



UNIVERSITA' DI BOLOGNA

Dipartimento di Scienze della Terra
e Geologico-Ambientali

**TESI DI DOTTORATO
IN SCIENZE DELLA TERRA**

XX° CICLO

**Studio di uno speleotema
della Grotta di Santa Barbara per ricostruire il paleoclima
dell' Iglesiente durante il Quaternario recente.**

Dottorando
Dott. Antonio Pagliara

Relatore
Prof. Paolo Forti

A.A. 2007-2008

Indice.

Abstract and keywords

Riassunto e parole chiave

Capitolo 1 Introduzione e scopo del lavoro

- 1.1 Introduzione.
- 1.2 Scopo del lavoro.
- 1.3 Struttura della tesi.

Capitolo 2 Inquadramento geologico

- 2.1 Inquadramento geologico regionale.**
 - 2.1.1 Introduzione.
 - 2.1.2 Il basamento ercinico.
 - 2.1.3 Le coperture post-erciniche.
- 2.2 Inquadramento geologico dell'Iglesiente.**
 - 2.2.1 Stratigrafia.
 - 2.2.2 Tettonica.
 - 2.2.3 Idrogeologia.

Capitolo 3 Il sistema carsico di Santa Barbara

- 3.1 La miniera di San Giovanni.
- 3.2 Le grotte di Santa Barbara 1 e Santa Barbara 2.
- 3.3 Storia dell'esplorazioni del sistema carsico di Santa Barbara.
- 3.4 Evoluzione speleogenetica del sistema carsico di Santa Barbara.

Capitolo 4 Campionamento

- 4.1 Campionamento 2003: Santa Barbara e Santa Barbara 2.
- 4.2 Campionamento 2005: Santa Barbara.
- 4.3 Campionamento 2008: Le acque di Santa Barbara.

Capitolo 5 Risultati delle analisi

- 5.1 Risultati delle analisi microscopiche.**
 - 5.1.1 Interpretazione.
 - 5.1.2 Schede riassuntive delle osservazioni in microscopia ottica.

5.2	Risultati delle analisi XDR.
5.2.1	Interpretazione.
5.3	Risultati delle analisi mediante microsonda elettronica.
5.3.1	Interpretazione.
5.3.2	Tabelle e grafici.
5.4	Risultati delle analisi al microscopio elettronico (SEM).
5.4.1	Interpretazione.
5.5	Risultati delle analisi di luminescenza.
5.5.1	Interpretazione.
5.6	Risultati delle analisi isotopiche.
5.6.1	Interpretazione.
5.7	Risultati delle analisi di datazione assoluta.
5.7.1	Interpretazione.

Capitolo 6 Articolo

Capitolo 7 Articolo

Capitolo 8 Articolo

Capitolo 9 Articolo

Capitolo 10 Considerazioni conclusive

Ringraziamenti

Bibliografia

Appendice I Articolo I

Appendice I Articolo II

Appendice I Poster I

Appendice I Poster II

Appendice II Metodologie analitiche e preparazione dei campioni

1	Analisi al microscopio polarizzante.
1.1	Preparazione dei campioni.
1.2	Condizioni sperimentali.
2	Analisi mediante microsonda elettronica.
2.1	Metodologia.

2.2	Preparazione dei campioni.
2.3	Condizioni sperimentali.
2.4	Elaborazione dei dati.
3	Analisi SEM.
3.1	Metodologia.
3.2	Preparazione dei campioni.
3.3	Condizioni sperimentali.
4	Analisi diffrattometriche.
4.1	Metodologia.
4.2	Preparazione dei campioni e condizioni sperimentali.
5	Analisi di Luminescenza.
5.1	Metodologia.
5.2	Preparazione dei campioni.
6	Analisi isotopiche.
6.1	Metodologia.
6.2	Preparazione dei campioni e condizioni sperimentali.
7	Analisi U/Th.
7.1	Metodologia.
7.2	Condizioni sperimentali.



UNIVERSITA' DI BOLOGNA

Dipartimento di Scienze della Terra
e Geologico-Ambientali

**TESI DI DOTTORATO
IN SCIENZE DELLA TERRA**

XX° CICLO

**Studio di uno speleotema
della Grotta di Santa Barbara per ricostruire il paleoclima
dell' Iglesiente durante il Quaternario recente.**

Dottorando
Dott. Antonio Pagliara

Relatore
Prof. Paolo Forti

A.A. 2007-2008

Abstract.

Santa Barbara karst system (Iglesiente, Sardinia, Italy) is world renown for the hosted speleothem sequence, ranging from Cambrian-Ordovician up to present. The System is divided into two caves: Santa Barbara and Santa Barbara 2. They are classical “mine caves” without any natural entrance, which were intersected by mining activities.

The aim of the present Phd dissertation is to reconstruction paleoclimate of area over Santa Barbara Cave during Quaternary recent using textural, geochemical, isotopic and luminescence analysis applied for the uppermost part of a speleothem of the cave.

The analyzed portion of the core drilled in a flowstone starts from the top of the speleothem, which is still active, and it has a thickness of 90 cm. According to the few already available U/Th dates the studied sequence corresponds to a period of 240 ka.

Its growth bands consists of an alternation of calcite and aragonite layers with different fabrics and diagenetic calcite layers due to polymorphic transformation of aragonite.

In lattice crystals of the minerals observed are present several metal ions that derived by the remobilization of widespread poly-sulphides ore bodies hosted in the karstified sequence happened during Oligocene thanks to a thermal water uplift in the System. Geochemical analyses performed by EDAX put in evidence a distribution pattern for Fe, Ba, Zn, Pb, Sr e Mg ions which controlled the mechanisms of growth of the two polymorphs.

Normally aragonite displays acicular fabric and its crystal lattice contains relative high amount of Ba, Pb, Sr ions while Fe-Zn-oxide are trapped in the infra-crystalline porosity: Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} substitute Ca^{2+} in aragonite, for its large ion ray, forbidding calcite deposition; Fe^{2+} and Zn^{2+} can't enter in the aragonite crystal lattice; so, sometimes they substitute Ca^{2+} in diagenetic calcite polygonal crystals; Mg^{2+} substitutes Ca^{2+} in calcite crystals that displays elongate palised fabric.

Relative abundance of these mixture of ions as well as the deposition of calcite and/or aragonite with different fabrics seems to be controlled by climate oscillations. Ion mobilization from rock results from two factors: a) temperature of percolation waters (high temperature increases speed of chemical reactions); and b) contact time between rock and solutions (a long contact time favours ions mobilization).

The first depends on external temperature, the latter on hydraulic pressure of percolation waters, depending on rainfall. So, according to author, dry periods with high temperature have favoured remobilization of all ions and consequently aragonite deposition with them, while rainy periods with lower temperature favoured karstification of host rock, and consequently calcite deposition with magnesium ion.

Isotopic analysis of carbon and oxygen are been applied on typical mineralogical series composed by calcite (C), aragonite (A) and diagenetic calcite (A→C) of the upper part of the speleothem and of the actual waters of the cave. Although it can not be confirmed by other typical mineralogical series, strengthen the hypothesis that the deposition of calcite or aragonite in the speleothems of Santa Barbara has been controlled by the variations of the external climate.

Oxygen values of calcite samples indicate a proxy data of paleotemperature average to 13-14°C, while negative trends in the $\delta^{13}\text{C}$ suggest a gradual increase in bacterial degradation in the soil in a context of practically unlimited availability of water. The trend of $\delta^{18}\text{O}$ of aragonite samples show an increase of depositional temperatures until 16-17°C; trend of $\delta^{13}\text{C}$ suggest that drier periods (fall of bacterial activity in the soil) favour aragonite deposition. This condition corresponds to the actual of the cave, in which aragonite depositing, and of Iglesiasiente area that has a middle temperature of 17°C and a rainfall of 400-900 mm/a.

Laser Luminescence MicroZonal Analysis are been applied for the calcite layer investigated by isotopic analysis and show a proxy record for paleotemperature of 12-13°C; this methodology can not be used on aragonite layers therefore on a typical mineralogical series of the speleothem.

Further isotopic and fluid inclusions analysis will supply others proxy data of temperature and rainfall that will be fix in an absolute chronology using U/Th analyses.

Key words: speleothem, texture, paleoclimate, diagenetic calcite.

Riassunto.

Nel Sistema Carsico di Santa Barbara, sito nell' Iglesiente (Sardegna, Italia), gli speleotemi rappresentano una sequenza stratigrafica continua a partire dal Cambriano-Ordoviciano all' attuale. Il Sistema si suddivide in due grotte: Santa Barbara e Santa Barbara 2. Queste sono classificate come "grotte di miniera", ovvero grotte prive di uno sbocco naturale con l'esterno scoperte in seguito all'avanzamento delle gallerie minerarie.

L'obiettivo di questa tesi di dottorato è quello di ricostruire le condizioni climatiche dell'area sovrastante la cavità della grotta di Santa Barbara nel Quaternario recente mediante analisi tessiturali, geochimiche, isotopiche e di luminescenza applicate sulla parte alta di uno speleotema della cavità.

La porzione indagata della carota estratta dalla concrezione parte dal top della deposizione, attualmente ancora attiva, e ha una lunghezza di 90 cm. Secondo alcune datazioni U/Th la sequenza studiata corrisponde ad un periodo di 240 Ka.

Le bande di accrescimento di questo consistono in un'alternanza di livelli calcitici e aragonitici con differenti tessiture e livelli di calcite diagenetica dovuta alla trasformazione polimorfica dell'aragonite.

Nelle strutture cristalline dei minerali riconosciuti sono presenti numerosi ioni metallici che derivano dalla mobilizzazione dei solfuri sinsedimentari avvenuta nell'Oligocene in seguito alla circolazione nel Sistema di acque termali. Le analisi geochimiche ottenute mediante l'uso della microsonda elettronica mettono in evidenza un pattern della distribuzione degli ioni Fe, Ba, Zn, Pb, Sr e Mg che controllano il meccanismo di precipitazione dei due polimorfi.

Gli individui aragonitici si presentano con un *fabric* aciculare ed includono nel loro reticolo cristallino gli ioni Ba, Pb, Sr mentre ossidi di Fe e Zn sono intrappolati nella porosità infracristallina: Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} sostituiscono il Ca^{2+} nell' aragonite, per la grandezza dle loro raggio ionico, inibendo la deposizione di calcite; Fe^{2+} e Zn^{2+} non possono entrare nel reticolo cristallino dell'aragonite, così a volte sostituiscono il Ca^{2+} nella calcite diagenetica, organizzata secondo un *fabric* a mosaico. Il Mg^{2+} sostituisce il Ca^{2+} nei cristalli di calcite con tessitura a palizzata.

L'abbondanza di queste miscele di ioni che governano la precipitazione di una o dell'altra fase carbonatica sembra essere controllata da oscillazioni climatiche. La mobilizzazione degli ioni dalla roccia risulta dipendere da due fattori: a) dalla temperatura delle acque di percolazione che influiscono sulle velocità delle reazioni chimiche; b) dal tempo di contatto tra la roccia e la soluzione (un lungo contatto favorisce la mobilizzazione degli ioni).

Il primo fattore dipende dalle temperature esterne, mentre l'altro dalla pressione idraulica delle acque di percolazione che dipendono dalla piovosità. Secondo l'autore, periodi meno piovosi con

maggiori temperature hanno favorito la mobilitazione di tutti gli ioni e la conseguente deposizione di aragonite, mentre periodi più piovosi con temperature inferiori hanno favorito la carsificazione delle rocce e la deposizione di calcite ricca dello ione magnesio.

Analisi degli isotopi stabili di carbonio e dell'ossigeno sono state applicate su una serie mineralogica "tipo" costituita da un livello calcitico (C), da uno aragonitico (A) e da uno di calcite diagenetica (A→C) della parte alta dello speleotema e delle acque di stillicidio della grotta. Nonostante non sia stata confermata da altre serie mineralogiche "tipo", confermerebbero l'ipotesi secondo cui la deposizione dei due polimorfi è controllata dalle variazioni climatiche esterne.

I valori del $\delta^{18}\text{O}$ per i campioni di calcite hanno fornito un *proxy data* di paleotemperature intorno ai 13-14°C, mentre i valori negativi del $\delta^{13}\text{C}$ suggeriscono un graduale aumento della degradazione batterica nel suolo in relazione ad una praticamente illimitata disponibilità di pioggia. Al contrario i *trend* del $\delta^{18}\text{O}$ nei campioni di aragonite indicano un aumento delle temperature di deposizione fino a 16-17°C; il trend di questi valori $\delta^{13}\text{C}$ suggerisce che periodi secchi (diminuzione dell'attività batterica nel suolo) favoriscono la deposizione di aragonite. Questa condizione corrisponde a quella attuale della grotta, in cui si sta depositando aragonite, e dell'Iglesiente che presenta una temperatura media di 17°C e una piovosità di 400-900 mm/a.

Laser Luminescence MicroZonal Analysis sono state applicate sul livello di calcite indagato con le analisi isotopiche e hanno indicato un *proxy record* di paleotemperatura di 12-13°C. Questa tipologia di analisi non può essere applicata sui livelli di aragonite e quindi su una intera sequenza mineralogica tipo.

Ulteriori analisi isotopiche e delle inclusioni fluide forniranno ulteriori *proxy data* di temperatura e piovosità che saranno fissate in una cronologia assoluta mediante analisi di datazione U/Th.

Parole chiave: speleotemi, tessiture, paleoclima, calcite diagenetica.

Capitolo 1

Introduzione e scopo del lavoro

1.1 Introduzione.

Nell'ultimo secolo diverse discipline scientifiche, che spaziano dalla medicina all'archeologia, all'ingegneria, alla geologia, alla biologia, hanno trovato favorevoli applicazioni per le loro ricerche nell'ambiente ipogeo. Nel tempo quindi, si sono sviluppate nuove metodologie analitiche per comprendere i processi che governano il mondo sotterraneo in tutto il suo insieme.

Nel campo delle Scienze della Terra tutte le sue discipline trovano applicazione nel mondo ipogeo grazie alla caratteristica delle grotte di presentarsi come delle sezioni naturali del sottosuolo; in particolare da sempre sono stati studiati con attenzione i processi genetici dei sistemi carsici; ma negli ultimi venti anni l'attenzione si è concentrata sullo studio dei depositi secondari di grotta per l'identificazione dei processi che di volta in volta, nel tempo, hanno permesso il loro sviluppo: spesso, infatti, il tipo di minerale depositato e, in alcuni casi, anche la forma dello speleotema sono la diretta conseguenza dei processi attivi al momento della loro deposizione (Forti et al., 2002; Hill & Forti, 1997).

L'ambiente carsico ipogeo è particolarmente idoneo all'attivazione di processi a bassa entalpia, spesso controllati da reazioni microbiologiche, che possono portare alla formazione di depositi chimici secondari, con forme assolutamente peculiari in funzione delle condizioni microclimatiche e/o microambientali in cui si sono sviluppate, e che si conservano in grotta per un lungo lasso di tempo.

In molti casi anche solo la presenza di particolari minerali di grotta metastabili e/o peculiari speleotemi è stata direttamente correlata con le particolarissime condizioni chimico-fisiche che si venivano di volta in volta ad instaurare a causa dell'affiorare nell'ambiente ipogeo di fluidi a chimismo complesso, fluidi termali, fumarolici, etc.: tra questi si possono ricordare come assolutamente caratteristiche le concrezioni e mineralizzazioni effimere che si sviluppano nei tunnel di lava al momento della cessazione degli eventi parossistici (Forti et al., 1996).

La particolarità delle concrezioni di grotta, o speleotemi, è quella di essere costituite da un'alternanza di bande di accrescimento perpendicolari alla loro direzione di sviluppo; queste definiscono gli *steps* evolutivi degli speleotemi, rispondendo al principio secondo cui "le bande superiori sono sempre più giovani di quelle inferiori" (Baker, 1993). Ogni banda si differenzia da un'altra per la propria composizione mineralogica (Frisia, 1996), tessiturale (Frisa, 2005a), morfologica, isotopica, per la concentrazione degli elementi, maggiori e in traccia, che a volte presenta un andamento sinusoidale a frequenza annuale (Huang et al. 2001; Treble et al. 2003; Frisia et al. 2003a, 2003b), etc., riflettendo, così, le variazioni del chimismo delle acque di concrezionamento; queste, a loro volta, dipendono da una serie di fattori microambientali e microclimatici ipogei ma soprattutto dall'ambiente e dal clima presente nell'area sovrastante la

grotta durante il periodo del concrezionamento. Di conseguenza, il contenuto di queste informazioni paleoclimatiche e paleoambientali in successione temporale continua, rende gli speleotemi un potente “archivio naturale”.

Purtroppo non sempre la cronologia relativa registrata dalla successione delle bande di accrescimento, che rappresentano periodi di omogeneità climatica corrispondenti a circa un anno (Genty, 1995; Genty & Quinif, 1996), o ad una stagione, può essere trasformata in una datazione assoluta; in alcuni casi, quando nel concrezionamento le bande di accrescimento sono molto evidenti, le analisi tessiturali e microstrutturali permettono di riconoscere eventuali hiatus, cambiamenti mineralogici e processi di alterazione che potrebbero generare equivoci nella fase interpretativa dei parametri geochimici. In linea teorica, mediante le analisi tessiturali con il microscopio ottico si contano le lamine tra ciascun intervallo datato con analisi di datazione assoluta, calcolando il tempo necessario alla deposizione di una lamina. La tecnica più usata nelle datazioni radiometriche degli speleotemi utilizza la serie di disequilibrio degli isotopi dell'uranio ^{230}Th - ^{234}U - ^{238}U e può essere applicata da poche centinaia di anni fino a circa 500 ka (Edwards *et al.* 1987; Lauritzen, 1996). Nel caso dello studio di un concrezionamento del sistema carsico Spipola-Acquafredda (Dal Monte C. & Forti P., 1995) si sono riconosciute, ad esempio, 500 bande di accrescimento depositate in un intervallo di tempo di 25 anni; in questo caso ogni banda di accrescimento rappresenterebbe un singolo evento di precipitazione. Nel caso le laminazioni non siano visibili, alcuni ricercatori ricorrono all'utilizzo di un'analisi che mediante l'eccitazione, con luce UV, della materia organica contenuta nella concrezione evidenzia le bande luminescenti di accrescimento. Questa tecnica, applicata su una porzione di campione delimitato temporalmente da datazioni assolute, permette di ricostruire la cronologia relativa di alcuni parametri ambientali che si riflettono nella variazione dell'intensità delle bande luminescenti. L'intensità della luminescenza delle bande dipende, infatti, dal contenuto di materia organica presente in ognuna di esse, che è direttamente proporzionale alle variazioni dei parametri ambientali che più influenzano la produzione di materia organica nel suolo: ovvero insolazione solare e temperatura. Mediante l'uso di questa tecnica per alcuni campioni sono stati determinati intervalli di tempo di deposizione di 3 giorni (Shopov *et al.*, 1988). I risultati paleoambientali ottenuti dalle analisi di luminescenza possono essere poi incrociati e confrontati con altri parametri paleoambientali e paleoclimatici ottenuti dall'applicazione di altre metodologie analitiche, come per esempio l'analisi degli isotopi $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ (Mc Dermott, 2004; Frisia, 2005b), e analisi di inclusioni fluide (Matthews *et al.* 2000; McGarry *et al.* 2004).

In definitiva, la possibilità di datare con notevole precisione spessori limitati di concrezioni con l'impiego degli isotopi della famiglia dell'Uranio, del Torio e del Carbonio, consente di piazzare

nel tempo le oscillazioni climatiche e ambientali ricostruite sulla base dei dati cristallografici e geochimici, nonché di evidenziare lacune nell'accrescimento delle concrezioni (Borsato & Forti, 2005).

In questi ultimi decenni l'emergenza generata dall'accelerazione dei processi naturali, causa dei grandi cambiamenti climatici in atto e di quelli previsti per il prossimo futuro, ha fatto in modo che si ponesse maggiore attenzione sulla comprensione di tutti i processi che testimoniano fluttuazioni ambientali e climatiche del passato per meglio comprendere i fenomeni dei cambiamenti attuali.

Nel quadro delle ricerche paleoambientali e paleoclimatiche mediante l'utilizzo degli speleotemi di grotta rientra lo studio della grotta di Santa Barbara, oggetto di questa tesi di Dottorato di Ricerca in Scienze Geologiche.

1.2 Scopo del lavoro.

L'obbiettivo di questa tesi di dottorato è quello di determinare le condizioni climatiche del Quaternario recente presenti nell'Iglesiente, area sud-occidentale della Sardegna, mediante lo studio di uno speleotema della Grotta di Santa Barbara sita all'interno della miniera di San Giovanni.

La grotta conserva depositi chimici risalenti all'Oligo-Miocene in parte ancora attivi. E' stata estratta una carota dal punto in cui la parte più recente della sequenza concrezionaria appare avere il suo massimo spessore; sono state applicate diverse metodologie analitiche per determinare parametri relativi alle temperature e alla piovosità dell'area sovrastante la cavità presenti durante la messa in posto del concrezionamento.

Gli studi precedenti si erano concentrati sullo studio dell'intera sequenza deposizionale per definire il quadro dell'evoluzione speleogenetica e minerogenetica del Sistema Carsico di cui fa parte la Grotta di Santa Barbara (Forti et. al., 2005a, 2005b). In questa ricerca lo studio della parte terminale degli speleotemi ha permesso, inoltre, di definire con maggior dettaglio l'ultima fase minerogenetica depositata durante il Quaternario.

Studi futuri dello speleotema permetteranno di fornire ulteriori dati indiretti (*proxy records*) delle oscillazioni climatiche riconosciute grazie all'applicazione di ulteriori analisi della composizione isotopica della calcite e delle inclusioni fluide da cui si potranno ricostruire con maggior dettaglio le variazioni di temperatura e di piovosità, indicare la provenienza dei fronti nuvolosi, ricostruire la copertura vegetazionale e le variazioni nell'attività solare. Le analisi U/Th permetteranno, infine, di fornire una cronologia assoluta delle variazioni climatiche riconosciute.

1.3 Struttura della tesi.

Questa tesi si presenta come la raccolta degli articoli pubblicati durante la frequentazione della scuola di Dottorato. Sono stati raccolti sei articoli, e due *abstract* pubblicati in occasione della presentazione di due poster alla “General Assembly European Geosciences Union” (Vienna), nel 2005 e nel 2008 (Appendice I). Dei sei articoli pubblicati, due riguardano uno studio parallelo al mio argomento di tesi, e sono nati in occasione della collaborazione per la stesura di una tesi di laurea in Scienze della Terra (Appendice I). I quattro articoli centrali, corrispondenti ai capitoli 6, 7, 8 e 9, sono stati scritti in quattro anni differenti e presentano i risultati che, via via, ho raggiunto durante lo svolgimento della mia ricerca di dottorato.

Gli articoli sono preceduti da cinque capitoli, in cui si descrivono, con maggior dettaglio: l'inquadramento geologico dell'area d'esame, le caratteristiche morfologiche, genetiche e storiche della grotta studiata, il campionamento effettuato, e i risultati delle analisi effettuate. In appendice II vengono descritte le metodologie analitiche applicate.

Capitolo 2

Inquadramento geologico

2.1 Inquadramento geologico regionale.

2.1.1 Introduzione.

La Sardegna è la regione italiana che presenta la maggiore varietà di rocce affioranti, sia sedimentarie che magmatiche e metamorfiche, con una lunghissima e ben documentata storia geologica: le rocce più antiche sono datate tra il (?)Precambriano e il Paleozoico ed hanno subito deformazioni, sia eocaledoniche che, soprattutto, erciniche, accompagnate da un metamorfismo variabile dall' anchizona all' alto grado. Le rocce magmatiche sono presenti su un terzo dell' isola, e sono rappresentate principalmente da un complesso intrusivo tardo-ercinico, ad affinità calcicalina, che si è messo in posto nel Carbonifero superiore-Permiano. Le coperture post-erciniche sono rappresentate da rocce sedimentarie e vulcaniche, deformate sia durante le fasi collisionali del ciclo alpino e appenninico nel Mesozoico e nel Cenozoico, sia durante la fase di *rifting* legata all' apertura del Bacino balearico e del Mar Tirreno, che portò alla separazione del blocco Sardo-Corso dal paleocontinente europeo nell' Miocene.

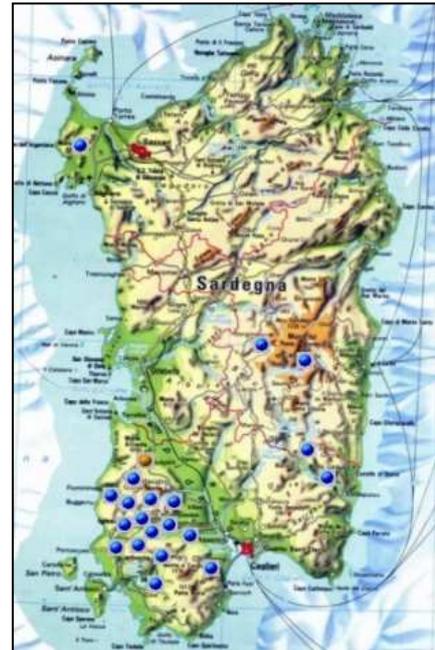


Fig. 1: immagine della distribuzione delle miniere in Sardegna.

Durante la seconda metà dell' ottocento, l'interesse economico verso i giacimenti minerari di alcune zone della Sardegna, soprattutto nel Sulcis-Iglesiente, dove il basamento Paleozoico risulta, per il suo basso grado metamorfico, essere ben differenziabile stratigraficamente, fa sviluppare le conoscenze sulle rocce più antiche della storia geologica sarda. Per uno studio più approfondito del resto del basamento bisogna aspettare gli anni settanta dello scorso secolo. In quel periodo, fu condotto uno studio della zona del Gerrei dai Pisani Carmignani e Pertusati. Da qui, grazie all' interessamento di studiosi francesi e italiani, in particolare di alcune Università, quelle di Cagliari, Pisa e Siena, s'incrementarono molto le ricerche, in tutta l' isola, nelle varie discipline geologiche, stratigrafiche, strutturali, petrografiche e geochimiche. Negli anni novanta, dopo l' individuazione di una possibile sutura oceanica ercinica (Linea Posada-Asinara), per il segmento sardo della Catena Ercinica viene proposto un modello geodinamico collisionale, inserito in un ciclo completo di Wilson, distinguendo una Zona esterna nell' Iglesias-Sulcis, una Zona a falde (dall' Arburese al Sarrabus-Gerrei e alla Sardegna centro settentrionale) e una Zona interna nella parte più settentrionale dell' isola.

Anche per lo studio del Mesozoico e del Cenozoico bisogna aspettare gli anni settanta con l'avvento della nuova teoria della tettonica delle placche. In questi anni i bacini sedimentari e vulcanismo Meso-Cenozoici furono rivisitati secondo le nuove teorie geodinamiche; venne così ipotizzata la deriva del Blocco Sardo-Corso, per il distacco dal margine meridionale dell' Europa stabile, causando, in questo modo, l'inserimento della Sardegna nel quadro geodinamico dell' evoluzione cenozoica del Mediterraneo Occidentale.

2.1.2 Il Basamento ercinico.

Il basamento sardo è il segmento più orientale della catena ercinica sud-europea. Nel Miocene inferiore (Burdigaliano), in seguito all' apertura del Bacino Balearico, si separò dal margine meridionale del continente Europeo, attuale Provenza e Catalogna. Presenta numerose analogie con il margine meridionale del continente europeo, e secondo dati paleomagnetici, strutturali ed in base ad affinità litologiche e sedimentarie, sembra aver condiviso con la Provenza e con la Catalogna la sua evoluzione strutturale e sedimentaria fino all' Oligocene (Ricci & Sabatini, 1978; Edel *et alii*, 1981; Cherchi & Montadert, 1982; Cherchi & Tremolieres, 1984).

La sezione della catena ercinica presente in Sardegna ha direzione NW-SE con raccorciamenti ed una zonazione tettono-metamorfica tipica delle orogenesi da collisione continentale; la polarità metamorfica varia con continuità dall' anchizona della parte sud-occidentale dell' isola (Palmerini *et alii*, 1979) alla facies anfibolitica nella parte nord-orientale (Di Simplicio *et alii*, 1974).

In base alla zoneografia tettono-metamorfica, le successioni del basamento ercinico sono suddivise, da SW a NE, in:

- “Complesso metamorfico ercinico in facies a scisti verdi e anchimetamorfismo” che caratterizza: la *Zona esterna* della catena (nel Sulcis-Iglesiente), la *Zona a falde esterna* (nel Sarrabus, Gerrei, Saradiciano, Arburense) e la *Zona a falde interne* (nella Barbagia, Anglona, Nurra).
- “Complesso metamorfico ercinico a facies anfibolitica” affiorante a sud della Linea Posada-Asinara (Baronie, Anglona, Nurra).
- “Complesso migmatitico ercinico” affiorante a nord della Linea Posada-Asinara (Gallura e isola di Asinara).

La successione Cambro-Ordoviciano è suddivisa da una discordanza angolare interposta fra la “fase Eocaledoniana” e la “fase Ercinica” in un intervallo di tempo indicato come “Fase Sarda”, in:

- “Successione pre-Ordoviciano-medio” per le formazioni dal (?)Precambriano superiore all' Ordoviciano inferiore.

- “Successione dell’ Ordoviciano superiore-Carbonifero inferiore” che corrisponde al ciclo sedimentario ercinico che comincia con i depositi trasgressivi del Caradoc-Ashgill (“Trasgressione Caradociana”) e termina con i depositi di avanfossa del “Flysh ercinico”.

Il modello di evoluzione del basamento sardo trova riscontro in un ciclo completo di Wilson (Cappellini *et alii*, 1992):

a) *“espansione”* di un fondo oceanico tra i margini continentali passivi del Gondwana e dell’ Armorica dal (?)Precambriano fino all’ Ordoviciano inferiore.

b) *“subduzione di tipo B”*; il periodo di convergenza tra la placca Gondwana e quella Armorica è stato determinato dallo studio geochimica e geocronologico della “Linea di Posada-Asinara”. Questa è una fascia fortemente deformata, caratterizzata da anfiboliti con relitti di paragenesi eclogitica, granulitica e relitti di tessiture milonitiche tipiche di ambienti di alto grado metamorfico, alla quale si è attribuita una origine MORB, in base a dati paleomagnetici ((Perroud *et alii*, 1984; Bonhommet & Perroud, 1986)) e paleogeografici (Behr *et alii*, 1984; Paris, 1990; Paris & Robardet, 1990), e un’ età di circa 950 Ma per i protoliti delle anfiboliti. La “Linea Posada-Asinara” è considerata la paleo-sutura oceanica, compresa tra un basamento cristallino precambriano della placca Armorica, rappresentato dal Complesso migmatitico ercinico, e le coperture del margine continentale di Gondwana, metamorfosate durante l’ orogenesi ercinica e impilate nella zona a falde della catena. Il processo di subduzione inizia nel Siluriano con direzione al di sotto del margine della placca Gondwana, margine che rimane passivo fino a tutto il Devoniano. La subduzione è testimoniata da un vulcanismo con chimismo da intermedio-basico ad acido dell’ Ordoviciano (Di Pisa *et alii*, 1992, Tommasini *et alii*, 1995), riconducibili ad un arco vulcanico su crosta continentale (tipo Andino).

c) *“collisione continentale”*, la collisione tra le due placche avviene nel Carbonifero inferiore, con la chiusura dello spazio oceanico e un impilamento crostale in diverse unità tettoniche.

d) *“collasso gravitativo del cuneo orogenico”*, tra il Carbonifero superiore e il Permiano nel basamento sardo si realizza una lunga evoluzione distensiva, il cuneo formato collassa e si ha la risalita dei nuclei metamorfici più profondi (Carmignani *et alii*, 1994), la Zona interna, e la contemporanea messa in posto delle Falde esterne sui depositi sintettonici dell’ avanfossa della catena. Alla distensione crostale è associata la messa in posto di granodioriti calcocalini, che dal Westfaliano superiore sono contemporanei alla formazione di bacini molassici ed al vulcanismo tardo-paleozoico.

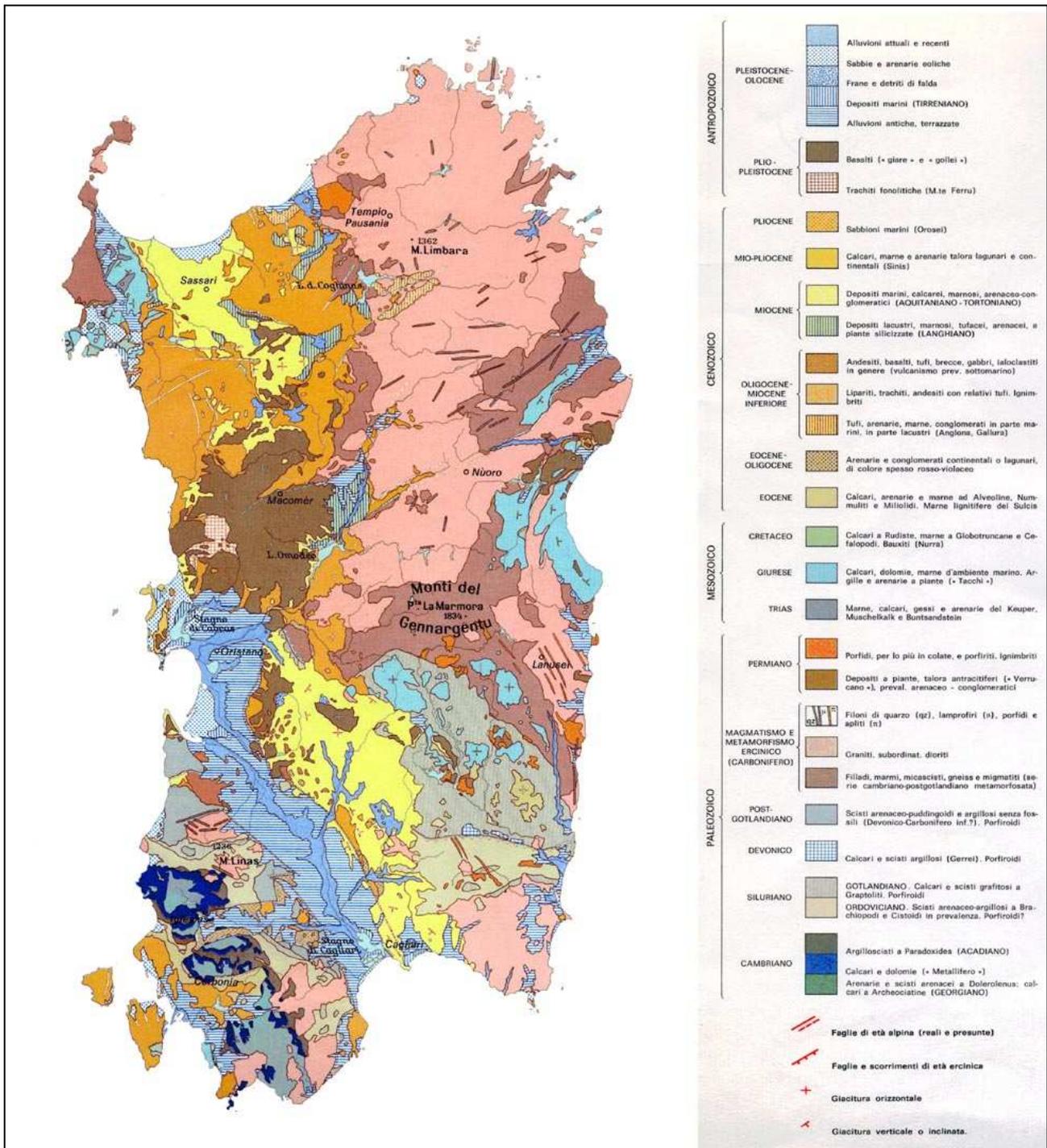


Fig. 2: Carta geologica della Sardegna.

2.1.3 Le coperture post-erciniche.

Le “coperture post-erciniche”, sono rappresentate da sedimenti e vulcaniti del Carbonifero superiore-Permiano, del Mesozoico e del Terziario, che raggiungono i loro massimi spessori nella “Fossa Sarda” o “Rift sardo” (Cherchi & Montadert, 1982) in una serie di bacini terziari che si distribuiscono con continuità dal Golfo di Cagliari al Golfo di Sassari, e nel Graben plio-

pleistocenico del Campidano che si estende in una fascia sud-occidentale dell' isola che collega il Golfo di Cagliari a quello di Oristano.

Le successioni Meso-Cenozoiche, indicate come “coperture post-erciniche”, sono riferite ai vari eventi geodinamici legati all' orogenesi Alpina, e in parte a quella Appenninica. Sono suddivise in:

- “Complesso connesso con l' evoluzione del margine continentale sud-Europeo” costituito da successioni da transizionali a marine, depositatesi tra il Trias medio e l' Eocene inferiore-medio.
- “Complesso connesso con la collisione pirenaica e nord-appenninica” con depositi continentali, transizionali e marini di età compresa tra l' Eocene medio ed il Miocene inferiore. Di questo complesso fa parte anche il “Ciclo vulcanico calcareo oligo-miocenico”, costituito dalle serie riolitico-ignimbritiche ed andesitiche.
- “Complesso connesso con l' apertura del Bacino Balearico e del Tirreno” rappresentato dai depositi continentali del 2° ciclo (Burdigaliano superiore-Serravalliano inferiore) e del 3° ciclo (Tortoniano-Messiniano) miocenici e dai depositi continentali e marini del Pliocene. Inoltre, in questo complesso, sono compresi i prodotti intraplacca, da riolitici a basaltici del “Ciclo vulcanico ad affinità alcalina, transizionale e subalcalina del Plio-Pleistocene”, dovuto alla tettonica distensiva dell' apertura del Mar Tirreno.

I “Depositi Quaternari” sono distinti, in base al loro ambiente di deposizione, in:

- continentali (fluviali, lacustri, eolici, ecc.).
- lagunari-salmastri.
- marino-litorali.

Mentre la strutturazione crostale dell' isola si è realizzata durante l' orogenesi ercinica, gli attuali lineamenti fisiografici si sono delineati durante l' attività tettonica del Terziario e del Quaternario.

La fase distensionale, iniziata nel Carbonifero superiore con il collasso della Catena ercinica, prosegue durante il Permiano e il Triassico, individuando un lungo periodo di evoluzione intracratonica di transizione, tra la dinamica dell' orogene ercinico e l' inizio del Ciclo Alpino.

La Sardegna, insieme alla Corsica, è il retropaese della catena nord-appenninica, e durante tutto il Mesozoico fino all' Eocene (durante la Fase austriaca, la Fase lamarica e la Fase pirenaica), la parte sud-occidentale collocata in prossimità dell' orogene pirenaico, è stata interessata da deformazioni. Se pur di lieve entità, queste sono caratterizzate non da strutture tettoniche, ma da *hiatus* sedimentari. Ben più importanti gli eventi tettonici successivi legati all' apertura del Bacino Balearico e del Mar Tirreno, che hanno originato un distacco del blocco sardo-corso dal resto del continente europeo, e una rotazione in senso antiorario di circa 45° fino ad ottenere la posizione attuale delle isole. Durante il Miocene si è istaurata una fase distensiva nel margine occidentale

dell' isola, dovuta all' apertura del Bacino Balearico, (Burdigaliano superiore), mentre nel Pliocene l' apertura della parte meridionale del Mar Tirreno, ha generato una fase distensiva nel margine orientale. Questi eventi distensivi, hanno cambiato sia l' assetto strutturale dei margini della Sardegna, sia l' assetto interno, individuandovi le fosse tettoniche plio-quadernarie del Golfo di Palmas e del Campidano, con le sue prosecuzioni a mare, e i bacini miocenici della parte meridionale e settentrionale dell' isola (Carmignani L., et al., 2001).

2.2 Inquadramento geologico puntuale: l' Iglesiasiente.

2.2.1 La stratigrafia.

Il distretto minerario dell' Iglesiasiente, area del nostro studio, è costituito da una successione di età Cambriano inferiore- Ordoviciano inferiore, che affiora, nell' area sud-occidentale dell' isola, per più di 750 km quadrati con una potenza variabile da 1300 a 2300m. Il suo ricco contenuto fossilifero, faune a trilobiti e ad archeociati, ha permesso di distinguere, nella successione, tre grandi insiemi: una parte terrigena inferiore con intercalazioni carbonatiche, il Gruppo di Nebida, una parte media esclusivamente carbonatica, il Gruppo di Gonnese, e una parte superiore terrigena ricoperta, in discordanza stratigrafica, dai depositi dell' Ordoviciano superiore, il Gruppo d' Iglesias (Pillola G.L., 1990; 1991). Tale successione sembra rappresentare tutti gli stadi evolutivi di una piattaforma carbonatica secondo i modelli classici (Read J.F., 1985): inizialmente, la formazione di una rampa omoclinale carbonatica-terrigena che evolve in una piattaforma carbonatica isolata, successivamente soggetta a processi di annegamento e al ricoprimento da parte di sedimenti clastici di mare profondo.

Alla base della successione paleozoica si trovano sedimenti terrigeni-carbonatici, che fanno parte del Gruppo di Nebida (Atdabaniano-Botomiano); tale gruppo è suddiviso in due formazioni: a) alla base, la Formazione di Matoppa, suddivisa nel Membro di Sa Tuvara, inferiore, e nel Membro di Sa Pruixina; b) al tetto, la Formazione di Punta Manna, suddivisa nel Membro di Monte Azzieddas, inferiore, Membro di Punta Supranu, medio, e nel Membro di Cuccu Aspu, superiore. Il Gruppo di Nebida del Cambriano inferiore (Atdabaniano-Botomiano) si suddivide in:

- Formazione di Punta Manna
 - Membro di Cuccu Aspu
 - Membro di Punta Su Pranu
 - Membro di Monte Azzieddas

- Formazione di Matoppa

Membro di Sa Priuxina

Membro di Sa Tuvara

Il Membro di SaTuvara, alla base della Formazione di Matoppa, consiste di sequenze da scistose ad arenacee, con piccole biocostruzioni carbonatiche, mounds ad archeociatine, limitate alla parte orientale dell' area in esame e ricoperte dal membro superiore, Membro di Sa Priuxina, costituito da sedimenti esclusivamente arenacei. I carbonati del Membro del Monte Azzieddas si sono depositi lungo una zona di margine di piattaforma, orientato lungo l' attuale linea di costa dell' Iglesiasiente, mentre i pochi sedimenti clastici, costituiti prevalentemente da scisti verdi, litologie siltose e subordinatamente da arenarie laminate ed a stratificazione incrociata, sono collocati nella zona più a est della zona in esame. Nella parte alta della Formazione di Punta Manna, troviamo inizialmente il Membro di Punta Su Pranu, costituito da sedimenti clastici con frequenti intercalazioni carbonatiche le "Alternanze", soprattutto nella parte ovest dell' area in esame, che si assottigliano fino a scomparire verso est, come nel caso dei carbonati precedenti; al di sopra di questi sedimenti terrigeni si trovano sedimenti a componente carbonatica del Membro di Cuccu Aspu, carbonati quasi identici al membro basale della successiva Formazione di Santa Barbara, con intercalazioni di dolomiti intertidali con laminati microbiche in parte stromatolitiche, *birds eyes* e strutture a *fenestrae*. La parte intermedia della successione sedimentaria cambrica è rappresentata dal Gruppo di Gonnese, sempre del Cambriano inferiore, suddiviso alla base nella Formazione di Santa Barbara, a sua volta suddivisa nel Membro di Pranu Sartu e nel Membro di Arcu Biasterria, e nella Formazione di San Giovanni al tetto, suddivisa nel Membro di Acquacadda e nel Membro di Is Ollastus. Il Gruppo di Gonnese del Cambriano inferiore (Botomiano-Toyoniano) è così suddiviso:

- Formazione di San Giovanni
 - Membro di Is Ollastus
 - ?Membro di Acquacadda

- Formazione di Santa Barbara
 - Membro di Arcu Biasterria
 - Membro di Planu Sartu

Si distinguono *facies* interne ed esterne di piattaforma, facenti parte del Membro di Arcu Biasterria e *facies* di *slope*, rappresentate dal Membro di Pranu Sartu.

La parte inferiore delle facies di piattaforma del Membro di Arcu Biasterria, è simile, come già detto, alle facies del membro superiore della Formazione precedente, ovvero del Membro di Cuccu Aspu. Si tratta della “Dolomia Rigata”, dominata da carbonati tidali e supratidali con, alla base della successione, frequenti strati dolomitici di tipo tufa, all’ interno dei quali, durante i periodi di esposizione subaerea, si sono formate fessure e cavità riempite da dolomite microspartica bianca. La parte superiore delle facies di piattaforma è rappresentata dalla “Dolomia Grigia”, di aspetto macrocristallino, all’ interno della quale si rinvengono cavità di dissoluzione in forma di gesso, od anidrite, oltre a cristalli idiomorfi di gesso.

Le facies di *slope* del Membro di Pranu Sartu sono costituite sia da calcari e dolomie finemente laminati, che da carbonati scuri ben stratificati. In entrambi i membri della Formazione di Santa Barbara sono state osservate “sismici”, litotipi con strutture sedimentarie che evidenziano gli shock sismici che hanno accompagnato la deposizione di questa formazione.

Il Membro di Is Ollastus è costituito dal calcare ceroide e da calcari neri (Boni M, 1985; Shledding T., 1985), che seguono lateralmente le dolomie del Membro di Arcu Biasterria. Durante quest’ ultimo decennio, nuove ricerche ipotizzano che il calcare nero sia il risultato di un processo di de-dolomitizzazione, trasformazione di dolomite in calcite, che, pur non riconoscendo le facies carbonatiche originarie, sarebbe testimoniata dalla presenza di una de-dolomitizzazione parziale presente nei sottostanti membri di Pranu Sartu e Arcu Biasterria. Al di sopra del calcare microspartico e de-dolomitizzato, è presente il calcare “Ceroide”, un calcare microspartico, di colore per lo più grigiastro, costituito da *mudstone*\wackestone peloidali sempre ricristallizzati.

Le *facies* marginali di piattaforma sono rappresentate dal membro di Is Ollastus, insieme agli intervalli più alti del Membro di Planu Sartu.

I sedimenti di *slope*, calcari neri con locale brecciazione e *slumpings*, sono presenti nell’ intorno di Acquacadda, dove i calcari neri sono indicati, questa volta, come facenti parte del Membro di Acquacadda (Schledding T.,1985).I giacimenti sfruttati dalle miniere dell’ Iglesias si sono messi in posto dentro le Formazioni di Punta Manna e Gonnese in ambiente sedimentario favorevole (sedimenti arricchiti in Ba, Zn e Pb) combinato con una tettonica tensionale cambriana e sono definiti “Sediment-Hosted Exhalative deposits” (cosiddetti SEDEX deposits).

Come ultimo gruppo stratigrafico, presente nella parte alta della successione cambrica, troviamo il Gruppo di Iglesias, suddiviso nella Formazione di Campo Pisano alla base, e dalla Formazione di Cabitza al tetto; formazione, quest’ ultima, depositatasi anche per buona parte dell’ Ordoviciano, testimone ne è il ritrovamento del *rhabdinopora flabelliformis*, indicatore del Tremadociano (G.L. & Gutierrez Marco J.C., 1988; Bechstadt T. & Boni M, 1989). Il Gruppo di Iglesias, con litologie

depositate dal Cambriano inferiore sommitale all' Ordoviciano inferiore (Toyoniano superiore-Tremadociano) si suddivide in due Formazioni:

- Formazione di Cabitza
- Formazione di Campo Pisano

La Formazione di Campo Pisano è costituita da calcari nodulari fossiliferi e da scisti rossi calcarei (Pillola G.L., 1986), con un contatto, spesso netto, con la Formazione di San Giovanni. La Formazione di Cabitza, parte alta del gruppo di Iglesias, ricopre in successione, la Formazione di Campo Pisano, con sedimenti silicoclastici spesso finemente laminati; in essi si rilevano, solo raramente, dei sottili livelli carbonatici.

La successione Ordoviciano inizia con conglomerati, siltiti ed arenarie sterili, spessi 320 metri, prevalentemente di colore rosso, la cosiddetta "Puddinga", a cui seguono vari tipi di sedimenti clastici di età tardo-Ordoviciano. La successione della Serie Ordoviciano è rappresentata da:

- Formazione di Monte Argentu
 - Membro di Punta Sa Broccia
 - Membro di Riu Is Arrus
 - Membro di Medau Murtas
- Formazione di Monte Orri
- Formazione di Portixeddu
- Formazione di Domusnovas
 - Membro di Maciurru
 - Membro di Punta S' Argiola
- Formazione di Rio San Marco
 - Membro di Punta Arenas
 - Membro di Cuccuruneddu
 - Membro di Serra Corroga
 - Membro di Girisi

La Formazione di Monte Argentu (sinonimo “Puddinga”), la più importante e significativa della successione ordoviciano, ha uno spessore variabile dai 200 ai 320 m (con spessore decrescente da W verso E). E’ una successione terrigena con colore predominante dal rosso al violetto, talora verde-grigio, generalmente privo di contenuto fossilifero. I conglomerati sono presenti nella parte basale della formazione, mentre la parte alta è dominata dalle siltiti e dalle arenarie. Rari sono i tipi carbonatici che comprendono alcuni breccie calcaree, nella parte basale dei conglomerati, ed alcuni livelli sottili calcarei\dolomitici, nella parte superiore della successione. Superiormente alla Fm di Rio San Marco, si rinviene una successione Siluro-Devoniana di sedimenti clastici e carbonatici di ambiente profondo, che affiora in varie località dell’ Iglesiasiente, benché non siano molto diffusi. La successione è stata suddivisa da Gnoli M. *et alii*, (1980), nella Fm clastica di Genna Muxerru ed in quelle carbonatico-clastiche e carbonatiche di Fluminimaggiore e di Masoni Porcus. In esse sono contenuti scisti neri parzialmente lipidici, con graptoliti e lenti di calcari nodulari contenenti una ricca fauna. Agli scisti seguono calcari lastroidi e arenaci di probabile età Devoniana media. Nel periodo compreso tra il Carbonifero superiore ed il Triassico nell’ Iglesiasiente non c’ è stata una grande sedimentazione; sono riconosciute solo la Fm di San Giorgio (Carbonifero sup.), affiorante in prossimità della città di Iglesias, e costituita da sedimenti lacustri, alcuni sedimenti continentali del Permiano, rinvenuti a Guardia Pisanu e infine sedimenti Triassici, sempre continentali, negli affioramenti di Campunari e Is Arenas che poggiano direttamente sul basamento paleozoico piegato. Altri depositi continentali si rinvengono all’ interno di cavità paleocarsiche, spesso occludendole, in associazione alle mineralizzazioni tardo-Erciniche.

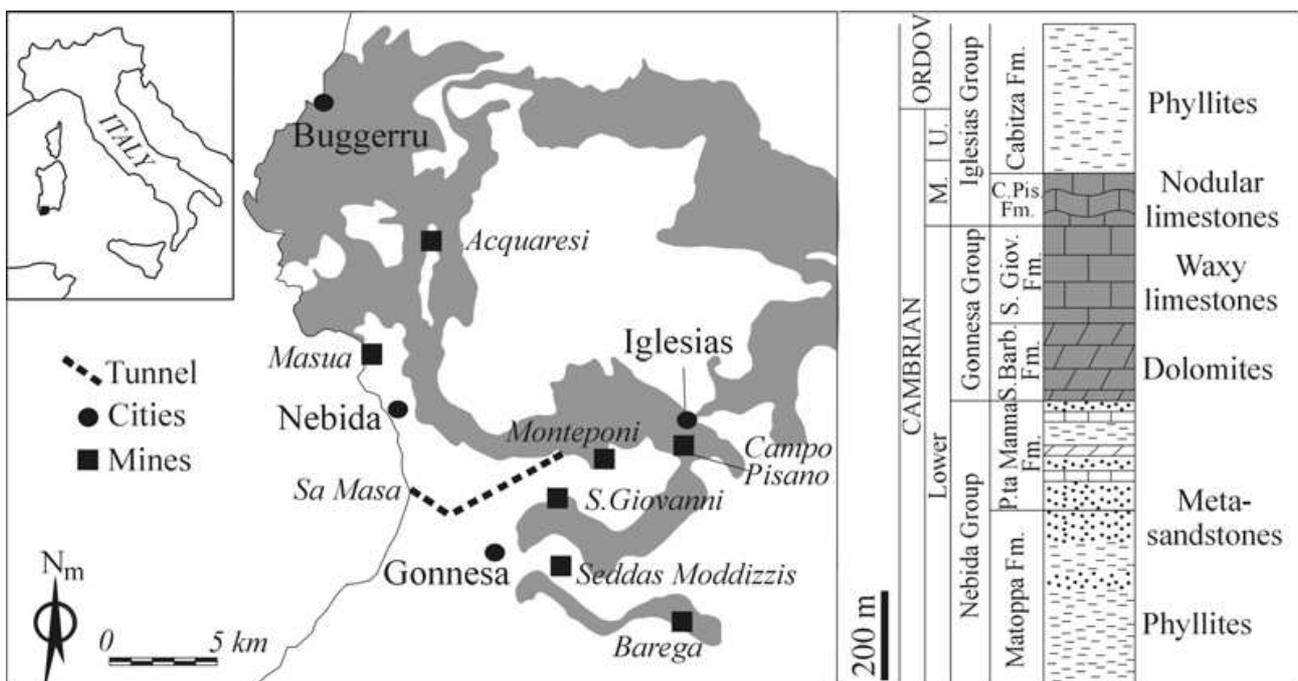


Fig. 3: Posizione geografica (sx) e sequenza geologica (dx) del distretto minerario dell’Iglesiente: in grigio gli affioramenti carbonatici.

2.2.2 La tettonica.

Nella zona del Sulcis-Iglesiente sono riconosciute quattro fasi deformative, in regime metamorfico basso o molto basso, legate all' Orogenesi Caledonica e all' Orogenesi Ercinica:

La prima fase deformativa, avvenuta durante l' Orogenesi Caledonica, denominata "Fase Sarda", si sono formate pieghe aperte con assi E-W, che interessano la successione del Cambriano-Ordoviciano inferiore (successione pre-"Puddinga"). Durante l' Orogenesi Ercinica si sono succedute altre tre fasi deformative. La prima ha generato dei piegamenti con direzione assiale E-W che accentuano le precedenti. La seconda fase ha generato pieghe con assi circa N-S e con una filiazione penetrativa di piano assiale molto inclinata. La terza fase si è manifestata con una debole deformazione generando pieghe con direzioni assiali variabili.

La zona dell' Iglesiasiente può essere interpretata come una interferenza tra due sistemi di pieghe, con piani assiali molto inclinati e tra loro sub-ortogonali (interferenza tipo 1, Ramsay, 1967).

L' esistenza di deformazione pre-Ordoviciano superiore (Fase Sarda) è dimostrata dalla netta discordanza tra la successione del Cambriano-Ordoviciano inferiore e i metaconglomerati alla base della Formazione "Puddinga". Nell'area sud-occidentale dell' Iglesiasiente, vicino Gonnese, le geometrie di tale discordanza sono osservabili molto chiaramente, mentre nella parte meridionale le strutture E-W (Sinclinale di Iglesias, Anticlinale di Gonnese, etc.) si interrompono verso W contro la "Puddinga" ordoviciano, ma il contatto è complicato dall' importante Faglia di Gonnese (Brusca & Dessau, 1968).

Benché le prove su movimenti pre-Ordoviciano superiore siano accettate da gran parte degli studiosi, non si riescono a distinguere gli elementi strutturali E-W legati alla prima Fase Ercinica (2° Fase) da quelli Eocaldonici, per il forte stile deformativo della Fase Ercinica successiva con assi N-S. Quindi si distingue solo una generica deformazione E-W, che comprende sia i piegamenti della Fase Sarda, sia quelli della prima Fase Ercinica. Durante la 3° Fase deformativa, secondo assi N-S, si sono avuti forti raccorciamenti, producendo sovrascorrimenti e pieghe di ogni dimensione, accompagnate da una scistosità molto inclinata e diretta N-S, e una lineazione diretta lungo la massima pendenza della scistosità. La geometria delle pieghe minori, la densità del clivaggio e lo sviluppo delle lineazioni di estensione sono molto variabili, e dipendono principalmente dalla litologia e dalla posizione nelle grandi strutture.

2.2.3 Lineamenti idrogeologici.

Sono diversi i fattori che rendono il territorio dell' Iglesiasiente costituito da terreni scarsamente acquiferi: la presenza di terreni a contatto tra loro con una differente permeabilità relativa, la presenza di un notevole carsismo con acque calde e mineralizzate che influenzano l' idrodinamica

dei complessi acquiferi, la presenza spesso di mineralizzazioni all' interno di cavità carsiche con relativi impianti di estrazione, la complessa evoluzione paleogeografia e il clima di tipo subtropicale arido (Civita et al, 1980).

I terreni interessati da sistemi acquiferi sono le intercalazioni carbonatiche delle arenarie cambiane; i graniti ed i porfidi tardo-paleozoici, in alcune zone particolarmente fessurate (Oridda); le alluvioni dell' alta valle del R. Cixerri; i calcari e le dolomie del "metallifero". Queste ultime ospitano i sistemi acquiferi più importanti della zona, sia perché fonti di alimentazione idrica per alcuni comuni, sia per le numerose mineralizzazioni che racchiudono in sé.

I complessi acquiferi che attraversano i calcari sono, dal punto di vista idrodinamico, per la loro diversità petrografia e geochimica, ben diversi da quelli che attraversano le dolomie. I calcari sono fortemente fratturati e carsificati, mentre le dolomie hanno un indice di fessurazione molto basso e regolare. Inoltre il carsismo è ostacolato dall' intasamento delle fratture.

Le acque circolanti nei sistemi carsici dell' Iglesiente sono acque di diversa natura (Perna, 1995): acque vecchie fortemente mineralizzate, relativamente calde, e acque con cicli annuali o biennali fredde. Le acque vecchie sono rappresentate da quelle più o meno fortemente clorurate delle miniere di Iglesias, mentre delle acque fredde con circolazione breve prevalgono quelle circolanti nelle miniere di Bugerru e Acquaresi e quelle dei sistemi carsici maggiori (San Giovanni, Monteponi, Campo Pisanu). Il principale sistema acquifero carbonatico è quello drenato dai sistemi di eduazione delle miniere di Monteponi, San Giovanni, Campo Pisano, Masua, Nebida; durante il suo pompaggio nei primi anni ottanta il bilancio idrogeologico era notevolmente deficitario per l' alimentazione, valutata in non più di 365 l/sec in media annua, contro più di 1500 l/sec evacuati.

Le caratteristiche geochimiche delle acque di miniera, per i processi di mescolamento fra acque dolci e acque marine (Forti P. & Perna G, 1982a), sono molto variabili, non solo da miniera a miniera, ma anche tra le varie scaturigini di una stessa miniera.

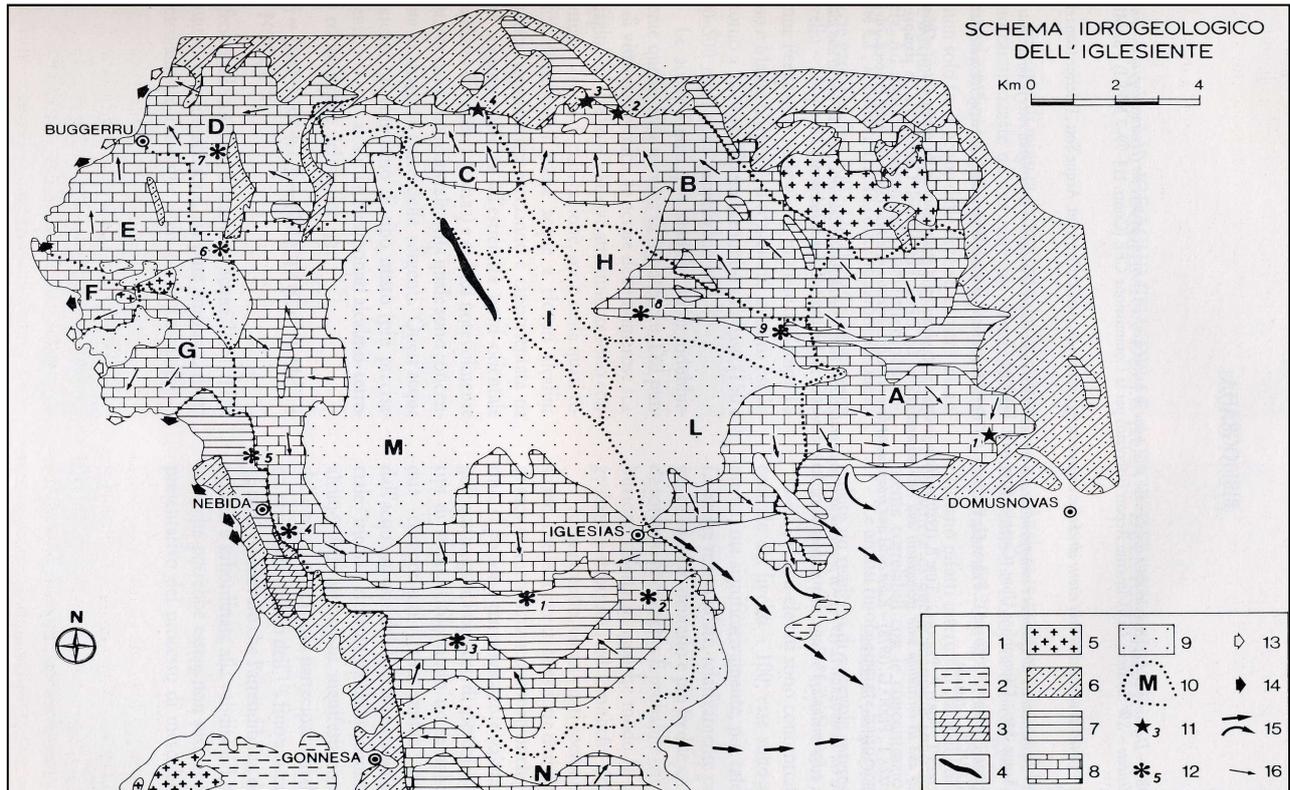


Fig. 4: Fig. 17: schema idrogeologico dell' Iglesiasiente: 1) complesso alluvionale; 2) Terrigeno post-triassico; 3) Carbonatico sup.; 4) Complesso dei filoni; 5) Complesso magmatico; 6) Terrigeno sup.; 7) Scistoso medio; 8) Carbonatico antico; 9) Terrigeno inf.; 10) Limiti delle strutture idrogeologiche; 11) Sorgenti importanti; 12) Centri minerali con impianti di eduazione; 13) Sbocchi in mare di acque fredde; 14) Sbocchi a mare di acque calde; 15) Assi di deflusso della falda libera nelle alluvioni della piana del Cixerri; 16) Direzioni del flusso delle reti acquifere nei carbonati, da Forti & Perna (1982).

Capitolo 3

Il sistema carsico di Santa Barbara

3.1 La Miniera di San Giovanni.

In una delle venti regioni naturalistiche e storiche della Sardegna, l'Iglesiente, nell'area sud-occidentale della Sardegna, si trova la grotta di Santa Barbara, all'interno del complesso minerario di Monte San Giovanni, nei comuni di Iglesias e di Gonnese, in provincia di Cagliari. Poiché priva di un collegamento naturale con l'esterno, viene infatti classificata come grotta di miniera (De

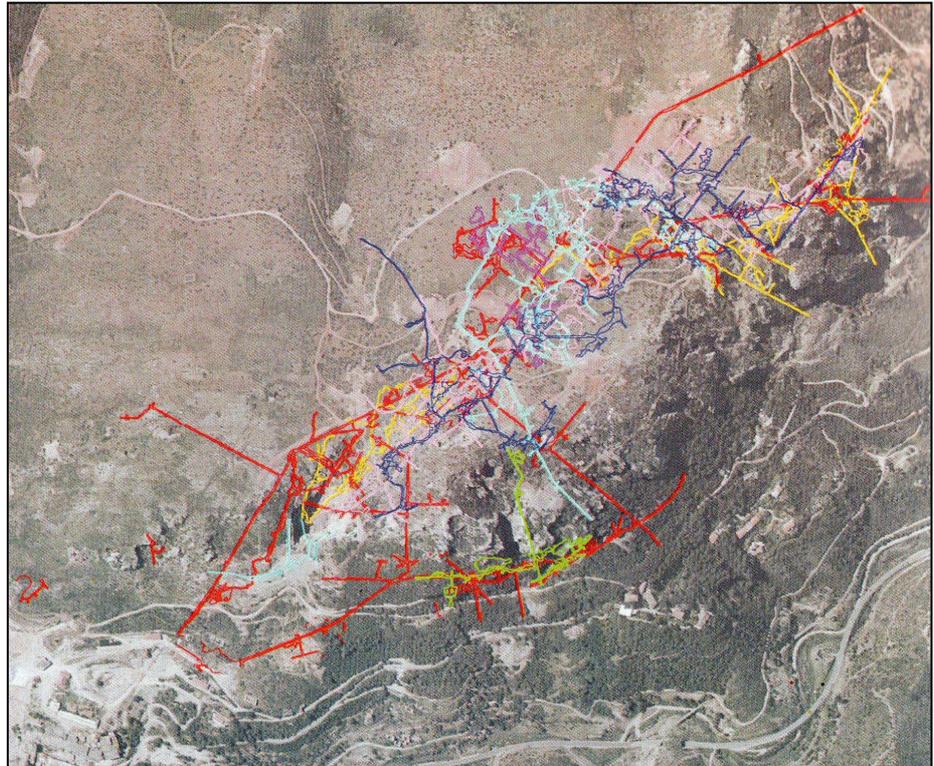


Fig. 1: Immagine della planimetria della miniera di San Giovanni sovrapposta ad una foto aerea dell'area.

Waele et al., 2003), é stata scoperta solo grazie all'avanzamento dei lavori di estrazione. Questa regione, con una linea di costa di 150 km, confina a sud con il *Sulcis*, a est con la *regione Cagliari* e il *Campidano*, a nord con l' *Oristanese e Arborese*.

Nel 1865, dopo lo sfruttamento prima da parte dei Fenici e dei Romani, e successivamente nel Medioevo da parte dei Pisani, la storia della Miniera di San Giovanni comincia ad assumere rilevanza, grazie all'ingegnere ungherese Keller, che ottenne il primo permesso di ricerca e la dichiarazione di scoperta. Dopo pochi anni la vendette ad una piccola società inglese, denominata "Gonnese Mining Company Limited", che a sua volta la lasciò alla "Pertusola Limited". Con questa nuova società si costruì una moderna laveria gravimetrica e un umile villaggio di minatori chiamato Bindua. Durante lo scavo della Galleria Idina, chiamata così in omaggio alla moglie del Presidente della Pertusola, Lord Brassey, venne ritrovata una massa mineralizzata di enormi proporzioni. Da qui, ebbe inizio uno sviluppo davvero imponente della miniera. Furono ingrandite all'aperto le strutture della laveria, così da permettere la realizzazione di un impianto di trattamento moderno, chiamato anche questo Idina. Attraverso i pozzi Carolina e Albert, appositamente elettrificati, era possibile il collegamento dei cantieri e della Galleria Idina. Vennero costruiti nuovi alloggi per il

personale, gli uffici, le case dei dirigenti e i silos a Ponte Cartau, grazie ai quali il materiale poteva essere trasportato all'imbarco di Portovesme su ferrovia anziché su carri. Obiettivi importanti vennero raggiunti nell'attività estrattiva, nonostante le crisi alterne, fino agli anni sessanta, quando iniziò ad evidenziarsi la poca resa del giacimento metallifero. La Società Pertusola decise di abbandonare l'attività mineraria, e nel 1969 la miniera di San Giovanni passò alla "Società Piombo Zincifera Sarda", controllata dall'Ente Minerario Sardo a capitale, quindi, regionale. I lavori proseguirono fino all'82 con il passaggio di San Giovanni alla SAMIM, Società a capitale Statale. Il declino, fino alla chiusura, avvenne in modo ineluttabile.

La miniera di San Giovanni si trova circa 4 km a WSW della città di Iglesias, sul versante sud della valle del Rio S. Giorgio, versante che corrisponde all'ala meridionale della Sinclinale di Iglesias, che domina il quadro tettonico dell'Iglesiente. Ha un asse ondulato con andamento generale E-W, che viene troncato verso occidente dalla Faglia di Gonnese, con andamento meridiano. Si ha una perfetta corrispondenza tra morfologia e struttura geologica, perchè il nucleo centrale della sinclinale è costituito dalle serie più recenti della sequenza cambrica, gli scisti, che sono anche i più facilmente erodibili. Nella miniera sono state coltivate diversi tipi di mineralizzazioni, soprattutto blenda e galena, presenti nella parte alta del Gruppo di Nebida e nel Gruppo di Gonnese. La galena argentifera contiene fino a 10 kg di Ag per tonnellata, associata a barite, calcite, dolomite e quarzo nelle vene e nei paleokarst tardo-ercinici, motivo per cui nacque l'interesse per le coltivazioni di S. Giovanni. Mentre, dalla seconda metà dell'ottocento, furono coltivate altre mineralizzazioni, corpi *stratabound* a Pb-Zn, ossidati dalla superficie sino a profondità variabili, e presenti nelle litofacies del calcare Ceroide della Fm. di S. Giovanni, esattamente all'interferenza tra la direzione stratigrafica E-W delle mineralizzazioni *stratabound* e la direzione, N 30°-40° E, della scistosità principale ercinica. L'esaurimento della materia prima e l'eccessivo costo di estrazione, hanno costretto attualmente l'abbandono delle coltivazioni praticate nella miniera, tranne nel "Contatto Ovest", sfruttato solo di recente, che conserva milioni di tonnellate di solfuri di Zn e Pb combinati, con prevalenza di Zn, con un tenore medio di circa il 7%; si tratta di una mineralizzazione della Fm di Campo Pisanu, visibile nel sottterraneo per 100 metri con andamento generale N 40° E e un'immersione 75° NW.

Oggi, l'attività estrattiva è cessata quasi completamente nell'Iglesiente, e le infrastrutture minerarie sono state valorizzate per il settore turistico; si organizzano visite guidate nei vecchi impianti, alcune cavità intercettate dagli scavi delle miniere sono state trasformate in attrazione turistica, e sono stati creati numerosi musei mineralogici, e di esposizione dell'arte mineraria.

La miniera di S. Giovanni è una di queste miniere. Si trova nel "Parco Geominerario della Sardegna", unico nel suo genere, istituito nel 16 ottobre 2001 con un decreto del Ministero dell'

Ambiente. L'UNESCO nel 1998 inserì il Parco nella "rete mondiale dei geositi-geoparchi", un riconoscimento internazionale istituito nel 1997, con lo scopo di tutelare e valorizzare il patrimonio tecnico, ambientale e culturale delle zone minerarie. Il Parco è gestito da un consorzio costituito dal Ministero delle Attività produttive, dal Ministero dell' Istruzione, dell' Università e Ricerche Scientifiche, dei Beni e delle Attività Culturali, dalle Università di Cagliari e di Sassari, dalla Regione Autonoma Sarda, e dalle province e comuni interessati. Le aree che fanno parte del Parco sono state scelte tenendo conto delle loro testimonianze geominerarie, archeologiche e naturalistiche e sono: Monte Arci da dove si estraeva l' ossidiana (VI millennio a.C.), Monte Orani con le sue miniere di steatite nel Neolitico recente, Funtana Raminosa da cui si estraeva il rame per fare bronzetti, Argentiera e Nurra e Guzzurra-Sos Enattos per l' estrazione di piombo, argento e zinco nel periodo romano, Sarrabus-Gerrei in cui si estraevano piombo, zinco, stagno e ferro nel periodo Punico, l' intera zona del Sulcis-Iglesiente dove risiedono le maggiori risorse del Parco per la presenza di numerosissimi siti minerari, la Gallura con l' arcipelago della Maddalena, il Golfo di Olbia e Capotesta, area non delimitata per la forte caratterizzazione turistica.

L' "IGEA SpA" gestisce il sito minerario di San Giovanni nell' Iglesias. E' un' azienda regionale che ha come scopo quello di mettere in sicurezza, e riabilitare in termini ambientali, i siti minerari dismessi, anche gestendone alcuni a fine turistico. Come nel caso della Grotta di S. Barbara, una delle più antiche e più belle d' Italia, dove grazie all' aiuto di alcuni ex-dipendenti della vecchia miniera, organizza visite guidate all' interno dello stabilimento. La grotta si raggiunge con l' ausilio di un piccolo trenino, calando i visitatori nella realtà della vita di miniera. In uno degli edifici antistante l' ingresso della galleria mineraria principale, è stato allestito il museo-esposizione dell' arte mineraria che espone i macchinari utilizzati nei lavori in miniera evoluti nel corso degli anni.

A partire dagli anni settanta, la

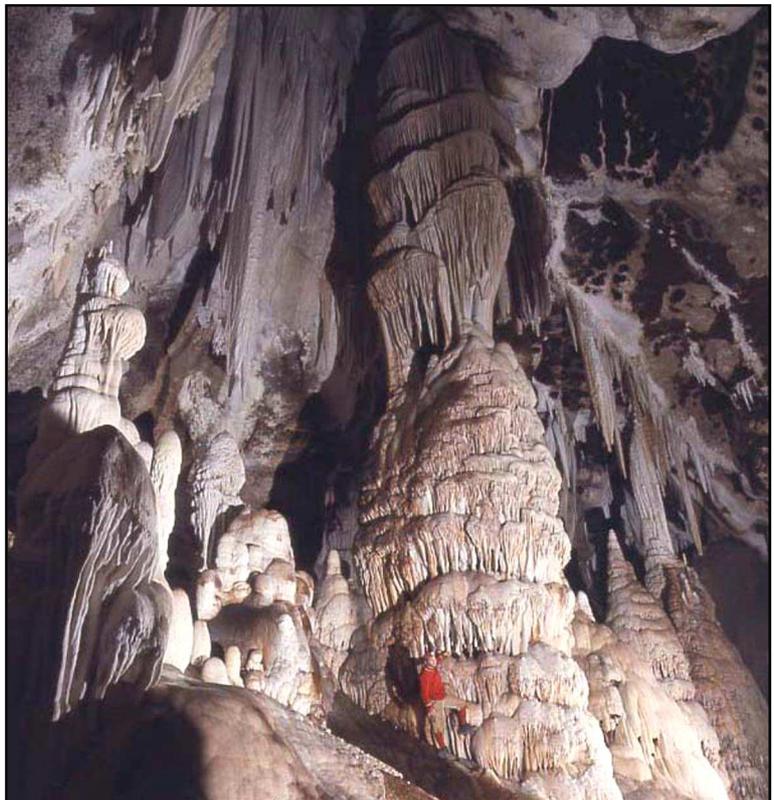


Fig. 2: Immagine della grotta di Santa Barbara, in primo piano la sua colonna più alta.

speleologia cominciò ad assumere, nell' area di Iglesias, un ruolo importante per lo sviluppo delle attività minerarie, sociali e turistiche.

Nel 1975 iniziarono delle ricerche idrogeologiche e speleologiche nel bacino minerario dell' Iglesiente, finanziate dalla Comunità Economica Europea (CEE) per conto della SAMIM (Gruppo ENI) e finalizzate al problema prioritario dell'educazione delle acque dalle miniere e, in secondo luogo, al problema dell' approvvigionamento idrico del Comune di Iglesias. Grazie a queste ricerche fu realizzato il disegno di una carta idrogeologica del bacino in cui venivano definiti tutti i parametri idrogeologici, per mezzo dell'utilizzo multidisciplinare di metodi di analisi isotopica degli elementi in traccia nelle acque, della sismica a riflessione e del "remote sensing".

Si dimostrò così, in breve tempo, con l'utilizzo di alcune cavità carsiche ai fini minerari e turistici, come la speleologia e l' idrologia carsica potessero giocare un ruolo fondamentale, non solo nelle acquisizioni scientifiche e nel campo pratico applicativo, ma anche nel settore turistico, culturale e sociale.

1.2 Le grotte di Santa Barbara 1 e Santa Barbara 2.

Il Sistema Carsico di Santa Barbara è costituito da due grotte, Santa Barbara 1 e 2, sovrapposte verticalmente, e in contatto tramite un sistema di fratture non percorribili dall'uomo.

L'ubicazione della grotta di Santa Barbara, in base al repertorio della tavoletta al 25.000 dell' Istituto Geografico Militare (IGM), è: 233 IV NO (foglio, quadrante, orientamento); lat. 39°17' 12" e long. 3°58'08" (corrispondenti alla posizione dell' ingresso della galleria mineraria); la quota altimetrica alla quale si apre la cavità rispetto al livello del mare è 177 m; la misura nel senso spaziale totale, lungo la poligonale di rilevamento, è di 110 m; la differenza fra la quota d' ingresso e il punto più alto della grotta è di 20 m, mentre la differenza con il punto più basso della grotta è di 27 m (punto centrale del laghetto).

La grotta prosegue sul fondo, in un livello più basso di circa 100 m sulla sua verticale, con la Grotta di Santa Barbara 2. Le due grotte differiscono nell' aspetto, ma conservano le stesse caratteristiche morfogenetiche; anche in Santa Barbara 2, sono presenti grandi concrezioni gluteiformi, formatesi in ambiente freatico, su cui si sono accresciute le cristallizzazioni tabulari di barite, a loro volta ricoperte da concrezioni vadose. Su queste concrezioni si sono sviluppate le eccentriche di aragonite;



Fig. 3: Immagine dell'ascensore e del trenino elettrico che consentono al pubblico di visitare la grotta di Santa Barbara.

l'elemento distintivo dalla grotta di Santa Barbara 1 è la presenza di una enorme quantità di depositi limosi che, raggiungendo in alcuni casi i 5 m di spessore, hanno obliterato ogni morfologia e ogni tipo di deposito chimico preesistente nella cavità. Questi sedimenti rappresentano uno stadio speleogenetico successivo a quello ultimo di Santa Barbara 1, dove attualmente continuano ad accrescersi le eccentriche di aragonite. Questo in seguito ad un abbassamento del livello statico delle acque, che ha causato periodici allagamenti di Santa Barbara 2, con conseguente deposizione di sedimenti argillosi; presenti anche forti forme di corrosione nelle concrezioni gluteiformi, e in quelle successive vadose. La cavità è costituita da un' unica grande sala, con una pendenza costante del 40% e a sezione ellittica; sono presenti anche dei pozzi verticali ancora inesplorati perché riempiti da fango liquido (Fabbri M & Forti P., 1986).

La Grotta di Santa Barbara è stata scoperta casualmente da un minatore per l' apertura di un fornello nell' Aprile del 1952. La visita parte dalla vecchia galleria, da dove, dopo 600 metri, con un trenino elettrico, si raggiunge il Pozzo Carolina a quota 150. Per arrivare alla galleria Lherauld, livello 195, si abbandona il trenino per l'ascensore a sei posti installato da IGEA, e dopo una scala a chiocciola, si entra, attraverso un fornello, in un unico grande vano, la grotta. Lo scenario che si presenta affascina tutti i suoi visitatori. S. Barbara si apre al contatto tra il calcare ceroide e la dolomia gialla silicizzata (Formazioni del Cambriaco inferiore circa 500 milioni di anni). E' ricca di colonne di calcite e aragonite candida, alte fino a 30 metri, c'è una stalagmite alta oltre 25 metri che svetta su tutto e in basso un laghetto formato dal convoglio delle acque di stillicidio per l' inclinazione del pavimento. Dai fianchi di queste colonne si dipartono le numerose eccentriche di aragonite . Ma quello che più incanta i visitatori sono le pareti, tappezzate da un intreccio di cristalli tabulari di barite bruno scuro che appaiono come boccioli di rose; la loro deposizione è seguita alla formazione delle concrezioni semisferiche di calcite e dolomite, formate in condizioni di totale sommersione della grotta con circolazione d'acque a chimismo complesso.

La grotta di Santa Barbara 2 si presenta come un'enorme sala allungata verso l'alto per uno sviluppo verticale di 105 metri. Le pareti della grotta, fino a quota + 70, sono ricoperte da concrezioni gluteiformi, conosciute come "*cave clouds*". Nella parte bassa della cavità sulle pareti di questi speleotemi si sono sviluppati alcune morfologie definite da De Waele e Forti (2006) "*oxidation vents*" e "*bubble trails*". Queste forme ipogee si sono sviluppate, in condizioni vadose e freatiche, in seguito alla circolazione di acque acide che derivano dall'ossidazione di poli-solfuri abbondantemente presenti nella roccia. Sono costituite da vuoti nella roccia circolari con un diametro di circa 10-15 centimetri, seguiti da un canale scavato nella roccia che si sviluppa verso l'alto (De Waele & Forti, 2006). Il processo che le genera può essere suddiviso in quattro *steps*. L'ossidazione di solfuri all'interno delle rocce carsiche genera ossidi di metalli (galena) e H₂SO₄ in

soluzione che non può reagire con il deposito carbonatico finché non viene rilasciata CO₂. Attraverso le fratture nella roccia e nello speleotema le acque ricche di acido solforico arrivano a contatto con l'atmosfera di grotta permettendo il rilascio di bolle gassose di CO₂. Il punto di arrivo della soluzione viene corroso e scavato fino a diventare un grande vuoto circolare (*oxidation vent*), il rilascio delle bolle di CO₂ trascinando acque ancora acidificate scava le pareti delle *cave clouds* lasciando il segno del loro tragitto (*bubble trail*).



Foto 4: Estese corrosioni sulla parete esterna delle cave clouds (destra); foto e schema dello sviluppo del tragitto delle bolle di gas corrosive (*bubble trail*) a partire da un foro di ossidazione (*oxidation vents*) (sinistra).

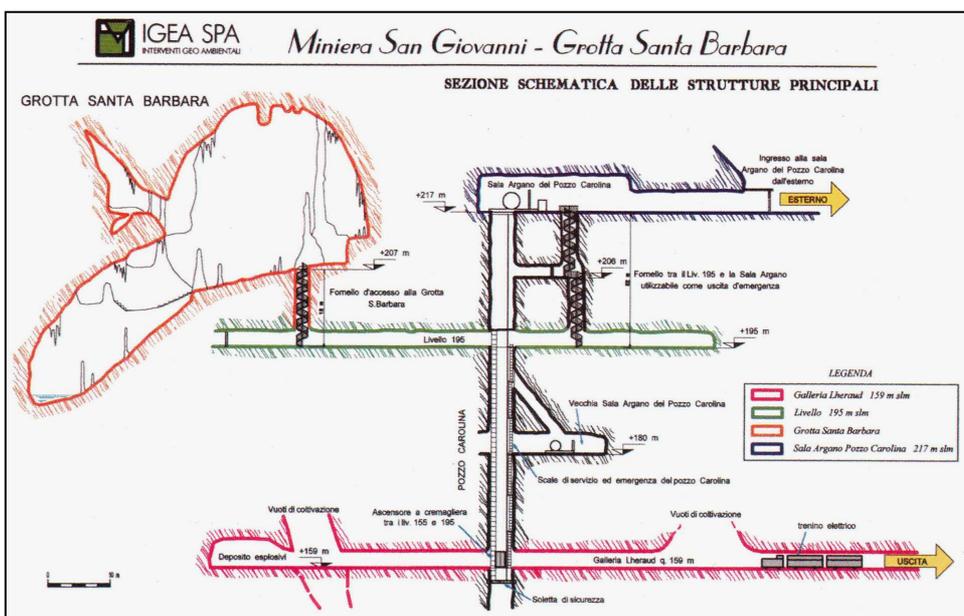


Fig. 5: Sezione delle strutture della Miniera di San Giovanni che consentono al pubblico la visita della Grotta di Santa Barbara.



Fig. 6: Panoramica della Grotta di Santa Barbara.

3.3 Storia dell'esplorazioni del sistema carsico di Santa Barbara.

La miniera di San Giovanni, durante l'esecuzione dei suoi lavori ha intercettato un considerevole numero di cavità, tra cui anche Santa Barbara.

Le prime notizie sulle cavità di Monte San Giovanni, vengono pubblicate nel 1956 da Rossetti e Zucchini e riguardano la baritina della grotta di Santa Barbara scoperta soltanto alcuni anni prima. Nel 1959 uno studente di ingegneria mineraria e speleologo del Gruppo Speleologico Piemontese di Torino, durante un tirocinio presso la miniera, rendiconta delle numerose "crevas" o "crovassa" (neologismo dei minatori) intercettate dagli scavi minerari pubblicandoli nel bollettino del GSP "Grotte" n. 10.

Per ovvi motivi, l'esercizio delle attività minerarie non è compatibile con le attività speleologiche, per cui fino alla loro cessazione, che avvenne nel 1997, le esplorazioni delle grotte all'interno della miniera di San Giovanni furono saltuarie. Negli anni '70 '80 lo studio delle caratteristiche del bacino idrogeologico per la realizzazione di impianti di eduazione delle acque di miniera (Civita et al.,1983), dette la possibilità ad alcuni speleologi di vedere innumerevoli "crovasse" della miniera e rendersi conto, quindi, delle potenzialità speleologiche di queste (Fabbri e Forti, 1981). Nel 1985, durante gli scavi della rampa di San Giovanni, si intercetta la grotta di Santa Barbara 2; di fronte al rifiuto del topografo della miniera di rilevare la grotta per l'enorme quantità di fango presente, la

direzione richiede l'esplorazione ed il rilevamento da parte degli speleologi (Fabbri e Forti, 1986). Dal 1997, con una campagna di ricerche speleologiche condotte dello Speleo Club di Domusnovas, si apre un lungo periodo di esplorazioni e scoperte di cavità all'interno di tutta la miniera.

La scoperta della grotta di Santa Barbara 2, nel 1985, suscitò un'emozione immensa ed alimentò il desiderio di scoprire, esplorandola, un'altra Santa Barbara. Nonostante la grotta seguisse il suo percorso verso il basso, obliterato dal riempimento di materiale dalle attività minerarie, fu la via verso l'alto, che la grotta nasconde nel buio, a suscitare l'interesse degli esploratori; la grotta, infatti, si trova sullo stesso asse della grotta di Santa Barbara e inizialmente si sperò di trovare un congiungimento fra le due. Nel 2001, in concomitanza degli studi della grotta di Santa Barbara voluti dall'IGEA S.p.a., si decide di compiere la risalita in esplorazione di Santa Barbara 2; nel 2002 la risalita dell'enorme bolla allungata, quale è la morfologia della cavità, si conclude: viene raggiunta la quota di 105 metri, e svanisce la possibilità di congiungere le due grotte (Badino e Messina, 2005).



Fig. 7 : Immagini del campionamento della carota SB5 estratta dalla grotta di Santa Barbara 2, per raggiungere il punto di campionamento è stato utilizzato un caterpillar.

3.4 Evoluzione speleogenetica del sistema carsico di Santa Barbara.

Il sistema carsico di Santa Barbara si trova all'interno della miniera di San Giovanni, nell'anello metallifero dell'Iglesiente, un'area nel Sud-Ovest della Sardegna sfruttata da più di 2000 anni per l'estrazione di Pb, Zn e in minor parte di Ag.

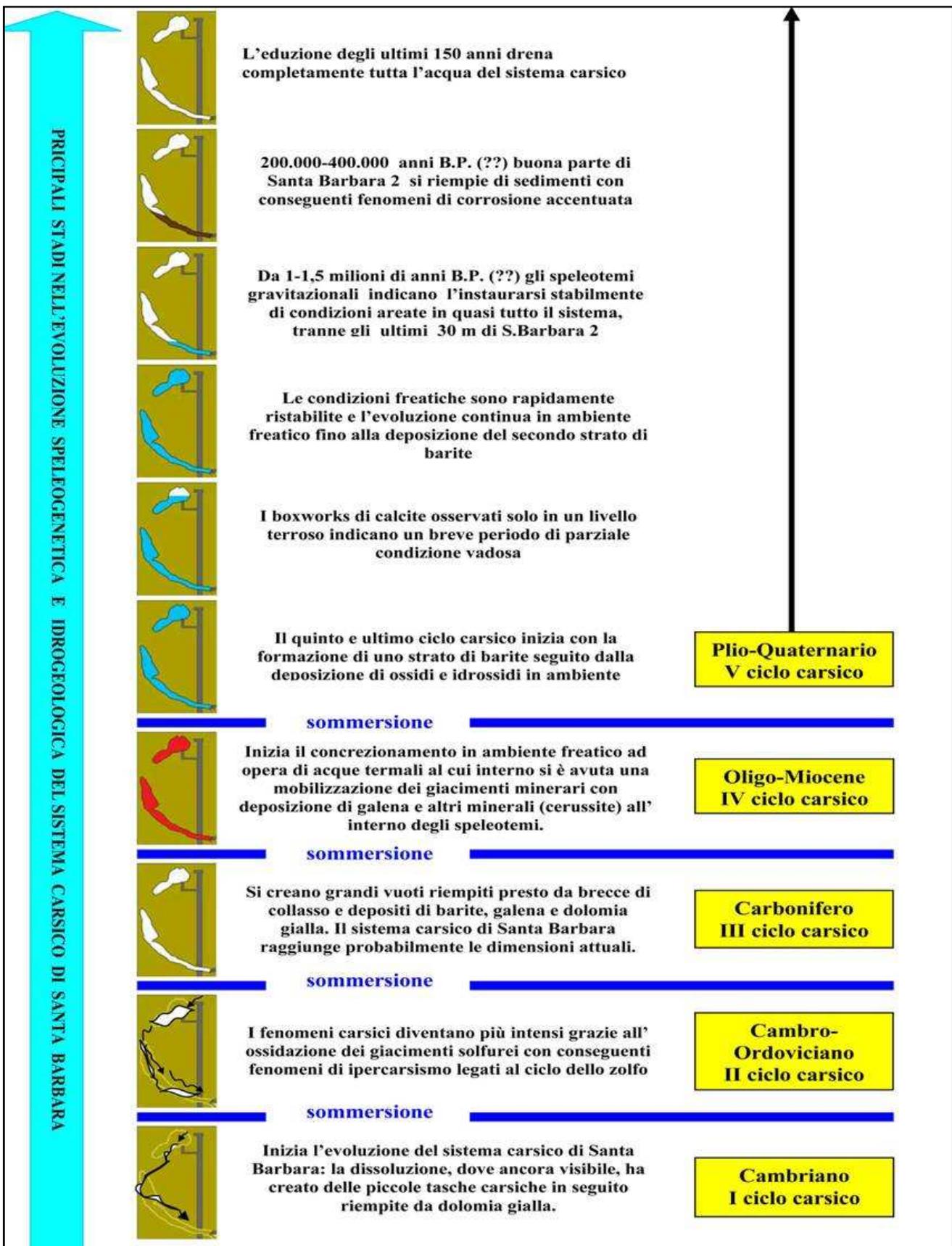
Il Sistema si sviluppa al contatto tra due Formazioni del Cambrico inferiore: i calcari ceroidi di San Giovanni e la dolomia rigata di Santa Barbara. Si divide in due grandi vani, la grotta di Santa Barbara (da quota 180 a quota 227 metri s.l.m.) e quella di Santa Barbara 2 (da quota 55 a 160 metri s.l.m.). I due ambienti ipogei si sovrappongono verticalmente e sono comunicanti tra loro solo mediante le discontinuità che attraversano la roccia per poche decine di metri.

Nelle ricerche condotte negli anni 2003 e 2004, completate con questa ricerca, si era determinata con assoluta certezza la stretta relazione speleogenetica e speleopoietica tra le due grotte grazie allo studio mineralogico di dettaglio di campioni di concrezionamenti provenienti da entrambe le grotte (Forti et al, 2005a, 2005b).

Sono stati riconosciuti tre cicli speleogenetici e sei fasi speleopoietiche. L' allargamento delle fratture beanti della roccia per processi carsici, ovvero lo sviluppo dei vuoti embrionali della grotta, comincia nel Cambriano, per una breve emersione durante la deposizione della Formazione di Santa Barbara e l'inizio di quella di San Giovanni (Betchstad & Boni, 1994). A testimonianza di questa prima fase carsica, alcune tasche da dissoluzione riempite da dolomia gialla. La seconda fase carsica risale, probabilmente, al Cambriano sup.\Ordoviciano inf., quando buona parte delle formazioni carbonatiche sono emerse dando luogo a fenomeni carsici molto evidenti. Probabilmente questa fase di intensa carsificazione è legata all' ossidazione dei giacimenti solfurei di origine singenetica, che avrebbero arricchito i fluidi di circolazione di acido solforico accelerando i fenomeni corrosivi (ipercarsismo) (De Waele et al., 2001). Dopo un lungo periodo di immersione, nel Carbonifero medio, Monte San Giovanni si trova nuovamente in condizioni continentali, in seguito all' orogenesi ercinica che peneplanò molte aree della zona (Carmignani et al., 2001). Probabilmente durante questa fase il sistema carsico di Santa Barbara raggiunge le sue dimensioni attuali. Alla base del concrezionamento, infatti, sono presenti tasche di alterazione riempite da dolomia gialla, solfuri e solfati (essenzialmente barite) che insieme a brecce di collasso hanno riempito, i vuoti carsici di tutta l' area. Questa terza fase carsica si conclude nel Trias medio-superiore per una nuova ingressione marina (Forti & Perna, 1982b), che crea ambienti fluviali e lagunari (carbone eocenico del bacino di Carbonia). Nell' Oligocene-Miocene l' intensa attività tettonica dovuta all' orogenesi pirenaica e nord-appenninica, congiuntamente all' apertura dei bacini balearico e tirrenico, avrebbe generato, probabilmente, una circolazione di acque meteoriche più calde nel sistema; queste, ricche di ossigeno, avrebbero generato processi di alterazione dei solfuri (processi isotermici), così intensi da provocare una loro parziale rimobilitazione e da rendere ancor più calde le acque di circolazione. In queste condizioni freatiche, sarebbe cominciato il concrezionamento delle pareti della grotta depositando un concrezionamento morfologicamente gluteiforme indicato col termine "*cave clouds*"; parte dei giacimenti a solfuri rimobilizzati si

sarebbero nuovamente depositati all' interno degli speleotemi, dove sono state riconosciute mineralizzazioni di galena con blenda accessoria, accompagnati da cristalli euedrali di cerussite. I primi livelli deposizionali sono rappresentati principalmente da centimetrici cristalli di dolomite e di calcite "rossa", che testimoniano una deposizione avvenuta a temperature superiori i 40°C (Pagliara, 2005). La seconda fase di concrezionamento è avvenuta nel Pliocene sempre in condizioni freatiche, ma con circolazione di fluidi con temperature più basse. E' stato depositato un primo sottile livello di baritina seguito dalla deposizione di grandi tasche di ossidi e minerali amorfi; questi sono poi distribuiti in tutto lo speleotema, insieme a minerali argillosi, come sottili livelli di torpidità. Nella tabella 1, sono elencati tutti i minerali riconosciuti, tra cui i suddetti ossidi e idrossidi. Il ritrovamento di *boxworks* di calcite in un sottile livello terroso indica l'instaurarsi di un breve periodo in cui solo Santa Barbara si è trovata momentaneamente in condizioni vadose. Le condizioni freatiche si sono presto ristabilite, probabilmente già agli inizi del Quaternario, fino al secondo evento di deposizione della baritina (terza fase speleopietica). Proprio la deposizione di questo livello di cristalli di baritina con abito perfettamente euedrale su tutte le pareti della grotta di Santa Barbara ha reso questa particolarmente affascinante anche dal punto di vista estetico. Successivamente le condizioni freatiche hanno interessato soltanto la parte più bassa di Santa Barbara 2 fino a quota 130 metri s.l.m. Durante questa quarta fase di deposizione, in tutta Santa Barbara e nella parte alta di Santa Barbara 2 è incominciata la deposizione di speleotemi da stillicidio mentre nella parte bassa del Sistema è continuata la crescita delle *cave clouds*. Dopo un breve periodo, la deposizione subacquea si è arrestata per l'arrivo di grandi quantità di materiale argilloso e terroso che ha obliterato completamente la parte inferiore di Santa Barbara 2. In queste particolari condizioni si sono generati processi d'ossidazione dei solfuri presenti nella roccia generando fluidi acidi che hanno sviluppato morfologie da corrosione peculiari indicate col termine di *bubble trails e oxidations vents* (De Waele & Forti, 2006). Nel concrezionamento di Santa Barbara questo periodo è evidenziato dall'altissima percentuale di minerali argillosi e terrosi che costituiscono livelli di deposizione riconoscibili anche ad occhio nudo (quinta fase speleopietica). I minerali argillosi hanno bloccato il concrezionamento di Santa Barbara 2 visibile attualmente solo perché l'intersezione delle gallerie minerarie con la grotta a provocato uno svuotamento dal fango dell'ambiente ipogeo fino a livello +55 metri s.l.m., attuale piano di calpestio della grotta. L'ultima fase di concrezionamento, durante tutto il Quaternario, si sviluppa soltanto in Santa Barbara, in condizioni vadose, con la deposizione di un'alternanza di livelli aragonitici, prevalenti, e calcitici. Questa ultima fase speleopietica è stata studiata in dettaglio per ottenere informazioni sulle oscillazioni paleoambientali e paleoclimatiche dell'Iglesiente.

Evoluzione del sistema carsico di Santa Barbara.



Capitolo 4

Campionamento

4.1 Campionamento 2003: Santa Barbara e Santa Barbara 2.

Nell'Ottobre del 2003 si è svolto il campionamento di alcune concrezioni di entrambe le grotte del sistema carsico di Santa Barbara, mediante l'utilizzo di un carotiere manuale HILTI.

Nella grotta di Santa Barbara si è campionato il pavimento concrezionato nel punto 1 di figura 6. La carota, indicata con la sigla "SB1", consiste in unico pezzo di 36 cm. di lunghezza e 8 cm. di diametro. Il campione SB1 è stato raccolto al fine di ottenere una panoramica dei principali eventi minerogenetici registrati nei concrezionamenti del Sistema; la carota, infatti, nonostante il suo modesto spessore, rappresenta l'intera sequenza concrezionaria depositatasi dall'Oligo-Miocene al sub-attuale. Da questo campione sono state preparate 20 sezioni sottili per le osservazioni microscopiche, 6 sezioni sottili per le analisi chimiche mediante microsonda elettronica, e 3 sezioni per le analisi al microscopio elettronico (SEM). Queste analisi sono state svolte nell'anno 2003-04 nell'ambito di una tesi di laurea che ha fornito le prime interpretazioni necessarie per la realizzazione del progetto di ricerca della scuola di dottorato che si presenta in questo lavoro.

Una seconda carota è stata estratta da un punto sito a un solo metro di distanza dal fornello che consente l'ingresso nella grotta di Santa Barbara. Il campione, siglato "SB2", sempre di 8 cm di diametro, si suddivide in 5 cilindri lunghi complessivamente 120 cm. Esso rappresenta gran parte del concrezionamento quaternario di cui si osserva la sezione nel fornello di accesso alla grotta. Per motivi prettamente tecnici, ovvero lunghezza delle aste di carotaggio non sufficiente, la sequenza non è potuta essere stata prelevata dalla sua base costituita dalla deposizione di cristalli tabulari di barite. Nel laboratorio di taglio del Dipartimento di Scienze della Terra di Bologna, dal campione SB2, sono state tagliate 5 fette di roccia di 6 mm di spessore per le analisi di luminescenza che sono state svolte nel Dipartimento di Fisica dell'Università di Sofia (BG) durante i mesi di Ottobre e Novembre del 2005.

Dalla Grotta di Santa Barbara 2 sono state estratte due carote. La prima carota, indicata in questo lavoro con la sigla "SB3", consiste in un cilindro di roccia di una concrezione gluteiforme sita sulla sinistra dell'ingresso della grotta a circa tre metri d'altezza dal piano di calpestio, raggiunto con l'utilizzo della pala di un caterpillar. La carota SB3 si divide in tre cilindri di 87 cm di lunghezza totale e diametro di 8 cm. Nel 2003-04 sul campione sono state effettuate analisi mineralogiche e chimiche per confrontare possibili analogie minerogenetiche con il campione SB1.

Sempre dalla grotta di Santa Barbara 2 è stata estratta un'altra carota, siglata "SB4", dal lato opposto del primo campionamento, in un punto a 12 metri di quota circa dal piano di calpestio.

Con fortuna, è stato intercettata ed estratta una geode di galena che è stata donata al Museo Mineralogico di Domusnovas (Iglesias)., per la sua caratteristica bellezza.

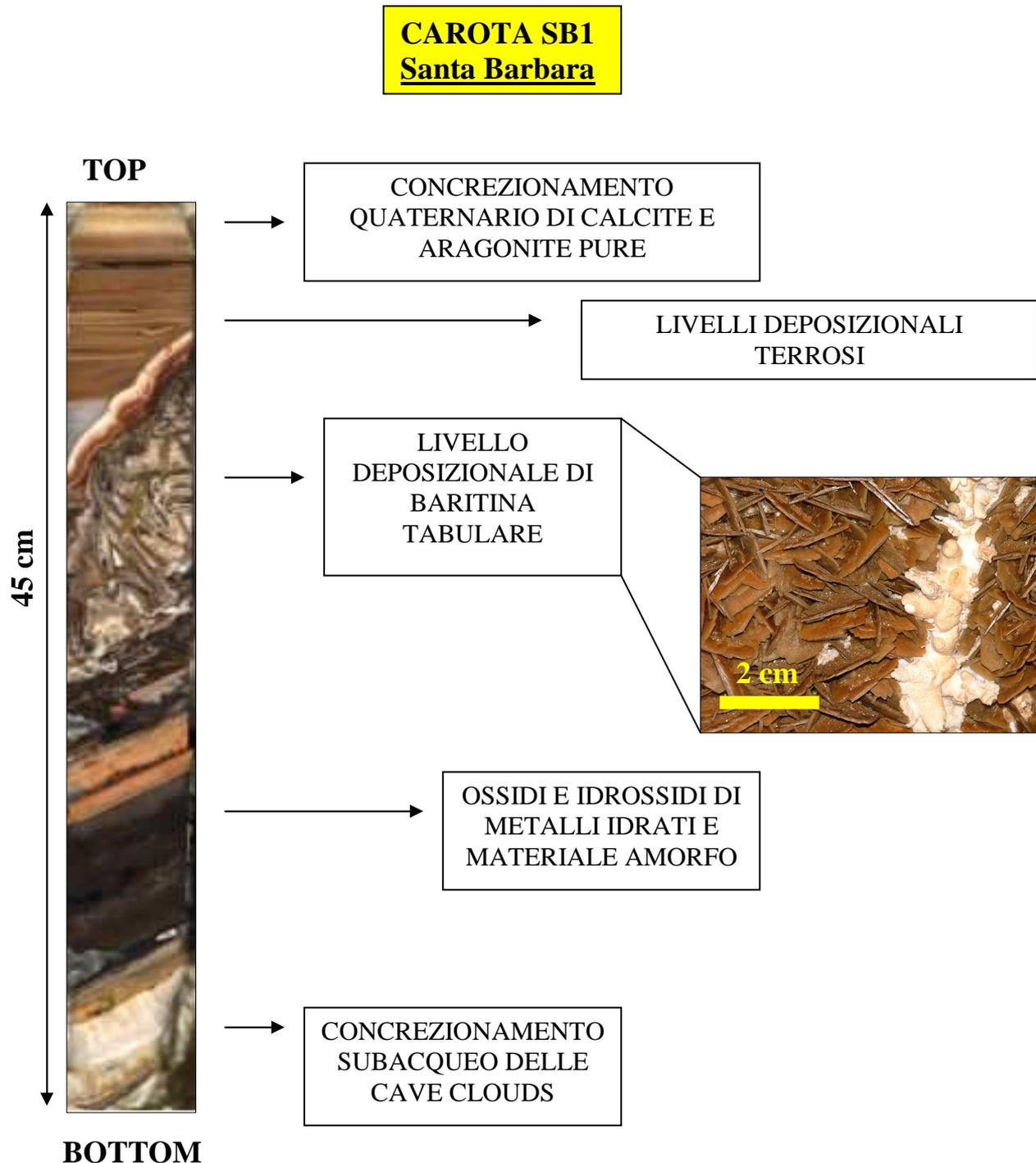


Fig. 1: La carota, indicata con la sigla **SB1**, rappresenta, nonostante lo spessore limitato, tutte e cinque le fasi posizionali delle concrezioni carbonatiche della grotta di Santa Barbara, iniziate nell'Oligo-Miocene e attive ancora attualmente. La carota è stata estratta dal pavimento concrezionato della grotta nel punto 1 di Fig. 6.

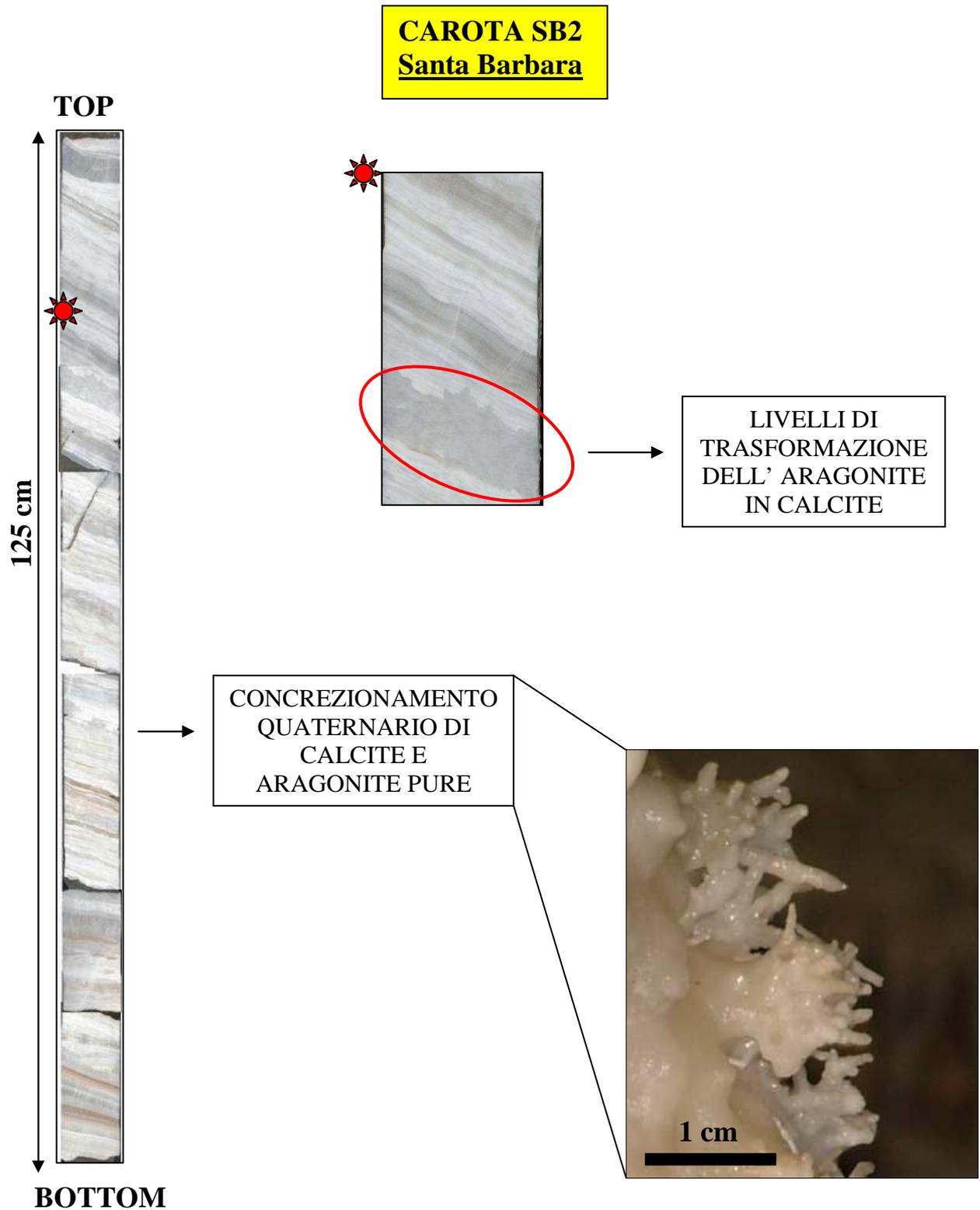


Fig. 2: La carota, indicata con la sigla **SB21**, rappresenta una porzione del concrezionamento carbonatico costituito da minerali calcitici e aragonitici privi di impurità depositatosi nel Quaternario. Nel campione si sono osservate macroscopicamente, per la prima volta in questo studio, le superfici di dissoluzione e ricristallizzazione del carbonato di calcio dei suoi due polimorfi: la trasformazione dell'aragonite in calcite. La carota è stata estratta dal punto 2 di Fig 6.

CAROTA SB3
Santa Barbara 2

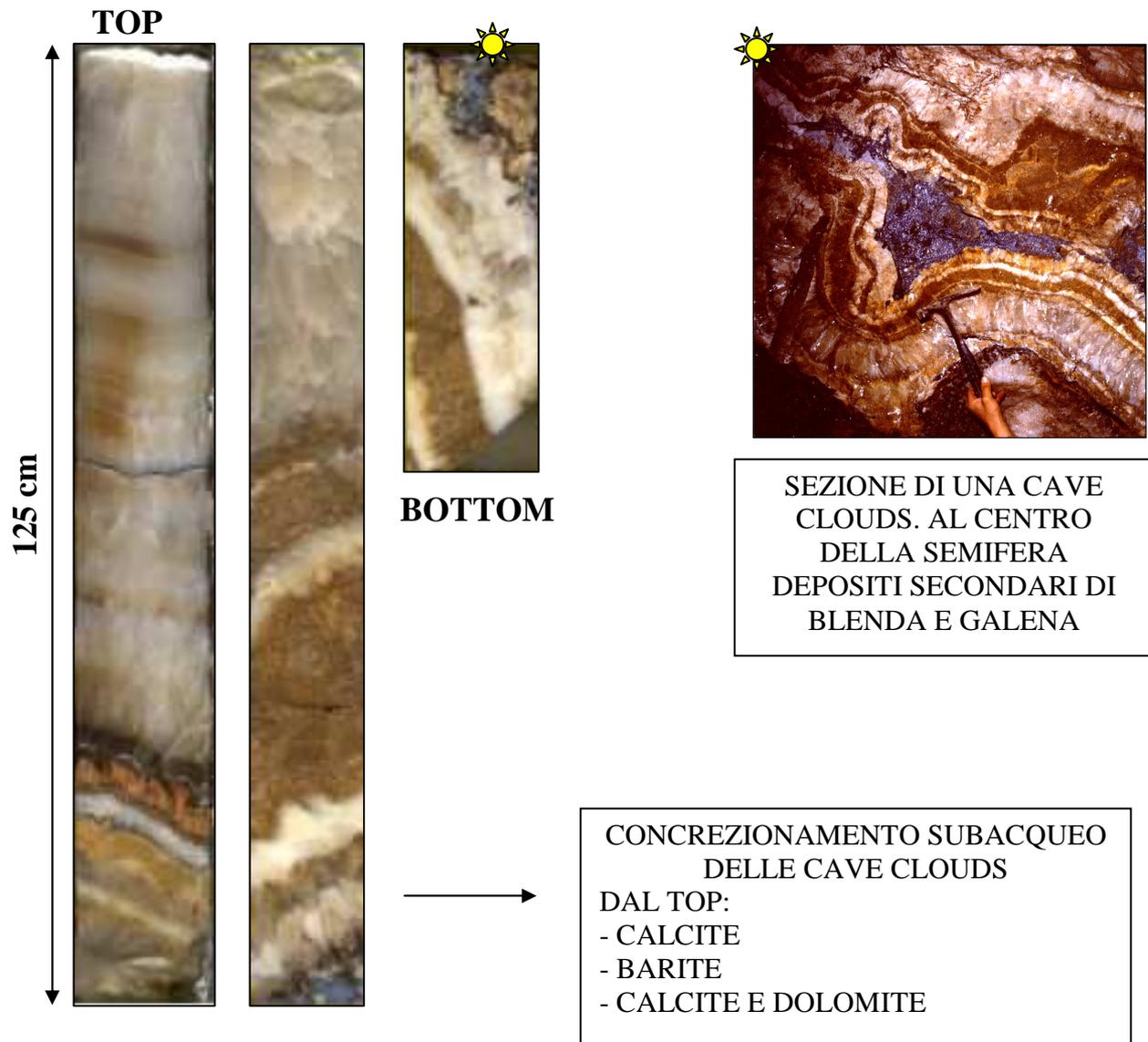


Fig. 3: La carota, indicata con la sigla **SB3**, rappresenta tutte le fasi deposizionale delle concrezioni delle cave clouds di Santa Barbara. Si sono depositate soltanto le prime quattro fasi di concrezionamento di Santa Barbara. L'arrivo, infatti, di imponenti depositi terrosi e argillosi all'interno del Sistema Carsico ha obliterato completamente la grotta di Santa Barbara 2, fino a livello 70, impedendo la deposizione dell'ultima fase di deposizione quaternaria, carbonatica e aragonitica, che si osserva solo in Santa Barbara. La carota è stata estratta dal punto 3 di Fig 7.

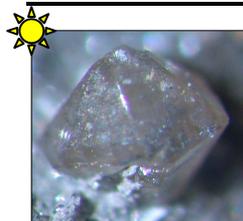
**CAROTA SB4
Santa Barbara 2**

**FASI DEL
CAMPIONAMENTO**

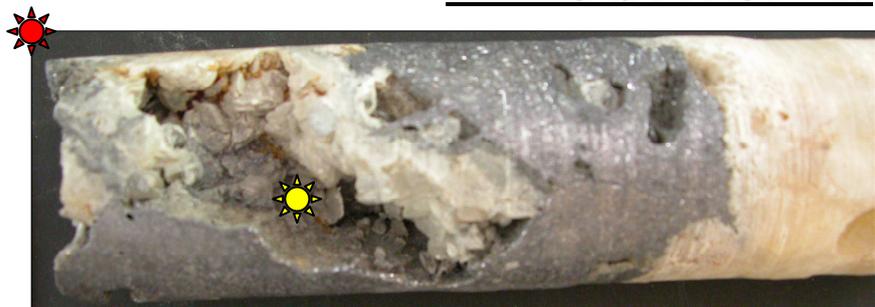


CONCREZIONAMENTO
SUBACQUEO DELLE CAVE
CLOUDS COSTITUITO DA
CALCITE E DOLOMITE

CRISTALLO EUDRALE DI CERUSSITE



GEODE DI GALENA



18 cm

Fig. 4: La carota, indicata con la sigla **SB4**, rappresenta la concrezione subacquea delle cave clouds. Mineralogicamente è costituita, quasi interamente, da calcite e dolomite. La parte terminale della carota è costituita da una geode di galena ($PbSO_4$) e blenda ($ZnSO_4$) accessoria, che testimoniano la rimobilitazione parziale dei giacimenti minerali durante la circolazione delle acque termali in cui si sono depositate le cave clouds. Nella geode è stato osservato un cristallo eudrale di cerussite ($PbCO_3$). La carota è stata estratta dal punto 4 di Fig 7.

4.2 Campionamento 2005: Santa Barbara.

Nel Marzo del 2005 dalla concrezione che lambisce le pareti del fornello di accesso alla grotta di Santa Barbara è stata estratta una carota di 150 cm. di lunghezza, siglata “**SB5**”. La carota rappresenta l’intera sequenza concrezionaria depositatasi durante il Quaternario. La base della sequenza quaternaria poggia sul livello deposizionale di bariti tabulari che si osservano sulle porzioni delle pareti e del soffitto della grotta non ancora ricoperte dalla deposizione successiva. Sulla carota SB5 sono state condotte la maggior parte delle analisi di questo lavoro, in particolare negli anni dal 2006 al 2008. Tutte i dati ottenuti sono stati utilizzati per le interpretazioni del paleoambiente e del paleoclima presenti, durante il Quaternario, nel territorio dell’Iglesiente. Per questo motivo la carota è stata campionata nel punto in cui la sequenza appare avere il suo massimo spessore, contenendo, quindi, un maggior numero di informazioni.

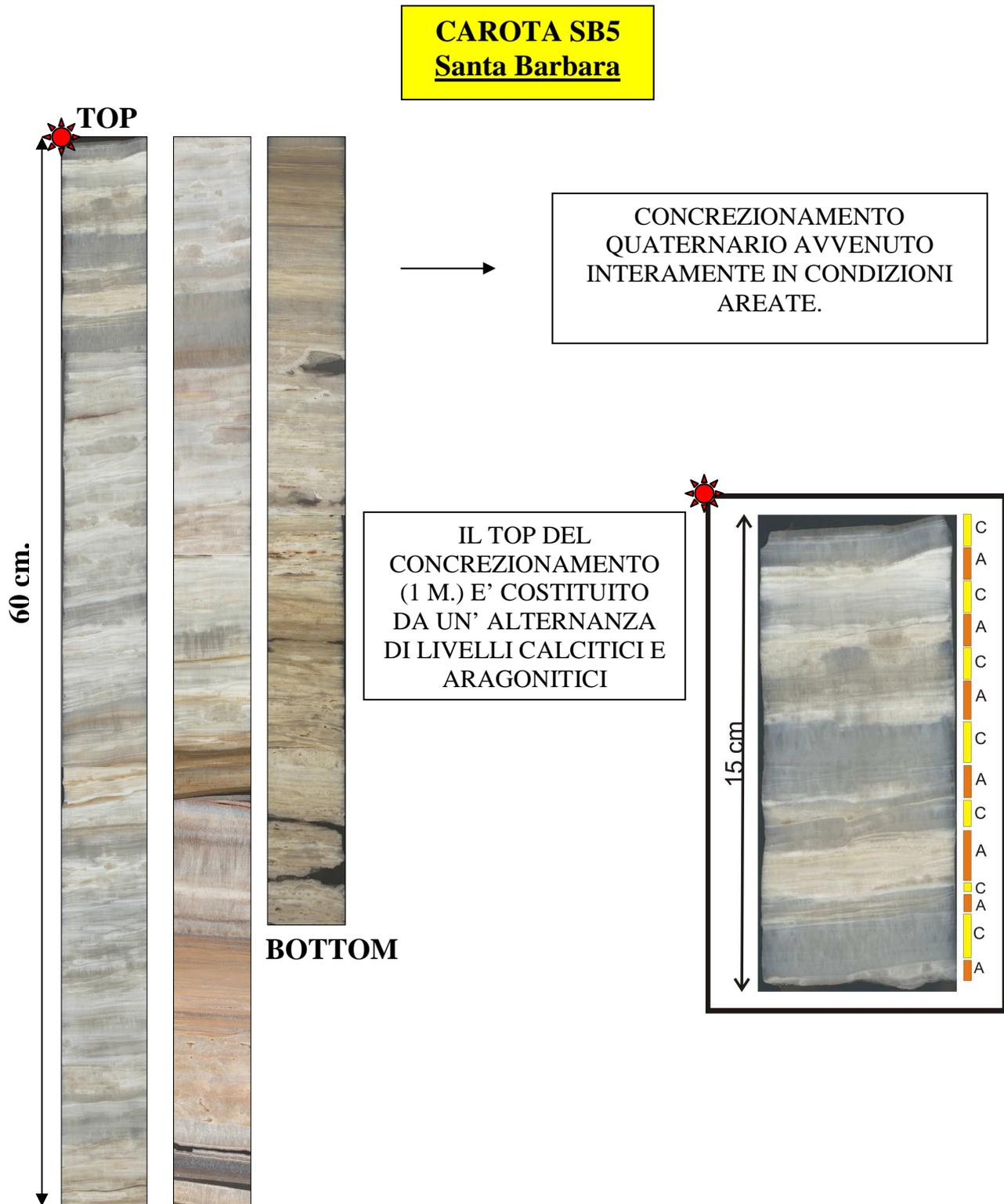


Fig. 5: La carota, indicata con la sigla **SB5**, rappresenta l'intera concrezione quaternaria di Santa Barbara che poggia sul livello di bariti tabulari. La carota è costituita da un' alternanza di livelli calcitici e livelli aragonitici con una maggiore prevalenza di quest' ultima. La carota è stata estratta dal punto 5 di Fig. 6.

4.3 Campionamento 2008: Le acque di Santa Barbara.

Nel Gennaio 2008 sono state raccolte le acque di stillicidio della grotta di Santa Barbara. Sono stati campionati tre punti in cui è ancora attivo uno stillicidio lento (punti 1, 2, 3 di figura 6). Le acque sono state raccolte in dei contenitori da 20 ml. Sono state utilizzate per le analisi isotopiche.

Fig. 6 **Pianta della grotta di Santa Barbara**

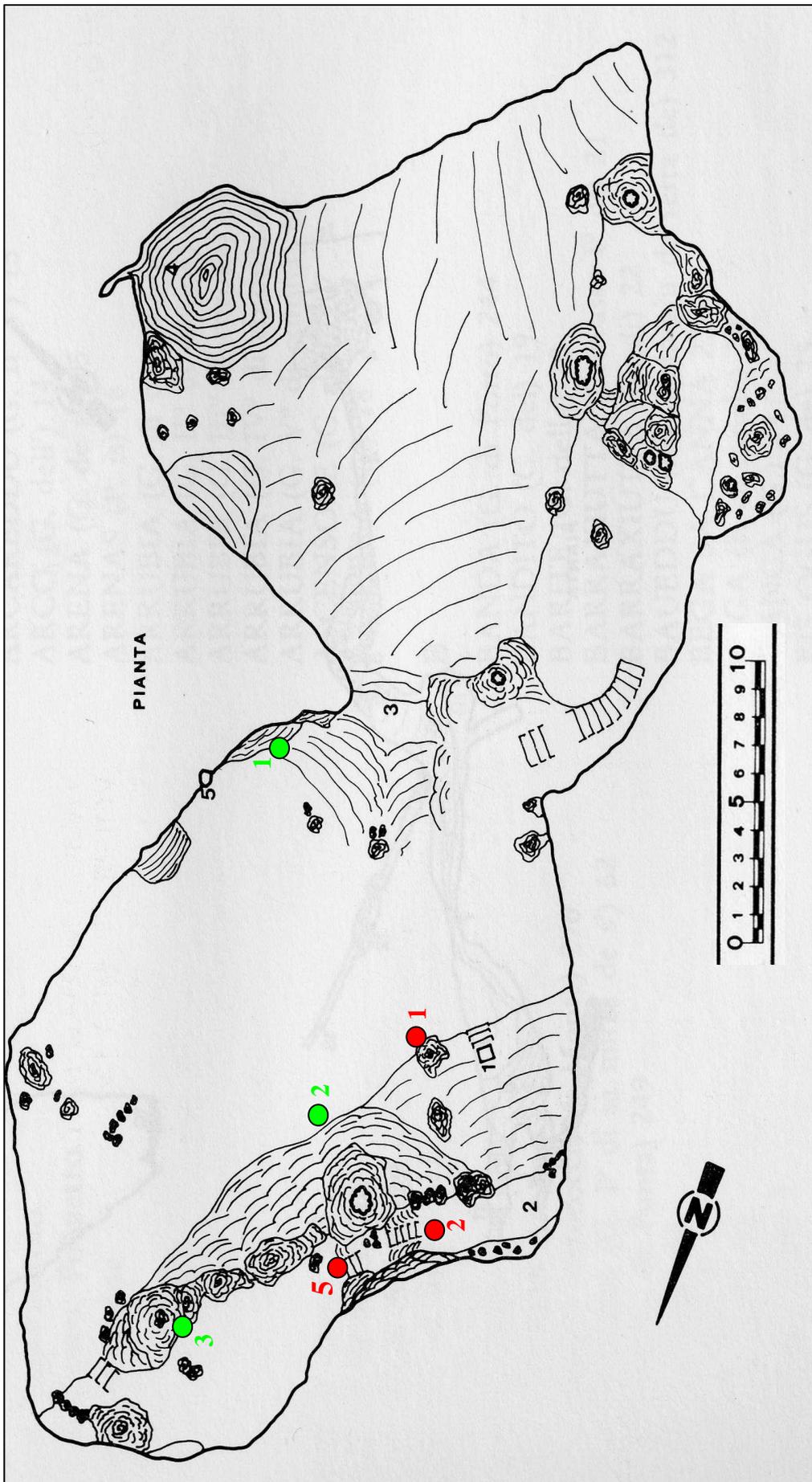


Fig. 7

Pianta della grotta di Santa Barbara 2

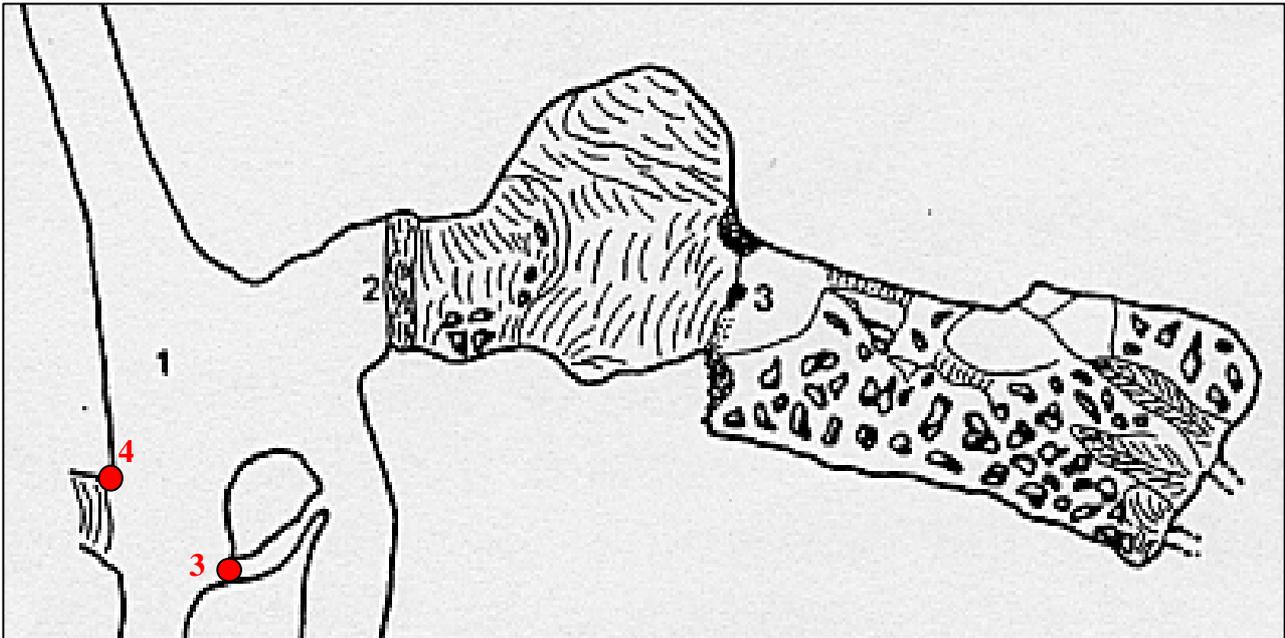
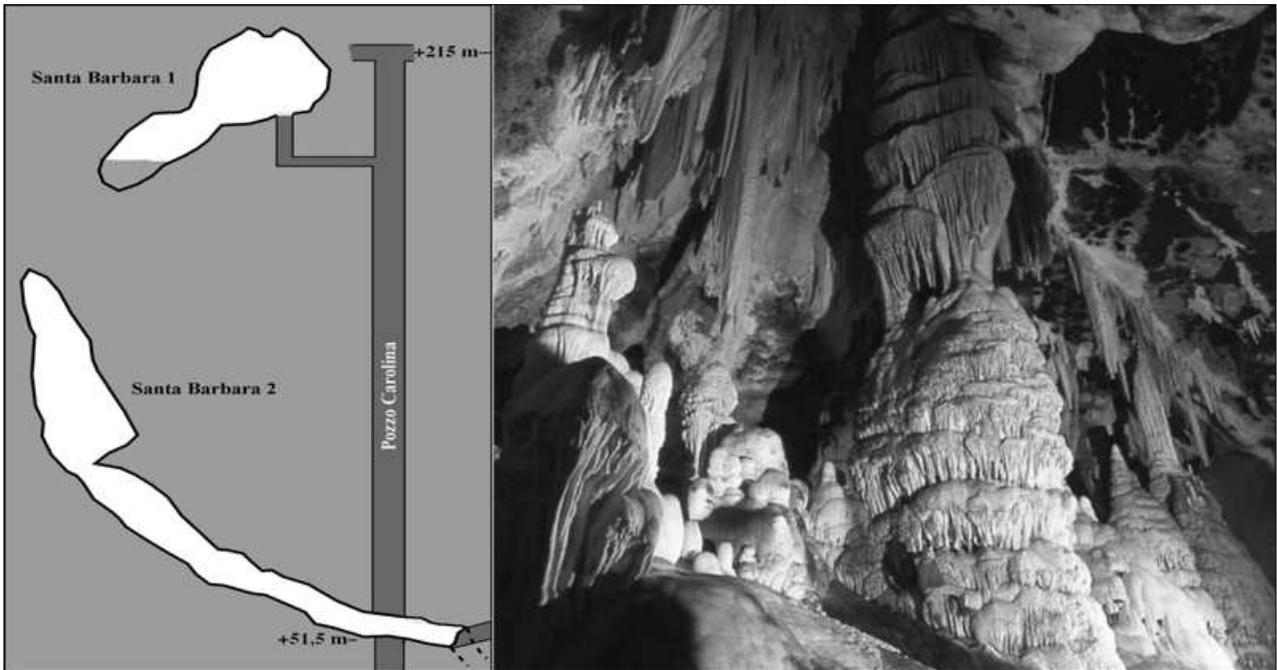


Fig. 8

Sezione del sistema Carsico di Santa Barbara



Capitolo 5

Risultati delle analisi

5.1 Risultati delle analisi in microscopia ottica.

5.1.1 Interpretazione.

Tra il 2006-2007 sono state studiate, mediante analisi al microscopio polarizzante, 63 sezioni sottili preparate dalla carota (SB5) rappresentativa dell'ultima delle quattro fasi deposizionali del concrezionamento di Santa Barbara, avvenuta durante il Quaternario e attiva ancora adesso.

L'analisi di tali sezioni sottili ha permesso di completare lo studio morfologico e tessiturale, iniziato nel 2004 in via preliminare da Forti et al. (2005a, 2005b), dell'intero concrezionamento di Santa Barbara.

Nel concrezionamento quaternario, al microscopio, sono stati osservati minerali di calcite e di aragonite, presenti in tutta l'intervallo deposizionale con diverse morfologie e tessiture.

Si sono potuti determinare, con esattezza, l'alternarsi di livelli deposizionali calcitici e aragonitici, con livelli ibridi, in cui i cristalli di aragonite hanno subito una trasformazione polimorfa in cristalli di calcite.

I cristalli di calcite si presentano:

- 1) allungati, con rapporto lunghezza\larghezza 6:1, per lo più limpidi e attraversati da sottili bande di materiale scuro con andamento seghettato. Organizzati geometricamente secondo una tessitura definita colonnare (Kendall, 1993). I cristalli sono tutti paralleli tra loro e all'asse di accrescimento della concrezione.
- 2) con un perimetro poligonale e disposti con tessitura a mosaico, "*equant calcite*" (Railsback, 1994). Questi cristalli si presentano: o ben formati con spigoli vivi, tutti a contatto tra loro e limpidi, oppure con i bordi arrotondati, con numerosi vuoti nei punti di contatto. I primi sono di origine primaria, mentre i secondi, solitamente di dimensioni maggiori, sono di origine secondaria, cioè derivano dalla trasformazione dell'aragonite; all'interno di questi cristalli, infatti, si possono osservare, a forti ingrandimenti, i cristalli definiti "relitti" di aragonite, concentrati nel centro dei cristalli.

I cristalli di aragonite si presentano:

- 1) sempre con cristalli di piccole dimensioni, con abito allungato (rapporto lunghezza\larghezza $6 \geq 1$), definiti da aciculari (Frisia et al. 2005a). I livelli in cui comincia la sua deposizione sono spesso evidenziati da un sottile livello di materiale torbido, che, nel più dei casi, lambisce le terminazioni apicali dei cristalli di calcite del livello sottostante. Da questo livello si dipartono ventagli di cristalli aragonitici (*fans* di aragonite)(Railsback, 1996), che sembrano trascinare e disperdere, nella porosità infracristallina, particelle di materiale torbido.

- 2) Successivamente, durante la crescita, questi cristalli si dispongono paralleli tra loro e all'asse di accrescimento dello speleotema.

I livelli della trasformazione polimorfica di aragonite in calcite, si presentano con due morfologie che testimoniano la fase, iniziale per una (1) e evoluta per l'altra (2), della trasformazione:

- 1) nella fase iniziale della trasformazione, i cristalli di aragonite, con abito ancora euedrale, sono in evidenza rispetto ai cristalli sottostanti di calcite disposti con tessitura a mosaico, che presentano ancora i contorni sfumati e numerosi spazi vuoti infracristallini.
- 2) in una fase più matura della trasformazione i cristalli calcitici appaiono con i contorni netti, con un elevato grado di impacchettamento dei granuli cristallini, e con angolo β di 120° che ne indicava la sua fase stabile (Frisia et al, 2000). A forti ingrandimenti, nella parte centrale dei cristalli poligonali di calcite, si possono osservare dispersi cristalli aragonitici, definiti "relitti", che testimoniano l'avvenuta trasformazione dei due polimorfi carbonatici.

Le morfologie dei cristalli osservati e, in particolare, la loro organizzazione geometrica (*fabric*) sono state interpretate correlandole ai numerosi fattori chimico-fisici che secondo tutti gli studi, fino ad oggi effettuati, le influenzano. Sono stati considerati numerosi parametri: la struttura cristallina della calcite (Self & Hill, 2003) quantità d'acqua, le temperature (Burton and Walter, 1987) e condizioni di saturazione (Sunagawa, 1987), le velocità di crescita dei cristalli (Given and Wilkinson, 1985), le condizioni delle pressioni della CO_2 (Hill & Forti 1997; Frisia *et al.* 2002), il contenuto di altri ioni (Mg^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}) (Shopov, 1986; Shopov e Ivanov, 1989), il grado di infiltrazione, che influenza la chimica del gocciolamento (Bar-Matthews et al., 1996; Baker et al., 1997); tutti questi parametri sono stati interpretati e messi in relazione con quelli ambientali e climatici interni ed esterni alla grotta che, a loro volta, li influenzano.

5.1.2 Schede riassuntive delle osservazioni in microscopia ottica.

Per semplificare la lettura dei risultati delle analisi microscopiche sono state compilate delle schede riassuntive dei dati raccolti; ognuna di esse riporta la descrizione scritta delle morfologie e delle tessiture osservate in una porzione di carota, di circa 15-20 cm., l'immagine reale di questa e la sua rappresentazione schematizzata; nella schematizzazione, nonostante non si rispettino precisamente gli spessori dei livelli concrezionati, sono rappresentati le successioni dei livelli costituiti dalle due fasi mineralogiche riconosciute (calcite e aragonite), con simboli che ne rappresentano morfologia e tessitura. Alcune di queste sono poi corredate con immagini fotografiche al microscopio.

La descrizione della carota parte dal top e prosegue verso il basso, così come per la descrizione di ogni sezione sottile.

5.1.3 Schede.

Sezione sottile 1-A (carota 1-A top).

Il top della sezione è marcato da una pellicola rossastra disomogenea perpendicolare alla direzione di accrescimento dello speleotema. Segue una fascia, spesso 1 cm., di individui di calcite allungati (rapporto lunghezza/larghezza 6:1) di medie dimensioni con tessitura a palizzata. I cristalli appaiono limpidi ma attraversati da non meno di dieci livelli strettamente condizionati dalla morfologia dei cristalli sottostanti; il loro andamento seghetato corrisponde, infatti, all' accrescimento apicale dei cristalli che attraversa. Dopo questo primo livello ne segue un altro, di pochi millimetri, in cui i cristalli hanno un abito più tozzo e una distribuzione a mosaico; alla base di questo livello si distinguono, sovrapposti agli individui poligonali, dei sottilissimi cristalli allungati di aragonite con tessitura a ventaglio; negli interspazi è presente, in modo uniforme, materiale torbido. I vertici dei ventagli di aragonite si dipartono da una banda bruna (Foto 1), che li separa da un sottile livello di cristalli calcitici limpidi con tessitura a mosaico. Su questi si sfrange, una fascia di quasi 2 cm. di spessore di sottili cristalli allungati a palizzata e, localmente, a ventaglio. La dimensione dei cristalli aumenta dal top al basso della sezione, mentre le impurezze, con posizione intercrystalina, diminuiscono. Alla base della sezione riprendono i cristalli allungati di calcite, disposti a palizzata, simili a quelli presenti nella parte alta della sezione.

Sezione sottile 1-B (carota 1-A top).

Il primo centimetro e mezzo della sezione presenta quattro livelli, in cui gli individui di aragonite, paralleli tra loro e all'asse dello speleotema, variano le loro dimensioni. Il materiale torbido si concentra negli spazi tra i cristalli. Prosegue una banda di 3 mm., non continua lateralmente, con cristalli calcitici, di medie dimensioni, con abito poligonale e fabric a mosaico. All'interno sono visibili, a forti ingrandimenti, i cristalli di aragonite definiti relitti, ovvero gli unici rimasti dopo che gran parte di essi si sono trasformati in calcite. Prosegue una banda, sempre millimetrica, di cristalli calcitici di medie dimensioni disposti a palizzata. Con contatto netto, riprende nuovamente la deposizione di una banda, spesso 1 cm., di cristalli aciculari di aragonite all'interno della quale si distinguono almeno tre sub-livelli in cui variano le dimensioni dei cristalli. L'organizzazione geometrica dei cristalli è a palizzata, ma varia alla base del livello di deposizione, in cui i cristalli si distribuiscono a ventaglio, sempre con il vertice rivolto verso la base della concrezione. Alla base della sezione, riprende un sottilissima fascia di cristalli sottili e allungati di calcite disposti a palizzata.

Sezione sottile 1-C (carota 1-A top).

Il primo centimetro della sezione sottile è costituito da limpidi e grandi cristalli di calcite tendenzialmente allungati e paralleli, attraversati da pellicole di materiale torbido bruno con andamento seghetato che rimarca le terminazioni apicali dei cristalli; in accrescimento (Foto 3). Succede una fascia millimetrica, con spessore non continuo lateralmente, di ciuffi di cristalli aragonitici, sovrapposti a cristalli poligonali calcitici, che si dipartono a ventaglio da una banda torbida con andamento ondulato. Questa fascia si ripete nuovamente verso il basso della sezione. In questo caso, però, alcuni cristalli poligonali calcitici derivano dalla trasformazione polimorfa dei cristalli aciculari di aragonite. Riprende una banda di deposizione di calcite con cristalli allungati, organizzati secondo un fabric colomare, attraversati da alcune pellicole seghetate di materiale torbido. Da una di queste, con spessore maggiore e un andamento lineare, in un'area limitata della banda calcitica, si dipartono i ventagli di cristalli aciculari di aragonite, che, successivamente, si dispongono parallelamente tra loro.

Gli ultimi 8 millimetri della sezione sono costituiti da cristalli di aragonite. La torbidità, omogeneamente distribuita nella porosità infracrystalina, segna un contatto netto con la banda sovrastante di cristalli limpidi di calcite. In realtà, a forti ingrandimenti, sul contatto sono visibili numerosi cristalli di aragonite di piccole dimensioni, anch'essi limpidi. Questo potrebbe indicare un passaggio graduale tra il livello di deposizione calcitica e quello di deposizione aragonitica, probabilmente da imputare ad un esaurimento della disponibilità degli ioni che influenzano la deposizione dell'aragonite. In mancanza di questi ioni l'aragonite, che nelle condizioni normali di grotta risulta essere instabile, avrebbe depositato un sottilissimo livello di cristallini limpidi di aragonite che non si depositano più per la presenza degli ioni Pb, Ba e Sr, ormai esauriti, ma per l'energia cinetica dell'accrescimento degli individui cristallini.

Sezione sottile 1-D (carota 1-A top).

Sezione lunga un solo centimetro. I primi 5 millimetri della sezione sono costituiti da cristalli aciculari di aragonite paralleli tra loro e omogeneamente torbidi. La sezione prosegue, per circa 2 centimetri, con cristalli di grandi e medie dimensioni di calcite, in alcuni casi con tessitura a palizzata, in altri con tessitura a mosaico; alcuni individui appaiono deformati da probabili stress tensionali (Foto 4). Questa tessitura si presenta sempre a contatto con pellicole torbide, non sempre continue lateralmente, che attraversano i cristalli di calcite. All'interno degli individui calcitici poligonali, verso il centro, sono presenti numerosi cristallini di aragonite, definiti "relitti", in seguito alla trasformazione aragonite-calcite (A>C). Gli ultimi 6 millimetri della sezione sottile sono costituiti da grandi e/o molto piccoli cristalli poligonali di calcite con all'interno i cristalli "relitti" di aragonite.

Foto 1: è evidenziata in giallo la banda scura di colore bruno rossastro da cui si dipartono a ventaglio i cristalli aciculari di aragonite. I ventagli (fans) sono marcati da un'elevata torbidità infracrystalina. Foto 2: è evidente la sovrapposizione di cristalli aciculari aragonitici ai cristalli di calcite poligonali e disposti a mosaico. Al contatto tra i grani di calcite sono presenti dei vuoti; questi testimonierebbero la dissoluzione della calcite per riprecipitare sotto forma di aragonite.

Foto 3: evidenti bande seghetate di materiale torbido che ricalcano il profilo delle terminazioni apicali dei cristalli calcitici disposti a palizzata.

Foto 4: cristalli allungati di calcite leggermente deformati per probabili stress tensionali. Questa morfologia cristallina si osserva solo nella parte alta della carota campionata.

Ø=0,9mm

Ø=2,2mm

Ø=2,2mm

Ø=2,2mm

CAROTA 1-A (TOP)

13 cm

43

Sezione sottile 2-T (carota 12/16-A).
 I cristalli di questa sezione sono tutti allungati e paralleli tra loro, con dimensioni che variano da medi a grandi. E' presente un'elevata porosità, sia intracristallina che infracristallina, sicuramente di origine naturale. Presenza di pellicole rosso porpora lungo i bordi di alcuni canali vuoti presenti nella parte bassa della sezione, in cui tutti i cristalli presentano, in modo evidente, i piani di sfaldatura.

Sezione sottile 2-U (carota 12/16-A).
 La sezione è costituita da individui calcitici di medie dimensioni con tessitura in parte a mosaico e in parte a palizzata; essi non sono perfettamente riconoscibili perché velati dalla distribuzione omogenea di materiale torbido, di cui sono ben note, però, anche le bande in cui esso si concentra che hanno un andamento sinusoidale. Nella parte bassa della sezione si osserva un livello, spesso circa 2 millimetri, in cui si sono concentrati tre vuoti di forma allungata e perpendicolari all'asse di accrescimento dello speleotema. Il livello, li dove non sono presenti i vuoti è costituito da piccoli ventagli di cristalli aciculari di aragonite. Si riconosce, così, l'identità mineralogica di questa fase deposizionale. Probabilmente, infatti, questo livello, come gli altri presenti in questa porzione della concrezione carbonatica studiata, rappresenta un livello aragonitico successivamente caricato dai processi di trasformazione polimorfica dei due carbonati riconosciuti nel concrezionamento. Probabilmente questa fase rappresenta l'ultimo stadio della trasformazione, in cui i cristalli calcitici poligonali sono euedrali e di grandi dimensioni, e i cristalli relitti si osservano raramente e solo a forti ingrandimenti; inoltre questi ultimi si presentano anche singolarmente all'interno di un unico cristallo calcitico, differenzialmente da quanto osservato nel resto dello speleotema.

Sezione sottile 2-V (carota 12/16-A).
 I primi tre centimetri della sezione sono costituiti da un'alternanza di livelli di cristalli calcitici medi allungati e paralleli tra loro, limpidi e con la torbidità concentrata in bande sghettate, e livelli di piccoli cristalli allungati di calcite con un'elevata torbidità intracristallina. L'ultimo centimetro della sezione è, invece, rappresentato dalla sovrapposizione di cristalli calcitici poligonali di piccole dimensioni a cristalli aragonitici aciculari; maggiore, in questa porzione, anche la porosità infracristallina.

Sezione sottile 2-Z (carota 12/16-A).
 La sezione è costituita da un'alternanza di livelli con diversa morfologia e tessitura. L'alternanza è data da livelli di calciti allungate a palizzata limpide, e da miriadi calcitiche sovrapposte a minutissimi individui aciculari di aragonite. Verso il centro della sezione, la presenza di un alone pigmentante, spesso alcuni millimetri, maschera completamente la morfologia dei cristalli sottostanti.

Sezione sottile 3-A (carota 12/16-A).
 I primi 5 mm. della sezione sono occupati da cristalli calcitici leggermente allungati di piccole e medie dimensioni. Il resto della sezione è costituito da piccoli cristalli poligonali di calcite sovrapposti ai cristalli aciculari di aragonite. Nella prima parte la torbidità si concentra in bande ondulate e/o rettilinee, mentre nel resto della sezione si distribuisce omogeneamente. Sono presenti numerosi vuoti, di forme e dimensioni diverse, sia infracristallini che intracristallini.

Sezione sottile 3-B (carota 12/16-A).
 L'intera sezione è costituita dalla sovrapposizione di piccoli cristalli calcitici poligonali disposti a mosaico, con i cristalli aciculari di aragonite. La porosità, sia infra che intra-cristallina è molto elevata come nelle sezioni precedenti.

Sezione sottile 3-C (carota 12/16-A).
 La sezione si presenta nel primo centimetro come la sezione precedente. Il resto della sezione è costituito da cristalli calcitici di medie dimensioni, allungati e disposti con tessitura a palizzata. In questa area della sezione le impurità della concrezione si concentrano nuovamente in sottili bande parallele alla sequenza deposizionale.

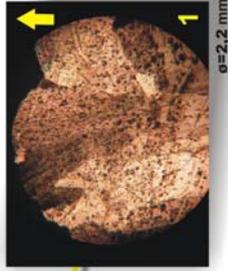
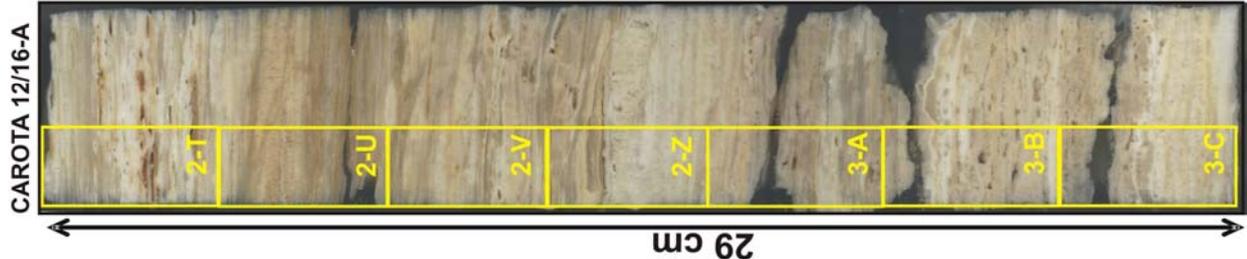


Foto 1: cristalli poligonali di calcite di grandi dimensioni con tessitura a mosaico. Nella foto si osserva l'elevata porosità di questa fase deposizionale; probabilmente per una completa trasformazione di cristalli aragonitici, dei quali non si osservano più i cristalli relitti, il cui spazio è stato occupato solo parzialmente dai cristalli calcitici di neoformazione.

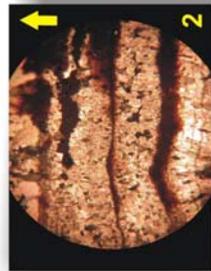


Foto 2: banda costituita da cristalli poligonali di calcite disposti a mosaico sovrapposti ai cristalli aciculari di aragonite. Sono presenti numerosi vuoti tra i cristalli dovuti, probabilmente, alla fase, intermedia, della trasformazione dell'aragonite in calcite: i vuoti rappresenterebbero gli spazi lasciati dalla dissoluzione dell'aragonite in cui i cristalli di calcite non si sono ancora accresciuti. Il contatto con le bande adiacenti, formate dalla deposizione di cristalli calcitici leggermente allungati e paralleli, è marcato da aloni pigmentanti di materiale torbido; questi non sono mai presenti nelle fasi deposizionali calcitiche, ma solo in quelle aragonitiche, dove si colloca tra i vuoti individui. La presenza degli aloni lungo il bordo delle aree in cui sono avvenute le trasformazioni polimorfiche dei due carbonati porrebbe ad intercettare come uno dei prodotti della trasformazione in seguito ad una loro espulsione dalla porosità infracristallina per la dissoluzione degli individui aragonitici.

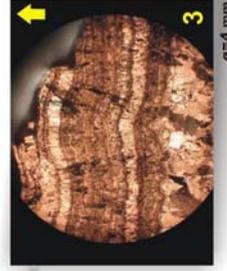
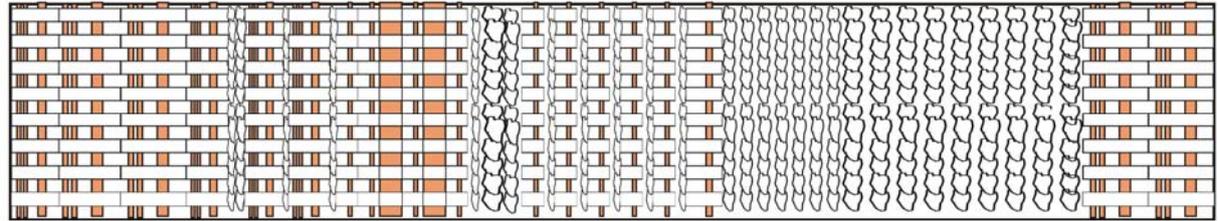


Foto 3: bande di materiale torbido con andamento ondulato. L'andamento più o meno dolce delle bande è legato, secondo le osservazioni svolte su tutto il concrezionamento, alla morfologia dei cristalli. Solitamente le bande si osservano con andamento sghettato, con picchi molto affilati, quando attraversano i cristalli calcitici allungati e perfettamente paralleli tra loro (tessitura a palizzata); mentre si presentano con un andamento più dolce (quando attraversano cristalli calcitici poligonali o cristalli calcitici allungati non perfettamente paralleli tra loro ma disposti con una tessitura leggermente radiata o a ventaglio).



Sezione sottile 1-M (carota 3\4-A).
 La sezione è costituita principalmente dalla solita struttura a palizzata di piccoli cristalli allungati di calcite omogeneamente torbidi. E' presente, dopo il primo centimetro di sezione, un alone pigmentante rosso-bruno che delimita superiormente una banda costituita da minuti cristalli con tessitura a mosaico, la parte inferiore della banda sfuma in una banda in cui i cristalli si distribuiscono nuovamente a palizzata. Nella seconda metà della sezione si presentano nuovamente, ma con dimensioni maggiori, cristalli poligonali di calcite, dai contorni non netti, sovrapposti ai cristalli minuti e allungati di aragonite. Nella parte bassa della sezione si riconosce una banda di individui calcitici molto limpidi di medie dimensioni e disposti a palizzata: la limpidezza di questi cristalli è interrotta da bande scure di materiale torbido con andamento segheettato per seguire le terminazioni apicali dei cristalli allungati. Il limite superiore di questa banda è delimitata da una pellicola torbida da cui si dipartono i venagli di cristalli aragonitici; mentre il contatto con la banda inferiore, costituita nuovamente da cristalli aragonitici di medie dimensioni, è netto.

Sezione sottile 1-N (carota 3\4-A).
 Il primo centimetro e mezzo della sezione è costituito dai piccoli cristalli allungati di aragonite con torbidità infracristallina; si notano almeno quattro bande in cui gli individui hanno dimensioni ancor più minute. L'ultima banda è a contatto con una banda di spessore irregolare di materiale amorfo (alone rosso-bruno) che delimita superiormente una banda di mezzo centimetro costituita da cristalli calcitici di medie e grandi dimensioni con tessitura a mosaico sovrapposti ai cristalli allungati con torbidità infracristallina di aragonite. Alla base di questa banda riprende la deposizione di individui aragonitici.

Sezione sottile 1-O (carota 3\4-A).
 Sezione interamente costituita da cristalli di calcite allungati con struttura a palizzata. Le dimensioni degli individui variano da piccole a medie. Da notare che alcuni degli individui più minuti concentrati nelle bande in cui aumenta la torbidità infracristallina, hanno un orientamento diverso rispetto all'asse maggiore del concrezionamento. Solo alla base della sezione è presente una banda irregolare costituita da individui poligonali calcitici, di medie dimensioni, disposti a mosaico, a cui si sovrappongono i cristalli aciculari di aragonite. Con un contatto graduale riprende la deposizione dei cristalli aciculari aragonitici, di medie dimensioni.

Sezione sottile 1-P (carota 3\4-A).
 Sezione interamente costituita da cristalli di aragonite omogeneamente torbidi con struttura a palizzata. Dopo il primo mezzo centimetro della sezione si nota un cristallo poligonale isolato di calcite dal contorno sfumato sovrapposto ad infinite micriti allungate di aragonite; probabilmente questa morfologia rappresenta una delle primissime fasi di trasformazione dell'aragonite in calcite (A>C). Dopo altri 2 cm è presente un sottilissimo canale vuoto, di origine assolutamente naturale, non continuo lateralmente, che attraversa una banda in cui i cristalli hanno dimensioni più minute e non sono tutti perfettamente paralleli. Sulla stessa banda si notano alcuni cristalli di calcite con pianta poligonale dai contorni non netti. Riprende successivamente la deposizione dei cristalli allungati e paralleli.

Sezione sottile 1-Q (carota 3\4-A).
 La sezione è costituita da un'alternanza di bande, con spessori differenti, costituite o da cristalli allungati di aragonite o da cristalli calcitici poligonali, di varie dimensioni e con tessitura a mosaico. I primi 5 mm della sezione sono costituiti dai cristalli allungati di aragonite. Succede una banda, anch'essa di quasi un centimetro, costituita da cristalli poligonali calcitici, con i bordi non netti, sovrapposti ai cristalli minuti di aragonite. Riprende una banda di alcuni millimetri, di cristalli aragonitici in cui sono presenti due plaghe di cristalli calcitici. La prima è costituita da una sottile fascia di micriti a contatto con individui più grandi, sempre disposti a mosaico, caratterizzati dalla sovrapposizione dei cristalli allungati di aragonite; i contorni di questi cristalli sono netti e i cristalli aciculari di aragonite sono pochi e concentrati, principalmente, verso il centro dei poligoni di calcite: questa morfologia rappresenterebbe una fase avanzata nel processo di trasformazione dell'aragonite in calcite (Foto 1). La seconda plaga, invece, è costituita da cristalli calcitici più grandi ed attraversati dai venagli di individui aragonitici che si dipartono dalla base di questa. I venagli dei cristalli di aragonite si dipartono dal bordo superiore di un canale vuoto continuo lateralmente di origine naturale (Foto 2). Il canale vuoto mette a contatto la banda sovradescritta con una banda, di circa mezzo centimetro, costituita da cristalli calcitici disposti con una tessitura propriamente a palizzata.

Lungo i contatti delle bande in cui si osserva un cambio mineralogico o tessiturale, sono presenti piccoli nuclei di materiale amorfo bruno-rossastro, pigmentando sempre i cristalli aragonitici.

Sezione sottile 1-R (carota 3\4-A).
 Sezione interamente costituita da cristalli di aragonite. Nella parte centrale della sezione è presente una plaga costituita da calciti micritiche limpide.

Sezione sottile 1-S (carota 3\4-A).
 La sezione, di un solo centimetro e mezzo di lunghezza è attraversata da una frattura perpendicolare alla direzione di accrescimento della concrezione dovuto all'estrazione della carota. I cristalli che si trovano lungo il bordo del vuoto presentano, in modo evidente, i piani di fratturazione dell'impalcatura cristallina. La sezione inizia con una fascia di micriti spessa solo 1-2 millimetri, attraversata da cristalli allungati di aragonite di medie dimensioni a contatto con questa la sezione prosegue per circa 3 mm. con una banda di cristalli calcitici poligonali con tessitura a mosaico e ricchi all'interno di micriti aragonitiche allungate. Segue una fascia costituita da limpidi cristalli di calcite di medie dimensioni con tessitura a palizzata. Questa fascia è costituita da un'alternanza di bande in cui cambia continuamente la dimensione dei cristalli, come se ognuna di queste rappresentasse un momento di stop e ripresa del concrezionamento. Questi cristalli di calcite sono attraversati da alcune pellicole brune con andamento segheettato corrispondendo alle terminazioni apicali dei cristalli. Il resto della sezione è costituita da cristalli medio-grandi di calcite con distribuzione a mosaico con plaghe di cristalli, sempre con la stessa tessitura ma di dimensioni minori, tutti caratterizzati sempre dalla sovrapposizione di individui micriti di aragonite allungati.

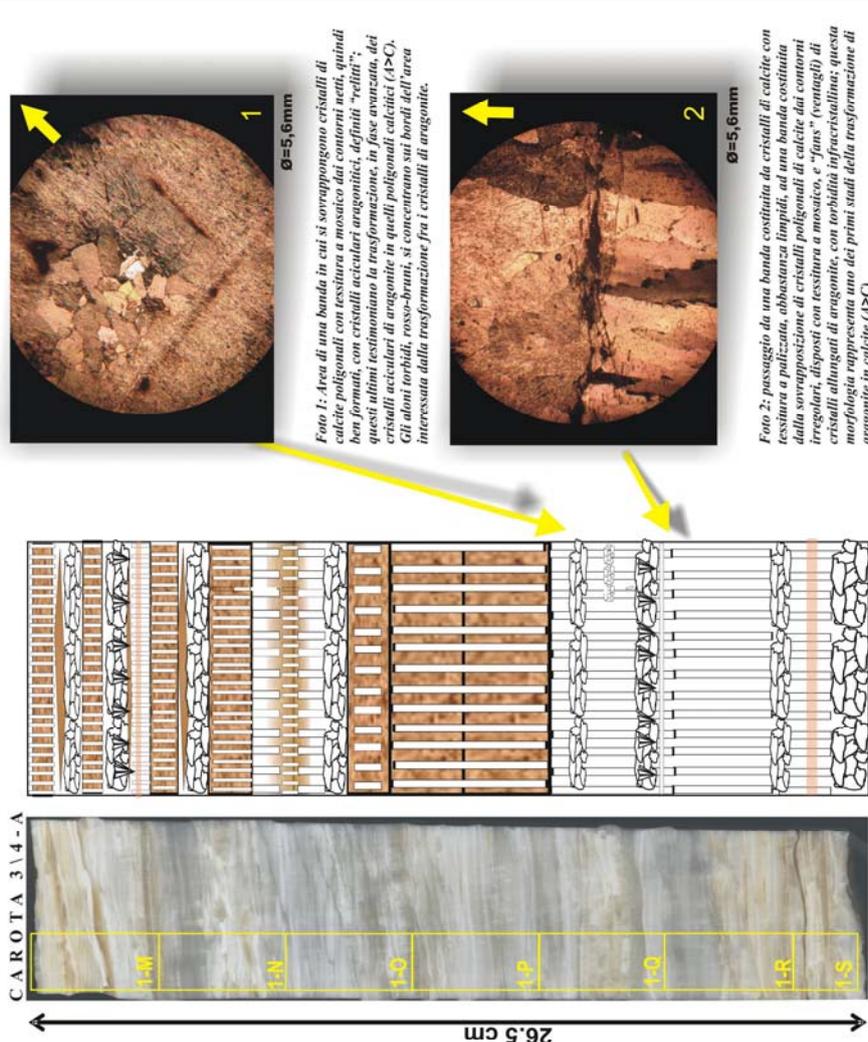


Foto 1: Area di una banda in cui si sovrappongono cristalli di calcite poligonali con tessitura a mosaico dai contorni netti, quindi ben formati, con cristalli aciculari aragonitici, definiti "rettili"; questi ultimi testimoniano la trasformazione, in fase avanzata, dei cristalli aciculari di aragonite in quelli poligonali calcitici (A>C). Gli aloni torbidi, rosso-bruni, si concentrano sui bordi dell'area interessata dalla trasformazione fra i cristalli di aragonite.

Foto 2: passaggio da una banda costituita da cristalli di calcite con tessitura a palizzata, abbastanza limpida, ad una banda costituita dalla sovrapposizione di cristalli poligonali di calcite dai contorni irregolari, disposti con tessitura a mosaico, e "Jans" (venagli) di cristalli allungati di aragonite, con torbidità infracristallina; questa morfologia rappresenta uno dei primi stadi della trasformazione di aragonite in calcite (A>C).

Sezione sottile 1-T (carota 5-A).
 Il primo centimetro della sezione è costituito da cristalli calcitici con tessitura a mosaico, di dimensioni che variano da piccole a grandi; in quelli di dimensioni maggiori si osservano, in modo evidente, i piani di sfaldatura romboidali tipici della calcite. Il resto della sezione è costituito da una successione di bande di cristalli aciculari di aragonite di medie dimensioni con torbidità infracristallina distribuita in modo omogeneo. Questa tessitura è, in alcuni punti, pigmentata da aloni rosso-bruni di materiale torbido.

Sezione sottile 1-U (carota 5-A).
 I primi 2 cm e mezzo della sezione sono costituiti da cristalli allungati e paralleli di aragonite. Segue una banda di alcuni millimetri costituita da cristalli poligonali di calcite dai bordi irregolari e non netti, a cui si sovrappongono cristalli aciculari di aragonite. Alla base di questa banda è presente una sottile banda di materiale torbido da cui si dipartono i ventagli (fans) dei cristalli di aragonite. Segue una banda di mezzo centimetro costituita da limpidi cristalli di calcite allungati e paralleli fra loro. La banda successiva è, invece, nuovamente costituita dai cristalli aragonitici; al contatto tra le due bande si riconosce una sottile fascia di calcite micritica.

Sezione sottile 1-V (carota 5-A).
 Il primo millimetro della sezione è costituito da uno sfondo di cristalli a mosaico di piccole e medie dimensioni sovrapposti ai quali appaiono i ventagli torbidi dei cristalli di aragonite, che si dipartono da una sottilissima pellicola torbida. Segue una banda, spessa 3 cm., costituita da cristalli di calcite limpidissimi, allungati e paralleli tra loro. Questa banda si distingue molto bene anche ad occhio nudo. Da notare che per i grandi cristalli limpidi posti lungo il contatto con la banda superiore, già descritta, sono ben marcati i piani di sfaldatura. Nella parte bassa della sezione si osserva una morfologia che probabilmente testimonia uno stop nella crescita dei cristalli e la loro successiva ripresa (Foto 2); costituita da una sottile banda di piccoli cristallini di calcite orientati in modo anisotropo seguita da una di cristalli più grandi e paralleli fra loro, questa morfologia è stata interpretata come il risultato di un processo di competitività selettiva nella crescita dei cristalli calcitici a partire da un nuovo substrato (in questo caso costituito da una sottile pellicola di materiale torbido).

Sezione sottile 1-Z (carota 5-A).
 La sezione è costituita, per i primi 3 cm., da cristalli medio-grandi di aragonite allungati, paralleli e torbidi, interrotti soltanto da una sottilissima fascia di cristalli molto più piccoli marcata da una pellicola curva rosso-bruna. Segue una banda di 3 mm., costituita da limpidi cristalli di calcite disposti a mosaico. Il contatto superiore è marcato dai vertici dei ventagli torbidi che si dipartono verso l'alto, mentre quello inferiore da una banda torbida dai contorni non netti di colorazione arancione scuro. La banda che segue, di 6 mm., è costituita da cristalli poligonali di calcite sovrapposti ad infiniti cristalli allungati aragonitici.

Sezione sottile 2-A (carota 5-A).
 La sezione è interamente costituita dai cristalli aragonitici allungati e paralleli, di medie e piccole dimensioni. Nella parte alta è presente un sottilissimo corridoio vuoto perpendicolare all'asse di accrescimento della sezione, sicuramente di origine naturale, parallelo a questo tanto altri, con una persistenza orizzontale minore. Da un estremo all'altro della sezione il vuoto ha spessore irregolare. Circa a metà della sezione compaiono alcune bande bruno-rossastre verticali che delimitano palghie o di cristalli calcitici di grandi dimensioni, disposti a mosaico, sovrapposti da infiniti cristalli allungati di aragonite, o da calcite micritica assolutamente priva di impurezze.

Sezione sottile 2-B (carota 5-A).
 La sezione è costituita da cristalli aragonitici allungati e paralleli, di medie e piccole dimensioni e omogeneamente torbidi. Sono presenti numerose plaghe in cui appaiono cristalli poligonali calcitici con tessitura a mosaico, a volte limpidi ed eudrali altre interrotti dalla sovrapposizione degli individui aragonitici e con i contorni meno netti e regolari. Queste plaghe sono sempre contornate dagli aloni pigmentanti rosso-bruni. Queste morfologie testimonierebbero la trasformazione dei cristalli aciculari di aragonite in cristalli poligonali calcitici.

CAROTA 5 - A

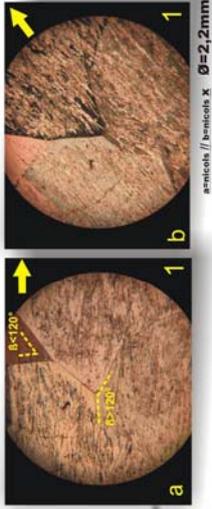
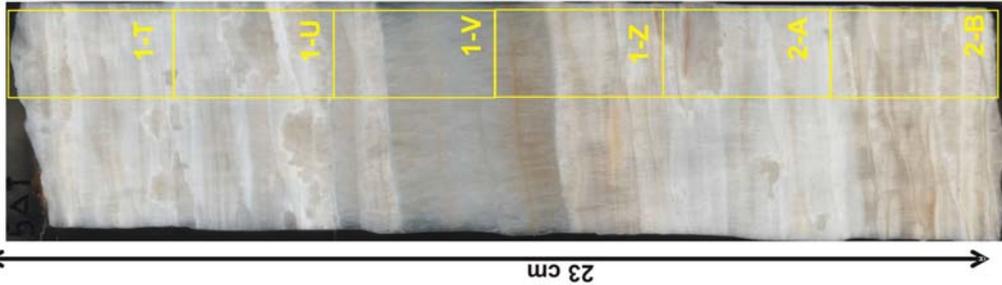


Foto 1: quando gli angoli perimetrali dei cristalli sono $\beta > 120^\circ$ i cristalli in contatto crescono in equilibrio tra loro, la competitività selettiva è equilibrata. Quando, invece, $\beta < 120^\circ$ un cristallo cerca di prevalere sull'altro.

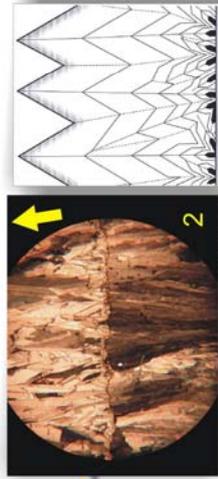


Foto 2: rappresentazione di un'interazione del concrezionamento, durante la quale acque sature di CaCO₃ hanno depositato una pellicola di materiale argilloso. Il concrezionamento è ripreso con la deposizione dei primi germi cristallini (cristalliti) che, per competitività selettiva, hanno lasciato possibilità di crescita soltanto a quelli con l'asse di crescita perpendicolare al substrato.

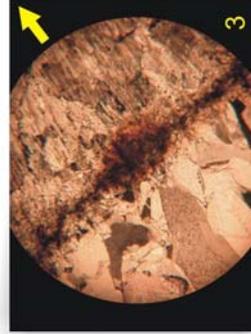


Foto 3: passaggio da una banda di cristalli calcitici allungati con tessitura a placca ad una costituita da cristalli calcitici poligonali disposti con tessitura a mosaico sovrapposti ai cristalli aciculari di aragonite. Il contatto tra le due bande è marcato da un alone torbido, bruno-rossastro, costituito in prevalenza da ossidi e idrossidi di vari metalli in alcuni casi cristallini e in altri amorfo. Nella foto non compaiono i ventagli di cristalli aragonitici presenti alla base della banda torbida delle aree contigue a questa fotografia.

Sezione sottile 2-G (carota 8'9-A).
 La sezione si presenta con un sottile livello di calcite micritica pigmentato da materiale torbido bruno rossastro. Il resto della sezione si presenta omogeneamente costituito dalla sovrapposizione di cristalli di calcite poligonali disposti a mosaico con cristalli di aragonite di grandi dimensioni paralleli fra loro. Nell'analisi microscopica della concrezione quarternaria di Santa Barbara, per la prima volta in questa sezione si osservano gli individui aragonitici con grandi dimensioni. I cristalli appaiono paralleli fra loro, ma sembrano avere origine da un unico grande ventaglio (fan) di cristalli aragonitici; probabilmente anche qui, come per la crescita dei germi cristallini calcitici, entra in gioco un processo di competitività selettiva nella crescita dei cristalli che favorisce lo sviluppo solo di alcuni germi cristallini, preferibilmente quelli paralleli all'asse di accrescimento della concrezione. I grandi cristalli di aragonite sono visibili anche ad occhio nudo sulla sezione della concrezione (vedi carota 8'9 A).

Sezione sottile 2-H (carota 8'9-A).
 Il primo centimetro della sezione è costituito da cristalli aragonitici di grandezza media. Si riconoscono, molto chiaramente, i ventagli (fans) aragonitici da cui hanno avuto origine i grandi cristalli osservati nella sezione precedente. Succede una banda, di alcuni millimetri di spessore, di calcite di piccole dimensioni, allungate e parallele fra loro e all'asse di accrescimento dello speleotema. La banda è attraversata al centro da due sottili livelli di materiale torbido con andamento seghettato. Succede una banda, di spessore leggermente maggiore alla precedente, costituito da ventagli aragonitici con il vertice che parte da un livello di materiale torbido. Il resto della sezione è costituito probabilmente da soli cristalli calcitici. Si osservano alcune bande in cui questi appaiono allungati paralleli e limpidi, altre, invece, in cui si presentano con una tessitura a mosaico. Questi ultimi sono quasi completamente coperti da una grande quantità di materiale argilloso che maschera le loro morfologie.

Sezione sottile 2-I (carota 8'9-A).
 La prima metà della sezione è costituita da un'alternanza di bande costituite da cristalli limpidi e allungati di calcite a bande costituite da cristalli calcitici poligonali e con tessitura a mosaico permeati da materiale argilloso. Il resto della sezione è costituita da cristalli poligonali di calcite disposti a mosaico. Si osserva un'alternanza di bande in cui cambia la dimensione dei cristalli di calcite, mentre la torbidità è distribuita in modo uniforme.

Sezione sottile 2-L (carota 8'9-A).
 Il primo centimetro della sezione appare costituito da cristalli calcitici di medie e grandi dimensioni disposti con tessitura a mosaico, la torbidità è distribuita in modo uniforme. Il resto della sezione è costituito da cristalli di calcite di medie dimensioni, disposti con tessitura a palizzata. Questi sono attraversati da numerosissime pellicole torbide con varie colorazioni. Le pellicole attraversano i cristalli con un andamento seghettato che ricalca le terminazioni apicali dei cristalli. Al centro della sezione è presente un canale vuoto, probabilmente di origine naturale.

Sezione sottile 2-M (carota 8'9-A).
 La sezione è interamente costituita da cristalli di calcite leggermente allungati e disposti con una tessitura a palizzata. Nella prima metà della sezione gli individui appaiono limpidi, mentre nella seconda la torbidità è elevatissima e si concentra in bande di vario spessore con andamento seghettato. Le punte della seghettature in alcuni casi appaiono fortemente arrotondate.

CAROTA 8'9-A

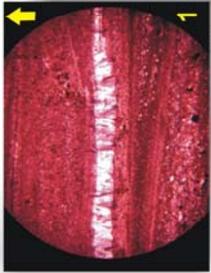


Foto 1: sottile livello di cristalli calcitici puri, allungati e con tessitura a palizzata, fra livelli deposizionali ricchissimi di materiale argilloso. ø=5,6 mm

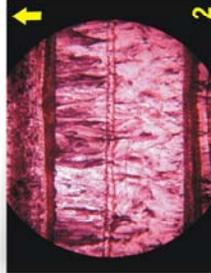


Foto 2: livello costituito da individui calcitici allungati e paralleli fra loro. La banda è attraversata da sottili livelli torbidi con andamento seghettato, a differenza delle bande adiacenti omogeneamente torbide. Alla base della banda delle calcite limpide i cristalli sembrano seguire la legge della competitività selettiva nel loro accrescimento parallelo a quello dell'asse della concrezione. ø=5,6 mm

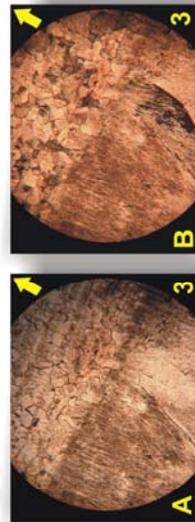
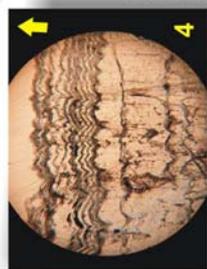


Foto 3: A nicols // e B nicols ⊥. Contatto tra due bande, entrambe costituite dalla sovrapposizione di cristalli aragonitici aciculari con cristalli calcitici poligonali disposti a mosaico. Le dimensioni dei cristalli calcitici variano da una banda all'altra, mentre per i cristalli aragonitici varia la quantità. Probabilmente nel processo di trasformazione dell'aragonite in calcite, queste due differenti morfologie possono dipendere o da una differenza della velocità della trasformazione o dalla fase raggiunta da questa, primordiale per i cristalli calcitici più grandi e avanzata per i più piccoli. ø=4 mm

Foto 4: livello calcitico con cristalli allungati e paralleli fra loro. Il livello è attraversato da numerose bande di materiale torbido con andamento seghettato, marcando le terminazioni apicali dei cristalli. ø=2,2 mm



Sezione sottile 2-N (carota 10V11-A).
L'intera sezione è costituita da cristalli allungati di calcite, con tessitura a palizzata. Si osservano numerosissime bande in cui cambia la dimensione dei cristalli. Le impurità della deposizione si concentrano in numerose bande, di svariati spessori, di colore beige-marrone scuro.

Sezione sottile 2-O (carota 10V11-A).
Sezione morfologicamente identica alla sezione precedente 2-N, a meno di una fascia millimetrica, al top della sezione, in cui i cristalli sono di piccole dimensioni e con tessitura a mosaico. E' interessante la presenza di due canali vuoti: il primo, dopo pochi millimetri dall'inizio della sezione, il secondo a metà della sezione. Entrambi i canali spezzano i cristalli in due parti. Essi, infatti, più che superfici di dissoluzione, sembrano superfici di fatturazione. La potrebbe essere legata a movimenti sismici, o ad uno stress aggiuntivo, per mano dell'operatore nella preparazione della sezione sottile, di una superficie di debolezza.

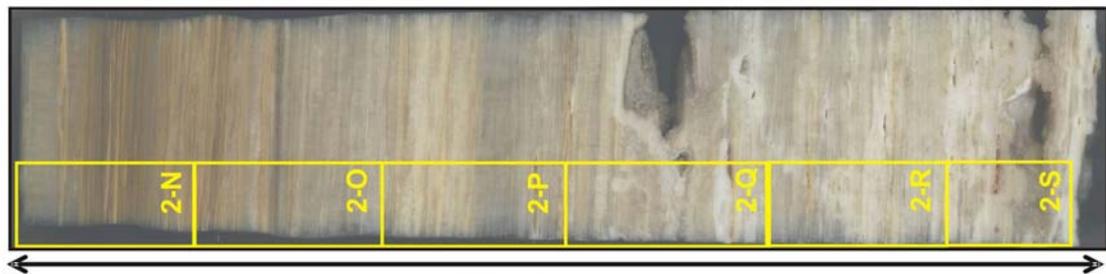
Sezione sottile 2-P (carota 10V11-A).
Sezione completamente rappresentata da cristalli di calcite allungati e paralleli tra loro e all'asse di accrescimento della concrezione. I cristalli, di medie dimensioni, sono limpidi e le impurità sono concentrate nelle tante bande seghettate che attraversano i cristalli, marcandone le loro terminazioni apicali. Circa a metà della sezione è presente un canale vuoto ad andamento irregolare. Lungo i bordi del canale sono visibili alcune bande sottili scure di impurità con andamento seghettato e piani di sfaldatura di alcuni cristalli.

Sezione sottile 2-Q (carota 10V11-A).
Nella parte alta la sezione è costituita dalla sovrapposizione di cristalli calcitici di medie e grandi dimensioni con tessitura a mosaico e i cristalli aciculari di aragonite. Probabilmente si osserva uno stadio avanzato della trasformazione, perché i bordi dei cristalli sono netti e regolari e gli angoli fra i cristalli indicano la loro stabilità. Sono ben visibili i piani di sfaldatura romboedrici soprattutto in prossimità dei vuoti, presenti in quest'area che appare particolarmente stressata. Circa ad un terzo della sezione appare un canale vuoto spesso circa 3 mm. Macroscopicamente, osservando la carota originale da cui è stata ricavata la sezione, il canale non appare assolutamente continuo, ma si presenta più come un vuoto dovuto ad un momento di inversione della saturazione dell'acqua che ha dato luogo ad una dissoluzione del carbonato di calcio precedentemente depositato. Segue una banda, di circa mezzo centimetro, morfologicamente simile alla precedente. Il resto della sezione è costituito da cristalli calcitici che si presentano allungati e a palizzata; inizialmente completamente privi di impurità, successivamente permeati da bande torbide seghettate di differenti spessori di colore marrone-scuro.

Sezione sottile 2-R (carota 10V11-A).
La sezione è interamente costituita, a meno degli ultimi 5 mm., da medio-grandi cristalli di calcite con abito allungato e tessitura a palizzata. Le impurità della concrezione si concentrano preferenzialmente in bande di diversi spessori marrone-scuro, sempre con andamento seghettato. Nell'ultima parte i cristalli hanno dimensioni minori e si dispongono con tessitura a mosaico; si osserva una elevata porosità. A forti ingrandimenti, si riconoscono alcuni cristalli relitti di aragonite. Probabilmente, questa morfologia rappresenta una fase finale del processo di trasformazione polimorfica dell'aragonite in calcite; l'elevata porosità rappresenterebbe i vuoti lasciati dalla dissoluzione dei cristalli aragonitici non occupati dalla crescita dei cristalli calcitici.

Sezione sottile 2-S (carota 10V11-A).
La sezione è costituita dai medi cristalli di calcite allungati e paralleli all'asse di accrescimento, attraversati da sottili bande seghettate in cui si concentrano le impurità.

CAROTA 10/11-A



25 cm



Foto 1: canale vuoto di probabile origine naturale per la totale assenza di frammenti cristallini e per i bordi dei cristalli netti e regolari. Gli individui calcitici mostrano i piani romboedrici di sfaldatura tipici degli cristalli calcitici.



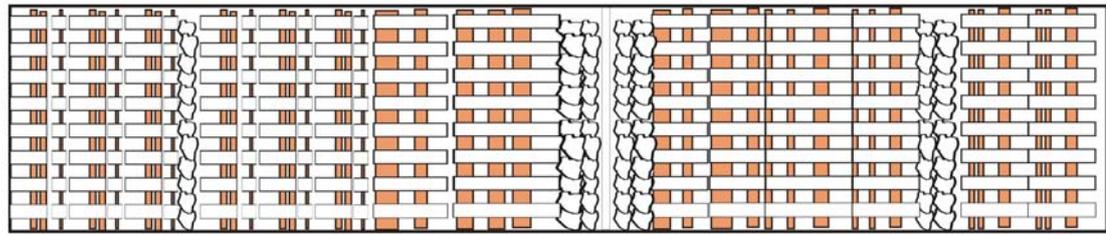
Foto 2: sovrapposizione di cristalli aciculari di aragonite con cristalli calcitici poligonali, di piccole e medie dimensioni, disposti a mosaico. Nella parte centrale della foto si osserva una banda in cui i cristalli aragonitici sono meno abbondanti.



Foto 3: bande seghettate costituite da materiale torbido. Dove la dimensione dei cristalli è minore, come in questo caso, è maggiore il numero di bande.



Foto 4: cristalli di calcite allungati. I cristalli, nel complesso, non sembrano proprio paralleli fra loro; in realtà si accrescono da un substrato ondulato, costituito da una banda di materiale argilloso, e ogni cristallo è perfettamente perpendicolare a questo. La banda torbida separa questa banda da una sottostante in cui morfologie e tessiture dei minerali cambiano.



Sezione sottile 2-T (carota 12/16-A).
I cristalli di questa sezione sono tutti allungati e paralleli tra loro, con dimensioni che variano da medi a grandi. E' presente un'elevata porosità, sia intracrystallina che infracrystallina, sicuramente di origine naturale. Presenza di pellicole rosso porpora lungo i bordi di alcuni vuoti presenti nella parte bassa della sezione, in cui tutti i cristalli presentano, in modo evidente, i piani di sfaldatura.

Sezione sottile 2-U (carota 12/16-A).
La sezione è costituita da individui calcitici di medie dimensioni con tessitura in parte a mosaico e in parte a palizzata; essi non sono perfettamente riconoscibili perché velati dalla distribuzione omogenea di materiale torbido, di cui sono ben note, però, anche le bande in cui esso si concentra che hanno un andamento sinusoidale. Nella parte bassa della sezione si osserva un livello, spesso circa 2 millimetri, in cui si sono concentrati tre vuoti di forma allungata e perpendicolari all'asse di accrescimento dello speleotema. Il livello, li dove non sono presenti i vuoti è costituito da piccoli ventagli di cristalli aciculari di aragonite. Si riconosce, così, l'identità mineralogica di questa fase deposizionale. Probabilmente, infatti, questo livello, come gli altri presenti in questa porzione della concrezione carbonatica studiata, rappresenta un livello aragonitico successivamente caricato dai processi di trasformazione polimorfica dei due carbonati riconosciuti nel concrezionamento. Probabilmente questa fase rappresenta l'ultimo stadio della trasformazione, in cui i cristalli calcitici poligonali sono euedrali e di grandi dimensioni, e i cristalli relitti si osservano raramente e solo a forti ingrandimenti; inoltre questi ultimi si presentano anche singolarmente all'interno di un unico cristallo calcitico, differenzialmente da quanto osservato nel resto dello speleotema.

Sezione sottile 2-V (carota 12/16-A).
I primi tre centimetri della sezione sono costituiti da un'alternanza di livelli di cristalli calcitici medi allungati e paralleli tra loro, limpidi e con la torbidità concentrata in bande sghettate, e livelli di piccoli cristalli allungati di calcite con un'elevata torbidità intracrystallina. L'ultimo centimetro della sezione è, invece, rappresentato dalla sovrapposizione di cristalli calcitici poligonali di piccole dimensioni a cristalli aragonitici aciculari; maggiore, in questa porzione, anche la porosità intracrystallina.

Sezione sottile 2-Z (carota 12/16-A).
La sezione è costituita da un'alternanza di livelli con diversa morfologia e tessitura. L'alternanza è data da livelli di calciti allungate a palizzata limpide, e da miriadi calcitiche sovrapposte a minutissimi individui aciculari di aragonite. Verso il centro della sezione, la presenza di un alone pigmentante, spesso alcuni millimetri, maschera completamente la morfologia dei cristalli sottostanti.

Sezione sottile 3-A (carota 12/16-A).
I primi 5 mm. della sezione sono occupati da cristalli calcitici leggermente allungati di piccole e medie dimensioni. Il resto della sezione è costituito da piccoli cristalli poligonali di calcite sovrapposti a cristalli aciculari di aragonite. Nella prima parte la torbidità si concentra in bande ondulate e/o rettilinee, mentre nel resto della sezione si distribuisce omogeneamente. Sono presenti numerosi vuoti, di forme e dimensioni diverse, sia intracrystallini che intracrystallini.

Sezione sottile 3-B (carota 12/16-A).
L'intera sezione è costituita dalla sovrapposizione di piccoli cristalli calcitici poligonali disposti a mosaico, con i cristalli aciculari di aragonite. La porosità, sia infra che intra-cristallina è molto elevata come nelle sezioni precedenti.

Sezione sottile 3-C (carota 12/16-A).
La sezione si presenta nel primo centimetro come la sezione precedente. Il resto della sezione è costituito da cristalli calcitici di medie dimensioni, allungati e disposti con tessitura a palizzata. In questa area della sezione le impurezze della concrezione si concentrano nuovamente in sottili bande parallele alla sequenza deposizionale.

CAROTA 12/16-A

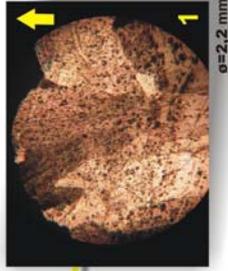
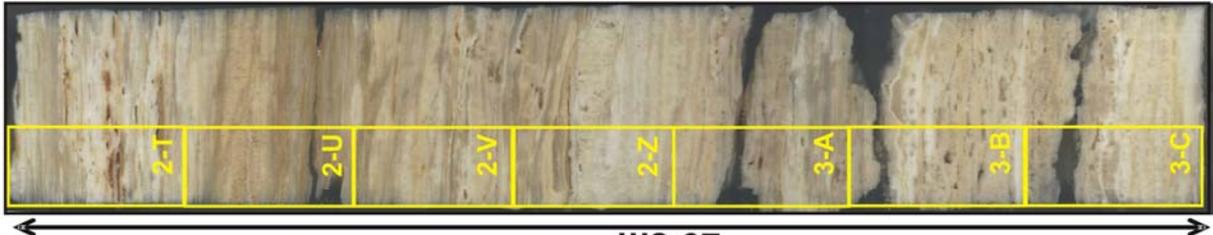


Foto 1: cristalli poligonali di calcite di grandi dimensioni con tessitura a mosaico. Nella foto si osserva l'elevata porosità di questa fase deposizionale; probabilmente per una completa trasformazione di cristalli aragonitici, dei quali non si osservano più i cristalli relitti, il cui spazio è stato occupato solo parzialmente dai cristalli calcitici di neoformazione.



Foto 2: banda costituita da cristalli poligonali di calcite disposti a mosaico sovrapposti a cristalli aciculari di aragonite. Sono presenti numerosi vuoti tra i cristalli dovuti, probabilmente, alla fase, intermedia, della trasformazione dell'aragonite in calcite: i vuoti rappresenterebbero gli spazi lasciati dalla dissoluzione dell'aragonite in cui i cristalli di calcite non si sono ancora accresciuti. Il contatto con le bande adiacenti, formate dalla deposizione di cristalli calcitici leggermente allungati e paralleli, è marcato da aloni pigmentati di materiale torbido; questi non sono mai presenti nella fase deposizionale calcitica, ma solo in quelle aragonitiche, dove si colloca tra i vari individui. La presenza degli aloni lungo il bordo delle aree in cui sono avvenute le trasformazioni polimorfiche dei due carbonati porterebbe ad interpretarli come uno dei prodotti della trasformazione in seguito ad una loro espulsione dalla porosità intracrystallina per la dissoluzione degli individui aragonitici.

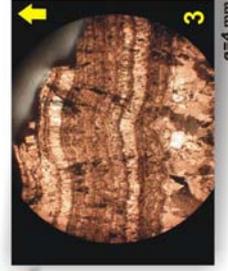


Foto 3: bande di materiale torbido con andamento ondulato. L'andamento più o meno dolce delle bande è legato, secondo le osservazioni svolte su tutto il concrezionamento, alla morfologia dei cristalli. Solitamente le bande si osservano con andamento sghettato, con picchi molto affilati, quando attraversano i cristalli calcitici allungati e perfettamente paralleli tra loro (tessitura a palizzata); mentre si presentano con un andamento più dolce quando attraversano cristalli calcitici poligonali o cristalli calcitici allungati non perfettamente paralleli tra loro ma disposti con una tessitura leggermente rutilata o a ventaglio.

5.2 Risultati delle analisi diffrattometriche.

5.2.1 Interpretazione.

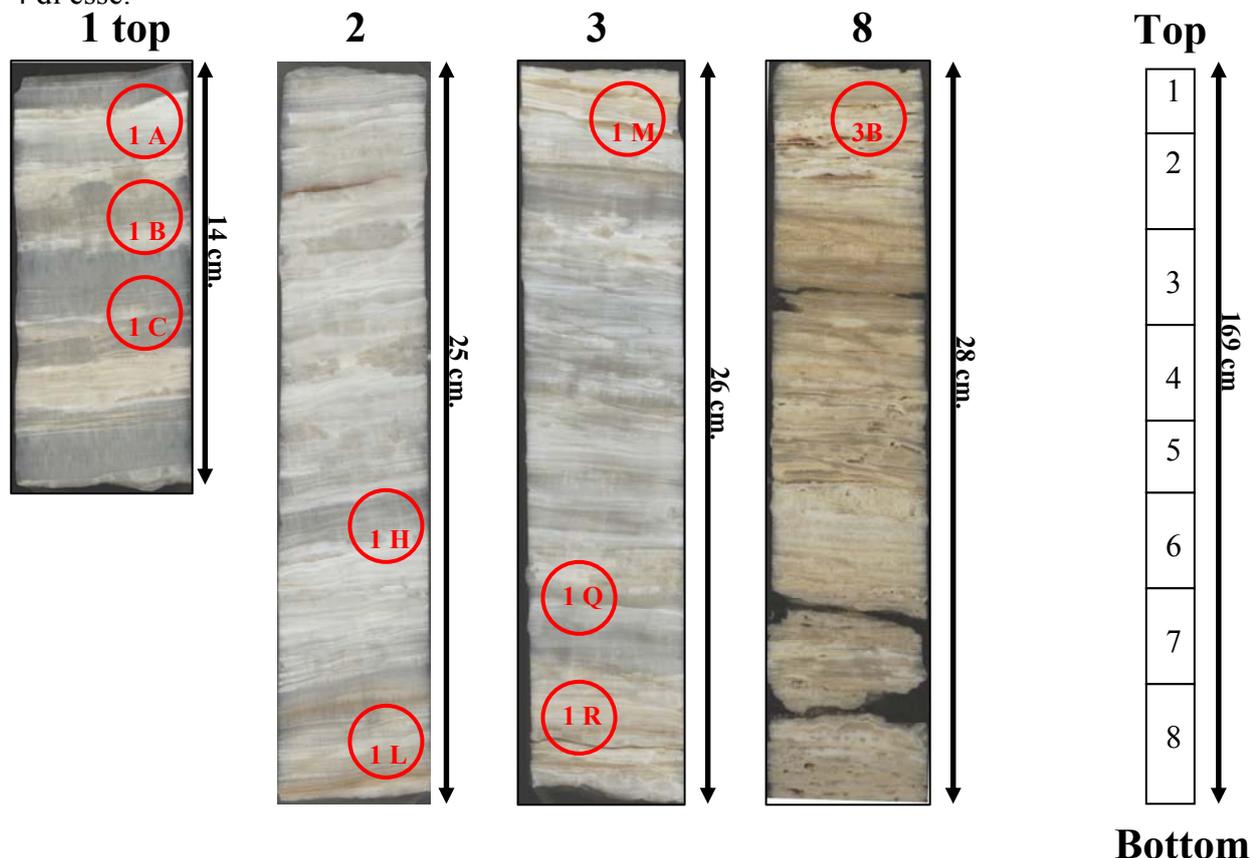
Le analisi diffrattometriche hanno permesso di accertare la natura mineralogica dei cristalli osservati al microscopio polarizzante, calcite e aragonite. L'esame diffrattometrico e la preparazione dei campioni sono state svolte presso il Dipartimento di Scienze della Terra di Modena.

Pertanto sono stati preparati 25 campioni, rappresentativi di tutte le morfologie osservate lungo l'intera carota campionata. Si è determinata, con assoluta certezza: la natura calcitica per i cristalli poligonali con *fabric* a mosaico, e per quelli allungati (lunghezza/larghezza 6:1) organizzati secondo una tessitura a palizzata; e la natura aragonitica per i cristalli minuti e allungati (lunghezza/larghezza $6 \geq 1$) disposti a ventaglio, o paralleli tra loro e all'asse di accrescimento dello speleotema.

5.3 Risultati delle analisi mediante microsonda elettronica.

5.3.1 Interpretazione.

La carota **SB5**, estratta dal fornello di accesso alla grotta di Santa Barbara, ha una lunghezza di 169 ed è suddivisa in 8 porzioni; i campioni preparati per l'analisi in microsonda sono stati prelevati da 4 di esse.



Sono stati analizzati mediante microsonda elettronica nel laboratorio di microanalisi elettronica del Dipartimento di Scienze della Terra di Modena, nove campioni della carota N° x. L'analisi chimica quantitativa è stata necessaria per riconoscere il contenuto degli ioni che hanno sostituito il Ca^{2+} nel reticolo cristallino di entrambe le fasi polimorfiche del carbonato di calcio analizzate.

Sono state preparate nove sezioni sottili circolari, con diametro di 2.5 cm, di cui sono state disegnate delle mappe indicanti i punti di analisi. L'utilizzo di un microscopio ottico coassiale a quello elettronico ha consentito di scegliere con accuratezza i punti da analizzare, ovvero di scegliere con assoluta certezza, per ogni punto analisi, cristalli o di calcite o di aragonite.

La microsonda elettronica è del tipo ARL-SEMQ, corredata di 4 spettrometri mobili in dispersione di lunghezza d'onda (WDS) e 2 spettrometri fissi. Il programma per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati è PROBE, di J. Donovan. Lo strumento è corredata anche di uno spettrometro in

dispersione di energia (EDS), Noran, gestito dal software Tracor, per le analisi qualitative e semiquantitative e per le mappe di distribuzione degli elementi.

La ricerca degli elementi in traccia si è concentrata su quelli determinati con le analisi chimiche quantitative svolte nel 2003; queste, congiuntamente ad analisi SEM, analisi diffrattometriche e analisi röntgenografiche con camera Gandolfi, avevano permesso di riconoscere la presenza di ossidi e idrossidi, sia amorfi che cristallini, in prevalenza di Fe, e altri minerali, come: barite, goethite, cerussite, galena, quarzo e infine alcuni fillosilicati. Furono individuati anche alcuni minerali assolutamente nuovi per l'ambiente di grotta: la cesarolite, l'edifane, l'eterolite e/o l'idroeterolite e la calcofanite. Le analisi avevano interessato delle fasi deposizionali del concrezionamento di Santa Barbara più antiche.

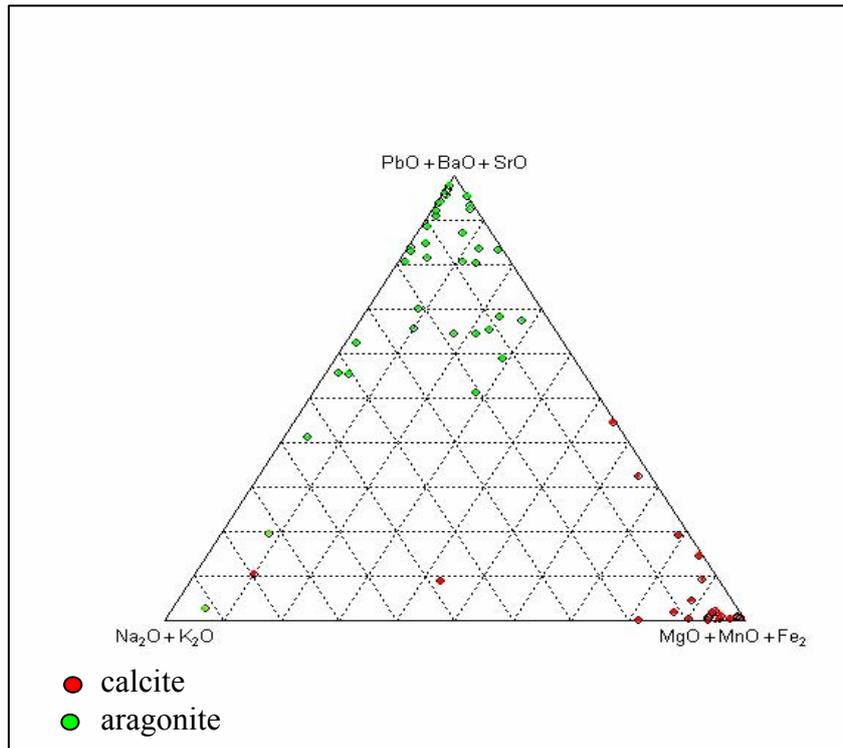
Il concrezionamento quaternario, invece, si è dimostrato essere costituito quasi interamente da un'alternanza di livelli calcitici e aragonitici per i quali è cambiato continuamente il contenuto degli ioni che hanno sostituito il calcio nel reticolo cristallino dell'una o dell'altra fase carbonatica. Le analisi hanno evidenziato la presenza degli ioni Mg, Fe e Mn all'interno del reticolo cristallino della calcite, mentre degli ioni Ba, Sr e Pb in quello dei cristalli di aragonite. Inoltre sono stati ricercati Na e K. Precedenti analisi SEM, con analisi semi-qualitative in EDS, avevano riconosciuto dei cloruri di sodio e di potassio, probabilmente dovuti ad una miscelazione delle acque meteoriche di deposizione con acque di origine marina per effetto di un processo di spray marino.

I dati ottenuti in microsonda sono stati elaborati mediante il software GCDKIT R version 2.6.1. per creare un diagramma ternario con, ai vertici, gli elementi ricercati.

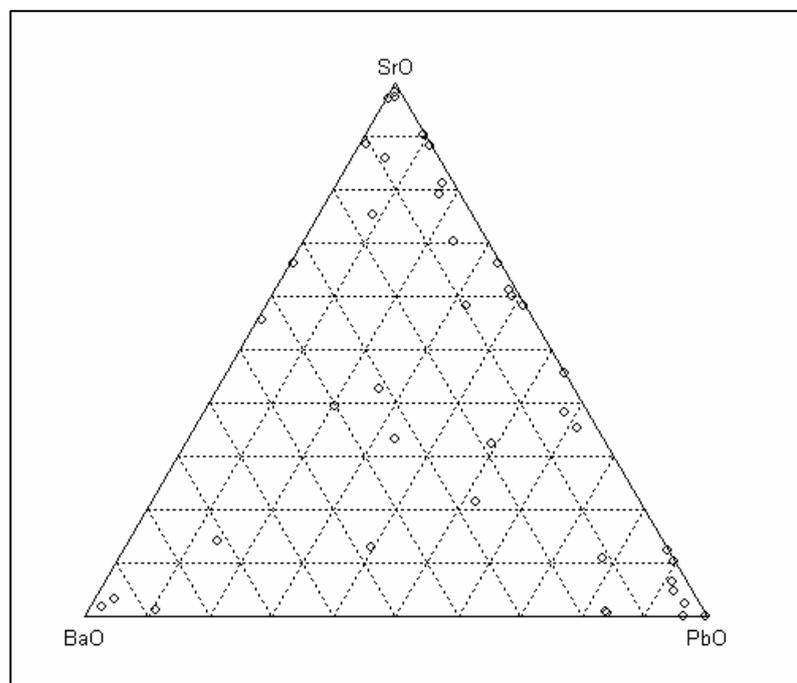
5.3.2 Tabelle e grafici.

Sample	CaO	MgO	BaO	SrO	MnO	PbO	Na2O	K2O	Fe2O3
1Bx01	54,490	0,001	0,035	0,099	0,001	1,375	0,026	0,005	0,001
1Bx02	55,531	0,001	0,017	0,001	0,001	0,462	0,011	0,007	0,001
1Bx03	55,575	0,001	0,023	0,297	0,001	0,101	0,031	0,001	0,001
1Bx04	52,802	0,254	0,035	0,147	0,001	1,164	0,008	0,004	0,001
1Bx05	55,789	0,001	0,001	0,147	0,001	0,074	0,017	0,002	0,001
1Bx06	55,329	0,001	0,001	0,001	0,001	0,660	0,039	0,001	0,001
1Bx07	55,999	0,001	0,005	0,001	0,001	0,001	0,025	0,001	0,001
1Bx08	53,264	0,125	0,001	0,276	0,002	2,360	0,001	0,001	0,001
1Bx09	55,046	0,001	0,027	0,045	0,001	0,880	0,028	0,004	0,001
1Bx10	55,883	0,001	0,011	0,094	0,011	0,001	0,031	0,001	0,001
1Bx11	55,082	0,001	0,214	0,381	0,004	0,576	0,036	0,008	0,001
1Bx12	54,885	0,001	0,001	0,134	0,001	0,941	0,059	0,008	0,001
1Bx13	55,332	0,009	0,021	0,229	0,033	0,399	0,002	0,002	0,001
1Bx14	55,676	0,001	0,011	0,250	0,001	0,055	0,036	0,001	0,001
1Bx15	55,141	0,001	0,001	0,394	0,001	0,469	0,022	0,002	0,001
1Cx01	55,784	0,001	0,080	0,079	0,001	0,041	0,033	0,012	0,001
1Cx02	54,592	1,094	0,012	0,001	0,001	0,001	0,048	0,002	0,280
1Cx03	54,839	1,037	0,001	0,001	0,001	0,001	0,111	0,001	0,042
1Cx04	54,841	0,933	0,005	0,049	0,044	0,001	0,073	0,008	0,076

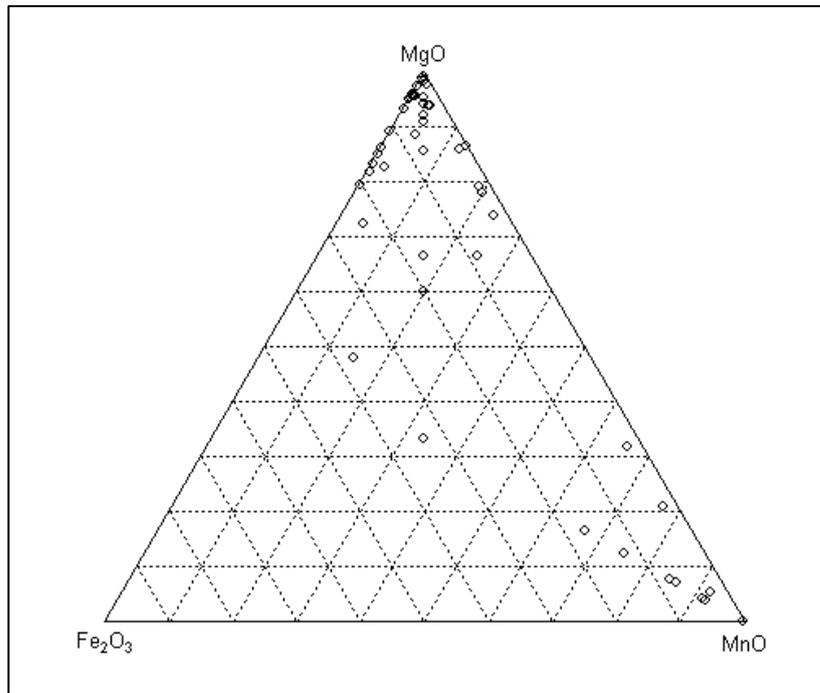
1Cx05	55,821	1,015	0,055	0,055	0,001	0,001	0,031	0,001	0,052
1Cx06	54,999	0,954	0,001	0,001	0,001	0,001	0,047	0,003	0,025
1Cx07	55,715	0,001	0,001	0,229	0,012	0,029	0,032	0,012	0,001
1Cx08	54,592	0,008	0,001	0,077	0,003	0,001	0,026	0,003	0,001
1Cx09	54,839	0,822	0,001	0,001	0,001	0,001	0,020	0,001	0,035
1Cx10	54,818	0,981	0,006	0,001	0,001	0,001	0,067	0,001	0,155
1Cx11	55,151	0,928	0,017	0,224	0,001	0,001	0,018	0,004	0,064
1Lx01	55,226	0,014	0,001	0,001	0,029	0,007	0,037	0,012	0,001
1Lx02	55,093	0,001	0,036	0,359	0,515	0,023	0,001	0,001	0,001
1Lx03	55,926	0,004	0,001	0,001	0,001	0,001	0,055	0,044	0,001
3Bx01	55,683	0,020	0,012	0,123	0,001	0,185	0,001	0,003	0,001
3Bx02	55,865	0,105	0,001	0,001	0,006	0,001	0,001	0,018	0,034
3Bx03	55,404	0,391	0,001	0,202	0,001	0,001	0,009	0,003	0,018
3Bx04	55,650	0,314	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,062
3Bx05	55,537	0,462	0,001	0,001	0,018	0,001	0,001	0,001	0,012
1Rx01	55,607	0,001	0,001	0,323	0,001	0,033	0,047	0,019	0,001
1Rx02	55,904	0,001	0,001	0,001	0,023	0,041	0,060	0,000	0,001
1Rx03	55,868	0,034	0,074	0,001	0,011	0,009	0,022	0,012	0,001
1Rx04	55,861	0,001	0,017	0,001	0,001	0,089	0,039	0,022	0,001
1Rx05	55,719	0,001	0,087	0,172	0,001	0,001	0,023	0,027	0,001
1Mx01	55,810	0,055	0,001	0,128	0,008	0,001	0,023	0,004	0,001
1Mx02	55,816	0,047	0,037	0,030	0,002	0,073	0,021	0,003	0,001
1Mx03	55,230	0,002	0,003	0,172	0,035	0,106	0,028	0,001	0,001
1Mx04	55,585	0,043	0,059	0,280	0,011	0,032	0,017	0,001	0,001
1Mx05	55,912	0,024	0,001	0,076	0,001	0,001	0,011	0,006	0,001
1Mx06	55,809	0,033	0,001	0,051	0,001	0,033	0,001	0,005	0,001
1Mx07	55,648	0,284	0,054	0,001	0,043	0,001	0,001	0,001	0,001
1Mx08	54,714	1,220	0,001	0,001	0,001	0,001	0,077	0,006	0,012
1Mx09	54,748	1,044	0,001	0,001	0,001	0,001	0,041	0,013	0,182
1Mx10	56,007	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,022	0,001	0,001
3Bcx01	55,674	0,160	0,005	0,001	0,050	0,001	0,015	0,001	0,124
3Bcx02	55,884	0,134	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,005
3Bcx03	55,752	0,227	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,049
1Hx01	55,959	0,001	0,029	0,001	0,001	0,001	0,032	0,009	0,001
1Hx02	55,781	0,003	0,061	0,078	0,001	0,001	0,098	0,008	0,001
1Hx03	55,745	0,001	0,006	0,238	0,006	0,001	0,035	0,001	0,001
1Hx04	55,735	0,001	0,005	0,209	0,021	0,043	0,011	0,004	0,001
1Hx05	55,552	0,001	0,043	0,263	0,001	0,144	0,024	0,001	0,001
1Ax01	54,477	1,292	0,001	0,001	0,001	0,009	0,059	0,035	0,157
1Ax02	54,641	1,086	0,001	0,001	0,005	0,001	0,188	0,066	0,043
1Ax03	55,682	0,012	0,091	0,025	0,001	0,076	0,101	0,040	0,001
1Ax04	55,276	0,130	0,151	0,208	0,001	0,126	0,097	0,037	0,001
1Ax05	54,625	1,083	0,061	0,000	0,030	0,001	0,033	0,001	0,195
1Ax06	55,697	0,043	0,001	0,157	0,001	0,111	0,019	0,001	0,001
1Q	55,809	0,042	0,024	0,001	0,010	0,128	0,017	0,001	0,001



Tab. 1: Distribuzione degli ioni maggiori nel reticolo cristallino dei cristalli di calcite e di aragonite.



Tab. 2: Distribuzione degli ioni maggiori nel reticolo cristallino dei cristalli di calcite.



Tab. 3: Distribuzione degli ioni maggiori nel reticolo cristallino dei cristalli di aragonite.

5.4 Risultati delle analisi al microscopio elettronico (SEM).

5.4.1 Interpretazione.

Dodici sezioni sottili lucide ottenute dalla carota SB5 del concrezionamento quaternario della grotta di Santa Barbara sono state analizzate mediante l'utilizzo di un microscopio elettronico a scansione SEM, congiuntamente alle analisi chimiche semiquantitative puntuali ottenute in modalità EDAX.

L'interpretazione delle immagini microscopiche ad alta risoluzione hanno permesso di confermare ed approfondire le interpretazioni già avanzate sulle dinamiche di deposizione dei minerali riconosciuti nella speleotema. In particolare si sono definite con assoluta chiarezza le fasi di trasformazione dei minerali aragonitici in quelli calcitici.

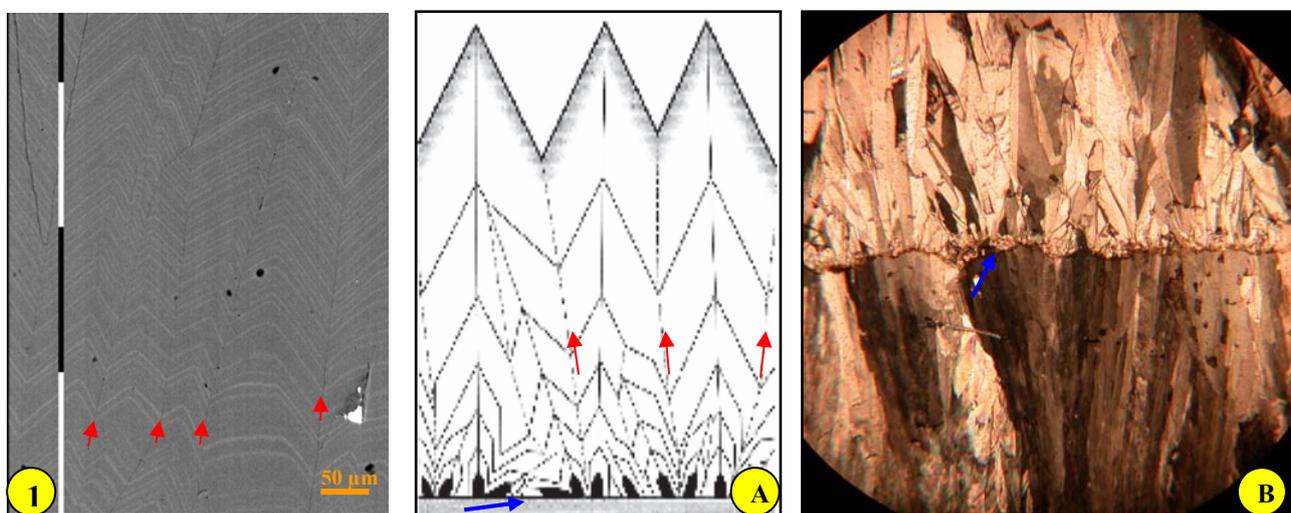


Foto 1: cristalli di calcite puri disposti con tessitura a palizzata (*palised calcite*) con evidenti bande di accrescimento ad andamento seghettato. Le bande ricalcano il succedersi, in crescita, delle terminazioni apicali dei cristalli. Le frecce rosse indicano il contatto tra i cristalli; questi si accrescono con l'asse parallelo all'asse di crescita della concrezione. Le analisi puntuali semiquantitative ottenute dal campione evidenziano come le bande si differenzino per minime variazioni nella concentrazione degli elementi costituenti i cristalli. Le immagini **1-A** e **1-B** rappresentano, rispettivamente, lo schema e l'immagine al microscopio ottico dell'evoluzione dei cristalli di calcite: le frecce blu indicano il substrato da cui si dipartono gli individui calcitici; nel caso della foto **1-B**, il substrato è costituito da una banda di materiale argilloso e terroso depositatosi durante un'interruzione della deposizione dello speleotema (unico hiatus deposizionale riconosciuto nella concrezione).

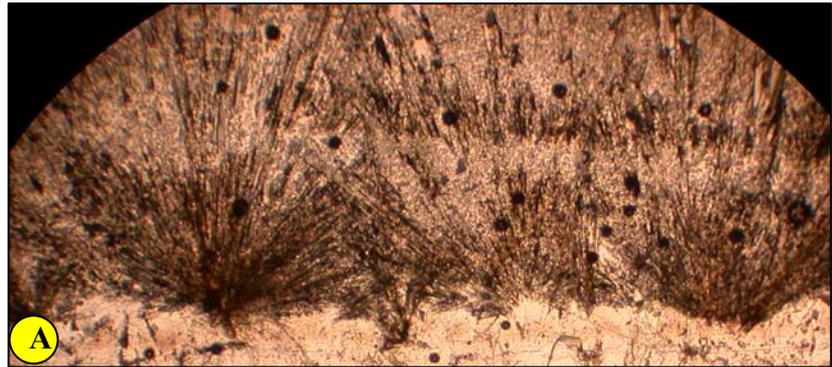
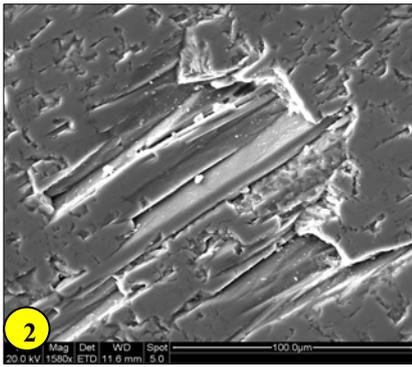


Foto 2: cristalli allungati di aragonite. Rapporto lunghezza/larghezza ≥ 6 . I cristalli, in origine, si organizzano con un *fabric* definito a ventaglio (*aragonite fans*), mentre durante la crescita assumono un andamento sempre più parallelo all'asse di accrescimento della concrezione. Questi cristalli, con abito euedrale, rappresentano il termine estremo della trasformazione dei due carbonati polimorfi riconosciuti: trasformazione dell'aragonite in calcite (A→C).

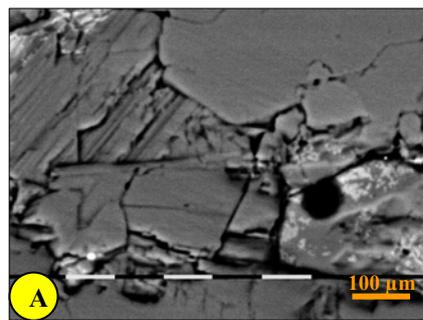
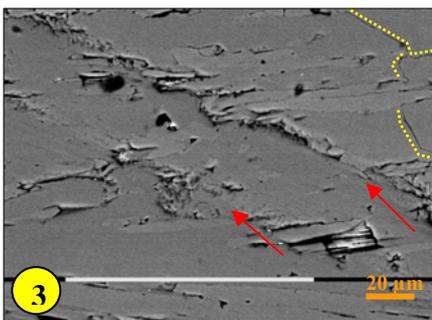


Foto 3: I° Fase della trasformazione A→C. Nella prima fase della trasformazione polimorfa, al microscopio elettronico, appaiono, in maniera distinta delle bande in rilievo, rappresentate dalle terminazioni apicali dei cristalli allungati di aragonite (la sezione è stata ottenuta da un taglio perfettamente parallelo all'asse di accrescimento dello speleotema, che non corrisponde esattamente all'asse di accrescimento dei cristalli di aragonite per il loro *fabric* a ventaglio, con il vertice rivolto verso il basso della concrezione), e i limiti, lievemente accennati, di alcuni cristalli poligonali di calcite.

3-A) L'immagine rappresenta l'accrescimento di un cristallo poligonale di calcite, di neoformazione, in uno dei vuoti a contatto tra i granuli i calcite già formati, lasciati dalla dissoluzione dei cristalli aragonitici. Non appaiono cristalli relitti di aragonite, ma, in modalità EDS, l'analisi chimica qualitativa effettuata su numerosissimi punti di questa sezione, indica come unico materiale presente, il carbonato di calcio, una parte del quale si presenta nei cristalli poligonali di calcite.

3-B) In questa foto, ottenuta al microscopio ottico, evidenzia i contorni arrotondati dei cristalli di calcite di neoformazione, i vuoti a contatto tra questi, e soprattutto la sovrapposizione dei cristalli aragonitici con un'organizzazione geometrica a ventaglio, non ancora dissolti per la trasformazione.

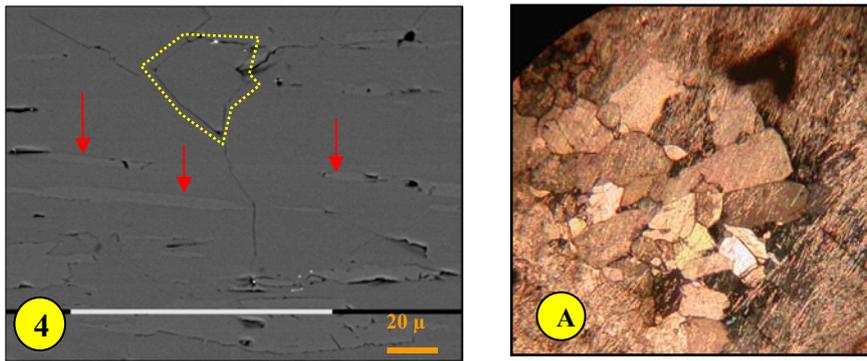


Foto 4: II° Fase della trasformazione A→C. I limiti dei cristalli poligonali di calcite di neoformazione appaiono netti; il poligono tratteggiato di colore giallo ricalca i contorni di un cristallo; le frecce rosse indicano i cristalli allungati, definiti “relitti”, di aragonite. Questa foto rappresenta lo stadio finale della trasformazione dei due carbonati polimorfi.

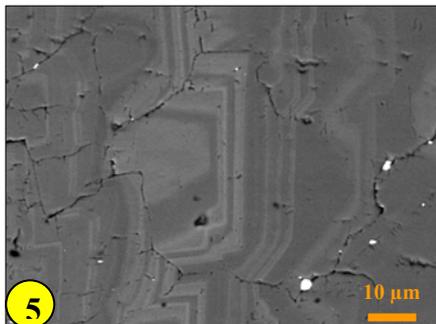


Foto 5: III° Fase della trasformazione A→C. bande di accrescimento con andamento seghettato riconosciute nei cristalli disposti con tessitura a mosaico (*equant calcite*). Le bande ricalcano il succedersi, in crescita, delle terminazioni apicali dei cristalli.

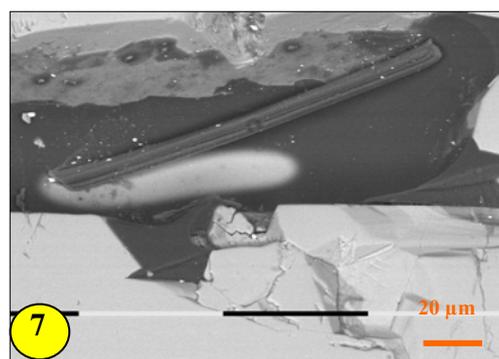
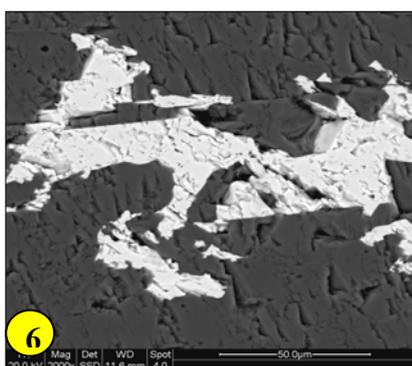


Foto 6: cristalli amorfi di baritina (BaSO_4) accresciuti nella porosità infracristallina degli individui calcitici.

Foto 7: cristallo euedrale di baritina accresciuto nella porosità infracristallina degli individui calcitici.

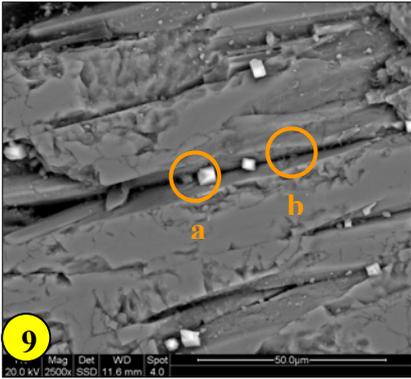
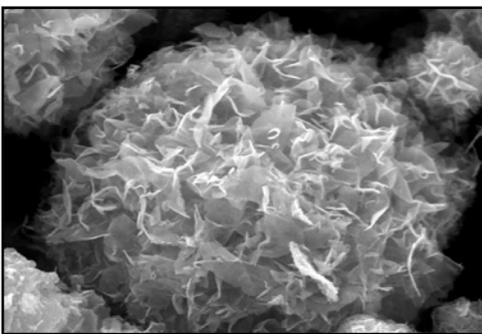


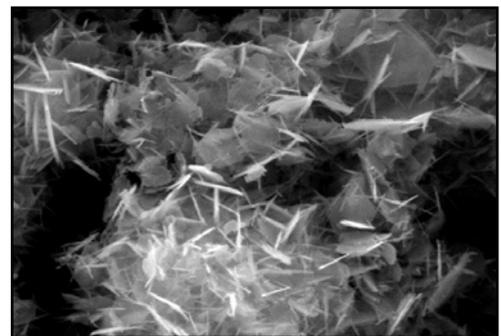
Foto 8: cristalli di solfuro di Na (a) e solfuro di potassio K (b), depositati nella porosità infracristallina degli individui allungati di aragonite. La presenza di questi è dovuta, probabilmente, ad un effetto di “spray marino”, data la vicinanza della grotta di Santa Barbara al mare, mediante il quale l’ umidità salina si sarebbe mescolata alle acque meteoriche di deposizione.

Minerali riconosciuti nella tasca degli ossidati della concrezione.

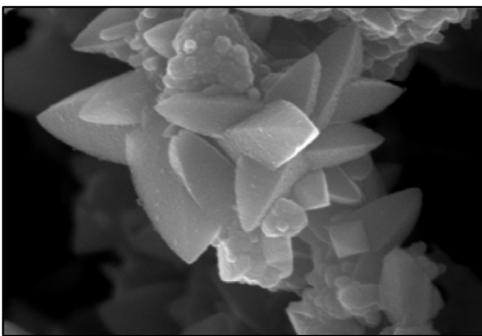
Cesarolite



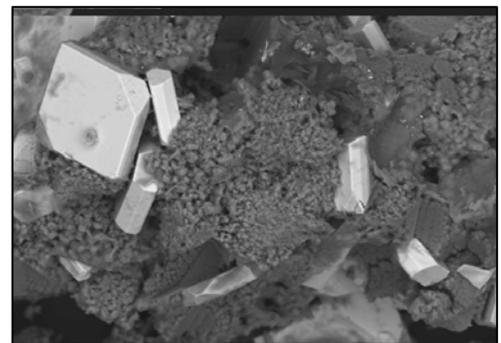
Calcofanite



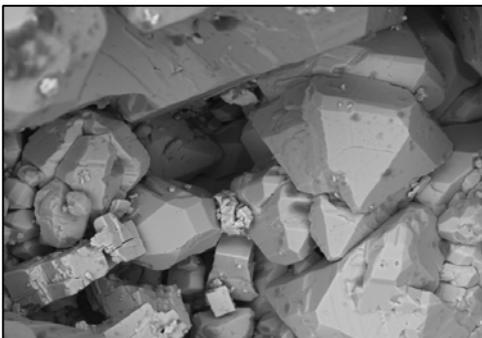
Idroeterolite



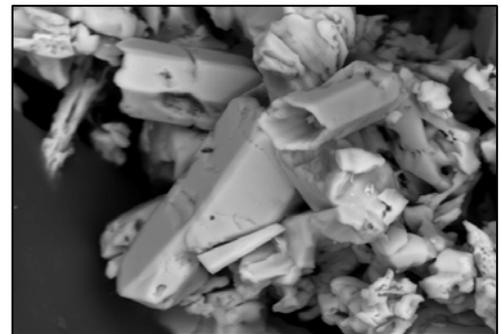
Cristalli di barite con goethite



cristalli di cerussite



cristalli di edifane



5.5 Risultati delle analisi di luminescenza.

5.5.1. Interpretazione.



Fig. 1: Il fenomeno della luminescenza

Nel novembre 2005 e nel febbraio 2007, presso il Dipartimento di Fisica dell'Università di Sofia, in Bulgaria, sono state effettuate numerose analisi di luminescenza.

Nel 2005 è stata utilizzata la tecnica dell'I.P.P. (*Impulse Photograph of Phosforescence*) (Shopov, 1991; Pagliara, 2005). I risultati allora ottenuti hanno contribuito a definire la prima fase speleopoitetica per il sistema carsico studiato, avvenuta nell' Oligo-Miocene in seguito alla circolazione sotterranea di acque a medio-bassa termalità.

Eccitati da una lampada UV, i cristalli calcitici hanno presentato una luminescenza “rosso-arancione”, che indicherebbe una sua formazione in condizioni idrotermali. La luminescenza di minerali formati in acque termali con alte temperature (>300°C) è dovuta principalmente alla presenza di cationi perché gli ioni molecolari e le molecole sono distrutte ad alte temperature. La luminescenza rosso-arancione nella calcite è dovuta alla presenza del Mn^{2+} e del Pb^{2+} (Fig. 2). Il Pb^{2+} ha luminescenza UV nella calcite con emissione non visibile, ma essa sensibilizza la luminescenza del Mn^{2+} , che, nelle calciti, produce una breve fosforescenza rosso-arancione. Questa può essere osservata solo nella calcite idrotermale, perché il Pb^{2+} ha un raggio ionico molto grande e può sostituire il Ca^{2+} nel reticolo cristallino della calcite solo ad alte temperature, così da poter essere utilizzato come indicatore di minerali idrotermali. Questo tipo di luminescenza decresce la sua intensità con il decrescere della temperatura, dovuta alla riduzione dell'energia trasferita attraverso la temperatura di vibrazione del reticolo cristallino. Se però la calcite presenta oltre ad una breve fluorescenza rosso-arancione anche una lunga fosforescenza, vuol dire che si è formata da soluzioni idrotermali di basse temperature, come nel caso di Santa Barbara. Le basse temperature di queste soluzioni permettono sia ai cationi del Pb e del Mn, responsabili della fluorescenza, che agli ioni molecolari, responsabili della fluorescenza, di entrare nella calcite.



Fig. 2: a) Sezione, parallela al suo asse di accrescimento, di una “cave clouds”. b) Il lampo rosso emesso dal campione eccitato dallo scatto del flash fotografico. Base delle foto: 8 cm.

La temperatura minima affinché appaia la colorazione rosso-arancione è stata stimata essere di circa 46°C da Dublyansky dallo studio delle inclusioni fluide in calcite di grotte idrotermali, ma le loro misurazioni dirette della luminescenza nelle calciti in sorgenti calde mostrano che appena a 46°C tale luminescenza rosso-arancione non appare.

Essa probabilmente appare sopra i 60°C (Shopov, 2005).

A partire dal febbraio 2007, presso la stessa struttura di ricerca, sono state applicate due altre metodologie basate sulla luminescenza della calcite e della aragonite: una mediante l'utilizzo incrociato di uno spettrometro Raman e uno di luminescenza (Shopov & Ivanov, 1989), l'altra mediante l'analisi LLMZA, *Laser Luminescence MicroZonal Analysis* (Shopov 1987). Con la prima tecnica è possibile determinare se nello speleotema i componenti luminescenti presenti sono o non sono organici. Accertato che tutta la luminescenza del campione sia dovuta alla presenza di molecole organiche, si procede con l'altra analisi per ricavare *records* climatici necessarie per ricostruzioni paleoambientali.

L'analisi LLMZA permette di individuare, mediante l'uso di un microscopio con una fonte di luce a raggi ultravioletti a breve lunghezza d'onda (200-340µm, SWUV) le "Shopov bands" (Lauritzen, 1996), che sono microbande di luminescenza, contenute nei livelli di concrezione riconoscibili ad occhio nudo che rappresentano eventi di deposizione annuali. Le microbande corrispondono, a loro volta, a variazioni delle condizioni di sviluppo dello speleotema avvenute in periodi nettamente inferiore ai dodici mesi. Queste microbande dipendono dal loro contenuto degli acidi fulvici, e degli acidi umici. La variazione del contenuto di questi acidi nello speleotema dipende da fattori ambientali esterni (Shopov, 1997): la produzione di acidi fulvici, rilasciati dalle radici delle piante mediante la fotosintesi, dipende direttamente dall'irraggiamento solare, mentre la produzione degli acidi umici, rilasciati dalla materia organica in decomposizione, dalla temperatura del suolo; questa, a sua volta, dipende direttamente dalla radiazione infrarossa del sole, se c'è solo erba sulla roccia, oppure dalla temperatura dell'aria, nel caso in cui sia presente un bosco o cespugli. Misurando l'intensità delle microbande ricostruire una cronologia relativa alle variazioni della temperatura. La risoluzione dipende dal numero di microbande luminescenti riconoscibili nella porzione di campione compreso tra due bande di accrescimento annuali (in alcuni casi, secondo Shopov et al., 1988 è possibile una precisione di quasi tre giorni).

Il limite principale di questa analisi, per ricavare *proxy records* delle temperature (Shopov et al., 1996a; 1996b) è quello di accertare che non vi siano state interruzioni durante l'accrescimento dello speleotema (lacune deposizionali); in tal caso la concrezione esibisce bande luminescenti visibili anche ad occhio nudo (Shopov 1987; Shopov *et alii* 1988) oppure gli spettri di luminescenza si presentano con andamenti molto affilati oppure interrotti e irregolari (Baker *et alii* 1993).

Le analisi laser dei campioni studiati, hanno dimostrato che la luminescenza è dovuta alla sola presenza di acidi umici e fulvici (Fig. 3), e che non vi sono state interruzioni deposizionali, nella porzione di campione esaminato, per cui si è potuto procedere alle determinazioni dei *records* paleoclimatici.

Si sono osservate e fotografate le bande luminescenti dei primi centimetri del tetto dello speleotema (Fig. 4a), di uno spessore calcitico del concrezionamento limitato alla base da livelli aragonitici. Questi, purtroppo, si sono dimostrati sperimentalmente non idonei all'applicazione di questa analisi, perché eccitati da una sorgente di luce UV appaiono opachi.

L'intensità delle bande luminescenti fotografate è stata calcolata mediante l'uso del *software* IDL *version* 5.2 che misura l'intensità di ogni singola banda che a sua volta dipende dalla concentrazione delle molecole organiche responsabile della luminescenza.

Si è ricavato un *proxy record* di temperatura della parte superiore dello speleotema, che corrisponde ad un brevissimo intervallo di tempo durante le ultime fasi di crescita del concrezionamento. Si è determinata la temperatura media dell'ambiente di grotta che riflette la temperatura media annua dell'ambiente esterno: 12-13°C °C, temperatura "normale" di grotta (sotto i 40 °C), che risulta leggermente inferiore alle temperature attuali, circa 16-17°C, registrate nel corso di un programma di monitoraggio della grotta volto a definire tutti i parametri climatici della grotta per una sua frequentazione turistica sostenibile (Chiesi M., 2005).

L'alta risoluzione di queste immagini ha permesso, inoltre, di osservare con assoluta chiarezza come si sono accresciute le terminazioni apicali dei cristalli calcitici (Fig. 4b)(Kantor, 2003). Da sottolineare che le bande luminescenti di accrescimento dello speleotema sono state osservate solo a forti ingrandimenti (640X), indicando un accrescimento lento dello speleotema. Al contrario, le bande luminescenti relative all'accrescimento delle facce dei cristalli sono visibili anche a ingrandimenti inferiori (96x).

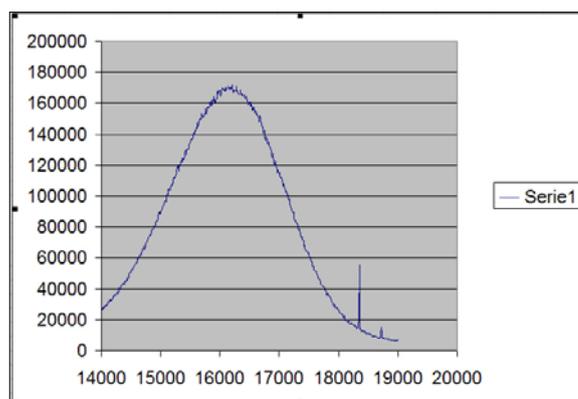


Fig. 3: L'utilizzo incrociato di uno Spettrometro Raman e uno Spettrometro di luminescenza permettono di individuare i componenti luminescenti del campione analizzato.

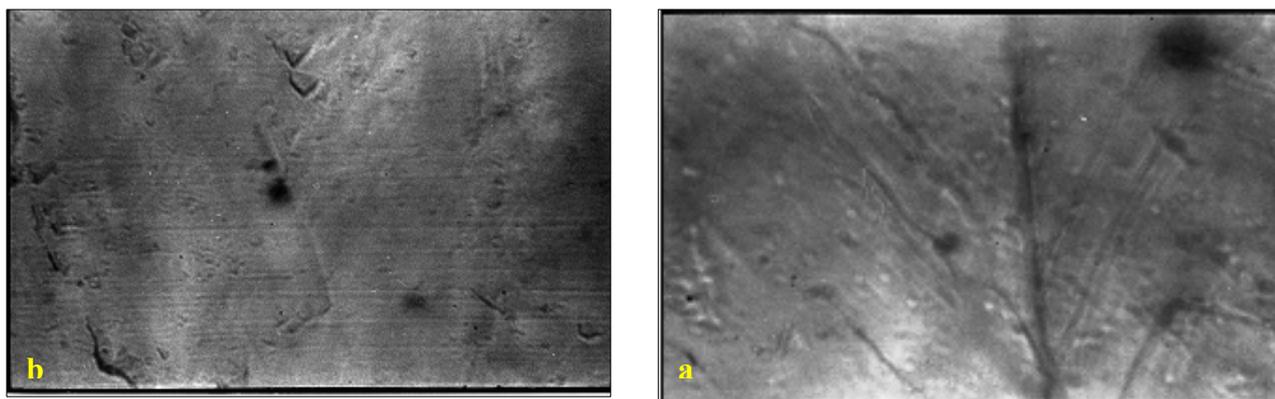


Fig. 4: LLMZA. a) Bande luminescenti di accrescimento dello speleotema. Ingrandimento utilizzato 640x. Lato minore della foto 400 μm . b) Le bande luminescenti rappresentano l'accrescimento delle terminazioni apicali di due cristalli di calcite a contatto tra loro. Ingrandimento utilizzato 640x. Lato minore della foto 400 μm .

5.6 Risultati delle analisi isotopiche.

5.6.1 Interpretazione.

Mediante le analisi isotopiche sono stati indagati gli ultimi 410 mm., dal top, del concrezionamento. Gli otto campioni prelevati dalla carota SB5 rappresentano le tre fasi mineralogiche dei due polimorfi del carbonato calcio. I campioni 2 e 8 rappresentano livelli di deposizione calcitica (C); i campioni 1 e 7 sono rappresentativi di un livello di deposizione aragonitica (A); mentre i campioni 3, 4, 5 e 6 rappresentano i livelli di deposizione in cui è avvenuta la trasformazione polimorfica di aragonite in calcite. Dalla base verso il top si è ricostruita una sequenza del tipo C--A--A→C—C--A. Attualmente sulle pareti della grotta si ha deposizione di sottili veli di aragonite. L'andamento parallelo delle curve dei δ dell' ^{18}O e dell' ^{13}C indicano che il concrezionamento è avvenuto in condizioni di equilibrio isotopico. Calcite e aragonite, pur avendo la stessa formula, hanno fattori di frazionamento isotopico diversi. In generale, l'aragonite tende a incorporare preferibilmente gli isotopi più pesanti. A 25 °C l'aragonite è arricchita in ^{18}O rispetto alla calcite co-precipitata dalla stessa soluzione di circa 0,6 per mille (Tarutani *et al.* 1969). Anche per quanto riguarda gli isotopi del carbonio, l'aragonite è più ricca nell'isotopo pesante.

Nello speleotema di Santa Barbara, i valori più negativi dei delta di entrambi gli isotopi corrispondono ai campioni di calcite. I valori negativi del $\delta^{18}\text{O}$ indicherebbero basse temperature durante la sua deposizione ($\approx 13,5^\circ\text{C}$). I valori negativi dei profili del $\delta^{13}\text{C}$ possono essere interpretate come un improvviso aumento dell'attività di degradazione batterica nel suolo in un contesto di disponibilità d'acqua praticamente illimitata. Al contrario i picchi dei profili di entrambi i delta corrispondono ai livelli di deposizione aragonitica. I valori del $\delta^{18}\text{O}$ indicherebbero delle

temperature di deposizione di $\approx 16-17^\circ\text{C}$. Il profilo del $\delta^{13}\text{C}$ indicherebbe una produzione limitata di CO_2 nel suolo dell'area sovrastante la cavità, e una disponibilità d'acqua limitata durante la deposizione dell'aragonite. I campioni rappresentativi della trasformazione della aragonite in calcite presentano dei valori medi rispetto ai precedenti.

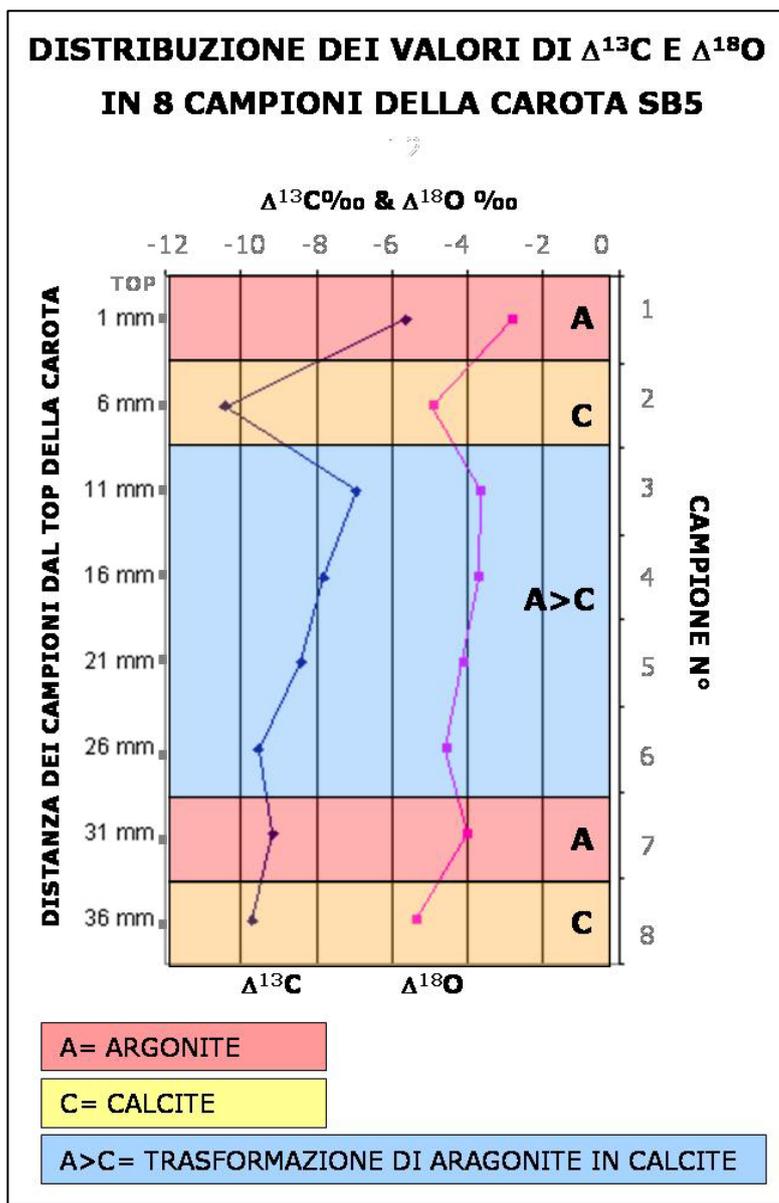
Questi dati avvalorano le ipotesi avanzate in seguito ai risultati ottenuti dall'applicazione delle altre indagini analitiche. Le condizioni climatiche ipogee ed epigee ricostruite per la deposizione dell'aragonite rispecchiano le condizioni attuali della grotta di Santa Barbara e dell'Iglesiente. Attualmente nella cavità si registra una temperatura di circa 17°C , mentre si depositano sottili livelli di aragonite. L'area di Monte San Giovanni, e in generale dell'Iglesiente, ha un clima semi-arido, caratterizzato da precipitazioni con un *range* di 400–900 mm/a, distribuiti in soli 50 giorni di pioggia e lunghi periodi secchi. La temperatura media annua è di 17°C , l'evapotraspirazione 57%, e il deflusso sotterraneo 24% (Civita et al., 1983).

SAMPLE	$\delta^{13}\text{C}$ ‰(PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ ‰(PDB)
1 (A)	-5,65	-2,84
2 (C)	-10,43	-4,95
3 (A→C)	-6,94	-3,68
4 (A→C)	-7,81	-3,70
5 (A→C)	-8,41	-4,13
6 (A→C)	-9,51	-4,61
7 (A→C)	-9,14	-4,00
8 (C)	-9,72	-5,38

Tab. 1: valori del $\delta^{18}\text{O}$ e del $\delta^{13}\text{C}$ dei campioni dello speleotema di Santa Barbara, con rappresentazione grafica.

Campione	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ (V-SMOW)	δD ‰ (V-SMOW)
1	-6,18	-45,31
2	-5,54	-44,42
3	-5,73	-44,02

Tab. 2: valori del $\delta^{18}\text{O}$ e del $\delta^{13}\text{C}$ dei campioni d'acqua della grotta di Santa Barbara.



5.7 Risultati delle analisi di datazione assoluta U/Th.

5.7.1 Interpretazione.

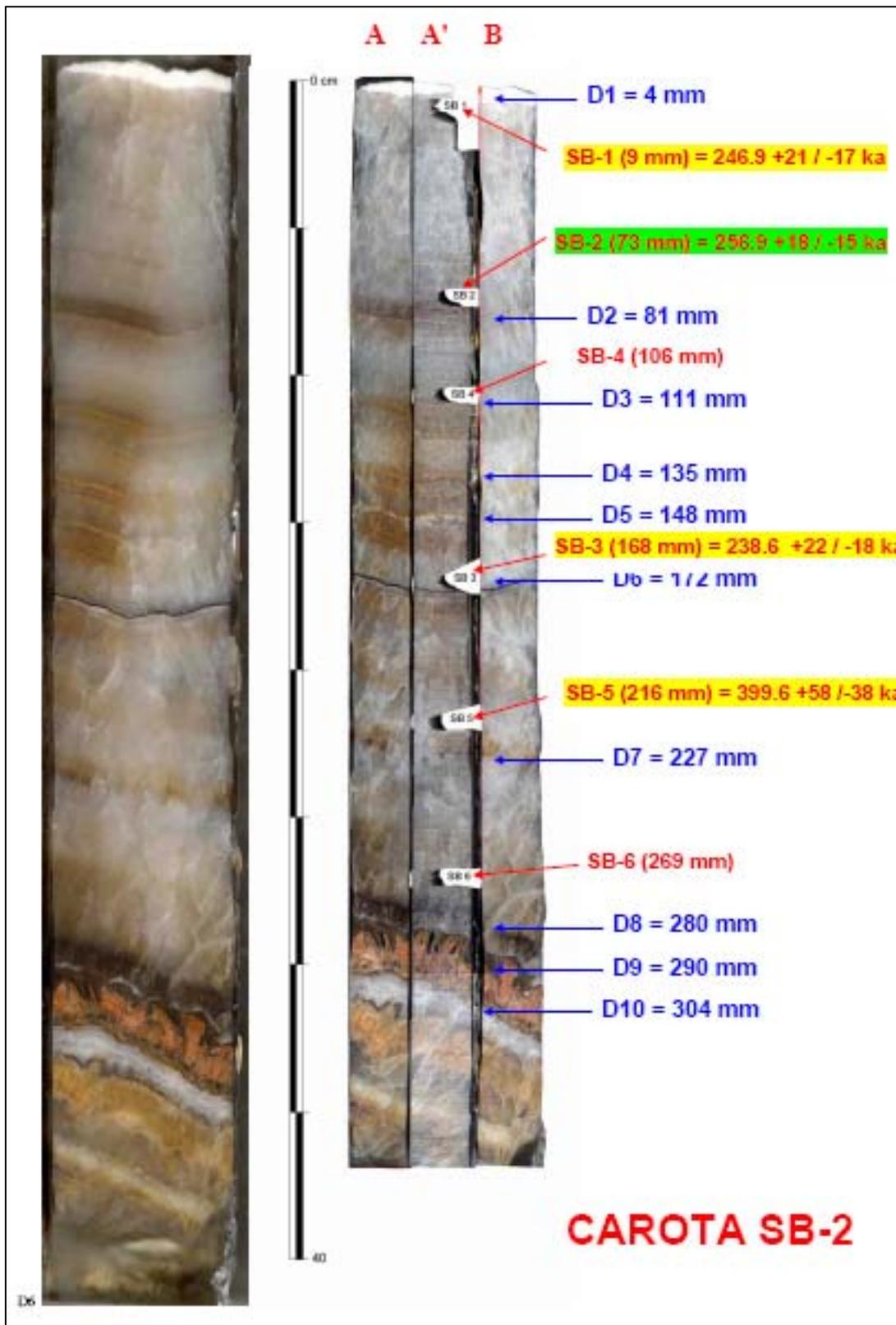
Sulla carota SB2 sono state eseguite 4 datazioni U/Th, utilizzando 200 mg di materiale per ogni punto analisi. Le analisi sono stati eseguite con spettrometro di massa multicollettore con sorgente al plasma (MC-ICPMS) presso il laboratorio di Geologia isotopica dell'Università di Berna. Per il calcolo delle età sono state utilizzate le costanti di decadimento in Cheng *et al.* (2000). I campioni mostrano un tenore di U, che oscilla tra 38 e 175 ng/g, con una progressiva diminuzione delle concentrazioni nei campioni più recenti. L'alto rapporto $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ compreso tra 53 e 727, ha accertato l'assenza di torio detritico. L'analisi ha fornito una sola età incongruente con la propria posizione stratigrafica. Ciò probabilmente non è legato all'apertura del sistema con rimobilizzazione dell'uranio o immissione di Th, meccanismi che tendono ad "invecchiare" sistematicamente l'età calcolata, ma ad un errore strumentale. I risultati analitici sono riportati nella tabella sottostante:

Sample	U	2 σ error	Th	2 σ error	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	2 σ error	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	2 σ error	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	2 σ error	Initial $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	2 σ error	Age	2 σ error
	(ng/g)		(ng/g)		activity ratio						ka			
SB2-1	38 \pm 0.2		1.27 \pm 0.01		1.0156 \pm 0.0068		0.91363 \pm 0.0169		81 \pm 1.5		1.03137 \pm 0.0130		246.9 \pm 21/ -17	
SB2-2	39 \pm 0.2		0.49 \pm 0.00		1.0082 \pm 0.0057		0.91450 \pm 0.0131		222 \pm 3.3		1.01705 \pm 0.0110		256.9 \pm 18/ -15	
SB2-3	49 \pm 0.2		3.00 \pm 0.03		1.1787 \pm 0.0128		1.08892 \pm 0.0251		53 \pm 1.3		1.351 \pm 0.0230		238.6 \pm 22/ -18	
SB2-5	175 \pm 0.7		0.72 \pm 0.01		1.0121 \pm 0.0035		0.99031 \pm 0.0103		727 \pm 13.2		1.0373 \pm 0.0097		399.6 \pm 58/ -38	

Tab. 1: Risultati delle analisi U/Th.

Le analisi U/Th sono state applicate sulla porzione apicale della carota SB3 estratta dalla grotta di Santa Barbara 2. Le datazioni dei livelli stratigrafici di questa sono state correlate con i livelli stratigrafici corrispondenti della carota SB5 estratta dalla grotta di Santa Barbara. Il top delle carote dei concrezionamenti non corrispondono. I risultati delle analisi dimostrano che 250 mila anni fa si è arrestata la precipitazione carbonatica in Santa Barbara 2 in seguito ad un massiccio arrivo di materiale argilloso dall'esterno che ha obliterato la cavità, mentre gli speleotemi di Santa Barbara sono continuati a crescere. Lo stop del concrezionamento della parte inferiore del Sistema è stato registrato nella carota SB5, ed è indicato da una serie di livelli carbonatici ricchi di minerali argillosi. Si è definito così l'intervallo di tempo in cui si sono accresciuti i livelli stratigrafici della concrezione di Santa Barbara che hanno registrato le variazioni climatiche riconosciute. Future analisi U/Th saranno applicate sulla parte terminale della carota SB5 e permetteranno di fornire una cronologia assoluta delle oscillazioni climatiche degli ultimi 250 mila anni.

Punti del campionamento per le analisi U/Th con relativi risultati.



Sezione sottile 1-A (carota 1-A top).

Il top della sezione è marcato da una pellicola rossastra disomogenea perpendicolare alla direzione di accrescimento dello speleotema. Segue una fascia, spessa 1 cm., di individui di calcite allungati (rapporto lunghezza/larghezza 6:1) di medie dimensioni con tessitura a palizzata. I cristalli appaiono limpidi ma attraversati da non meno di dieci livelli opachi strettamente condizionati dalla morfologia dei cristalli sottostanti; il loro andamento seghettato corrisponde, infatti, all' accrescimento apicale dei cristalli che attraversa. Dopo questo primo livello ne segue un altro, di pochi millimetri, in cui i cristalli hanno un abito più tozzo e una distribuzione a mosaico; alla base di questo livello si distinguono, sovrapposti agli individui poligonali, dei sottilissimi cristalli allungati di aragonite con tessitura a ventaglio; negli interspazi è presente, in modo uniforme, materiale torbido. I vertici dei ventagli di aragonite si dipartono da una banda bruna (Foto 1), che li separa da un sottile livello di cristalli calcitici limpidi con tessitura a mosaico. Su questi si sfrange, una fascia di quasi 2 cm. di spessore di sottili cristalli allungati a palizzata e, localmente, a ventaglio. La dimensione dei cristalli aumenta dal top al basso della sezione, mentre le impurezze, con posizione intercrystallina, diminuiscono. Alla base della sezione riprendono i cristalli allungati di calcite, disposti a palizzata, simili a quelli presenti nella parte alta della sezione.

Sezione sottile 1-B (carota 1-A top).

Il primo centimetro e mezzo della sezione presenta quattro livelli, in cui gli individui di aragonite, paralleli tra loro e all'asse dello speleotema, variano le loro dimensioni. Il materiale torbido si concentra negli spazi tra i cristalli. Prosegue una banda di 3 mm., non continua lateralmente, con cristalli calcitici, di medie dimensioni, con abito poligonale e fabric a mosaico. All'interno sono visibili, a forti ingrandimenti, i cristalli di aragonite definiti relitti, ovvero gli unici rimasti dopo che gran parte di essi si sono trasformati in calcite. Prosegue una banda, sempre millimetrica, di cristalli calcitici di medie dimensioni disposti a palizzata. Con contatto netto, riprende nuovamente la deposizione di una banda, spessa 1 cm., di cristalli aciculari di aragonite all'interno della quale si distinguono almeno tre sub-livelli in cui variano le dimensioni dei cristalli. L'organizzazione geometrica dei cristalli è a palizzata, ma varia alla base del livello di deposizione, in cui i cristalli si distribuiscono a ventaglio, sempre con il vertice rivolto verso la base della concrezione. Alla base della sezione, riprende un sottilissima fascia di cristalli sottili e allungati di calcite disposti a palizzata.

Sezione sottile 1-C (carota 1-A top).

Il primo centimetro della sezione sottile è costituito da limpidi e grandi cristalli di calcite tendenzialmente allungati e paralleli, attraversati da pellicole di materiale torbido bruno con andamento seghettato che rimarca le terminazioni apicali dei cristalli in accrescimento (Foto 3). Succede una fascia millimetrica, con spessore non continuo lateralmente, di ciuffi di cristalli aragonitici, sovrapposti a cristalli poligonali calcitici, che si dipartono a ventaglio da una banda torbida con andamento ondulato. Questa fascia si ripete nuovamente verso il basso della sezione. In questo caso, però, alcuni cristalli poligonali calcitici derivano dalla trasformazione polimorfa dei cristalli aciculari di aragonite. Riprende una banda di deposizione di calcite con cristalli allungati, organizzati secondo un fabric colonnare, attraversati da alcune pellicole seghettate di materiale torbido. Da una di queste, con spessore maggiore e un andamento lineare, in un'area limitata della banda calcitica, si dipartono i ventagli di cristalli aciculari di aragonite, che, successivamente, si dispongono parallelamente tra loro.

Gli ultimi 8 millimetri della sezione sono costituiti da cristalli di aragonite. La torbidità, omogeneamente distribuita nella porosità infracrystallina, segna un contatto netto con la banda sovrastante di cristalli limpidi di calcite. In realtà, a forti ingrandimenti, sul contatto sono visibili numerosi cristalli di aragonite di piccole dimensioni, anch'essi limpidi. Questo potrebbe indicare un passaggio graduale tra il livello di deposizione calcitica e quello di deposizione aragonitica, probabilmente da imputare ad un esaurimento della disponibilità degli ioni che influenzano la deposizione dell'aragonite. In mancanza di questi ioni l'aragonite, che nelle condizioni normali di grotta risulta essere instabile, avrebbe depositato un sottilissimo livello di cristallini limpidi di aragonite che non si depositano più per la presenza degli ioni Pb, Ba e Sr, ormai esauriti, ma per l'energia cinetica dell'accrescimento degli individui cristallini.

Sezione sottile 1-D (carota 1-A top).

Sezione lunga un solo centimetro. I primi 5 millimetri della sezione sono costituiti da cristalli aciculari di aragonite paralleli tra loro e omogeneamente torbidi. La sezione prosegue, per circa 2 centimetri, con cristalli di grandi e medie dimensioni di calcite, in alcuni casi con tessitura a palizzata, in altri con tessitura a mosaico; alcuni individui appaiono deformati da probabili stress tensionali (Foto 4). Questa tessitura si presenta sempre a contatto con pellicole torbide, non sempre continue lateralmente, che attraversano i cristalli di calcite. All'interno degli individui calcitici poligonali, verso il centro, sono presenti numerosi cristallini di aragonite, definiti "relitti", in seguito alla trasformazione aragonite-calcite (A>C). Gli ultimi 6 millimetri della sezione sottile sono costituiti da grandi e/o molto piccoli cristalli poligonali di calcite con all'interno i cristalli "relitti" di aragonite.

CAROTA 1-A (TOP)

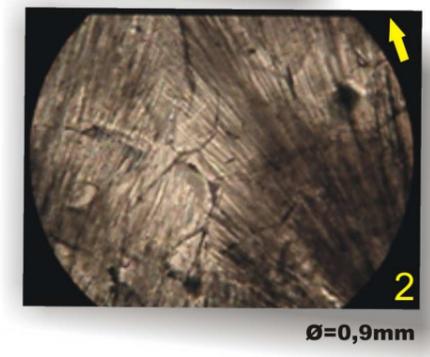
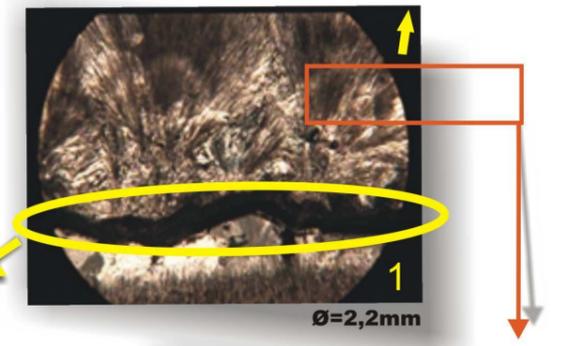
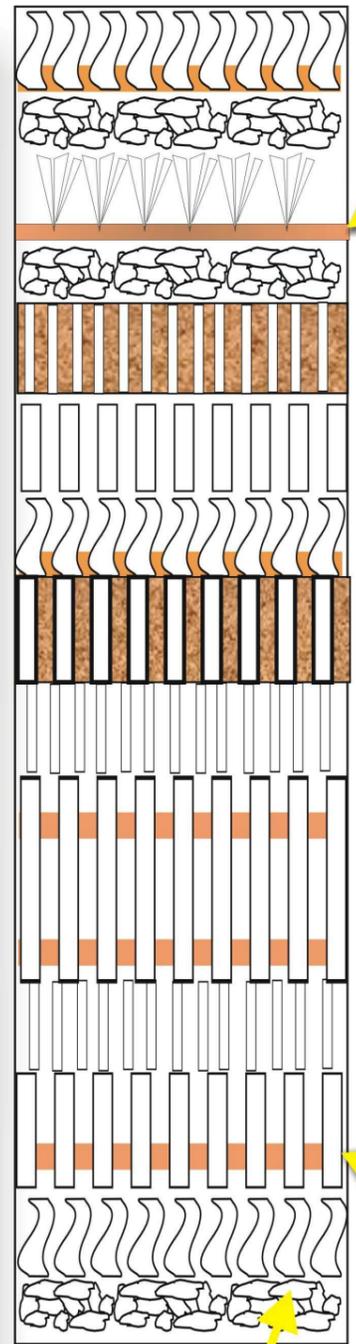
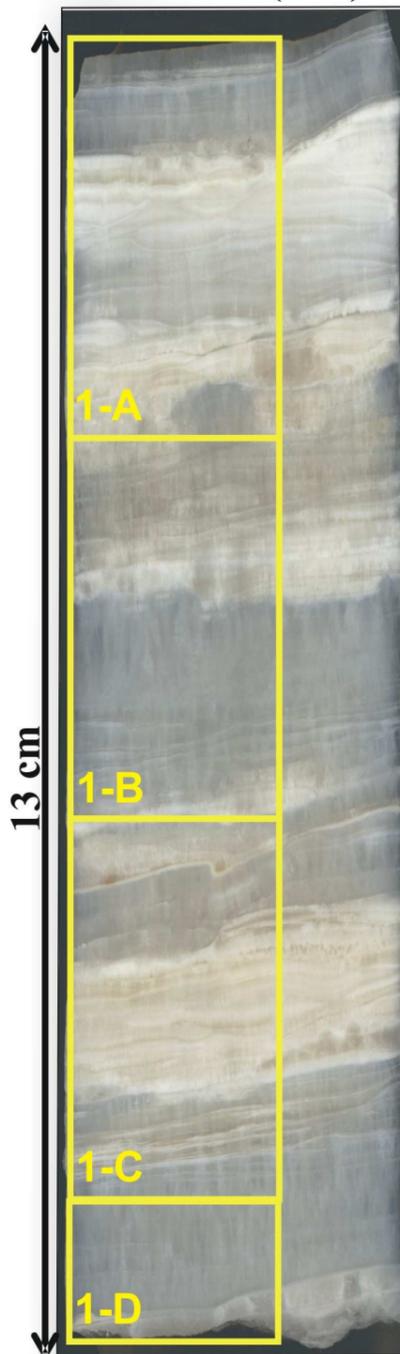


Foto 1: è evidenziata in giallo la banda scura di colore bruno rossastro da cui si dipartono a ventaglio i cristalli aciculari di aragonite. I ventagli (fans) sono marcati da un'elevata torbidità infracrystallina. Foto 2: è evidente la sovrapposizione di cristalli aciculari aragonitici ai cristalli di calcite poligonali e disposti a mosaico. Al contatto tra i grani di calcite sono presenti dei vuoti; questi testimonierebbero la dissoluzione della calcite per riprecipitare sotto forma di aragonite.

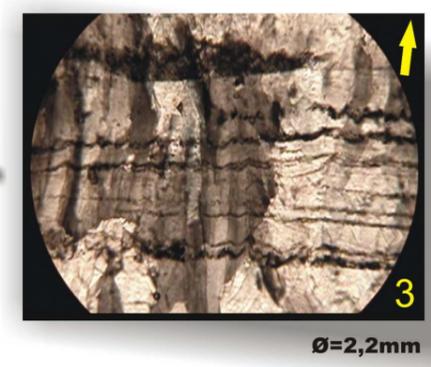


Foto 3: evidenti bande seghettate di materiale torbido che ricalcano il profilo delle terminazioni apicali dei cristalli calcitici disposti a palizzata.



Foto 4: cristalli allungati di calcite leggermente deformati per probabili stress tensionali. Questa morfologia cristallina si osserva solo nella parte alta della carota campionata.

Sezione sottile 1-E (carota 2-A).

Sezione in cui sono presenti vuoti artificiali dovuti all'asportazione di cristalli durante i processi di preparazione della sezione stessa. La parte alta della sezione è costituita da cristalli calcitici di medie dimensioni per lo più a mosaico abbastanza limpidi a meno di concentrazioni di materiale torbido bruno-rossastro in bande parallele e seghettate che presentano una soluzione di continuità. La sezione prosegue con una fascia di 12 mm costituita da piccoli cristalli aragonitici sottili, allungati e omogeneamente torbidi, questi si sovrappongono ai cristalli calcitici, poligonali. In particolare, questi cristalli hanno i bordi molto irregolari e dimensioni molto variabili. Per uno dei cristalli di dimensioni maggiori sono ben visibili, al solo polarizzatore, i piani romboedrici di sfaldatura caratteristici della calcite. Succede una banda di 2 cm costituita da individui aragonitici di dimensioni disomogenee fino a raggiungere alcuni millimetri di lunghezza. Alla base della sezione è presente una pellicola rosso-arancione che interrompe la continuità del livello sottostante che si presenta con cristalli aragonitici con dimensioni più minute e omogenee rispetto agli individui del livello superiore (Foto 1).

Sezione sottile 1-F (carota 2-A).

Dopo una sottile fascia costituita da infiniti cristalli aragonitici sottilissimi, la sezione prosegue con grandi cristalli poligonali di calcite con contorni irregolari distribuiti a mosaico. Ruotando il polarizzatore si osservano, sovrapposti ai cristalli poligonali calcitici, individui di aragonite, di piccole dimensioni, disposti parallelamente all'asse di accrescimento del concrezionamento; si concentrano sempre verso il centro dei cristalli calcitici. In alcuni casi sui bordi dei cristalli di calcite è presente del materiale torbido con tonalità dal rossastro al bruno in prevalenza costituito da materiale amorfo. Successivamente a questa fascia riprendono i cristalli di aragonite, sottili, allungati e con torbidità infracristallina presenti già nella parte alta della sezione. Tra questi sono presenti sottili livelli a varve costituiti da cristalli limpidi con tessitura a mosaico.

Sezione sottile 1-G (carota 2-A).

La sezione è interamente costituita da cristalli sottili, allungati e paralleli di aragonite. La torbidità è distribuita omogeneamente nonostante la presenza di plaghe in cui il materiale torbido è più abbondante. Al centro della sezione è presente un livello a varve costituito da due cristalli con tessitura a mosaico, di dimensioni di circa mezzo centimetro, dai contorni non netti, sovrapposti a infiniti cristallini fibrosi o aciculari di aragonite, analoghi a quelli già osservati nella sezione precedente. Sui bordi di questi due minerali, di probabile neoformazione per una dissoluzione dell'aragonite, è presente una sottilissima pellicola di materiale torbido. Il materiale torbido è presente, più solitamente, nella bande di accrescimento aragonitiche dello speleotema dove è distribuito in modo omogeneo; i livelli calcitici, invece, hanno meno impurità, le quali si concentrano in bande, talvolta seghettate, che attraversano cristalli calcitici discretamente limpidi. In questo caso la banda torbida sul bordo dei nuovi cristalli potrebbe essere considerata un'evidenza morfologica del processo di trasformazione dell'aragonite in calcite. La dissoluzione dell'aragonite porterebbe ad una soluzione ricca di impurità; nella formazione dei nuovi cristalli calcitici, questa non verrebbe inglobata e quindi verrebbe allontanata e concentrata lungo i bordi.

Sezione sottile 1-H (carota 2-A).

La sezione è interamente costituita da individui allungati e sottili di aragonite con bande in cui le dimensioni variano da un mm a mezzo centimetro. La torbidità infracristallina è omogeneamente distribuita. Circa al centro della sezione sono presenti alcuni cristalli poligonali calcitici di neoformazione con sovrapposti i cristalli relitti di aragonite.

Sezione sottile 1-I (carota 2-A).

Sezione identica alla sezione 1-G. Le dimensioni dei cristalli variano mentre il materiale torbido, nonostante in alcune bande sottili presenti una maggiore concentrazione, è distribuita uniformemente. Nel basso della sezione è presente una banda torbida, rosso pigmentante, che separa due livelli deposizionali costituiti entrambi da cristalli aragonitici, ma con diverse dimensioni (Foto2). Tra i cristalli aragonitici si osserva un'area costituita da un paio di individui calcitici poligonali dai contorni non netti e irregolari a cui si sovrappongono i cristalli aragonitici (Foto3).

Sezione sottile 1-L (carota 2-A).

I primi tre centimetri della sezione rappresenta la continuità della parte bassa della sezione precedente, con l'unica differenza nelle dimensioni degli individui di aragonite, leggermente più grandi. Segue una banda, di 3 millimetri di spessore, costituita da cristalli micritici poligonali di calcite che si aggregano a mosaico. Seguono nuovamente i cristalli allungati di aragonite.

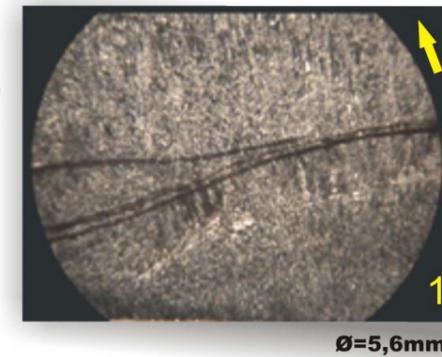
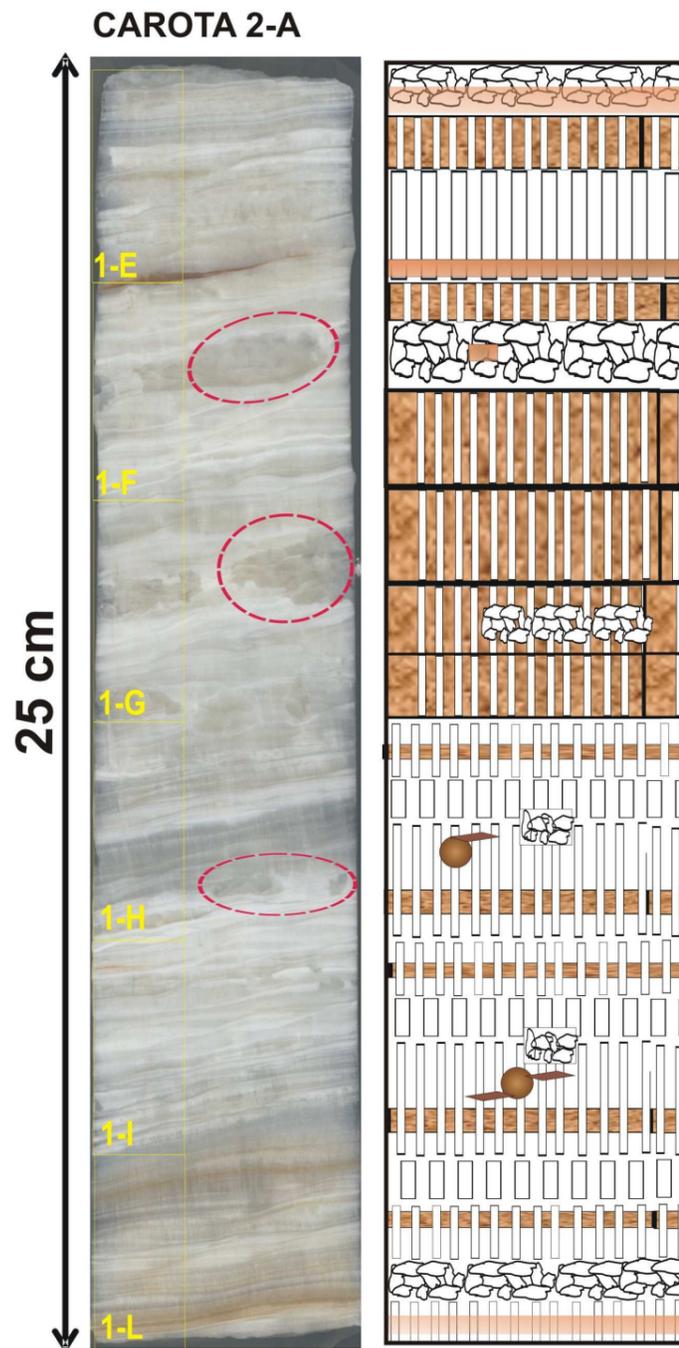


Foto 1: sottili bande di materiale torbido depositato in continuità ottica durante la crescita dei cristalli di aragonite. La freccia gialla indica l'orientamento della foto rispetto al top del concrezionamento



Foto 2: la foto raffigura un alone torbido che suddivide due bande di accrescimento in cui gli individui aragonitici si differenziano per la loro dimensione e, di conseguenza, per la concentrazione del materiale torbido infracristallino.



Foto 3: nell'area evidenziata della foto sono riconoscibili i cristalli di calcite a mosaico dai contorni non netti, ai quali sono sovrapposti minuti cristalli allungati, sempre di calcite, che sembra derivino da un processo di dissoluzione e successiva ricristallizzazione dei cristalli mosaico.

Sezione sottile 1-M (carota 3\4-A).

La sezione è costituita principalmente dalla solita struttura a palizzata dei piccoli cristalli allungati di calcite omogeneamente torbidi. E' presente, dopo il primo centimetro di sezione, un alone pigmentante rosso-bruno che delimita superiormente una banda costituita da minuti cristalli con tessitura a mosaico, la parte inferiore della banda sfuma in una banda in cui i cristalli si distribuiscono nuovamente a palizzata. Nella seconda metà della sezione si presentano nuovamente, ma con dimensioni maggiori, cristalli poligonali di calcite, dai contorni non netti, sovrapposti ai cristalli minuti e allungati di aragonite. Nella parte bassa della sezione si riconosce una banda di individui calcitici molto limpidi di medie dimensioni e disposti a palizzata; la limpidezza di questi cristalli è interrotta da bande scure di materiale torbido con andamento seghettato per seguire le terminazioni apicali dei cristalli allungati. Il limite superiore di questa banda è delimitata da una pellicola torbida da cui si dipartono i ventagli di cristalli aragonitici; mentre il contatto con la banda inferiore, costituita nuovamente da cristalli aragonitici di medie dimensioni, è netto.

Sezione sottile 1-N (carota 3\4-A).

Il primo centimetro e mezzo della sezione è costituito dai piccoli cristalli allungati di aragonite con torbidità infracristallina; si notano almeno quattro bande in cui gli individui hanno dimensioni ancor più minute. L'ultima banda è a contatto con una banda di spessore irregolare di materiale amorfo (alone rosso-bruno) che delimita superiormente una banda di mezzo centimetro costituita da cristalli calcitici di medie e grandi dimensioni con tessitura a mosaico sovrapposti ai cristalli allungati con torbidità infracristallina di aragonite. Alla base di questa banda riprende la deposizione di individui aragonitici.

Sezione sottile 1-O (carota 3\4-A).

Sezione interamente costituita da cristalli di calcite allungati con struttura a palizzata. Le dimensioni degli individui variano da piccole a medie. Da notare che alcuni degli individui più minuti concentrati nelle bande in cui aumenta la torbidità infracristallina, hanno un orientamento diverso rispetto all'asse maggiore del concrezionamento. Solo alla base della sezione è presente una banda irregolare costituita da individui poligonali calcitici, di medie dimensioni, disposti a mosaico, a cui si sovrappongono i cristalli aciculari di aragonite. Con un contatto graduale riprende la deposizione dei cristalli aciculari aragonitici, di medie dimensioni.

Sezione sottile 1-P (carota 3\4-A).

Sezione interamente costituita da cristalli di aragonite omogeneamente torbidi con struttura a palizzata. Dopo il primo mezzo centimetro della sezione si nota un cristallo poligonale isolato di calcite dal contorno sfumato sovrapposto ad infinite micriti allungate di aragonite; probabilmente questa morfologia rappresenta una delle primissime fasi di trasformazione dell'aragonite in calcite (A>C). Dopo altri 2 cm è presente un sottilissimo canale vuoto, di origine assolutamente naturale, non continuo lateralmente, che attraversa una banda in cui i cristalli hanno dimensioni più minute e non sono tutti perfettamente paralleli. Sulla stessa banda si notano alcuni cristalli di calcite con pianta poligonale dai contorni non netti. Riprende successivamente la deposizione dei cristalli allungati e paralleli.

Sezione sottile 1-Q (carota 3\4-A).

La sezione è costituita da un'alternanza di bande, con spessori differenti, costituite o da cristalli allungati di aragonite o da cristalli calcitici poligonali, di varie dimensioni e con tessitura a mosaico. I primi 5 mm. della sezione sono costituiti dai cristalli allungati di aragonite. Succede una banda, anch'essa di quasi un centimetro, costituita da cristalli poligonali calcitici, con i bordi non netti, sovrapposti ai cristalli minuti di aragonite. Riprende una banda di alcuni millimetri, di cristalli aragonitici in cui sono presenti due plaghe di cristalli calcitici. La prima è costituita da una sottile fascia di micriti a contatto con individui più grandi, sempre disposti a mosaico, caratterizzati dalla sovrapposizione dei cristallini allungati di aragonite; i contorni di questi cristalli sono netti e i cristalli aciculari di aragonite sono pochi e concentrati, principalmente, verso il centro dei poligoni di calcite; questa morfologia rappresenterebbe una fase avanzata nel processo di trasformazione dell'aragonite in calcite (Foto 1). La seconda plaga, invece, è costituita da cristalli calcitici più grandi ed attraversati dai ventagli di individui aragonitici che si dipartono dalla base di questa. I ventagli dei cristalli di aragonite si dipartono dal bordo superiore di un canale vuoto continuo lateralmente di origine naturale (Foto 2). Il canale vuoto mette a contatto la banda sovradescritta con una banda, di circa mezzo centimetro, costituita da cristalli calcitici disposti con una tessitura propriamente a palizzata.

Lungo i contatti delle bande in cui si osserva un cambio mineralogico o tessiturale, sono presenti piccoli nuclei di materiale amorfo bruno-rossastro, pigmentando sempre i cristalli aragonitici.

Sezione sottile 1-R (carota 3\4-A).

Sezione interamente costituita da cristalli di aragonite. Nella parte centrale della sezione è presente una plaga costituita da calciti micritiche limpide.

Sezione sottile 1-S (carota 3\4-A).

La sezione, di un solo centimetro e mezzo di lunghezza è attraversata da una frattura perpendicolare alla direzione di accrescimento della concrezione dovuto all'estrazione della carota. I cristalli che si trovano lungo il bordo del vuoto presentano, in modo evidente, i piani di fratturazione dell'impalcatura cristallina. La sezione inizia con una fascia di micriti spessa solo 1-2 millimetri, attraversate da cristalli allungati di aragonite di medie dimensioni a contatto con questa la sezione prosegue per circa 3 mm. con una banda di cristalli calcitici poligonali con tessitura a mosaico e ricchi all'interno di micriti aragonitiche allungate. Segue una fascia costituita da limpidi cristalli di calcite di medie dimensioni con tessitura a palizzata. Questa fascia è costituita da un'alternanza di bande in cui cambia continuamente la dimensione dei cristalli, come se ognuna di queste rappresentasse un momento di stop e ripresa del concrezionamento. Questi cristalli di calcite sono attraversati da alcune pellicole brune con andamento seghettato corrispondendo alle terminazioni apicali dei cristalli. Il resto della sezione è costituita da cristalli medio-grandi di calcite con distribuzione a mosaico con plaghe di cristalli, sempre con la stessa tessitura ma di dimensioni minori, tutti caratterizzati sempre dalla sovrapposizione di individui micriti di aragonite allungate.

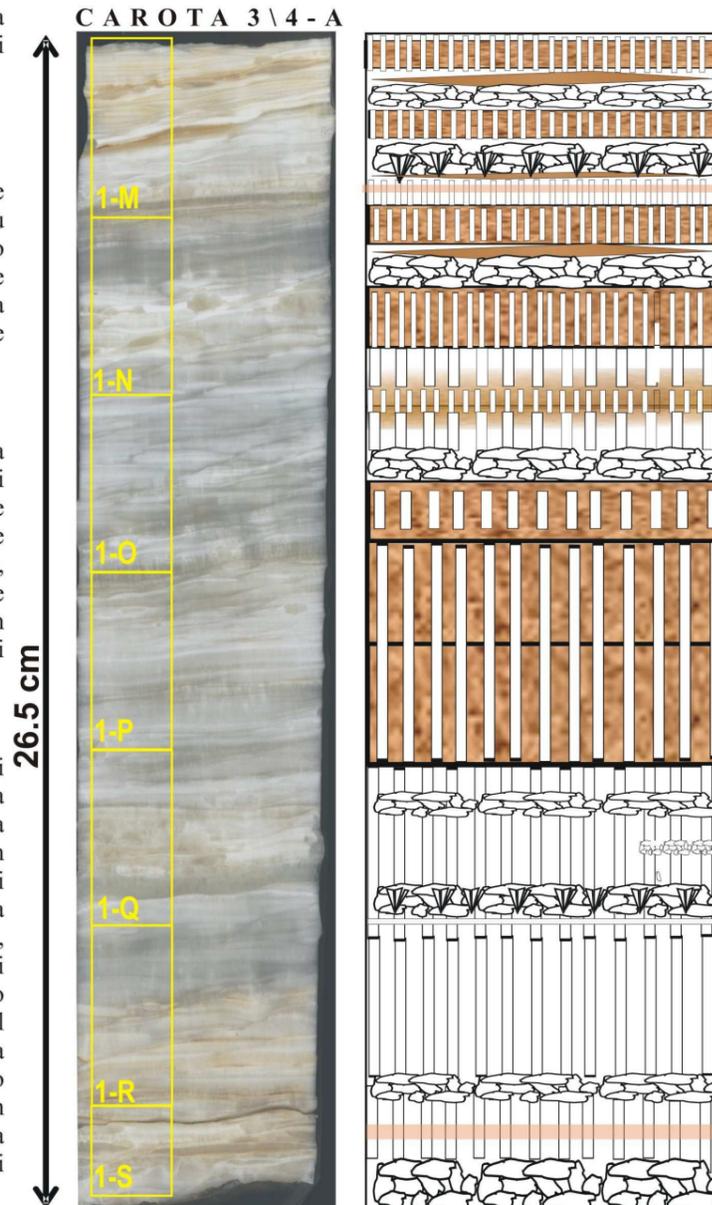


Foto 1: Area di una banda in cui si sovrappongono cristalli di calcite poligonali con tessitura a mosaico dai contorni netti, quindi ben formati, con cristalli aciculari aragonitici, definiti "relitti"; questi ultimi testimoniano la trasformazione, in fase avanzata, dei cristalli aciculari di aragonite in quelli poligonali calcitici (A>C). Gli aloni torbidi, rosso-bruni, si concentrano sui bordi dell'area interessata dalla trasformazione fra i cristalli di aragonite.

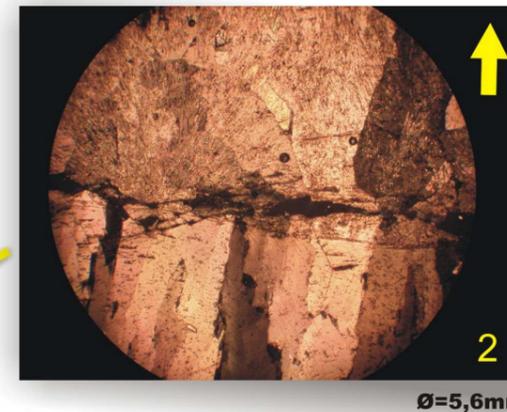


Foto 2: passaggio da una banda costituita da cristalli di calcite con tessitura a palizzata, abbastanza limpidi, ad una banda costituita dalla sovrapposizione di cristalli poligonali di calcite dai contorni irregolari, disposti con tessitura a mosaico, e "fans" (ventagli) di cristalli allungati di aragonite, con torbidità infracristallina; questa morfologia rappresenta uno dei primi stadi della trasformazione di aragonite in calcite (A>C).

Sezione sottile 1-T (carota 5-A).

Il primo centimetro della sezione è costituito da cristalli calcitici con tessitura a mosaico, di dimensioni che variano da piccole a grandi; in quelli di dimensioni maggiori si osservano, in modo evidente, i piani di sfaldatura romboedrici tipici della calcite. Il resto della sezione è costituito da una successione di bande di cristalli aciculari di aragonite di medie dimensioni con torbidità infracrystallina distribuita in modo omogeneo. Questa tessitura è, in alcuni punti, pigmentata da aloni rosso-bruni di materiale torbido.

Sezione sottile 1-U (carota 5-A).

I primi 2 cm e mezzo della sezione sono costituiti da cristalli allungati e paralleli di aragonite. Segue una banda di alcuni millimetri costituita da cristalli poligonali di calcite dai bordi irregolari e non netti, a cui si sovrappongono cristalli aciculari di aragonite. Alla base di questa banda è presente una sottile banda di materiale torbido da cui si dipartono i ventagli (fans) dei cristalli di aragonite. Segue una banda di mezzo centimetro costituita da limpidi cristalli di calcite allungati e paralleli fra loro. La banda successiva è, invece, nuovamente costituita dai cristalli aragonitici; al contatto tra le due bande si riconosce una sottile fascia di calcite micritica.

Sezione sottile 1-V (carota 5-A).

Il primo millimetro della sezione è costituito da uno sfondo di cristalli a mosaico di piccole e medie dimensioni sovrapposti ai quali appaiono i ventagli torbidi dei cristalli di aragonite, che si dipartono da una sottilissima pellicola torbida. Segue una banda, spessa 3 cm., costituita da cristalli di calcite limpidissimi, allungati e paralleli tra loro. Questa banda si distingue molto bene anche ad occhio nudo. Da notare che per i grandi cristalli limpidi posti lungo il contatto con la banda superiore, già descritta, sono ben marcati i piani di sfaldatura. Nella parte bassa della sezione si osserva una morfologia che probabilmente testimonia uno stop nella crescita dei cristalli e la loro successiva ripresa (Foto 2); costituita da una sottile banda di piccoli cristalliti di calcite orientati in modo anisotropo seguita da una di cristalli più grandi e paralleli fra loro, questa morfologia è stata interpretata come il risultato di un processo di competitività selettiva nella crescita dei cristalli calcitici a partire da un nuovo substrato (in questo caso costituito da una sottile pellicola di materiale torbido).

Sezione sottile 1-Z (carota 5-A).

La sezione è costituita, per i primi 3 cm., da cristalli medio-grandi di aragonite allungati, paralleli e torbidi, interrotti soltanto da una sottilissima fascia di cristalli molto più piccoli marcata da una pellicola curva rosso-bruna. Segue una banda di 3 mm., costituita da limpidi cristalli di calcite disposti a mosaico. Il contatto superiore è marcato dai vertici dei ventagli torbidi che si dipartono verso l'alto, mentre quello inferiore da una banda torbida dai contorni non netti di colorazione arancione scuro. La banda che segue, di 6 mm., è costituita da cristalli poligonali di calcite sovrapposti ad infiniti cristalli allungati aragonitici.

Sezione sottile 2-A (carota 5-A).

La sezione è interamente costituita dai cristalli aragonitici allungati e paralleli, di medie e piccole dimensioni. Nella parte alta è presente un sottilissimo corridoio vuoto perpendicolare all'asse di accrescimento della sezione, sicuramente di origine naturale, parallelo a questo tanti altri, con una persistenza orizzontale minore. Da un estremo all'altro della sezione il vuoto ha spessore irregolare. Circa a metà della sezione compaiono alcune bande bruno-rossastre verticali che delimitano palghe o di cristalli calcitici di grandi dimensioni, disposti a mosaico, sovrapposti da infiniti cristalli allungati di aragonite, o da calcite micritica assolutamente priva di impurezze.

Sezione sottile 2-B (carota 5-A).

La sezione è costituita da cristalli aragonitici allungati e paralleli, di medie e piccole dimensioni e omogeneamente torbidi. Sono presenti numerose plaghe in cui appaiono cristalli poligonali calcitici con tessitura a mosaico, a volte limpidi ed euedrali altre intorbiditi dalla sovrapposizione degli individui aragonitici e con i contorni meno netti e regolari. Queste plaghe sono sempre contornate dagli aloni pigmentanti rosso-bruni. Queste morfologie testimonierebbero la trasformazione dei cristalli aciculari di aragonite in cristalli poligonali calcitici.

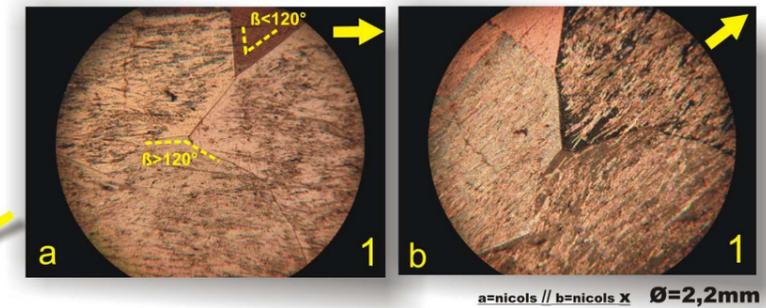
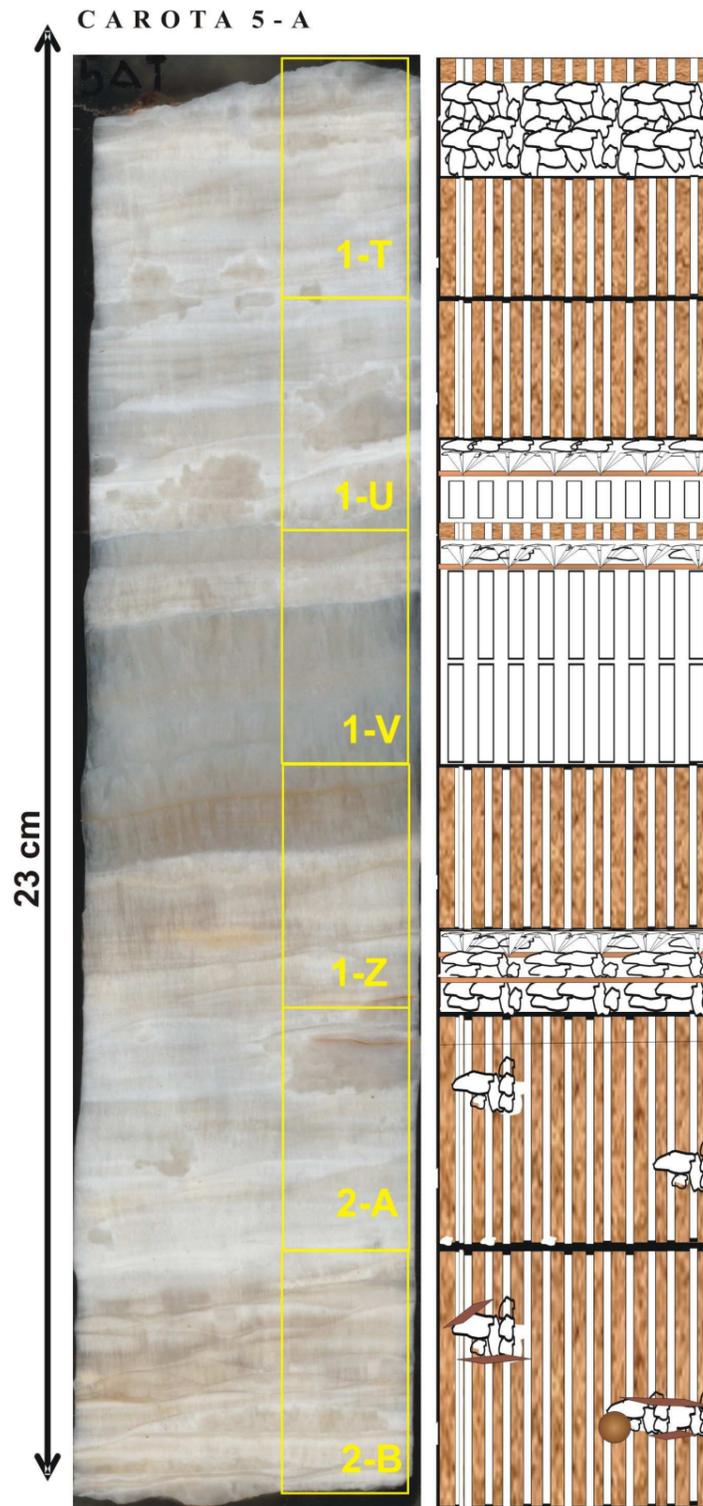


Foto 1: quando gli angoli perimetrali dei cristalli sono $\beta > 120^\circ$ i cristalli in contatto crescono in equilibrio tra loro, la competitività selettiva è equilibrata. Quando, invece, $\beta < 120^\circ$ un cristallo cerca di prevalere sull'altro.

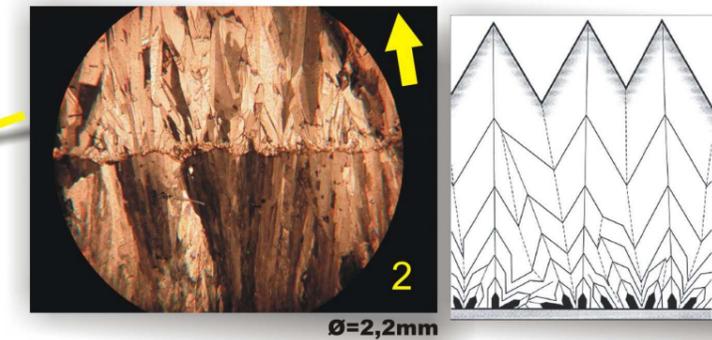


Foto 2: rappresentazione di un'interruzione del concrezionamento, durante la quale acque saturate di CaCO_3 hanno depositato una pellicola di materiale argilloso. Il concrezionamento è ripreso con la deposizione dei primi germi cristallini (cristalliti) che, per competitività selettiva, hanno lasciato possibilità di crescita soltanto a quelli con l'asse di crescita perpendicolare al substrato.



Foto 3: passaggio da una banda di cristalli calcitici allungati con tessitura a palizzata ad una costituita da cristalli calcitici poligonali disposti con tessitura a mosaico sovrapposti ai cristalli aciculari di aragonite. Il contatto tra le due bande è marcato da un alone torbido, bruno rossastro, costituito in prevalenza da ossidi e idrossidi di vari metalli in alcuni casi cristallini e in altri amorfo. Nella foto non compaiono i ventagli di cristalli aragonitici presenti alla base della banda torbida delle aree contigue a quella fotografata.

Sezione sottile 2-C (carota 6-A).

Sezione omogenea costituita interamente da cristalli allungati di aragonite di piccole e medie dimensioni. Gli individui aragonitici appaiono, per lo più, paralleli fra loro. Nella sezione si distinguono soltanto delle bande in cui c'è stata una variazione della grandezza dei cristalli. In tutta la sezione non si osserva alcuna evidenza morfologica testimone del processo di trasformazione dell'aragonite in calcite.

Sezione sottile 2-D (carota 6-A).

La sezione comincia con una banda millimetrica di cristalli allungati di aragonite con rapporto lunghezza larghezza maggiore di 6. Dopo questa fascia i cristalli aragonitici si presentano in dimensioni maggiori, sempre allungati, ma con un rapporto lunghezza-larghezza minore rispetto a quello dei cristalli precedenti. Questi rappresentano il prolungamento dei cristalli aragonitici più lunghi tra quelli generati dai ventagli (fans) aragonitici che si osservano alla base di questa banda e i cui vertici hanno alla base una fascia impercettibile torbida. La banda successiva, di alcuni millimetri, è costituita da limpidissimi cristalli di calcite, tendenzialmente allungati, e attraversati da sottili bande torbide con andamento seghettato. Alla base di questa si presenta una banda in cui gli individui di calcite appaiono più tozzi e di dimensioni micritiche. Il resto della sezione è costituito da cristalli aciculari di aragonite che distinguono bande in cui le dimensioni variano da piccole a medie.

Sezione sottile 2-E (carota 6-A).

La sezione è molto disomogenea sia per le dimensioni dei cristalli che per la tessitura e per la distribuzione delle impurezze.

I primi due millimetri della sezione è costituita da cristalli calcitici poligonali di piccole dimensioni distribuiti con una tessitura a mosaico. Succede una banda, spesso poco meno di due centimetri, costituita da una successione di sottili bande di cristalli aragonitici con dimensioni che variano da piccole a medie. Alla base di questa si osserva una pellicola sottile di materiale torbido rossastro. Succede una banda millimetrica di cristalli calcitici poligonali sovrapposti a minutissimi cristalli allungati di aragonite. Questi si dipartono da piccoli ventagli (fans) con i vertici in una banda di materiale torbido (Foto 1). Questa banda si presenta, nuovamente, dopo soli 2 millimetri costituiti da calcite micritiche limpide. Segue una banda, di mezzo centimetro, di cristalli calcitici allungati e limpidi di calcite. Alla base di questa banda è presente un'altra pellicola rossastra di materiale torbido. Solo su uno dei due lati della sezione da questa banda si diparte un ventaglio molto torbido di cristalli allungati di aragonite (Foto 2). La parte rimanente della sezione è costituita dalla sovrapposizione di cristalli allungati di aragonite, di grandi dimensioni, con cristalli calcitici poligonali disposti a mosaico, di dimensioni micritiche.

Sezione sottile 2-F (carota 6/7-A).

A metà della sezione è presente un canale vuoto di origine naturale; la sezione, così, si divide in due parti. La prima parte è costituita da cristalli aragonitici allungati di medie dimensioni. Saltuariamente tra un cristallo allungato e un altro, si riconosce qualche cristallo calcitico micritico. Sono presenti numerosissime pellicole di impurezze con diverse tonalità di colore. Il resto della sezione è costituito da cristalli calcitici di medie dimensioni disposti con una tessitura a palizzata. Si alternano bande in cui si concentrano le impurezze; queste si presentano con spessori molto variabili e, in alcuni casi con un andamento rettilineo, mentre in altri con un andamento seghettato.

CAROTA 6/7-A

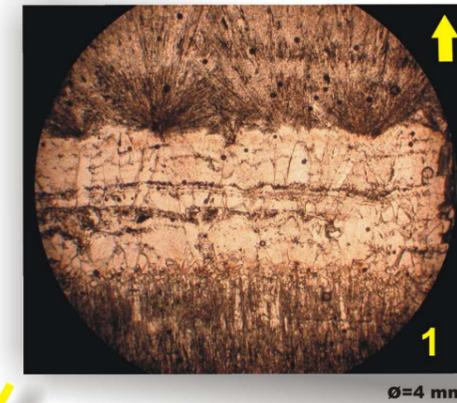
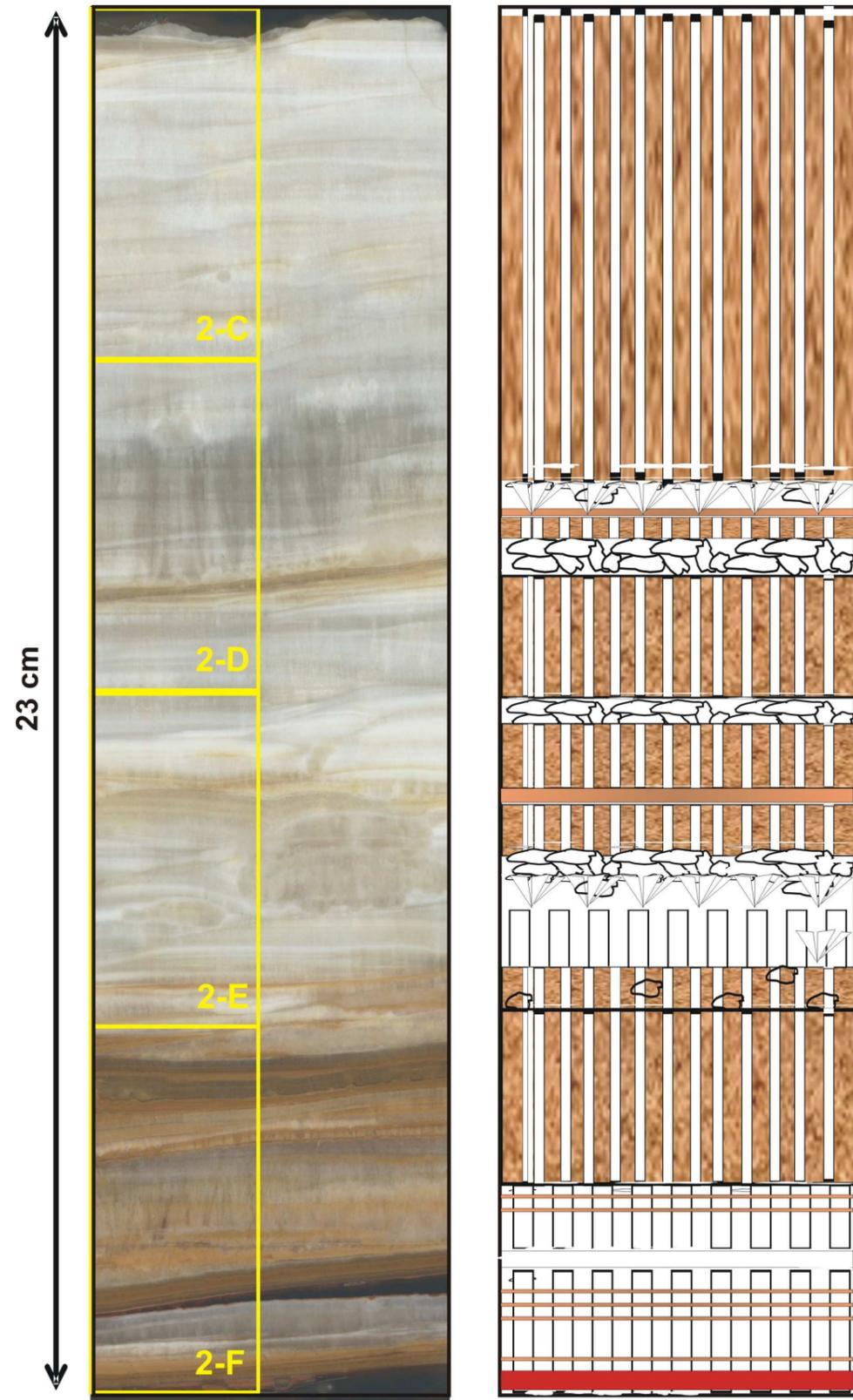


Foto 1: banda di cristalli calcitici tra due bande di deposizione aragonitica. Nel contatto con la banda superiore si osservano i ventagli dei cristalli aciculari di aragonite. Al contatto inferiore si osservano alcuni cristalli calcitici poligonali, di piccole dimensioni, disposti a mosaico e sovrapposti ai cristalli aciculari di aragonite. Mentre nel caso della deposizione dei livelli aragonitici la torbidità è distribuita in modo uniforme, nella deposizione dei livelli calcitici la torbidità si concentra in bande con andamento seghettato.

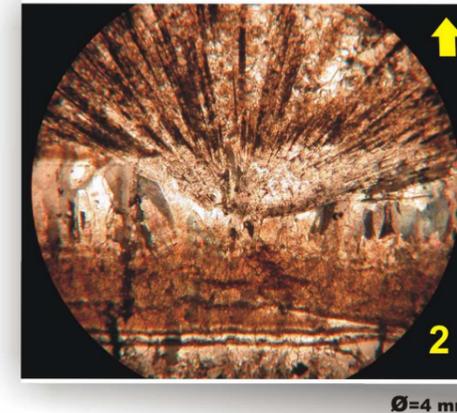


Foto 2: al centro della foto si osserva un ventaglio di cristalli aragonitici che si sovrappone ad una banda di cristalli calcitici. Al vertice del ventaglio sono presenti una serie di bande torbide rossastre; la torbidità viene trasportata dai cristalli aragonitici e intrappolata nella porosità infracristallina.



Foto 3: cristalli allungati aragonitici sovrapposti ai cristalli poligonali di calcite con tessitura a mosaico.

Sezione sottile 2-G (carota 8\9-A).

La sezione si presenta con un sottile livello di calcite micritica pigmentato da materiale torbido bruno rossastro. Il resto della sezione si presenta omogeneamente costituito dalla sovrapposizione di cristalli di calcite poligonali disposti a mosaico con cristalli di aragonite di grandi dimensioni paralleli fra loro. Nell'analisi microscopica della concrezione quaternaria di Santa Barbara, per la prima volta in questa sezione si osservano gli individui aragonitici con grandi dimensioni. I cristalli appaiono paralleli fra loro, ma sembrano avere origine da un unico grande ventaglio (fan) di cristalli aragonitici; probabilmente anche qui, come per la crescita dei germi cristallini calcitici, entra in gioco un processo di competitività selettiva nella crescita dei cristalli che favorisce lo sviluppo solo di alcuni germi cristallini, preferibilmente quelli paralleli all'asse di accrescimento della concrezione. I grandi cristalli di aragonite sono visibili anche ad occhio nudo sulla sezione della concrezione (vedi carota 8\9 A).

Sezione sottile 2-H (carota 8\9-A).

Il primo centimetro della sezione è costituito da cristalli aragonitici di grandezza media. Si riconoscono, molto chiaramente, i ventagli (fans) aragonitici da cui hanno avuto origine i grandi cristalli osservati nella sezione precedente. Succede una banda, di alcuni millimetri di spessore, di calciti di piccole dimensioni, allungate e parallele fra loro e all'asse di accrescimento dello speleotema. La banda è attraversata al centro da due sottili livelli di materiale torbido con andamento seghettato. Succede una banda, di spessore leggermente maggiore alla precedente, costituito da ventagli aragonitici con il vertice che parte da un livello di materiale torbido. Il resto della sezione è costituito probabilmente da soli cristalli calcitici. Si osservano alcune bande in cui questi appaiono allungati paralleli e limpidi, altre, invece, in cui si presentano con una tessitura a mosaico. Questi ultimi sono quasi completamente coperti da una grande quantità di materiale argilloso che maschera le loro morfologie.

Sezione sottile 2-I (carota 8\9-A).

La prima metà della sezione è costituita da un'alternanza di bande costituite da cristalli limpidi e allungati di calcite a bande costituite da cristalli calcitici poligonali e con tessitura a mosaico permeati da materiale argilloso. Il resto della sezione è costituita da cristalli poligonali di calcite disposti a mosaico. Si osserva un'alternanza di bande in cui cambia la dimensione dei cristalli di calcite, mentre la torbidità è distribuita in modo uniforme.

Sezione sottile 2-L (carota 8\9-A).

Il primo centimetro della sezione appare costituito da cristalli calcitici di medie e grandi dimensioni disposti con tessitura a mosaico, la torbidità è distribuita in modo uniforme. Il resto della sezione è costituito da cristalli di calcite di medie dimensioni, disposti con tessitura a palizzata. Questi sono attraversati da numerosissime pellicole torbide con varie colorazioni. Le pellicole attraversano i cristalli con un andamento seghettato che ricalca le terminazioni apicali dei cristalli. Al centro della sezione è presente un canale vuoto, probabilmente di origine naturale.

Sezione sottile 2-M (carota 8\9-A).

La sezione è interamente costituita da cristalli di calcite leggermente allungati e disposti con una tessitura a palizzata. Nella prima metà della sezione gli individui appaiono limpidi, mentre nella seconda la torbidità è elevatissima e si concentra in bande di vario spessore con andamento seghettato. Le punte della seghettature in alcuni casi appaiono fortemente arrotondate.

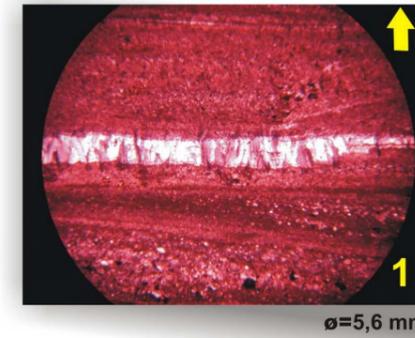
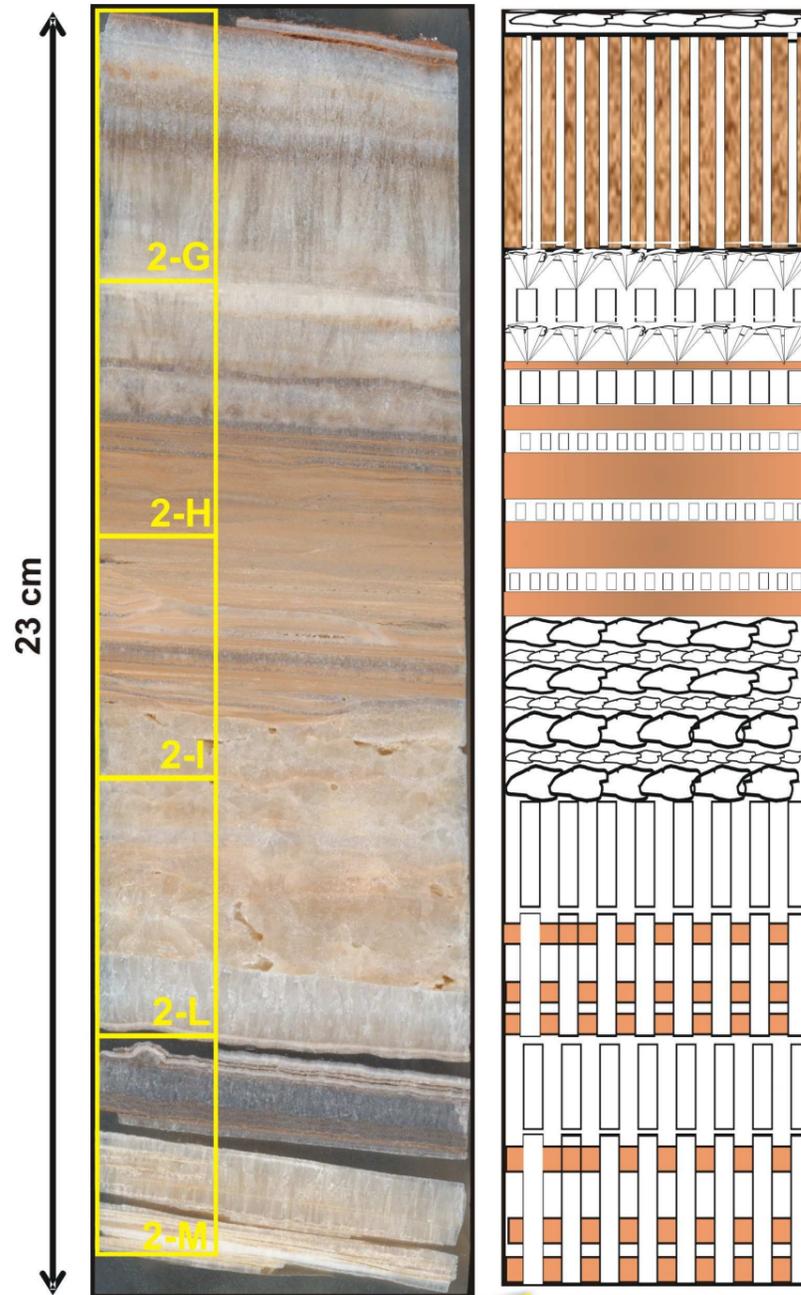
CAROTA 8/9-A

Foto 1: sottile livello di cristalli calcitici puri, allungati e con tessitura a palizzata, fra livelli deposizionali ricchissimi di materiale argilloso.

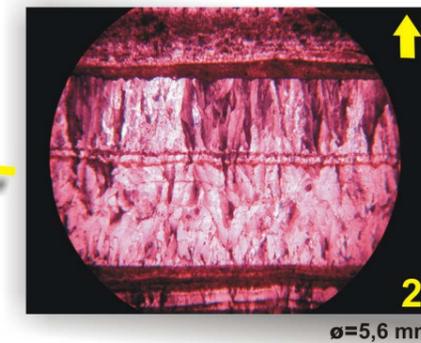


Foto 2: livello costituito da individui calcitici allungati e paralleli fra loro. La banda è attraversata da sottili livelli torbidi con andamento seghettato, a differenza delle bande adiacenti omogeneamente torbide. Alla base della banda delle calciti limpide i cristalli sembrano seguire la legge della competitività selettiva nel loro accrescimento parallelo a quello dell'asse della concrezione.

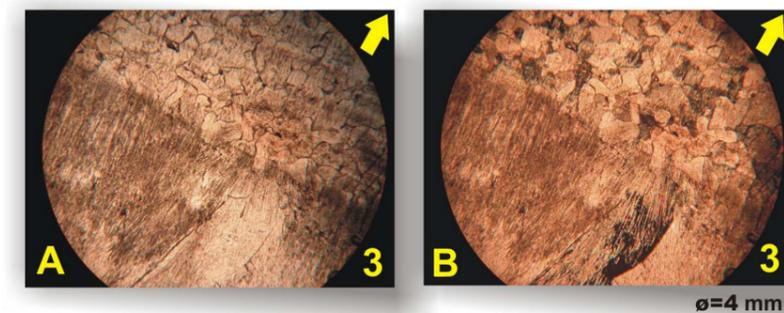


Foto 3: A nicols // e B nicols +. Contatto tra due bande, entrambe costituite dalla sovrapposizione di cristalli aragonitici aciculari con cristalli calcitici poligonali disposti a mosaico. Le dimensioni dei cristalli calcitici variano da una banda all'altra, mentre per i cristalli aragonitici varia la quantità. Probabilmente nel processo di trasformazione dell'aragonite in calcite, queste due differenti morfologie possono dipendere o da una differenza della velocità della trasformazione o dalla fase raggiunta da questa, primordiale per i cristalli calcitici più grandi e avanzata per i più piccoli.

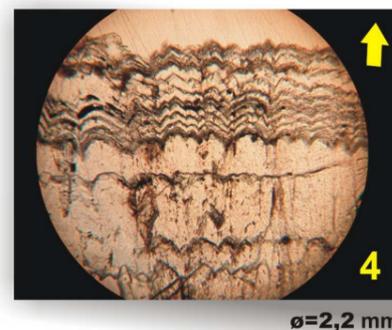


Foto 4: livello calcitico con cristalli allungati e paralleli fra loro. Il livello è attraversato da numerose bande di materiale torbido con andamento seghettato, marcando le terminazioni apicali dei cristalli.

Sezione sottile 2-N (carota 10\11-A).

L'intera sezione è costituita da cristalli allungati di calcite, con tessitura a palizzata. Si osservano numerosissime bande in cui cambia la dimensione dei cristalli. Le impurità della deposizione si concentrano in numerose bande, di svariati spessori, di colore beige-marrone scuro.

Sezione sottile 2-O (carota 10\11-A).

Sezione morfologicamente identica alla sezione precedente 2-N, a meno di una fascia millimetrica, al top della sezione, in cui i cristalli sono di piccole dimensioni e con tessitura a mosaico. E' interessante la presenza di due canali vuoti: il primo, dopo pochi millimetri dall'inizio della sezione, il secondo a metà della sezione. Entrambi i canali spezzano i cristalli in due parti. Essi, infatti, più che superfici di dissoluzione, sembrano superfici di fatturazione. La potrebbe essere legata a o movimenti sismici, o ad uno stress aggiuntivo, per mano dell'operatore nella preparazione della sezione sottile, di una superficie di debolezza.

Sezione sottile 2-P (carota 10\11-A).

Sezione completamente rappresentata da cristalli di calcite allungati e paralleli tra loro e all'asse di accrescimento della concrezione. I cristalli, di medie dimensioni, sono limpidi e le impurità sono concentrate nelle tante bande seghettate che attraversano i cristalli, marcandone le loro terminazioni apicali. Circa a metà della sezione è presente un canale vuoto ad andamento irregolare. Lungo i bordi del canale sono visibili alcune bande sottili scure di impurità con andamento seghettato e i piani di sfaldatura di alcuni cristalli.

Sezione sottile 2-Q (carota 10\11-A).

Nella parte alta la sezione è costituita dalla sovrapposizione di cristalli calcitici di medie e grandi dimensioni con tessitura a mosaico e i cristalli aciculari di aragonite. Probabilmente si osserva uno stadio avanzato della trasformazione, perché i bordi dei cristalli sono netti e regolari e gli angoli fra i cristalli indicano la loro stabilità. Sono ben visibili i piani di sfaldatura romboedrici soprattutto in prossimità dei vuoti, presenti in quest'area che appare particolarmente stressata. Circa ad un terzo della sezione appare un canale vuoto spesso circa 3 mm. Macroscopicamente, osservando la carota originale da cui è stata ricavata la sezione, il canale non appare assolutamente continuo, ma si presenta più come un vuoto dovuto ad un momento di inversione della saturazione dell'acqua che ha dato luogo ad una dissoluzione del carbonato di calcio precedentemente depositato. Segue una banda, di circa mezzo centimetro, morfologicamente simile alla precedente. Il resto della sezione è costituito da cristalli calcitici che si presentano allungati e a palizzata; inizialmente completamente privi di impurità, successivamente permeati da bande torbide seghettate di differenti spessori di colore marrone-scuro.

Sezione sottile 2-R (carota 10\11-A).

La sezione è interamente costituita, a meno degli ultimi 5 mm., da medio-grandi cristalli di calcite con abito allungato e tessitura a palizzata. Le impurità della concrezione si concentrano preferenzialmente in bande di diversi spessori marrone-scuro, sempre con andamento seghettato. Nell'ultima parte i cristalli hanno dimensioni minori e si dispongono con tessitura a mosaico; si osserva una elevata porosità. A forti ingrandimenti, si riconoscono alcuni cristalli relitti di aragonite. Probabilmente, questa morfologia rappresenta una fase finale del processo di trasformazione polimorfica dell'aragonite in calcite; l'elevata porosità rappresenterebbe i vuoti lasciati dalla dissoluzione dei cristalli aragonitici non occupati dalla crescita dei cristalli calcitici.

Sezione sottile 2-S (carota 10\11-A).

La sezione è costituita dai medi cristalli di calcite allungati e paralleli all'asse di accrescimento, attraversati da sottili bande seghettate in cui si concentrano le impurità.

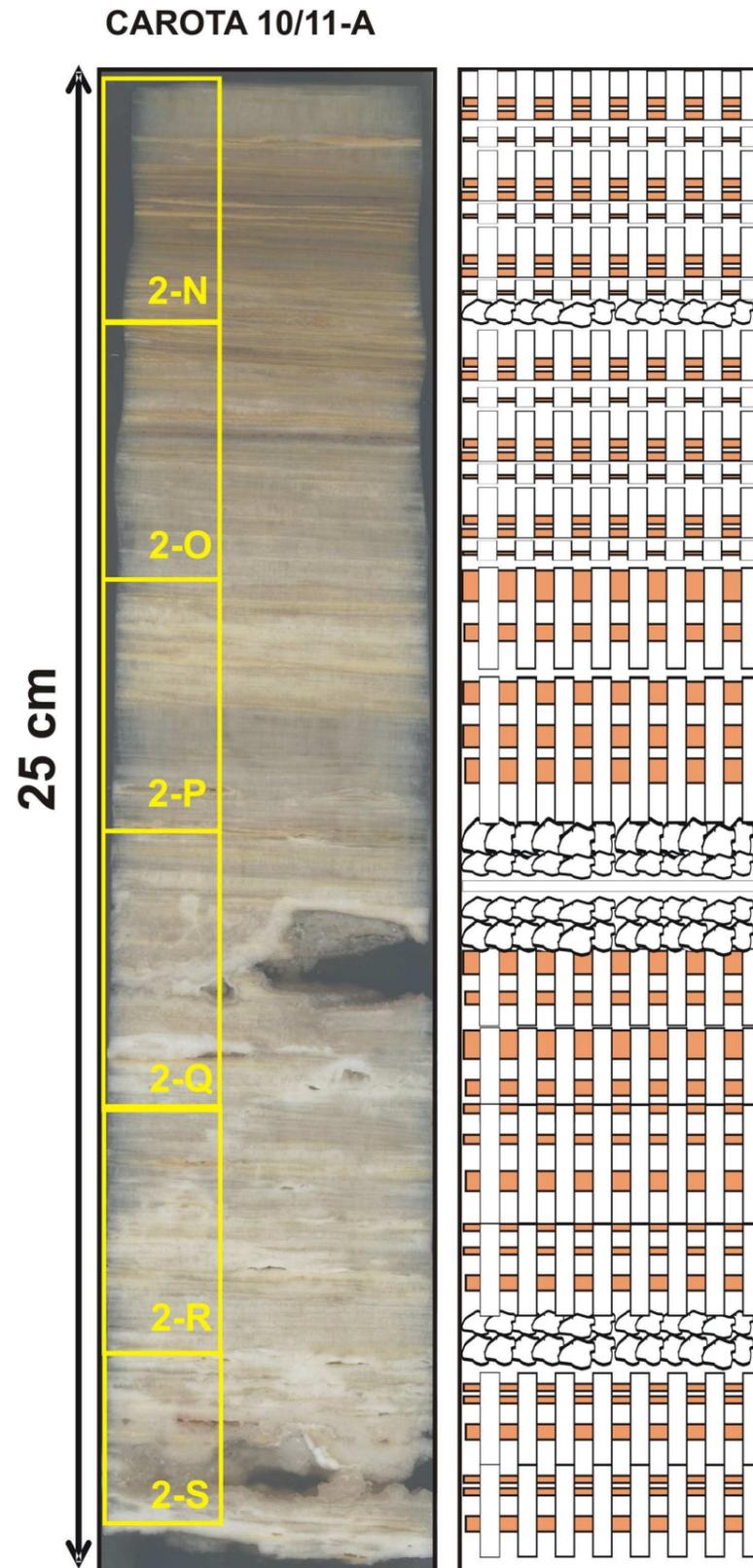


Foto 1: canale vuoto di probabile origine naturale per la totale assenza di frammenti cristallini e per i bordi dei cristalli netti e regolari. Gli individui calcitici mostrano i piani romboedrici di sfaldatura tipici degli cristalli calcitici.



Foto 2: sovrapposizione di cristalli aciculari di aragonite con cristalli calcitici poligonali, di piccole e medie dimensioni, disposti a mosaico. Nella parte centrale della foto si osserva una banda in cui i cristalli aragonitici sono meno abbondanti.

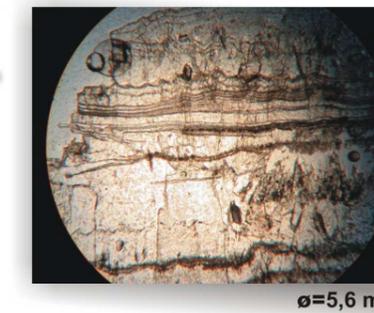


Foto 3: bande seghettate costituite da materiale torbido. Dove la dimensione dei cristalli è minore, come in questo caso, è maggiore il numero di bande.



Foto 4: cristalli di calcite allungati. I cristalli, nel complesso, non sembrano proprio paralleli fra loro; in realtà si accrescono da un substrato ondulato, costituito da una banda di materiale argilloso, e ogni cristallo è perfettamente perpendicolare a questo. La banda torbida separa questa banda da una sottostante in cui morfologie e tessiture dei minerali cambiano.

Sezione sottile 2-T (carota 12\16-A).

I cristalli di questa sezione sono tutti allungati e paralleli tra loro, con dimensioni che variano da medi a grandi. E' presente un'elevata porosità, sia intracristallina che infracristallina, sicuramente di origine naturale. Presenza di pellicole rosso porpora lungo i bordi di alcuni canali vuoti presenti nella parte bassa della sezione, in cui tutti i cristalli presentano, in modo evidente, i piani di sfaldatura.

Sezione sottile 2-U (carota 12\16-A).

La sezione è costituita da individui calcitici di medie dimensioni con tessitura in parte a mosaico e in parte a palizzata; essi non sono perfettamente riconoscibili perché velati dalla distribuzione omogenea di materiale torbido, di cui sono ben note, però, anche le bande in cui esso si concentra che hanno un andamento sinusoidale. Nella parte bassa della sezione si osserva un livello, spesso circa 2 millimetri, in cui si sono concentrati tre vuoti di forma allungata e perpendicolari all'asse di accrescimento dello speleotema. Il livello, lì dove non sono presenti i vuoti è costituito da piccoli ventagli di cristalli aciculari di aragonite. Si riconosce, così, l'identità mineralogica di questa fase deposizionale. Probabilmente, infatti, questo livello, come gli altri presenti in questa porzione della concrezione carbonatica studiata, rappresenta un livello aragonitico successivamente cariato dai processi di trasformazione polimorfica dei due carbonati riconosciuti nel concrezionamento. Probabilmente questa fase rappresenta l'ultimo stadio della trasformazione, in cui i cristalli calcitici poligonali sono euedrali e di grandi dimensioni, e i cristalli relitti si osservano raramente e solo a forti ingrandimenti; inoltre questi ultimi si presentano anche singolarmente all'interno di un unico cristallo calcitico, differentemente da quanto osservato nel resto dello speleotema.

Sezione sottile 2-V (carota 12\16-A).

I primi tre centimetri della sezione sono costituiti da un'alternanza di livelli di cristalli calcitici medi allungati e paralleli tra loro, limpidi e con la torbidità concentrata in bande seghettate, e livelli di piccoli cristalli allungati di calcite con un'elevata torbidità intracristallina. L'ultimo centimetro della sezione è, invece, rappresentato dalla sovrapposizione di cristalli calcitici poligonali di piccole dimensioni a cristalli aragonitici aciculari; maggiore, in questa porzione, anche la porosità infracristallina.

Sezione sottile 2-Z (carota 12\16-A).

La sezione è costituita da un'alternanza di livelli con diversa morfologia e tessitura. L'alternanza è data da livelli di calciti allungate a palizzata limpide, e da micriti calcitiche sovrapposte a minutissimi individui aciculari di aragonite. Verso il centro della sezione, la presenza di un alone pigmentante, spesso alcuni millimetri, maschera completamente la morfologia dei cristalli sottostanti.

Sezione sottile 3-A (carota 12\16-A).

I primi 5 mm. della sezione sono occupati da cristalli calcitici leggermente allungati di piccole e medie dimensioni. Il resto della sezione è costituito da piccoli cristalli poligonali di calcite sovrapposti ai cristalli aciculari di aragonite. Nella prima parte la torbidità si concentra in bande ondulate e/o rettilinee, mentre nel resto della sezione si distribuisce omogeneamente. Sono presenti numerosi vuoti, di forme e dimensioni diverse, sia infracristallini che intracristallini.

Sezione sottile 3-B (carota 12\16-A).

L'intera sezione è costituita dalla sovrapposizione di piccoli cristalli calcitici poligonali disposti a mosaico, con i cristalli aciculari di aragonite. La porosità, sia infra che intra-cristallina è molto elevata come nelle sezioni precedenti.

Sezione sottile 3-C (carota 12\16-A).

La sezione si presenta nel primo centimetro come la sezione precedente. Il resto della sezione è costituito da cristalli calcitici di medie dimensioni, allungati e disposti con tessitura a palizzata. In questa area della sezione le impurezze della concrezione si concentrano nuovamente in sottili bande parallele alla sequenza deposizionale.

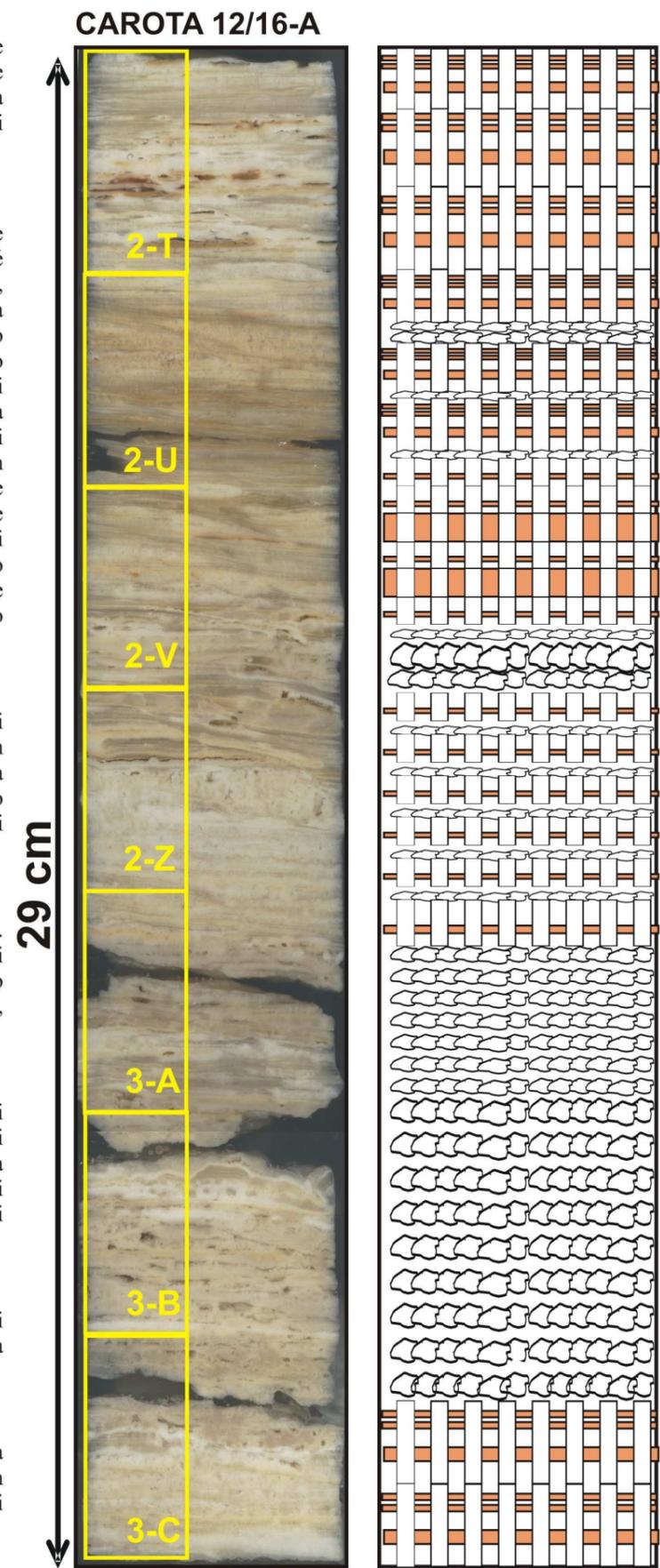


Foto 1: cristalli poligonali di calcite di grandi dimensioni con tessitura a mosaico. Nella foto si osserva l'elevata porosità di questa fase deposizionale; probabilmente per una completa trasformazione di cristalli aragonitici, dei quali non si osservano più i cristalli relitti, il cui spazio è stato occupato solo parzialmente dai cristalli calcitici di neoformazione.

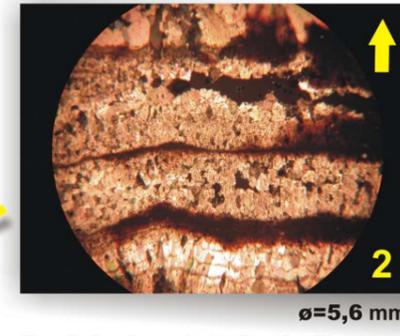


Foto 2: banda costituita da cristalli poligonali di calcite disposti a mosaico sovrapposti ai cristalli aciculari di aragonite. Sono presenti numerosi vuoti tra i cristalli dovuti, probabilmente, alla fase, intermedia, della trasformazione dell'aragonite in calcite; i vuoti rappresenterebbero gli spazi lasciati dalla dissoluzione dell'aragonite in cui i cristalli di calcite non si sono ancora accresciuti. Il contatto con le bande adiacenti, formate dalla deposizione di cristalli calcitici leggermente allungati e paralleli, è marcato da aloni pigmentanti di materiale torbido; questi non sono mai presenti nelle fasi deposizionali calcitiche, ma solo in quelle aragonitiche, dove si colloca tra i vari individui. La presenza degli aloni lungo il bordo delle aree in cui sono avvenute le trasformazioni polimorfiche dei due carbonati porterebbe ad interpretarli come uno dei prodotti della trasformazione in seguito ad una loro espulsione dalla porosità intracristallina per la dissoluzione degli individui aragonitici.

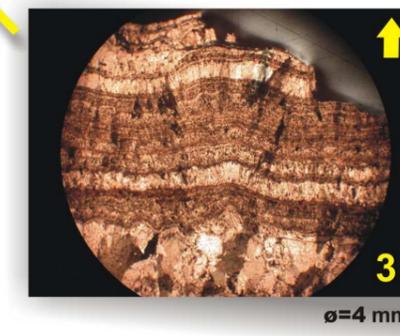


Foto 3: bande di materiale torbido con andamento ondulato. L'andamento più o meno dolce delle bande è legato, secondo le osservazioni svolte su tutto il concrezionamento, alla morfologia dei cristalli. Solitamente le bande si osservano con andamento seghettato, con picchi molto affilati, quando attraversano i cristalli calcitici allungati e perfettamente paralleli tra loro (tessitura a palizzata); mentre si presentano con un andamento più dolce quando attraversano cristalli calcitici poligonali o cristalli calcitici allungati non perfettamente paralleli tra loro ma disposti con una tessitura leggermente radiale o a ventaglio.

Capitolo 6

Articolo 1

Questo lavoro è stato raccolto negli Atti del Convegno “Grotte di Miniera. Tra economia e turismo”, svolto a Iglesias (CA) tra l' 1 e il 5 Dicembre 2004; gli Atti sono stati pubblicati nel XVII volume della seconda serie del periodico “Memorie dell’Istituto Italiano di Speleologia”, nel 2005.

Nel convegno sono stati presentati i risultati dei lavori del Progetto MIUR 2002 “Studio morfologico e mineralogico di speleotemi per ricostruire particolari ambienti carsici”.

STUDIO MORFOLOGICO E MINERALOGICO DI DETTAGLIO DEL CONCREZIONAMENTO DEL SISTEMA CARSICO DI SANTA BARBARA (MINIERA DI SAN GIOVANNI, IGLESIAS)¹

Paolo Forti², Antonio Pagliara³, Ermanno Galli⁴, Antonio Rossi⁴, Jo De Waele⁵, Angelo Naseddu⁶,
Silvestro Papinuto⁷

Riassunto

Il sistema carsico di Santa Barbara è costituito da due grandi vuoti subverticali (Santa Barbara 1 e Santa Barbara 2) che si aprono al contatto con un filone mineralizzato a solfuri nella Miniera di San Giovanni (Iglesias). Mentre Santa Barbara 1 viene considerata una delle grotte di miniera più famose al mondo per i bei cristalli euedrali di barite che tappezzano le sue pareti, l'intero sistema può essere considerato uno dei più antichi in assoluto avendo iniziato a svilupparsi nel Cambriano. Entrambe le grotte ospitano grandi concrezioni attive di calcite e/o aragonite che in alcuni casi coprono parzialmente i cristalli di barite.

Lungo il fornello che collega la galleria mineraria alla cavità superiore (Grotta di Santa Barbara 1), è stata intercettata una sequenza deposizionale di circa sei metri, costituita, dalla base alla sommità, da : a) una concrezione subacquea (*cave clouds*) di calcite e/o aragonite; b) un sedimento terroso-argilloso suddiviso in varie bande con nette variazioni di colore dal nero al rosso mattone; c) una drusa di cristalli tabulari di barite bruno rosati lunghi sino a 7 cm e d) una crostone stalagmitico di calcite/aragonite che costituisce il pavimento della grotta, tuttora in fase di concrezionamento.

Nel 2002, nell'ambito di una ricerca multidisciplinare finalizzata a definire l'evoluzione speleogenetica dell'intero sistema carsico, è stato intrapreso uno studio di dettaglio sugli speleotemi in esso presenti. A tale scopo sono state prelevate 4 carote, due dalla grotta superiore (Santa Barbara 1) e due da quella inferiore (Santa Barbara 2), su cui sono stati successivamente condotti studi morfologici, mineralogici, petrografici, chimici e tessiturali. La parte superiore di una delle carote di Santa Barbara 2 è stata utilizzata anche per datazioni U/Th, per la determinazione degli isotopi stabili dell'ossigeno e del carbonio e per analisi di luminescenza al fine di ricostruire le variazioni climatiche e/o ambientali che hanno interessato l'area del sistema carsico nell'ultimo milione di anni: questi studi sono al momento ancora in corso.

¹ Ricerca effettuata nell'ambito del Progetto MIUR 2002 "Studio morfologico e mineralogico di speleotemi per ricostruire particolari ambienti carsici" Resp. Prof. Paolo Forti

² Istituto Italiano di Speleologia, Via Zamboni 67, 40126 BOLOGNA. forti@geomin.unibo.it

³ Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico-Ambientali, Università di Bologna, Via Zamboni 67, 40127 BOLOGNA

⁴ Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Modena e Reggio Emilia, Largo S. Eufemia 19, 41100 MODENA

⁵ Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Cagliari, Via Trentino 51, 09127 CAGLIARI

⁶ IGEA SpA, Località Campo Pisano, 09016 IGLESIAS – Speleo Club Domusnovas, 09015 DOMUSNOVAS (CA)

⁷ Speleo Club Domusnovas, 090015 DOMUSNOVAS (CA)

I principali risultati sino ad ora conseguiti sono i seguenti: 1) le grotte di Santa Barbara 1 e Santa Barbara 2 fanno parte dello stesso *karst* ed hanno avuto un'identica evoluzione dei loro speleotemi; 2) mineralizzazioni a solfuri si sono messe in posto all'interno del sistema carsico quando il concrezionamento era già iniziato; 3) la deposizione di baritina non è stato un evento isolato, ma si è ripetuto almeno una seconda volta, anche se con caratteristiche diverse; 4) gli ossidati che nel meccanismo di concrezionamento precedono l'evento principale di formazione della baritina si sono rivelati di notevole interesse mineralogico comprendendo ossidi-idrossidi piuttosto rari come eterolite, idroeterolite, calcofanite, cesarolite e coronadite (?) riconosciuti per la prima volta nell'ambiente di grotta; 5) la successione temporale e di dettaglio dei vari eventi speleogenetici avvenuti all'interno del sistema carsico è stata meglio definita.

Parole chiave: speleotemi, minerali di grotta, evoluzione speleogenetica, grotte di miniera, Sardegna

Abstract

Santa Barbara (Iglesias, Sardinia) is a world renown mine cave system, because it hosts perhaps the best display of barite crystals developed within natural cavities. The karst system consists of two large subvertical voids (presently not interconnected) developed just in contact with a poly-sulphide vein in the San Giovanni mine (Iglesias, Sardinia) and it is supposed to be one of the oldest in the world because its development started in the Cambrian age. The caves host huge still active calcite and/or aragonite speleothems partially covering the euhedral barite crystals. Along the vertical shaft connecting the mine gallery with the upper cave a six meters thick depositional sequence has been exposed. It consist from bottom (bedrock) to top of: (a) a calcite-aragonite subaqueous speleothem (*cave clouds*); (b) an earthy layered sediment with sudden colour changes ranging from black to orange; (c) a layer consisting of honey to hazel-brown barite tabular crystals up to 7 cm high and (d) a calcite-aragonite vadose speleothem (flowstone) which represents the still active cave floor.

In 2002 a multidisciplinary research started with the aim to define the speleogenetic history of the karst system by studying in detail the hosted speleothems: 4 different drillings were done (2 in the upper and 2 in the lower cave) and the obtained cores were used for different purposes (detailed morphological, mineralogical, petrographical, textural analyses). The upper part of a speleothem (corresponding to the last and still developing calcite-aragonite deposit) was also used for luminescence, stable isotope and U/Th analyses to reconstruct the climate and the environmental changes occurred in the cave area in the last 1,000,000 years: all these studies are still in progress.

At the moment the main achieved result may be summarized as: 1) Santa Barbara 1 & 2 caves belong to the same karst system, because their speleothems underwent exactly the same evolution; 2) the sulphide minerals

were deposited within the karst system when the carbonate deposition had already started; 3) the barite deposition was not a single event but occurred at least once earlier although with different characteristics; 4) the oxides-hydroxides deposits just in between the two barite events have a noticeable importance from the mineralogical point of view, with the deposition of some very rare minerals, some of which new for the cave environment (hetaerolite, hydrohetaerolite, chalcophanite, cesarolite, coronadite(?)); 5) the chronology of the different speleogenetic mechanisms active time by time in the karst system are now better understood and detailed.

Keywords: speleothems, cave minerals, speleogenetic evolution, mine caves, Sardinia

Introduzione

Santa Barbara 1 (Iglesias, Sardegna) è una grotta di miniera tra le più conosciute al mondo anche perchè sulle sue pareti si trovano forse i più bei cristalli di barite (Fig.1) formatisi all'interno di una cavità naturale (Forti & Perna, 1981, 1983; Hill & Forti, 1997). Il sistema carsico consiste in due cavità pressochè sovrapposte (Fig. 2) sviluppatasi esattamente al contatto di un giacimento di polisolfuri (in prevalenza galena) nella miniera di San Giovanni. Le grotte ospitano grandi concrezionamenti ancora attivi di calcite e/o aragonite che ricoprono parzialmente le druse di barite. Sulle pareti del fornello che collega la galleria mineraria alla grotta superiore (Santa Barbara 1) è possibile osservare una sequenza di depositi chimici di circa 7 metri di spessore che a grandi linee può essere suddivisa in quattro parti ed esattamente, dal basso verso l'alto: a) uno speleotema subacqueo tipo *cave-clouds* composto essenzialmente di calcite; b) un sedimento di aspetto terroso, stratificato, con periodiche brusche variazioni cromatiche dal giallo arancio al nero; c) uno strato di cristalli euedrali di barite di lunghezza fino a 7 centimetri, di colore dal giallo mielato al nocciola; d) una concrezione vadosa di calcite e/o aragonite ancora attiva (crostone stalagmitico) che costituisce il pavimento attuale della grotta. Pochi anni dopo la scoperta di questa prima cavità avvenuta nel 1952, è stato effettuato uno studio mineralogico sulle bariti che rappresentano l'elemento più caratterizzante della grotta di Santa Barbara 1 (Rossetti & Zucchini, 1957).

Nei primi anni 80 i lavori di scavo per una discenderia portarono ad intersecare a livello + 50 m s.l.m. un altro grande vuoto naturale parzialmente riempito da sedimenti siltoso-argillosi: questa nuova cavità, vicina alla grotta di Santa Barbara 1, ma ubicata ad una quota inferiore, presentava morfologie e speleotemi assai simili, come ad esempio la presenza diffusa di druse di barite. Per tali analogie i primi esploratori la chiamarono Santa Barbara 2, ipotizzando che facesse parte dello stesso sistema carsico, anche se allora non fu possibile effettuare l'esplorazione completa che si arrestò alla base di un grande pozzo verticale (Fabbri & Forti, 1986). Questa, conclusa solo nel 2004 (Badino, 2005), ha confermato l'ipotesi iniziale che riteneva

le due cavità appartenenti ad un unico sistema, anche se ancora non è stato possibile individuarne il collegamento diretto, forse nascosto dai grandi spessori di concrezioni e di sedimenti in esse presenti. Vari autori (Forti & Perna, 1982; Perna, 1983; Bini et al., 1988) hanno discusso l'evoluzione speleogenetica di questa struttura carsica sulla base delle evidenze morfologiche mettendola in relazione ai principali eventi che hanno caratterizzato il distretto minerario di Iglesias dal Cambriano in poi. Gli stessi autori concordano nell'ipotizzare che l'intero sistema abbia iniziato a svilupparsi prima della messa in posto dei principali corpi mineralizzati. Pertanto il complesso carsico di Santa Barbara può essere considerato uno dei più antichi al mondo e si ipotizza abbia subito almeno cinque cicli carsici successivi.

Nel 2002 è iniziata una ricerca multidisciplinare per definire l'evoluzione speleogenetica di questo sistema carsico attraverso lo studio di dettaglio degli speleotemi ospitati. Sulle concrezioni campionate sono state condotte analisi morfologiche, petrografiche, mineralogiche, chimiche e tessiturali. La parte sommitale di una delle carote di Santa Barbara 2 (corrispondente alle concrezioni di calcite e/o aragonite più recenti e ancora attualmente in accrescimento) è stata utilizzata per le analisi di luminescenza, la determinazione degli isotopi stabili dell'ossigeno e del carbonio ed il rapporto U/Th al fine ricostruire le variazioni climatiche e ambientali che hanno interessato il sistema carsico nell'ultimo milione di anni. Tutti questi studi sono ancora in corso, ma alcuni interessanti risultati sono già stati ottenuti (De Waele *et Al.*, 2004°, Pagliata 2004). Nel presente studio, dopo aver brevemente riassunto il lavoro sperimentale effettuato all'interno delle cavità e successivamente in laboratorio, vengono descritti i minerali degli speleotemi che tappezzano le due grotte ed infine viene proposto uno schema evolutivo dell'intero complesso in funzione delle nuove conoscenze acquisite.

Parte Sperimentale

Nell'ottobre 2003 è stata eseguita una prima campionatura della successione deposizionale affiorante sulle pareti del fornello di collegamento tra la galleria mineraria e la grotta di Santa Barbara 1; successivamente sono state prelevate 4 carote: due da Santa Barbara 1 e due da Santa Barbara 2 (Figg. 3, 4). Le ultime due hanno rilevato, quasi alla base della concrezione, la presenza di mineralizzazioni a galena con blenda accessoria che in una geode si associano a bei cristalli euedrali di calcite, dolomite e cerussite (Fig. 5).

Le due carote prelevate in Santa Barbara 1, non avendo raggiunto la base del concrezionamento, non hanno incontrato mineralizzazioni a solfuri, ma hanno permesso di mettere in evidenza la grande variabilità di spessore delle diverse bande che costituiscono gli speleotemi. E' tuttavia importante sottolineare che, pur nella diversità dei loro caratteri scalari (spessore delle bande), le quattro carote mostrano una sostanziale

analogia dal punto di vista compositivo, morfologico e tessiturale, caratteri questi che confortano l'ipotesi di una loro appartenenza ad un unico sistema carsico.

Mentre dalla parte sommitale di una delle carote di Santa Barbara 2 sono stati preparati provini per le datazioni assolute tramite il metodo U/Th e per le determinazioni degli isotopi stabili di ossigeno e carbonio, da una di quelle di Santa Barbara 1 sono state preparate sezioni di sei mm di spessore per la determinazione presso l'Università di Sofia (Bulgaria) degli effetti di luminescenza: queste analisi sono attualmente in fase di svolgimento ed i risultati saranno disponibili per la stampa in un prossimo futuro.

Dalle due carote rimanenti (una di Santa Barbara 1 e l'altra di Santa Barbara 2) sono state ricavate sezioni sottili per uno studio di dettaglio al microscopio polarizzante: la descrizione morfologica, paragenetica e tessiturale è stata corredata anche da una documentazione fotografica dei caratteri collegabili a variazioni di chimismo delle acque concrezionanti. I risultati incrociati delle osservazioni fatte sulle due carote hanno evidenziato una perfetta analogia degli strati fra loro correlabili, anche se di spessore diverso.

Dalle stesse carote sono stati prelevati anche il materiale per le analisi chimiche mediante microsonda elettronica e per gli esami röntgenografici: sia diffrattometrici che con camere Gandolfi. Tutti i dati ottenuti hanno messo in evidenza la complessa e peculiare composizione dei livelli di materiale terroso presenti in tutte le carote e, in modo particolare, nella successione deposizionale del fornello di accesso a Santa Barbara 1 dove raggiungono spessori anche metrici.

I minerali delle concrezioni di Santa Barbara 1 e Santa Barbara 2

Le analisi di dettaglio degli speleotemi presenti nel sistema carsico di Santa Barbara hanno messo in evidenza il notevole interesse compositivo della sequenza sedimentaria rivelatasi ricca di differenti specie mineralogiche, anche rare (Tab.1). Gran parte della concrezione è costituita da carbonato di calcio (essenzialmente calcite ma anche aragonite in particolare nella sua parte sommitale); l'importanza di queste presenze al fine della ricostruzione delle condizioni paleoambientali e paleoclimatiche che hanno influito sulla loro formazione non verrà trattato in questo lavoro, in quanto la loro analisi dettagliata è in corso di approfondimento.

Va tuttavia sottolineato che mentre la base delle concrezioni appare costituita da calcite depositate da acque termali, in quanto presenta un'intensa e caratteristica fluorescenza di colore rosso vivo se irradiata con raggi UV, quella sommitale presenta una debole fluorescenza di color giallo pallido tipica di un concrezionamento a bassa temperatura da parte di acque meteoriche di percolazione. Gli aspetti mineralogicamente più rilevanti nella sequenza deposizionale del sistema carsico di Santa Barbara risultano essere tre e riferibili:

- 1- alla parte basale dove la messa in posto dei giacimenti ha portato solfuri metallici a depositarsi all'interno di vuoti naturali già parzialmente concrezionati;
- 2- ai due episodi che nella sequenza hanno favorito la formazione di barite;
- 3- alla deposizione di ossidi ed idrossidi metallici avvenuta nell'intervallo tra i due eventi di formazione della barite (Figg. 6, 7).

La presenza di galena all'interno della concrezione e la scarsa alterazione della calcite su cui i solfuri di Pb e Zn si sono depositati dimostrano che tali mineralizzazioni si sono messe in posto quando il sistema carsico era già formato e che la loro genesi è avvenuta ad una termalità tale da non modificare in modo rilevabile i caratteri chimici e fisici della concrezione carbonatica ospite. In sezione sottile, infatti, attorno ai cristalli di solfuro, prevalente galena e sfalerite accessoria, sono presenti bande molto sottili di cerussite, la cui genesi sembra attribuibile più a reazioni chimiche che a cause termiche. Nelle stesse sezioni sono ben riconoscibili perfetti individui rombici di dolomite con colori di interferenza brunacei.

In una geode intercettata da una delle carote di Santa Barbara 2, associati a bei romboedri di calcite ed a cubetti di galena si possono osservare cristalli anche millimetrici di cerussite, vitrei, semitrasparenti, con perfetto abito prismatico e terminazione bipiramidale (Fig. 8 a, b). La presenza contemporanea di individui ben cristallizzati di questi minerali ne testimonia una genesi in un ambiente di acque termali. Per quanto riguarda la barite, già oggetto di uno studio precedente (Rossetti & Zucchini, 1957), è qui sufficiente ricordare che in base ai nuovi risultati la sua deposizione non è stato un evento isolato, ma si è ripetuta almeno una seconda volta, anche se in un ambiente con caratteristiche diverse.

Dal punto di vista mineralogico i risultati più interessanti sono quelli relativi agli ossidati presenti o come sottili intercalazioni nelle carote oppure in accumuli di spessore nettamente maggiore nella "tasca" attraversata dal fornello, ora studiati in dettaglio per la prima volta.

La maggior parte dei campioni presi in esame è costituita da concrezioni di calcite in fitte laminazioni sovrapposte di diverso spessore e colore variabile dal bianco latte al rosato, dal giallo pallido al nocciola. costituite da cristalli allungati secondo la direzione di accrescimento dello speleotema e di dimensioni variabili da submillimetriche a centimetriche. La loro differenza di colore è imputabile a microinclusioni di natura diversa, come evidenziato dalle numerose analisi chimiche effettuate in microsonda elettronica.

Rilevante la presenza di barite (Fig. 8c) sia come un fitto intreccio di bei cristalli tabulari, vitrei, semitrasparenti, associati ad individui di calcite in un livello di spessore centimetrico intercettato dal fornello, sia come minuti ed allungati individui euedrali, orientati parallelamente o con debole inclinazione rispetto alle salbande di un sottile livello di una delle carote di Santa Barbara 1.

A loro volta gli ossidati, concentrati in tasche irregolari nel fornello e in livelli centimetrici nelle carote, si presentano sia cementati che in masse incoerenti, da granulari a terroso polverulente, di colore variabile dal giallo ocre al rosso bruno, sino al nero intenso. Le numerose diffrazioni e le analisi SEM hanno evidenziato trattarsi di ossidi ed idrossidi di Fe, in prevalenza amorfi, con barite, calcite, cerussite, dolomite, galena, goethite, quarzo, e la presenza di fillosilicati in subordinata. Particolarmente interessanti sono risultati gli ossidati terrosi di colore nero intenso nei quali le analisi röntgenografiche con camera Gandolfi, con pose superiori alle 36 ore, associate ai dati chimici EDS hanno evidenziato la presenza di minerali di Mn, Zn e Pb del tutto nuovi per l'ambiente di grotta. Tra questi vanno ricordati la cesarolite (Burkart-Baumann, 1967; Anthony et al., 1997a), che si presenta sotto forma di granuli subsferici picci, con esfoliazione cipollare (Fig. 8d), l'edifane (Rouse et al., 1984; Anthony et al., 2000), sotto forma di minuti individui prismatici esagonali, singoli o geminati, cavi al loro interno e di colore grigio chiaro oppure in frammenti relitti delle stesse impalcature (Figg. 9a, b), l'eterolite (Fronde & Heinrich, 1942; Anthony et al., 1997d) e/o idroeterolite (Fronde & Heinrich, 1942; Mc Andrew, 1956; Anthony et al., 1997e) in aggregati coralloidi di minute sferule di colore grigio metallico (Fig. 9c) e la calcofanite (Ostwald, 1985; Anthony et al., 1997b) in frammenti compatti, terrosi, di colore giallo arancio, dispersi nel materiale nero (Fig. 9d). Per la sovrapposizione di alcuni riflessi negli spettri di polvere della cesarolite e della coronadite (Fronde & Heinrich, 1942; Anthony et al., 1997c), così come per l'analogia della loro composizione chimica, non si è potuto accertare con sicurezza la presenza del secondo minerale, la cui identificazione potrà essere confermata solo con ulteriori e più approfondite analisi sino ad ora impossibili da effettuare per la estrema scarsità del materiale a disposizione.

L'elenco dei minerali identificati in Santa Barbara 1 è riportato in Tab. I.

Evoluzione geologica del sistema carsico

L'attività carsica nell'Iglesiente è iniziata nel Cambriano durante la deposizione della Formazione di Santa Barbara (dolomia rigata) ed all'inizio di quella di San Giovanni (calcare ceroidi), quando diverse aree, tra le quali anche Monte San Giovanni emersero anche solo per pochi metri, ma per un intervallo di tempo sufficiente per poter essere carsificate (Bechstadt & Boni, 1996). La dissoluzione, laddove è ancora riconoscibile, è rappresentata da piccole tasche carsiche, in seguito riempite di dolomia gialla, recentemente riconosciute anche nel nucleo di alcune concrezioni mammellonari intercettate dal fornello di accesso alla Grotta di Santa Barbara 1. È plausibile che i primi vuoti da cui ha avuto origine tutto il sistema carsico abbiano incominciato a formarsi durante questo primo ciclo, anche se sarebbe opportuno trovare ulteriori

riscontri a questa ipotesi in quanto depositi analoghi si sono formati anche in epoche successive (Carbonifero medio).

La seconda fase carsica risale probabilmente al Cambriano superiore/Ordoviciano inferiore quando buona parte delle formazioni carbonatiche sono emerse dando luogo a fenomeni carsici piuttosto evidenti. Anche il sistema carsico di Santa Barbara si potrebbe far risalire a quel periodo, quando i giacimenti solfurei di origine singenetica, o post-genetica molto precoce, ossidandosi diedero origine a fluidi fortemente aggressivi per la presenza di acido solforico (ipercarsismo) (De Waele *et Al.*, 2001). Anche se dai dati in nostro possesso non è possibile valutare quale fosse la sua ampiezza, si può tuttavia affermare che il sistema di Santa Barbara, durante questo ciclo, o non ebbe modo di concrezionarsi, ovvero il suo concrezionamento è andato totalmente perduto. Nell'Ordoviciano medio-superiore il mare tornò ad invadere le terre emerse per un lunghissimo intervallo di tempo. Solo nel Carbonifero medio si reimposta una nuova fase continentale, legata anche all'orogenesi ercinica, durante la quale molte zone dell'isola vengono peneplanate (Carmignani *et Al.*, 2001). E' di questo periodo il terzo ciclo speleogenetico che crea grandi vuoti, in alcuni casi poi riempiti da breccie di collasso, da adunamenti di barite e galena ricca in argento e da dolomia gialla. Durante questo ciclo il sistema carsico di Santa Barbara potrebbe aver raggiunto lo sviluppo attuale come testimoniato, alla base del concrezionamento, da tasche di alterazione riempite di dolomia gialla e di solfuri vari.

Nel Trias medio-superiore il mare tornò ad invadere parte delle aree emerse fino a lambire la zona del Monte San Giovanni (Campumari) e si chiuse il terzo ciclo carsico (Forti & Perna 1982), Civita *et Al.*, 1983). In quest'area il Terziario risulta caratterizzato da condizioni di continentalità con ambienti fluviali e/o lagunari (carbone eocenico del bacino di Carbonia) e da fasi tettoniche Oligo-Mioceniche legate sia all'orogenesi pirenaica e nord-appenninica, sia alla successiva apertura dei bacini balearico e tirrenico accompagnata da attività vulcanica. In questo periodo il carsismo ritorna di nuovo attivo in particolare lungo le zone di faglia; tuttavia i prodotti di questa azione vengono spesso cancellati dalla tettonica. Nel sistema di Santa Barbara è possibile che il concrezionamento abbia avuto origine ad opera di acque termali in ambiente freatico e che al suo interno sia avvenuto anche un episodio di rimobilizzazione dei giacimenti a solfuri con rideposizione di galena ed di altri minerali di neoformazione all'interno delle concrezioni, senza che queste ultime venissero alterate in maniera evidente. E' questo il primo caso in cui una rimobilizzazione parziale dei giacimenti minerali dell'Iglesiente viene affermata con sicurezza.

In questa fase il sistema carsico di Santa Barbara raggiunge le dimensioni e le sue peculiarità attuali: grandi cavità con pareti completamente ricoperte di speleotemi.

Il quinto ed ultimo ciclo carsico inizia nel Pliocene-Quaternario ed tuttora attivo: durante questo intervallo di tempo all'interno del sistema si sono imposte condizioni chimico-fisiche favorevoli alla deposizione della

barite parietale, degli ossidi-idrossidi metallici ed alla formazione del potente concrezionamento in prevalenza calcitico.

Il meccanismo di deposizione del carbonato di calcio ad opera delle acque termali si interruppe in concomitanza del primo evento di precipitazione della barite, avvenuto con modalità leggermente differenti assai prima di quello noto e già descritto. Ha quindi fatto seguito una deposizione alternata di strati terrosi neri, rossi e gialli, particolarmente ricchi di ossidi e idrossidi metallici, sia amorfi che cristallini, che testimoniano fasi di forte ossidazione delle masse mineralizzate. La presenza di alcuni minerali rari e assolutamente nuovi per l'ambiente di grotta (eterolite, idroeterolite, calcofanite, cesarolite, coronadite (?), edifane) confermano la complessità del chimismo delle acque di percolazione così come la varietà dei meccanismi minerogenetici attivi. Va sottolineato che durante questo periodo, per la prima volta, la parte superiore del sistema carsico (la zona sommitale della grotta di Santa Barbara 1) è venuta a trovarsi per un breve lasso di tempo in condizioni areate, come testimoniano le concrezioni di calcite (*boxworks*) che sigillano alcune fratture di essiccamento presenti all'interno di uno dei livelli di materiale nero. Le condizioni freatiche si sono comunque rapidamente ripristinate, tanto che tutti i livelli terrosi sovrastanti sono privi di queste presenze carbonatiche.

Al termine dell'accumulo degli "ossidati" si è avuto un altro breve periodo di tempo in cui le acque, ancora in condizioni freatiche, hanno di nuovo ripreso a depositare carbonato di calcio che ha impregnato e cementato la parte sommitale dei depositi terrosi. Ha quindi fatto seguito il secondo e maggiore evento di deposizione della barite che si è concluso con un marcato e definitivo passaggio da condizioni ambientali freatiche a vadose. La quasi totalità del sistema carsico viene così a trovarsi areata permettendo lo sviluppo di concrezioni gravitative; solo la parte inferiore di Santa Barbara 2 ha continuato ad essere allagata, come testimoniato dalla continua formazione di tipici concrezionamenti subacquei (*cave clouds*).

La sequenza deposizionale successiva alla formazione dei grandi cristalli di barite è costituita da alternanze di calcite e di aragonite ed è al momento ancora attiva. Nonostante brevi e rari episodi di ridissoluzione, l'accrescimento delle concrezioni è stato regolare per un milione di anni o più, come testimonia la regolare successione delle loro perfette laminazioni. Durante questo intervallo di tempo il livello base della grotta si è mantenuto a +70 m s.l.m., come indicato dal passaggio da concrezioni gravitazionali (stalattiti, vele) a quelle epifreatiche (*cave clouds*).

Più di recente (poche centinaia di migliaia di anni fa) in un periodo di intensa degradazione meteorica della rocce esterne, il sistema carsico è stato invaso da materiali argilloso-siltosi che hanno completamente occluso la parte più profonda della grotta di Santa Barbara 2. Si è così interrotto lo sviluppo non solo delle concrezioni gluteiformi ma anche di parte di quelle subaeree fino ad un'altezza di 30-40 metri al di sopra

della galleria della miniera che ha intersecato questo tratto del sistema carsico, come indicano le tracce di corrosione sulle pareti e le tasche di sedimenti ancora presenti.

L'eduazione forzata delle acque dai livelli più bassi della miniera, iniziata poco più di un secolo addietro, ha poi definitivamente prosciugato l'intero sistema, dando luogo ad un progressivo processo di compattazione e di parziale asporto dei depositi di fango presenti in Santa Barbara 2.

Infine nei primi anni '80 un'altra galleria ha intersecato la stessa grotta a +50 m s.l.m.: i vuoti carsici al di sotto di questa quota furono subito riempiti dai minatori con materiale di risulta prima ancora che si potesse procedere al loro studio. Il fango semiliquido presente nella parte superiore della cavità iniziò a colare nella galleria artificiale dalla quale in seguito fu parzialmente rimosso. Quello rimasto in loco continuò ad essere asportato dal flusso delle acque di stillicidio. Attualmente questi depositi sono in fase di lento essiccamento a causa della circolazione d'aria indotta dallo stesso scavo della galleria.

I principali stadi dell'evoluzione del sistema carsico di Santa Barbara sono schematizzati in Fig. 10.

Conclusioni

Lo studio multidisciplinare del sistema carsico di Santa Barbara, seppure lungi dall'essere completato, ha permesso di evidenziarne la complessa evoluzione caratterizzata da uno sviluppo speleogenetico che si è protratto per alcune centinaia di milioni di anni ed è stato contraddistinto da cinque differenti cicli carsici, confermando l'ipotesi che riteneva questa cavità tra le più antiche sino ad ora conosciute. Uno dei motivi che aveva resa famosa nel mondo la grotta di Santa Barbara, a prescindere dalla sua età, era l'interesse mineralogico suscitato dalla eccezionale presenza dei perfetti cristalli euedrali di barite che ne tappezzano le pareti. Questo studio ha permesso di verificare, da un lato che, la formazione di questo minerale non è legata ad un unico evento, e, dall'altro, di accertare la presenza di rare fasi cristalline, senza dubbio meno appariscenti dal punto di vista estetico, ma non meno importanti da quello scientifico. Gli ossidati depositatisi tra i due eventi di formazione delle bariti, infatti sono caratterizzati al loro interno dalla presenza di alcuni minerali assolutamente sconosciuti per l'ambiente di grotta. Il complesso di Santa Barbara riveste pertanto una importanza fondamentale non solo dal punto di vista dell'evoluzione carsica, ma anche da quello prettamente mineralogico, in quanto sono molto poche le grotte sino ad ora conosciute con caratteristiche simile a questa cavità dell'Iglesiente.

Questo studio ha permesso anche di migliorare le conoscenze sui processi evolutivi che hanno interessato i giacimenti minerari all'interno della Miniera di San Giovanni. Per la prima volta infatti è stata dimostrata una mobilitazione parziale dei solfuri sinsedimentari con deposizione di galena e minerali di neoformazione entro le concrezioni carbonatiche che già avevano iniziato a depositarsi nel complesso di Santa Barbara.

Infine è stato possibile ricostruire, a grandi linee per il passato più remoto, ma con notevole precisione per il quaternario recente, le oscillazioni della falda freatica all'interno della formazione carbonatica di Monte San Giovanni. Gli studi ancora in corso sicuramente potranno migliorare le conoscenze attuali sui meccanismi dell'evoluzione dell'intero sistema carsico, dei fenomeni minerogenetici che l'hanno interessato e delle loro interrelazioni temporali.

Pertanto quello di Santa Barbara si è rivelato essere un complesso ipogeo con importanti specificità scientifiche che si sommano a quelle estetiche e costituirà in futuro un ambiente di riferimento per tutti gli studi relativi alle grotte di miniera non solo del Parco Geominerario della Sardegna.

Ringraziamenti

Si ringrazia l'IGEA s.p.a. per la collaborazione fornita durante i campionamenti all'interno delle grotte di Santa Barbara 1 e Santa Barbara 2. ed i dott. P.L. Fabbri e M.Tonelli del Centro Interdipartimentale Grandi Strumenti (CIGS) dell'Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia per l'aiuto fornito al microscopio elettronico.

Bibliografia

- Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. (1977) – *Handbook of Mineralogy. Vol. III, Halides, Hydroxides, Oxides*. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona: a) 109; b) 112; c) 138; d) 244; e) 257.
- Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. (2000) – *Handbook of Mineralogy. Vol. IV, Arsenates, Phosphates, Vanadates*. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona: 236.
- Badino G. (2005) – *L'esplorazione della grotta di Santa Barbara 2*. Atti Simposio "Le grotte di miniera tra economia mineraria ed economia turistica", Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia, Serie II, 17, pp. 93-98.
- 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.
- Bini A., Cremaschi M., Forti P., Perna G. (1988) - *Paleokarstic fills in Iglesias (Sardinia, Italy): sedimentary processes and age* - Ann. Soc. Géol. Belgique 111 : 149-161.
- Burkart-Baumann I., Ottemann J., Nicolini P. (1967) – *Mineralogische Untersuchungen an Jordani, Semseyt und Cesarolith von drei tunesischen Blei-Zink-Lagerstätten*. Chem. Erde, 26: 256-270.

- Carmignani L., Oggiano G., Barca S., Conti P., Salvadori I., Eltrudis A., Funedda A., Pasci S. (2001) *Geologia della Sardegna. Note illustrative della Carta Geologica della Sardegna a scala 1:200.000*. Mem. Descr. Carta Geol. d'Italia 60, 283 pp.
- Civita M., Coccozza T., Forti P., Perna G., Turi B. (1983) *L'idrogeologia del bacino minerario dell'Iglesiente*. Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia, Serie 2, 2, 137 pp.
- De Waele J., Forti P., Perna G. (2001) *Hyperkarstic phenomena in the Iglesias mining district (SW-Sardinia)*. In R. Cidu (Ed.): "Water-Rock Interaction 2001", A.A.Balkema Publishers, Lisse, pp. 619-622.
- De Waele J., Frau F., Forti P., Galli E., Rossi A. (2004a) - *The scientific and didactic importance of the mine caves of Mount San Giovanni (Southwest Sardinia, Italy)*. 32nd Int. Geol. Congr., Florence august 20-28, 2004, abs. vol. part 2: 1015.
- De Waele J., Forti P., Frau F., Galli E., Naseddu A., Rossi A. (2004b) - *Le grotte di miniera del Monte San Giovanni (Iglesiente, Sardegna sud-occidentale): una risorsa scientifica e turistica di inestimabile valore* -. Atti II Conv. Naz. "Geologia e Turismo", Bologna 3-4 novembre 2004: 106-108.
- Fabbri M., Forti P. (1986) - *Recenti esplorazioni nelle miniere dell'Iglesiente (Sardegna sud occidentale)* - Sottoterra 74: 20-28.
- Forti P., Perna G. (1981) - *La turisticizzazione della Grotta di Santa Barbara nella Miniera di San Giovanni e la creazione di un Museo Minerario ad essa connesso (Iglesias - Sardegna sud occidentale)* - Le Grotte d'Italia 4(10): 181-187.
- Forti P., Perna G. (1982) *Le cavità naturali dell'Iglesiente*, Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia, Serie 2, 1, 229 pp.
- Forti P., Perna G. (1983) - *Concrezioni e cristallizzazioni nei karst dell'Iglesiente (Sardegna SW)*. Atti XIV Congr. Naz. Spel. Bologna, Le Grotte d'Italia 4 (11): 421-430.
- Frondel C., Heinrich E. Wm. (1942) – *New data on hetaerolite, hydrohetaerolite, coronadite, and hollandite*. Amer. Mineral., 27: 48-56.
- Hill C., Forti P. (1997) - *Cave minerals of the World* – Nat. Spel. Soc., Huntsville, Alabama (USA): 463 pp.
- Mc Andrew J. (1956) – *Observations on hydrohetaerolite*. Amer. Mineral., 41: 268-275.
- Ostwald J. (1985) – *Some observations on the chemical composition of chalcophanite*. Mineral. Mag., 49: 752-755.
- Pagliara A. (2004) - *Descrizione morfologica e mineralogica delle concrezioni complesse del sistema carsico di Santa Barbara (Iglesias, Sardegna)* - Tesi di Laurea, Univ. Studi Bologna, a.a. 2003-2004: 86 pp..
- Perna G. (1983) - *I più antichi cicli carsici* - Speleologia 9: 44 pp.

Rossetti V., Zucchini A. (1957) - *Baritina della grotta di Santa Barbara* – Rend. Semin. Fac. Sci. Univ. Cagliari 26(3-4): 240-255.

Rouse R.C., Dunn P.J., Peacor D.R. (1984) – *Hedyphane from Franklin, New Jersey and Langban, Sweden: cation ordering in an arsenate apatite*. Amer. Mineral., 69: 920-927.

Didascalie delle figure

Fig. 1 - La barite della grotta di Santa Barbara.

Fig. 2 - Sezione del sistema carsico di Santa Barbara.

Fig. 3 - Il campionamento delle carote in Santa Barbara 2.

Fig. 4 - Particolare di una carota estratta da Santa Barbara 1 con evidente lo strato di cristalli di barite.

Fig. 5 - Particolare della geode con galena di neoformazione alla base della carota di Santa Barbara 2 illuminato con una luce ultravioletta.

Fig. 6 - Tasca di materiale terroso lungo il fornello di accesso a Santa Barbara 1.

Fig. 7 - Sequenza stratigrafica del deposito terroso.

Fig. 8 – Foto allo stereomicroscopio di: a) cristallo bipiramidale, vitreo, trasparente di cerussite nella geode di fig. 5; ed immagini SEM di: b) cristalli bipiramidali di cerussite; c) cristalli tabulari di barite immersi in una matrice goethitica; d) particolare di un granulo subsferico di cesarolite.

Fig. 9 – Immagini SEM di: a) cristallo relitto di edifane; b) cristalli esagonali internamente cavi di edifane; c) cristalli prismatici tetragonali con terminazione piramidale di eterolite o idroeterolite; d) fitto intreccio di minuti cristalli lamellari di calcofanite.

Fig. 10 - Relazioni stratigrafiche tra le varie carote prelevate nel sistema carsico di Santa Barbara e la sequenza dei depositi terrosi del fornello di accesso a Santa Barbara 1 con a fianco lo schema evolutivo del sistema carsico di Santa Barbara sulla base delle nuove conoscenze acquisite.

Tab. I – Minerali di grotta delle concrezioni del sistema carsico di Santa Barbara

<i>Minerale</i>	<i>Formula</i>	<i>Sistema</i>
Aragonite	CaCO ₃	Rombico
Barite	BaSO ₄	Rombico
Calcite	CaCO ₃	Trigonale
Calcofanite	ZnMn ₃ O ₇ ·3H ₂ O	Trigonale
Caolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Triclino
Cerussite	PbCO ₃	Rombico
Cesarolite	PbMn ₃ O ₇ ·H ₂ O	Esagonale ?
Clorite	(Mg,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	Monoclino
Coronadite (?)	PbMn ₈ O ₁₆	Monocl. pseudotetragonale
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	Trigonale
Edifane	Ca ₂ Pb ₃ (AsO ₄) ₃ Cl	Esagonle
Eterolite	ZnMn ₂ O ₄	Tetragonale
Galena	PbS	Cubico
Goethite	α-FeO(OH)	Rombico
Idroeterolite	Zn ₂ Mn ₄ O ₈ ·H ₂ O	Tetragonale
Illite	K _{0.65} Al _{2.0} Si _{3.35} O ₁₀ (OH) ₂	Monoclino
Quarzo	SiO ₂	Trigonale
Sfalerite	ZnS	Cubico
Amorfi		

Figura 1.



Figura 2.

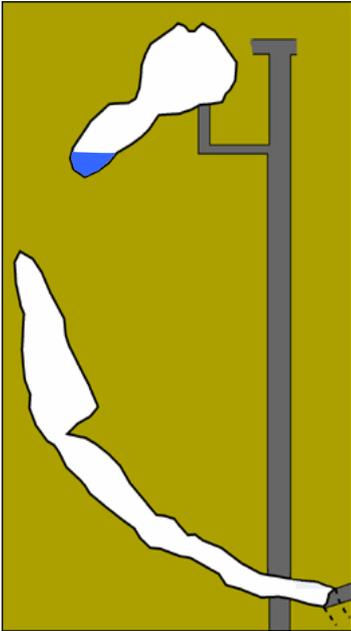


Figura 3.



Figura 4.



Figura 5.

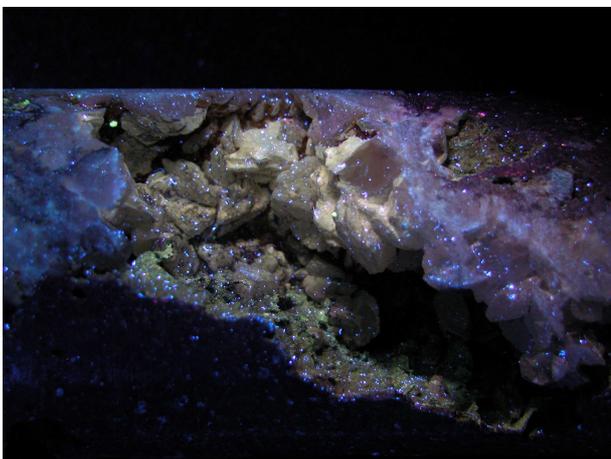


Figura 6.



Figura 7.

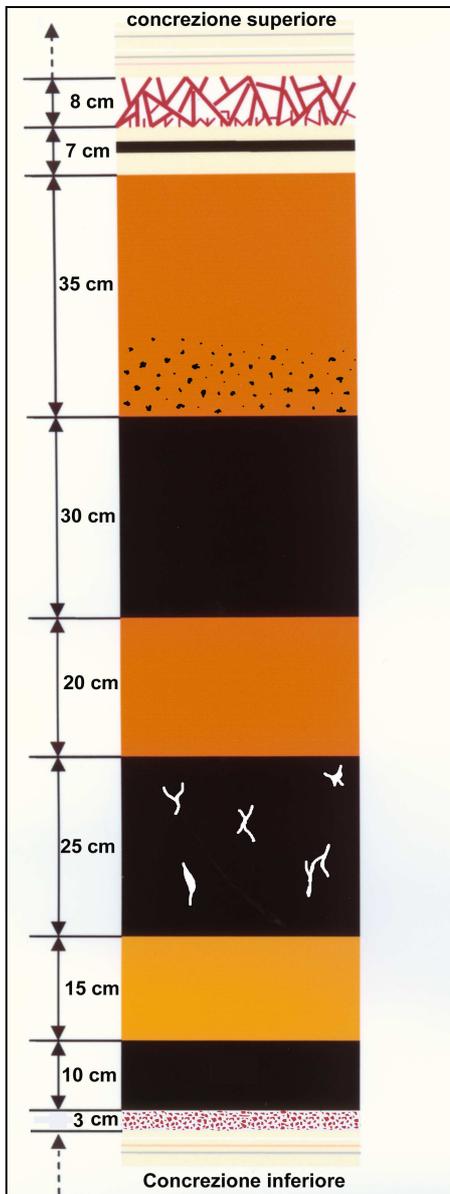


Figura 8.

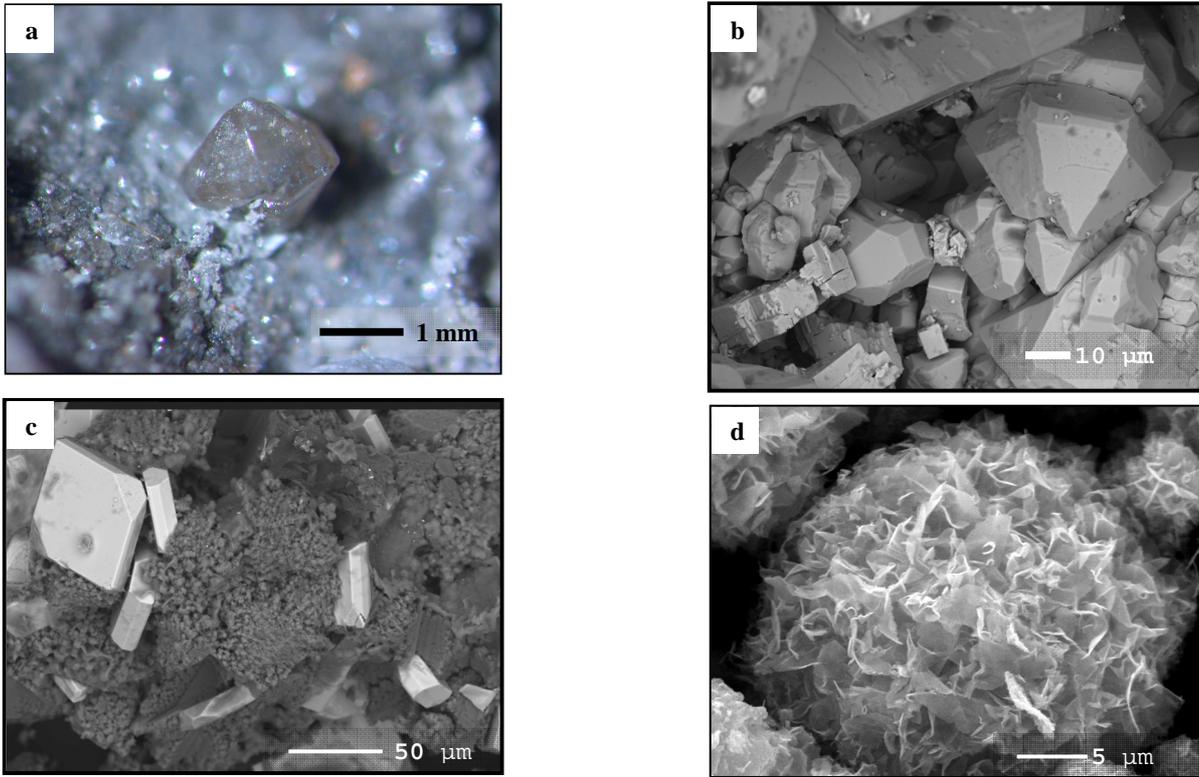


Figura 9

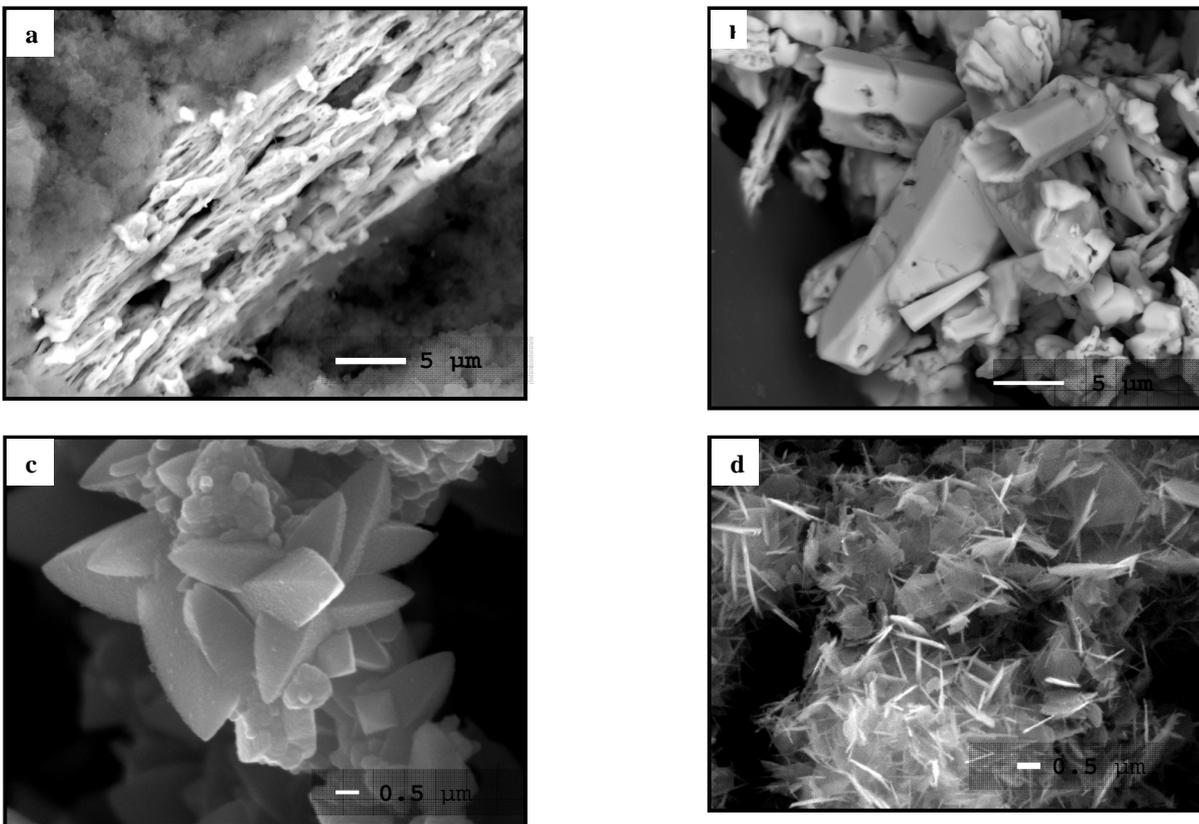
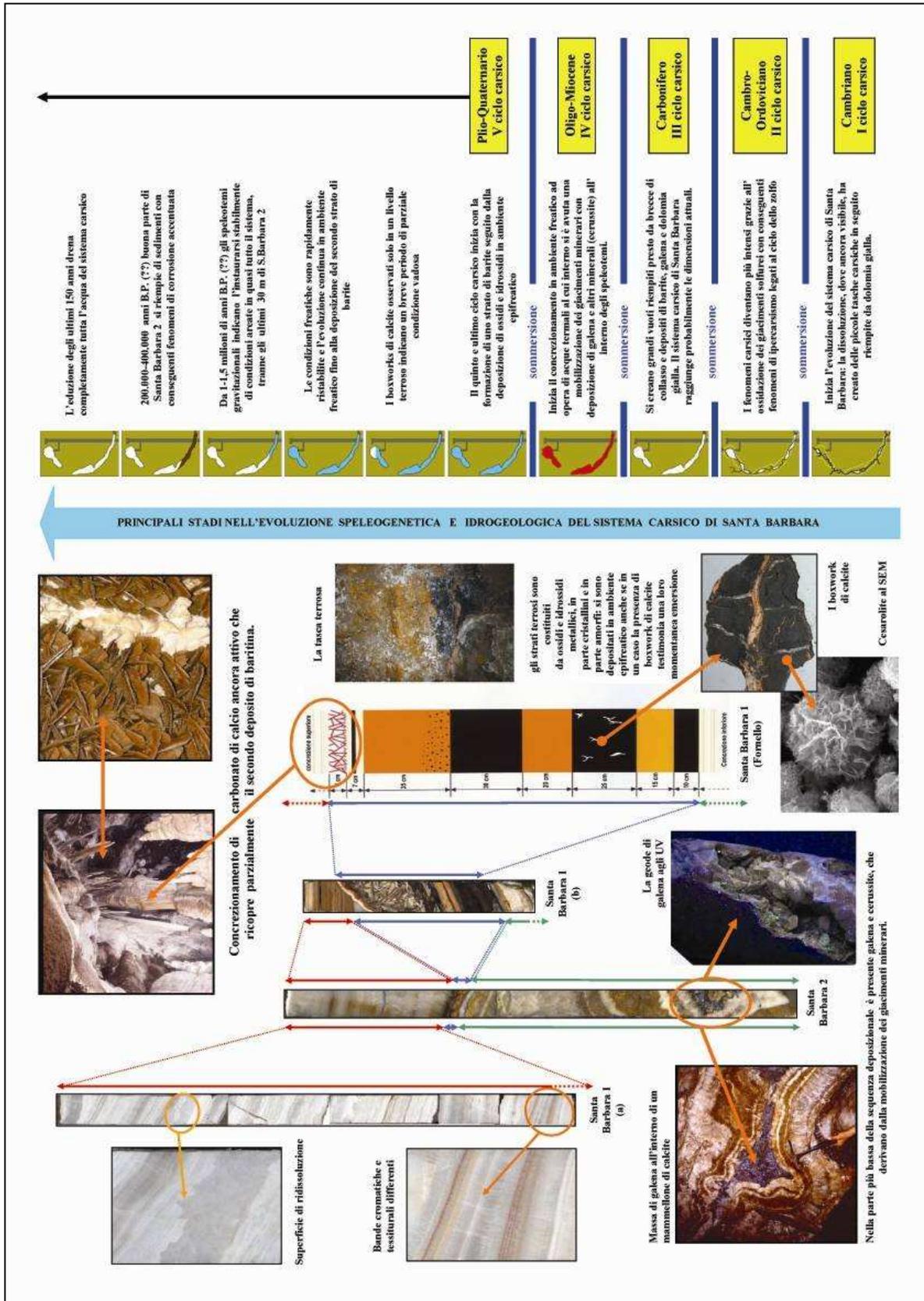
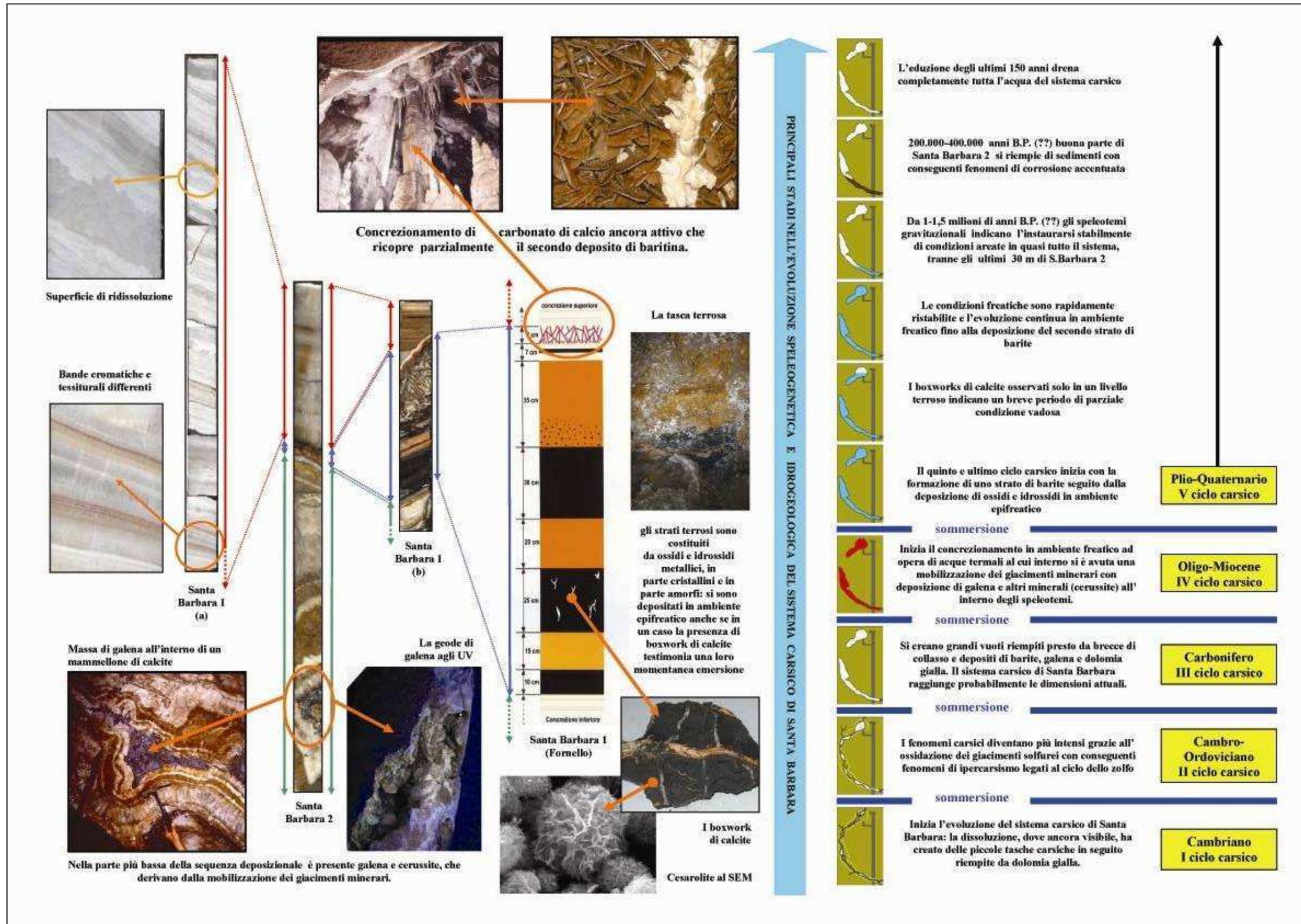


Figura 10.





Capitolo 7
Articolo II

Questo articolo è stato pubblicato sul numero XXIX della rivista Mondo Sotterraneo nel 2006, pagine 11-20. Il lavoro presenta i primi risultati ottenuti con il metodo analitico della catodoluminescenza applicato sui campioni del concrezionamento di Santa Barbara, oggetto del mio studio. Ho svolto tali analisi nel Dipartimento di Fisica dell'Università di Sofia in Bulgaria nei mesi di Ottobre e Novembre del 2005.

ANTONIO PAGLIARA*

ANALISI PRELIMINARI DI LUMINESCENZA SULLE CONCREZIONI DELLA GROTTA DI SANTA BARBARA, IGLESIAS (CAGLIARI)

RIASSUNTO - Nell'ottobre e nel novembre 2005 sono state condotte analisi preliminari di luminescenza su campioni di una carota estratta dal pavimento concrezionato della grotta di Santa Barbara, intercettata dalla miniera di San Giovanni nel comune d'Iglesias in provincia di Cagliari. Le analisi preliminari, svolte nel Dipartimento di Fisica dell'Università di Sofia (BG) sotto la guida del Prof. Y.Yavor Shopov, hanno dimostrato che i minerali contenuti nella parte alta della sequenza deposizionale presentano proprietà di luminescenza. Essendo quest'ultima legata alle condizioni di deposizione, attraverso nuove metodologie di analisi, si cercherà di ricostruirle onde definire il quadro climatico e ambientale per il Quaternario recente dell'area dell'Iglesiente, area in cui è sita la grotta studiata.

Durante le analisi la parte inferiore del concrezionamento ha inoltre emesso, sotto l'eccitamento della stessa fonte di energia utilizzata per la parte soprastante della carota, una luce di colorazione rosso-arancione che in base ai dati bibliografici esistenti indicherebbe una fase di un concrezionamento avvenuta in ambiente epidermale, in cui la temperatura non superava i 40°C.

ABSTRACT - During 2005 core samples from balleston pavement of Santa Barbara cave, intercepted by San Giovanni mine (Iglesias, Cagliari, S-W of Sardinia), are been studied with preliminary luminescence analysis in Sofia University with Prof. Y.Y. Shopov. Minerals of the upper part of the core show luminescence proprieties, which, combined with others analyses, will be used to define climatic and environmental local variations during Quaternary. The lower part of the core, excited with the same energy used for the upper part, shows, a red-orange light which, according to different authors, reflects a growth of the speleothem in epidermal environment.

Introduzione

*) Dipartimento di Scienze Geologiche e Ambientali, Università degli Studi, via Zamboni 67, Bologna

La luminescenza è una proprietà che alcuni minerali, anche di grotta, esibiscono quando esposti a raggi ad alta energia; essa risulta molto sensibile alle variazioni dei parametri ambientali che hanno regolato la loro deposizione (Tarashtan 1978), come: temperatura, insolazione solare, variazioni dei ghiacci e dei livelli del mare, tipo di vegetazione, denudamento carsico, piovosità, inquinamento chimico, esplosioni di supernove, tettonica dell' area e influenza di acque termali.

E' da circa un ventennio che alcuni ricercatori utilizzano la luminescenza per definire tali parametri al fine di risalire alle condizioni ambientali e climatiche, per lo più del Quaternario recente, del territorio soprastante la grotta in cui sono raccolti i minerali studiati.

L'assorbimento d'energia da parte di un minerale luminescente produce un passaggio degli elettroni da un livello base ad uno di eccitazione, per un tempo tale da permettere agli elettroni eccitati di stabilizzarsi cadendo in un livello energetico più basso ed emettendo una luce. A seconda della durata del tempo di emissione della luce, pari al tempo di eccitazione del campione oppure superiore di qualche secondo o minuto si parlerà rispettivamente di fluorescenza o di fosforescenza.

A seconda della fonte di energia utilizzata per eccitare i campioni, si possono avere diversi tipi di luminescenza: triboluminescenza, catodoluminescenza, termoluminescenza, candoluminescenza, fotoluminescenza, a raggi X.

Ogni fonte di energia eccita diversi centri di luminescenza dovuti ai difetti degli elettroni nel reticolo cristallino dei minerali che costituiscono lo speleotema. Tali difetti possono essere dovuti: alla sostituzione dei cationi all'interno del reticolo cristallino con ioni o miscele di ioni; a miscele di ioni che sostituiscono ioni del reticolo cristallino o che si installano nei suoi spazi liberi; a miscele di ioni di sostituzione che trasmettono l'eccitamento ad altri ioni; all' assorbimento nel reticolo di molecole; ioni o radicali; all'inclusione di altri minerali; infine alla presenza di fluidi o gas.

All'interno di uno speleotema possono essere presenti alcuni di questi difetti o anche tutti insieme (Shopov 1997), perciò lo spettro risultante dalle analisi della luminescenza del campione è in realtà la somma di più spettri ognuno relativo ad un centro di luminescenza attivato.

Il tipo di centro di luminescenza attivato da una delle fonti di eccitamento determina il colore della luminescenza. Ogni centro di luminescenza ha un proprio spettro d'eccitazione (Shopov 1986) che, come detto, dipende dalla temperatura e dalle condizioni dell'eccitamento. Un colore di luminescenza è, il più delle volte, la risultante della somma dei colori emessi da più centri di luminescenza attivati dalla stessa fonte di energia (Shopov 2005).

Inizialmente era stato erroneamente creduto che la luminescenza degli speleotemi fosse dovuta solo alla concentrazione di ioni inorganici, come: Mn, Tb, Er, Dy, U, Eu, Sm e Ce (Tarashtan 1978; Shopov

1986; Shopov *et alii* 1988a); in realtà nonostante questa situazione sia molto frequente per uno speleotema, si è scoperto che la maggior parte della luminescenza dei minerali di grotta è dovuta alla presenza di ioni molecolari e di molecole organiche (Shopov 1989a, 1989b; White & Brennam 1989), suddivisi in quattro tipi differenti: sali calcio degli acidi fulvici, sali calcio degli acidi umici, sali calcio degli acidi uminomelanici e infine da inclusi corpi organici esterni. Quando la luminescenza degli speleotemi è dovuta esclusivamente alla presenza di ioni molecolari o molecole organiche assorbite, come per i minerali formati in normali condizioni di grotta, cioè in ambienti con temperature inferiori a 40°C, tali presenze possono essere utilizzate per le ricostruzioni ambientali.

Il primo passo analitico in questo tipo di studio è pertanto quello di determinare se e quali dei campioni scelti sono realmente adeguati alla sua applicazione.

E' possibile verificare la luminescenza dei minerali anche direttamente in situ, eccitando il minerale sia con un flash fotografico, sia con una lampada UV portatile ad onde corte o lunghe (SWUV, LWUV). Questa prima analisi, indicata come "Visual Luminescence Analysis", assolutamente soggettiva, risulta sicuramente utile per un primo approccio di studio non distruttivo.

In laboratorio il metodo d'analisi più economico nella ricerca della luminescenza è l'I.P.P., Impulse Photograph of Phosphorescence (Shopov & Grynberg 1985; Shopov 1989a, 1991). Questa metodologia consiste nell'impressionare su pellicola, attraverso l'utilizzo di una fotocamera meccanica, la luminescenza dei campioni che vengono eccitati da un flash, collegato alla macchina fotografica, una frazione di secondo prima dello scatto. Il flash eccita il campione rendendolo luminescente, fosforescente o fluorescente (Shopov & Georgiev 1987, 1989); nell'ultimo caso il tempo di luminescenza risulta variabile da pochi secondi ad alcuni minuti. Essendo la sorgente d'eccitamento della luminescenza una sorgente di luce, l'effetto viene chiamato "termoluminescenza".

Successivamente attraverso la C.S.S., Color Slide Spectrophotometry, si possono ricavare gli spettri della luminescenza fotografata ottenuta con l'I.P.P.. Questo metodo d'analisi permette di ricavare dalle immagini dei minerali luminescenti degli spettri a riflettanza diffusa, fosforescenza o fluorescenza, ed è utilizzato per la ricerca di spettri a banda larga che sono quelli dovuti alla luminescenza di minerali formati in ambienti normali di grotta, ovvero sotto i 40°C.

Attraverso l'uso di uno spettrometro Raman e uno spettrometro o un cromatografo Electron Spin Resonance (ESR) (Shopov 1989a, 1989b) si potrà determinare se la luminescenza emessa dai campioni è dovuta interamente all'eccitazione degli ioni delle molecole organiche in essi contenuti (acidi umici e fulvici) o anche alla presenza di molecole inorganiche; in quest'ultimo caso i campioni non potranno essere utilizzati per le ricostruzioni ambientali. La differenza tra un caso e l'altro è visibile dalla lettura

degli spettri di luminescenza dei campioni. Per un campione la cui luminescenza sia dovuta alla presenza di sole molecole organiche, le curve degli spettri, e relativi picchi, si sposteranno su un ampio *range* di valori a seconda della lunghezza d'onda del laser eccitante utilizzato. Questo accade perché per ogni determinata lunghezza d'onda utilizzata si eccitano uno o più dei centri di luminescenza presenti nel campione; tali centri sono costituiti per lo più da una miscela di componenti che presentano quindi in un unico spettro la somma degli spettri della luminescenza di più ioni molecolari. Nel caso in cui la luminescenza del campione sia dovuta alla presenza di molecole inorganiche le variazioni delle curve degli spettri non dipenderebbero dalle variazioni di lunghezza d'onda del laser eccitante (Shopov & Stoykova 2005).

Essendo le strette linee Raman negli spettri a scansione ad alta risoluzione caratteristici per ogni minerale, questo strumento è utilizzato anche per il riconoscimento dei minerali che costituiscono un determinato speleotema. L'effetto Raman avviene quando un campione è illuminato con luce laser; una minuscola frazione della luce subisce una variazione di frequenza in seguito alla vibrazione degli atomi nel minerale. L'analisi degli spostamenti di frequenza della luce (spettro) rivela le frequenze di vibrazione caratteristiche degli atomi e quindi la composizione chimica e la struttura del minerale.

L'LLMZA, Laser Luminescence MicroZonal Analysis (Shopov 1987), è un'altra metodologia analitica la cui precisione dipende direttamente dall'esperienza dell'operatore. Questa analisi permette di individuare, con l'uso di un microscopio, le "Shopov bands" (Lauritzen 1996), microbande di luminescenza, non visibili ad occhio nudo, formate in seguito a variazioni del chimismo delle acque piovane. Contando queste bande è possibile quindi definire il numero di precipitazioni piovose avvenute negli anni della deposizione del concrezionamento. Il limite principale di questa analisi, per ricavare *proxy record* delle precipitazioni (Shopov *et alii* 1996a, 1996b), è quello di accertare che non vi siano state interruzioni durante l'accrescimento dello speleotema; in questo caso il minerale esibisce bande luminescenti visibili ad occhio nudo (Shopov 1987; Shopov *et alii* 1988) oppure gli spettri di luminescenza si presentano con curve molto affilate o con dei salti (Baker *et alii* 1993).

Parte sperimentale preliminare

Nel periodo Ottobre-Novembre 2005 sono state effettuate alcune analisi preliminari di luminescenza sulla carota proveniente dalla grotta di Santa Barbara di Iglesias (CA). La carota complessivamente lunga 220 cm., è stata estratta in prossimità del fornello di accesso alla cavità, nel punto in cui la sequenza deposizionale sembra avere il suo massimo spessore. Le analisi di luminescenza sono state

condotte nei laboratori per lo studio dei minerali di grotta presso il Dipartimento di Fisica dell'Università di Sofia (BG), con la collaborazione del Prof. Y.Yavor Shopov.

I campioni della carota di Santa Barbara, sottoforma di cilindri di roccia di 6 mm. di spessore, sono stati fotografati con il metodo I.P.P. con quattro diverse combinazioni dei parametri d'analisi.

Sono stati impressionati quattro rullini, con sensibilità di 3200 ASA, di cui due a colori e due in bianco e nero; i rullini a colori hanno interessato soltanto la parte bassa del concrezionamento studiato mentre gli altri l'intera sequenza concrezionata.

I risultati preliminari, rilevabili in queste immagini che riguardano uno solo degli undici campioni preparati, hanno evidenziato una forte luminescenza nella parte alta della carota (85-90 cm circa), in cui risultano assenti le inclusioni di materiali argillosi e terrosi che, a partire dal campione 6°, diventano abbondanti nei successivi 40 cm circa; per questi la luminescenza appare con una intensità minima e a zone. Ben visibili le laminazioni della sequenza deposizionale, ma anche quelle superfici che macroscopicamente si presentano come effetti di dissoluzione, e quindi *hiatus* nella deposizione progressiva delle bande di accrescimento dello speleotema; questi ultimi saranno in seguito studiati mediante analisi tessiturali. I rimanenti 90 cm circa del concrezionamento, corrispondenti alla deposizione più antica, di cui i provini da analizzare sono siglati con un numero progressivo affiancato dalla lettera "B", sono costituiti da cristalli di calcite di dimensioni decisamente maggiori rispetto a quelli della parte alta, e non hanno in genere mostrato luminescenza. Durante l'analisi si è osservato che i campioni, eccitati dal flash fotografico emettevano un lampo rosso per 1-2 secondi. Si sono pertanto ripetute le analisi utilizzando una pellicola a colori. Tutti i campioni eccitati hanno emesso, più o meno evidente ed uniforme, la stessa intensità di luce rosso-arancione, ad eccezione del campione 5B in cui è presente una tasca di materiali fini che appare scura.

L'emissione di una luce con colorazione rosso-arancione di uno speleotema eccitato da una sorgente ad alta energia è stata interpretata, che alcuni autori, come la prova di un concrezionamento avvenuto in condizioni epidermali, cioè a temperature comprese tra i 50°C e i 200°C. La luminescenza dei minerali formati in condizioni di questo tipo non è dovuta a ioni molecolari o a molecole, perché queste vengono distrutte ad alte temperature, ma da cationi e, più precisamente, dall'incorporazione isomorfa di Pb^{2+} e Mn^{2+} nel reticolo cristallino della calcite. Il Pb^{2+} emette una luminescenza UV non visibile, ma influenza il Mn^{2+} che produce una fosforescenza rosso-arancione visibile. Da solo il Mn nella calcite non presenterebbe questa luminescenza perché non ha forti linee d'assorbimento, a differenza del Pb che però gli trasferisce l'eccitazione assorbita attraverso il reticolo cristallino.

La temperatura minima affinché la luce rosso-arancione appaia, secondo gli studi di Dublyansky (in stampa) sulle inclusioni fluide in calciti di grotta idrotermali, è stata stimata essere di 40°C; in realtà in successive indagini di altri ricercatori (Shopov 2005) su calciti formate a 46°C la luce rosso-arancione non è apparsa forse perché, probabilmente, esso appare solo per minerali formati a T superiori a 60°C.

Conclusioni

I risultati preliminari del metodo d'analisi di luminescenza I.P.P. applicato su uno speleotema della grotta di miniera di Santa Barbara si sono rivelati di notevole interesse per approfondire le conoscenze relative alle tematiche dello stesso progetto di ricerca, che hanno come scopo la ricostruzione del paleoclima e del paleoambiente del territorio dell'Iglesiente sardo durante il Quaternario recente, e la ricostruzione del processo speleogenetico dell'intero sistema carsico di Santa Barbara. Il concrezionamento studiato, infatti, pare presentare nella stessa carota elementi importanti per il raggiungimento dell'uno e dell'altro obiettivo. Più precisamente la sua parte superiore presenta un'alternanza di finissime bande luminescenti ricollegabili ai parametri ambientali che hanno regolato il chimismo delle acque deposizionali; mentre la parte inferiore della carota stessa pare testimoniare un periodo, durante la genesi delle cavità, in cui circolavano acque termali.

Nel Congresso di Vienna EGU 2005 è stato presentato un primo modello evolutivo del sistema carsico di Santa Barbara il quale colloca i cinque cicli carsici, già in precedenza identificati, nel tempo. Già nel 2005 si era inoltre ipotizzato un VI° ciclo carsico, collocato nell'Oligo-Miocene, durante il quale il sistema carsico sarebbe stato sommerso da acque termali. Le evidenze di una condizione epitermale erano state fornite dai risultati delle analisi mineralogiche e morfologiche condotte negli anni 2003\04. Già allora erano stati identificati alla base delle carote estratte da alcuni speleotemi delle grotte di Santa Barbara una mineralizzazione a galena e blenda, successiva all'inizio del concrezionamento che testimoniava una rimobilitazione dei giacimenti dei solfuri di Zn e Pb esistenti e coltivati nella miniera da parte di acque termali. Sempre verso la base della sequenza concrezionale, identica anche se con spessori diversi nelle due cavità, furono individuati inoltre cristalli di dolomite di medio-grandi dimensioni e con abito euedrale, probabili testimonianze di meccanismi di ricristallizzazione, con aumento di volume, legati alla circolazione di fluidi a medio-bassa termalità.

Questi risultati sono perfettamente in accordo con quelli preliminari forniti dall'I.P.P.. Infatti l'esibizione della caratteristica luminescenza di colorazione rosso-arancione ha confermato che la fase iniziale di accrescimento dello speleotema è avvenuta in condizioni epitermali.

Bibliografia

BAKER A., SMART P.L., EDWARDS R.L. & RICHARDS D.A., 1993. Annual Growth banding in a cave stalagmite. *Nature*, 304: 518-520.

DUBLYANSKY Y.V. Luminescence of calcite from Buda Hill caves (in stampa).

LAURITZEN S.E. & KIHLE J., 1996. Annually resolved stable isotope data from speleothem calcite by laser ablation\mass spectrometry. *Extended Abstracts of Int. Conference on "Climatic Change-the Karst Record"*, 1-4 August 1996, Bergen, Norway. *Karst Waters Institute Special Publication*, 2, 3: 84-86.

SHOPOV Y.Y., 1986. Applications of photoluminescence in Speleology. *Bulgarian Caves*, 4: 38-45.

SHOPOV Y.Y., 1987. Laser Luminescent MicroZonal Analysis. A new method for Investigation of the Alteration of the Climate and Solar Activity during Quaternary. In: *Problems of karst Study of Mountainous Countries, Proceedings of the International Symposium of Speleology 5-12 Oct. 1987, Meisniereba, Tbilisi: 228-232.*

SHOPOV Y.Y., 1989a. Bases and Structure of the International Programme "Luminescence of Cave Minerals" of the Commission of Physical Chemistry and Hydrogeology of Karst of UIS. *Expedition Annual of Sofia University*, 3-4: 111-127.

SHOPOV Y.Y., 1989b. Spectra of Luminescence of Cave Minerals. *Expedition Annual of Sofia University*, 3-4: 80-85.

SHOPOV Y.Y., 1991. A new method for Photography of Luminescence and its applications in Speleology. *The NSS Bulletin*, 53 (2): 123.

SHOPOV Y.Y., 1997. Luminescence of Cave Minerals. In: Hill C. & Forti P. (eds), *Cave Minerals of the world. 2 edition*, NSS, Huntsville, Alabama, USA: 244-248.

SHOPOV Y.Y., 2005. Luminescence of Speleothems. *Studi Trent. Sci. Nat., Acta Geol.*, 80 (2003): 95-104.

SHOPOV Y.Y. & GEORGIEV L.N., 1987. The Color Slide Spectrophotometry. A new method for a Direct Non-destructive Registration of Spectra of Luminescence and Diffuse Reflectance of Minerals. *Abstracts of IV Int. Sch. Topical Probl. Of Karst and Speleo*: 12 pp.

SHOPOV Y.Y., DERMENDJIEV V.N., BUYUKLIEV G.I., GEORGIEV L.N. & STOYCHEV T.S. 1988. Investigation of the Variations of the Solar Activity during the Holocene by means of LLMZA of Cave Flowstone. In: *Proceedings of the Int. Symp. on Phys., Chem. & Hydrogeological Research of Karst, May 10-15, 1988: 97-100.*

SHOPOV Y.Y. & GEORGIEV L.N., 1989. CS- Spectrophotometry. A new method for Direct Registration of Spectra of Variable Processes. In: Abstracts of XXVI Colloquium Spectroscopicum Internationale, 3-7 July 1989, Sofia, Bulgaria, III: 194.

SHOPOV Y.Y., TSANKOV L., GEORGIEV L.N., DAMYANOV A., DAMYANOV Y., FORD D.C., YONGE C.J., MACDONALD W. & KROUSE H.P.R. 1996A. Speleothems as Natural Climatic Station with Annual to Daily Resolution. In: Extended abstract of Int. Conference on "Climatic Change-the Karst Record", 1-4 August 1996, Bergen, Norway. Karst Waters Institute Special Publication,2 :150-151.

SHOPOV Y.Y., TSANKOV L., GEORGIEV L.N., DAMYANOV A., DAMYANOV Y., MARINOVA E., FORD D.C., YONGE C.J., MACDONALD W. & KROUSE H.P.R. 1996B. Speleothem Luminescence proxy Records of Annual Rainfall in the Past. Evidences for "The Deluge" in Speleothems. In: Extended Abstracts of Int. Conference on "Climatic Change-the Karst Record", 1-4 August 1996, Bergen, Norway. Karst Waters Institute Special Publication,2 :155-156.

SHOPOV Y.Y. & STOYKOVA D., 2005. Luminescence of Speleothems in Italian Caves. Studi Trent. Sci. Nat., Acta Geol., 80 (2003): 105-109.

TARASHTAN A.N., 1978. Luminescence of minerals. Naukova Dumka, Kiev: 178 pp.

WHITE W.B. & BRENNAN E.S., 1989. Luminescence of speleothems due to fulvici and other activators. In: Editore, luogo di edizione Proceedings of 10th International Congress of Speleology, 13-20 August 1989, Budapest, 1: 212-214.

Didascalie.

Fig. 1 - Carota di Santa Barbara 1, estratta nel Febbraio 2005. La parte superiore a sinistra e, a destra, quella inferiore.

Fig. 2 - Per le immagini in bianco e nero il flash è stato posto sotto il campione, quindi è stata fotografata la luminescenza attivata dalla trasmissione nel campione della fonte di energia eccitante, in un caso ad una distanza di 3.5 mm. ed in un altro ad una distanza di 5 cm. Da sinistra: a) campione 1° della carota di Santa Barbara; b) distanza flash-campione 3.5 mm; c) distanza flash-campione 5 cm.

Fig. 3 - Le immagini a colori riprendono il lampo rosso emesso dai campioni della parte bassa della carota eccitati dallo scatto del flash fotografico una volta per riflessione (distanza flash-campione di circa 10 cm.) ed un'altra volta per trasmissione (distanza flash-campione di 3.5 cm). Da sinistra: a) campione 4B della carota di Santa Barbara; b) riflessione della luce del flash sul campione da una distanza di 10 cm; c) trasmissione per il campione della luce del flash da una distanza di 3-4 cm.

Figure.



Fig. 1

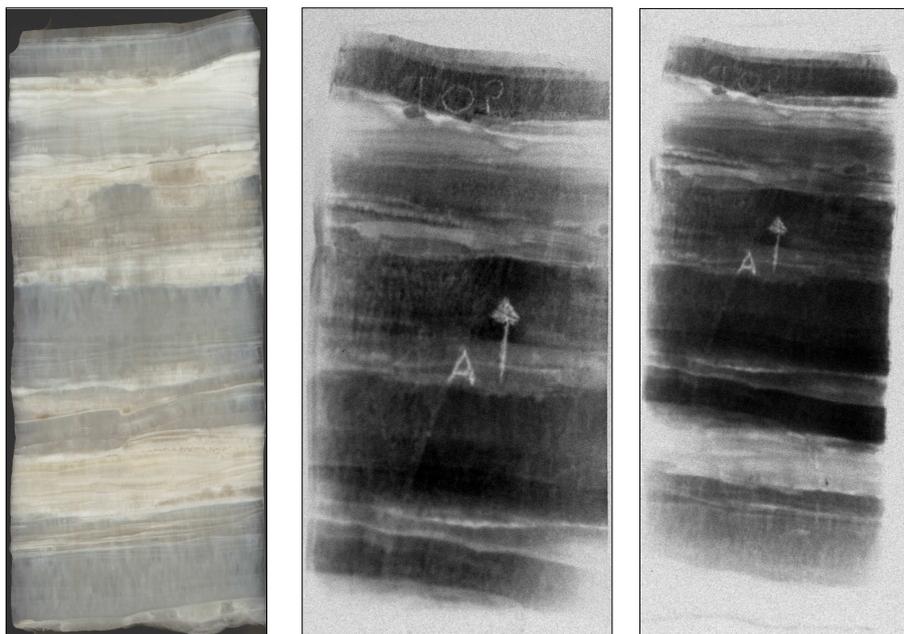


Fig. 2

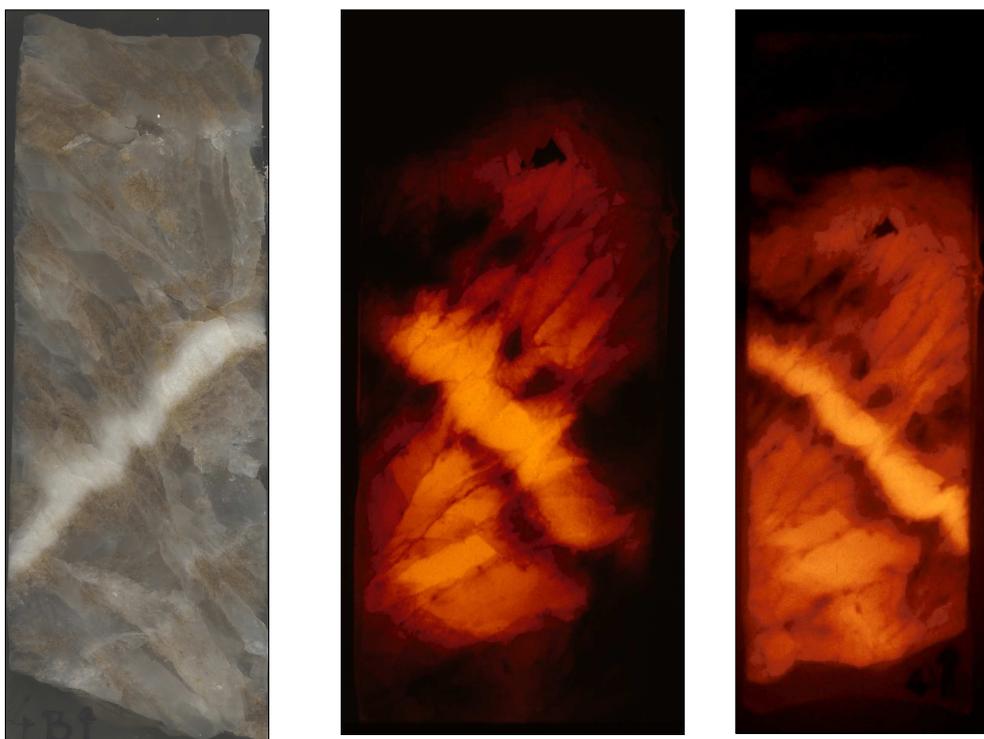


Fig. 3

Capitolo 8

Articolo III

Questo lavoro è stato raccolto negli Atti del XX° Congresso Nazionale di Speleologia, svolto a Iglesias (CA) tra l' 27 Aprile e il 1 Maggio 2007; gli Atti sono stati pubblicati nel XVII volume della seconda serie del periodico "Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia", nel 2008; pagine 57-68.

**STUDIO DELLE FLUTTUAZIONI CLIMATICHE QUATERNARIE DELL'IGLESIENTE,
MEDIANTE L'ANALISI DI SPELEOTEMI DELLA GROTTA DI SANTA BARBARA (IGLESIAS,
CA).**

ANTONIO PAGLIARA¹, PAOLO FORTI¹, ANTONIO ROSSI², YAVOR SHOPOV³.

Abstract.

This paper presents updated results of a study on speleothems of Santa Barbara cave, (Iglesias' mineral district, Italy). The performed analyses allow to obtain paleoenvironmental and paleoclimatic information on the Iglesias area during late Quaternary and to improve the knowledge on the speleogenesis of the Santa Barbara karst system.

The presence of calcite and aragonite within the speleothems was defined by X-ray analysis. While their morphology and textural characteristics were analyzed in detail by using a optical microscope over thin section of the speleothems. Calcite or aragonite deposition was controlled by the isomorphic substitution of Ca^{2+} with Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} . These ions were determined by EDAX qualitative chemical analysis. SEM analysis proved the presence of Na- and K-chlorides, probably sulied by a spry marine effect during the last deposition phases. Finally luminescence spectral measurements confirmed the hydrothermal origin of cave clouds and demonstrated that luminescence of Quaternary formations is fully induced by humic and fulvic acids. Therefore it will be possible to obtain paleotemperature and paleo-solar activity records from the youngest portion of speleothems by using LLMZA analysis. In the future, all these environmental parameters will be synchronized by using U/Th dating.

Keywords: speleothems, paleoenvironment, paleoclimate, speleogenesis.

Riassunto.

Questo lavoro presenta lo stato di avanzamento di uno studio multidisciplinare condotto sulle mineralizzazioni secondarie del sistema carsico di Santa Barbara sito nel distretto minerario di Iglesias (Ca). Vengono descritti i risultati delle analisi effettuate su campioni di un'intera sequenza concrezionaria di questa cavità per determinare parametri utili per ricostruzioni paleoambientali e paleoclimatiche dell'Iglesiente nel Quaternario recente e l'evoluzione genetica delle grotte di Santa Barbara.

¹ Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico Ambientali dell'Università di Bologna, Italia.

² Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Modena e Reggio Emilia, Italia.

³ Dipartimento di Fisica, Università di Sofia, Bulgaria.

Le analisi diffrattometriche ai raggi X hanno permesso di determinare la presenza di calcite e di aragonite, minerali le cui caratteristiche morfologiche e tessiturali sono state poi osservate in microscopia ottica. La precipitazione di una o dell'altra fase è legata alla sostituzione polimorfica del Ca^{2+} con Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , elementi determinati mediante una microsonda elettronica ARL-SEMQ. La presenza di questi ioni è legata ai depositi idrotermali di Monte S. Giovanni. Analisi al microscopio elettronico (SEM) hanno anche evidenziato la presenza di cloruri di Na e K, che testimonierebbero un effetto di spray marino avvenuto durante le ultime fasi del concrezionamento. Le analisi sulle proprietà luminescenti dei campioni hanno inoltre confermato l'origine idrotermale delle *cave clouds* e la presenza nel concrezionamento di età quaternaria di acidi umici e fulvici, utili per analisi di catodoluminescenza (LLMZA). Queste ultime saranno utilizzate per ottenere *records* di paleo-attività solare e paleotemperatura. In futuro, attraverso il completamento di datazioni assolute (U/Th) si collocheranno nel tempo le variazioni di tutti i parametri ambientali ottenuti dalle differenti analisi.

Parole chiave: speleotemi, paleoambiente, paleoclima, speleogenesi.

Introduzione.

Negli ultimi decenni le concrezioni e i minerali di grotta si sono dimostrati importanti per ottenere informazioni di dettaglio sul Quaternario recente riguardanti: a) le condizioni climatiche ed ambientali presenti in tale periodo durante la loro deposizione; b) gli eventi sismici anche successivi alla loro deposizione; c) una loro datazione assoluta con una risoluzione teorica massima di 3 giorni (Shopov et al. 1988).

Negli ultimi anni l'attenzione di molti ricercatori si è focalizzata sui meccanismi che, di volta in volta, hanno portato alla formazione di speleotemi diversi, data la stretta relazione esistente tra ogni specifico loro processo genetico, il tipo di minerale formatosi e la sua morfologia.

Le informazioni ottenibili derivano dall'applicazione di numerose metodologie di indagine come: analisi petrografiche, mineralogiche e tessiturali, analisi isotopiche, analisi di luminescenza, analisi chimiche qualitative e quantitative, analisi delle inclusioni fluide, etc.

Particolarmente utili a questo tipo di ricerca sono gli speleotemi delle "grotte di miniera", come quelli presenti nella grotta di Santa Barbara, intercettata dalla Miniera di San Giovanni a Iglesias (Cagliari). La formazione di questo sistema carsico all'interno di rocce fortemente mineralizzate appartenenti all'anello metallifero dell'Iglesiente, la circolazione alternata di acque termali, saline e meteoriche di percolazione fortemente arricchite di Mg, il suo parziale più o meno prolungato isolamento, hanno permesso l'instaurarsi di particolari condizioni ambientali che hanno favorito la formazione di peculiari depositi chimici che, fin dalla loro scoperta, hanno suscitato un forte interesse da parte dei ricercatori.

Scopo del lavoro e campionamento.

Il presente lavoro fa parte di un progetto di ricerca condotto già da alcuni anni sui concrezionamenti del sistema carsico di Santa Barbara, al fine di ricostruire l'evoluzione genetica del sistema e, in particolare, per definire le condizioni climatiche ed ambientali esistenti nel territorio dell'Iglesiente durante il Quaternario recente. Il presente studio propone una prima interpretazione paleoambientale basata su una parte dei dati ottenuti dalle varie analisi effettuate nell'anno 2006.

Il campionamento degli speleotemi di Santa Barbara, effettuato mediante l'utilizzo di un carotiere Hilti, è avvenuto nell'ottobre 2003 e nel febbraio 2005. Sono state prelevate due carote da Santa Barbara 2 nel 2003 e tre dalla grotta di Santa Barbara 1 nel 2003 e nel 2005. Tutti i campioni del 2003, rappresentativi dell'intera sequenza deposizionale, iniziata nell'Oligocene, sono stati studiati per ricostruire la genesi evolutiva dell'intero sistema carsico. I campionamenti successivi hanno, invece, interessato solo la parte più recente del concrezionamento, formatosi principalmente in condizioni

vadose e attivo ancora oggi. Su questi ultimi si sono concentrate le analisi degli ultimi due anni. Per ottenere il maggior dettaglio possibile sul concrezionamento più recente questo è stato campionato nel fornello d'ingresso della grotta ove si riteneva avesse il maggiore spessore.

Osservazioni morfologiche e tessiturali, e analisi chimiche quantitative.

Le carote estratte sono state segate longitudinalmente con tre tagli, ottenendo così due lastre centrali, dello spessore di circa mezzo cm e due semi-cilindri laterali. Questi ultimi sono stati a loro volta sezionati, perpendicolarmente al loro asse ogni 4 cm., per ricavare sezioni sottili per l'esame microscopico. Dalla carota prelevata lungo il fornello di Santa Barbara 1, studiata soprattutto tra il 2006-2007, sono state preparate 45 sezioni sottili.

Lo studio mediante microscopia polarizzante di tali sezioni sottili ha permesso di approfondire ed completare lo studio morfologico e tessiturale, iniziato nel 2004, dell'ultima delle quattro fasi di concrezionamento, analizzato solo in via preliminare da Forti et al., (2005a, 2005b). Per semplificare la lettura dei risultati di tale analisi sono state compilate delle schede riassuntive dei dati raccolti; ognuna di esse riporta la descrizione di una porzione della carota, di circa 15-20 cm., la rappresentazione schematizzata dei caratteri mineralogici e tessiturali dello stesso tratto corredata da immagini fotografiche al microscopio.

I minerali riconosciuti, mediante diffrattometria ai raggi X, sono calcite e aragonite, sempre presenti in tutto il concrezionamento quaternario con diverse morfologie e tessiture. Considerando che la tessitura di aggregati sincroni varia a seconda dell'aumentare del grado di sovrasaturazione delle soluzioni madri rispetto al minerale che precipita, o varia a seconda della sua diversa velocità di crescita che aumenta con il crescere della sovrasaturazione (Sunagawa, 1987), la successione di diverse tessiture nella stessa concrezione fornisce già delle indicazioni sul contesto ambientale e climatico di formazione e, in particolare, sulla oscillazioni delle variazioni delle acque di percolazione (McDermott et al., 1999).

Di seguito sono descritte sia le singole morfologie, e quelle degli aggregati (*fabrics*) dei due carbonati riconosciuti, sia le tessiture risultanti dalle trasformazioni polimorfiche tra le due fasi che in Santa Barbara sono avvenute in entrambe le direzioni.

La calcite si presenta in cristalli allungati di dimensioni variabili, da pochi millimetri fino ad un massimo di un centimetro, oppure in individui poligonali per lo più millimetrici.

Normalmente gli aggregati di cristalli allungati di calcite si organizzano secondo due differenti *fabrics*: a palizzata o colonnare. Per le calciti, la tessitura a palizzata è definita come l'organizzazione

geometrica dell'aggregato composto da cristalli allungati perfettamente paralleli tra loro e alla direzione di accrescimento della concrezione (Folk and Assereto, 1976; Railsback, 2000); mentre la tessitura colonnare si presenta come un aggregato di individui allungati, sub-paralleli, e spesso fra loro interdigati (Kendall and Broughton, 1978; Kendall, 1993; González et al., 1992; González et al., 1993, Railsback, 2000).

Negli speleotemi oggetto del presente studio gli aggregati di cristalli allungati di calcite si sono osservati con un *fabric* colonnare. Cristalli allungati di calcite, centimetrici, con chiara tessitura a palizzata, e privi di lamine di accrescimento annuale, sono riconoscibili esclusivamente nelle parti basali dei concrezionamenti di Santa Barbara 1 e 2 (Fig. 1), per i quali si è accertata una crescita in condizioni idrotermali (Pagliara, 2005; De Waele & Forti, 2006). La completa assenza di lamine annuali in queste porzioni dei concrezionamenti potrebbe essere legata alla natura delle acque termali genitrici, per cui è possibile che il segnale "annuale" sia stato molto attenuato se non del tutto assente.

Secondo Frisia et al. (2000), il *fabric* colonnare è costituito da cristalli di calcite, con rapporto tra lunghezza e larghezza ≤ 6 e con pochi deformazioni strutturali cristalline, che crescono in perfetta continuità ottica con quelli sottostanti. Tale tessitura può presentare o essere priva di lamine annuali di accrescimento. Nel caso delle concrezioni quaternarie di Santa Barbara solo in alcuni casi sono state osservate tali lamine annuali però marcate da impurità che comunque non hanno impedito una crescita di ciascun individuo cristallino in perfetta continuità ottica e cristallografica (Fig. 2).

L'altra fase carbonatica osservata nei campioni è costituita da aragonite che si presenta in cristalli allungati, caratterizzati da un rapporto tra lunghezza e larghezza superiore a 6, e con terminazioni apicali appuntite (Fig. 3). Secondo Frisia et al. (2000; 2005) questi aggregati definiscono una tessitura aciculare, che risulta molto comune nelle concrezioni della grotta. Di tali cristalli non sono state riconosciute le terminazioni piane che definirebbero una tessitura fibrosa (Frisia et al., 2005).

Nel caso della deposizione dei cristalli aciculari di aragonite, a volte in bande aventi spessori più che centimetrici, l'inizio del loro accrescimento è dato da una variazione, quasi impercettibile, della loro dimensione.

Le due fasi del carbonato di calcio si presentano spesso in sostituzione tra loro. Tale polimorfismo è avvenuto in entrambe le direzioni; i due termini estremi di questa trasformazione sono rappresentati, da una parte, dall'aragonite con tessitura aciculare e, dall'altra, da cristalli di calcite in aggregati a mosaico (*equant calcite* secondo Railsback, 2000). Il risultato della trasformazione di aragonite in calcite è riconoscibile ai livelli indicati in Fig. 6.

Da sottolineare, però, che nei campioni esaminati domina il processo di trasformazione della calcite in aragonite e solo in rari casi avviene il contrario. La presenza di entrambe le trasformazioni potrebbe far pensare che il fenomeno sia fortemente influenzato da piccole variazioni delle condizioni chimiche al contorno. Non è poi stata riconosciuta alcuna morfologia che indichi uno sviluppo di cristalli colonnari di calcite da aragonite (Kendall, 1993; González et al., 1993). Per distinguere il *versus* della trasformazione, si sono osservati attentamente i cristalli di aragonite. Qualora questi attraversino più di un'unica impalcatura cristallina di calcite, si è considerata l'aragonite come la fase polimorfa (Fig. 4); a riprova di ciò si osservano, spesso, dei vuoti al contatto tra i cristalli poligonali di calcite. Quando i cristalli di aragonite non presentano continuità all'interno degli individui di calcite, l'aragonite è stata considerata primaria e la calcite il prodotto di sostituzione (Fig. 5). In questo caso i cristalli fibrosi di aragonite sono definiti relitti (Frisia, 1996). Altra evidenza di questo meccanismo diagenetico è rappresentata dall'alto contenuto di Sr^{2+} riconosciuto nelle calcite (Frisia, 1996).

In Fig. 4 e 5 le tessiture dei campioni di Santa Barbara sono messe a confronto con quelle descritte nell'atlante dei microfabric degli speleotemi di Railsback (2000).

Le impurità sono costituite da ossidi e idrossidi di differenti metalli (Forti et al., 2005a; 2005b) e si possono presentare in maniera diversa nelle tre diverse tessiture.

Nel caso dei cristalli aragonitici, organizzati secondo *fabric* aciculare, le osservazioni microscopiche evidenziano una torbidità omogeneamente distribuita nell'elevata porosità infracristallina. Nel caso di impalcature cristalline di calcite organizzate secondo una tessitura colonnare, risultano spesso delle bande in cui si concentra materiale torbido che, comunque, non ha interferito la crescita dei cristalli. L'andamento seghettato delle bande dimostra che le impurità si posano tra un livello di accrescimento dei cristalli e il successivo, venendo infine inglobate all'interno della struttura dei cristalli stessi, probabilmente in vacuoli reticolari. In tale caso, la torbidità concentrata in bande rimarca le superfici in cui inizia la trasformazione dei cristalli poligonali di calcite, disposti a mosaico, all'interno degli individui allungati di aragonite con tessitura aciculare; questi ultimi si dipartono a ventaglio da tali bande, trasportando così nella porosità infracristallina parte della torbidità (Fig. 7).

In un solo caso è stato osservato una evidente lacuna deposizionale, rimarcata da una pellicola rossastra di materiale torbido. Questa riveste terminazioni apicali dei sottostanti cristalli di calcite colonnare, ai quali è stato inibito l'accrescimento e evidenzia la superficie sulla quale si accrescono nuovi cristalli sempre di calcite (Fig. 8).

La crescita di ogni termine dipende dall'interazione reciproca tra cristalli (Kantor 2003) secondo un meccanismo di crescita competitiva.

I risultati delle osservazioni al microscopio polarizzatore rimarcano l'alternarsi di differenti condizioni deposizionali che si riflettono nelle variazioni morfologiche dei cristalli e, in particolare, nella loro organizzazione come aggregati (*fabrics*). Riassumendo, nel concrezionamento quaternario di Santa Barbara, si sono riconosciute due fasi mineralogiche, calcite e aragonite, presenti con 4 tessiture differenti: calcite colonnare, aragonite aciculare, cristalli a mosaico di calcite attraversati da cristalli di aragonite (trasformazione C→A) e infine calcite a mosaico che include relitti di aragonite (trasformazione A→C).

La calcite colonnare normalmente si forma per flusso costante di acque limitatamente sovrasature: questa tessitura è tipica di concrezioni da gocciolamento che si sono formate in condizioni di quasi-equilibrio, con flusso idrico costante e mancanza di impurità nella soluzione (Frisia et al. 2005). Queste condizioni sono tipiche di periodi in cui il clima non ha un forte contrasto stagionale rispetto alla piovosità media annua, oppure di ambienti ipogei privi di correnti d'aria che possano innescare fenomeni di degassamento rapido o di evaporazione (Frisia et al. 2005).

Nella grotta di Santa Barbara la calcite con *fabric* colonnare è presente soltanto in sottili livelli essendo gli speleotemi, per la maggior parte, formati da aragonite. Tale cavità può essere considerata una geode priva di collegamenti con l'ambiente esterno nella quale, probabilmente, durante l'evoluzione degli speleotemi sia calcitici che aragonitici, le condizioni climatiche interne si sono mantenute costanti. La deposizione dei due minerali potrebbe essere legata soltanto ad una variazione del chimismo delle acque di percolazione causata da fattori climatici esterni. Pertanto la presenza di cristalli di calcite in aggregati colonnari può essere considerata una testimonianza mineralogica di brevi periodi di omogeneità climatica che hanno caratterizzato il territorio dell'Iglesiente.

La tessitura aciculare, a sua volta, è in genere una caratteristica di speleotemi in cui le acque di percolazione, talora molto sovrasature, contengono Mg, ed il loro flusso è assai variabile (Frisia et al. 2000). In generale, le condizioni che favoriscono la precipitazione di aragonite rispetto alla calcite includono alte temperature (Burton and Walter, 1987), alta velocità di precipitazione (Given and Wilkinson, 1985), un alto rapporto Mg/Ca della soluzione acquosa di precipitazione (Folk, 1974), e la presenza di altri ioni inibitori (Harada and Goto, 1957; Deer et al., 1962; Shopov and Spasov, 1983; Shopov, 1986).

Poiché il grado di infiltrazione può avere effetto sulla chimica del gocciolamento dell'acqua (Barra-Matthews et al., 1996; Baker et al., 1997) e quindi sulla sua saturazione, variazioni nel bilancio idrologico della grotta possono influenzare la mineralogia dello speleotema.

L'equilibrio calcite-aragonite è controllato anche dalla differenza tra le concentrazioni di alcuni ioni che favoriscono la precipitazione di una o dell'altra fase. La formazione e stabilizzazione dell'aragonite è legata alla presenza di miscele dei cationi Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} (Harada and Goto, 1957; Deer et al., 1962) e dello Sn^{2+} (Shopov and Spasov, 1983) che, secondo Medlin (1973), entrano come sostituzione isomorfe nel reticolo cristallino dell'aragonite ma non della calcite. Contrariamente la presenza di Mn^{2+} favorisce la formazione di calcite e inibisce la formazione di aragonite (Harada and Goto, 1957). Analoga è l'azione di Zn^{2+} (Shopov and Spasov, 1983) Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} (Shopov, 1986).

In questi casi l'equilibrio calcite-aragonite dipende dal rapporto dei contenuti delle miscele di ioni che favoriscono la precipitazioni di calcite (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}) e quelle che favoriscono la precipitazione di aragonite (Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+}) (Shopov & Ivanov, 1989): tale rapporto viene definito attraverso equazioni in cui i contenuti di ioni sono espressi come percentuali.

Le analisi mediante microsonda elettronica hanno permesso di identificare vari elementi presenti nello speleotema di Santa Barbara: nella calcite con tessitura colonnare appare Mg^{2+} in sostituzione isomorfica del Ca^{2+} (Foote & Bradley, 1914; Chave, 1954; Goldsmith, 1959); nelle aragoniti è stato invece determinato un alto contenuto di ioni di Pb^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2+} che hanno sostituito il Ca^{2+} nel reticolo cristallino, dove, invece, il Mg^{2+} non può entrare per il suo maggior raggio ionico (Dear et al., 1962). Questi risultati sembrano evidenziare come la presenza di questi diversi ioni sia stata fondamentale per la deposizione della calcite e della aragonite e della loro eventuale successiva reciproca trasformazione. Sino ad oggi, però, sugli speleotemi di Santa Barbara non si è potuto effettuare nessun calcolo analitico quantitativo, poiché le tecniche analitiche elettroniche applicate permettono di ottenere sui carbonati solo dati qualitativi.

Analisi SEM-EDS.

Le immagini e le microanalisi qualitative, effettuate presso il C.I.G.S. (Centro Interdipartimentale Grandi Strumenti dell'Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia) hanno, tra l'altro, evidenziato la presenza di Ag probabilmente appartenente ad suo solfuro: forse l'acantite che è un tipico minerale di origine idrotermale (Fig. 9/1).

Inoltre si è accertata la presenza di cloruro di Na (Fig. 9/3) e di K all'interno della marcata porosità infracristallina dei cristalli fibrosi di aragonite Fig. 9/2). La presenza di questi cloruri testimonia un'interazione delle acque di percolazione, non solo con mineralizzazioni interne depositate da acque termali ma anche con spray marino sub-attuale. Cristalli di baritina, in alcuni casi con abito euedrale (Fig. 10/5) sono stati riconosciuti all'interno dei vacuoli che cariano i cristalli di calcite (Fig. 4).

A forti ingrandimenti le caratteristiche morfologiche di questo solfato hanno evidenziato una sua deposizione successiva a quella della calcite (Fig. 10/6), per progressiva concentrazione dello ione Ba^{2+} nella soluzione dopo la precipitazione carbonatica, in quanto questo ione non entra nel reticolo cristallino della calcite stessa.

Le analisi di luminescenza.

Nel novembre 2005 e nel febbraio 2007, presso il Dipartimento di Fisica dell'Università di Sofia, in Bulgaria, sono state effettuate numerose analisi di luminescenza. Nel 2005 è stata utilizzata la tecnica dell'I.P.P. (*Impulse Photograph of Phosforescence*) (Pagliara, 2005). I risultati allora ottenuti hanno contribuito a definire la prima fase di sviluppo degli speleotemi del sistema carsico studiato, risalente ad un periodo (Oligo-Miocene) di circolazione sotterranea di acque a medio-bassa termalità.

A partire dal febbraio 2007, presso la stessa struttura di ricerca, sono state applicate due altre metodologie basate sulla luminescenza della calcite e della aragonite: una mediante l'utilizzo incrociato di uno spettrometro Raman e uno di luminescenza (Shopov & Ivanov, 1989), l'altra mediante l'analisi LLMZA, *Laser Luminescence MicroZonal Analysis* (Shopov 1987). Con la prima tecnica è possibile determinare se nello speleotema i componenti luminescenti presenti sono o non sono organici. Accertato che tutta la luminescenza del campione sia dovuta alla presenza di molecole organiche, si procede con altre analisi per ricavare *records* climatici necessari per ricostruzioni paleoambientali.

L'analisi LLMZA permette di individuare, mediante l'uso di un microscopio con una fonte di luce a raggi ultravioletti a breve lunghezza d'onda (200-340nm, SWUV) le "Shopov bands" (Lauritzen 1996), che sono microbande di luminescenza, contenute nei livelli di concrezione e riconoscibili ad occhio nudo; queste rappresentano eventi di deposizione annuali. Le microbande corrispondono a loro volta a variazioni delle condizioni di sviluppo dello speleotema avvenute in periodi nettamente inferiori ai dodici mesi. Queste microbande dipendono dal loro contenuto degli acidi fulvici e degli acidi umici.

La variazione del contenuto di questi acidi nello speleotema dipende da fattori ambientali esterni: la produzione di acidi fulvici dipende direttamente dall'irraggiamento solare, mentre la produzione degli acidi umici dalla temperatura del suolo che a loro volta dipende dalla radiazione infrarossa del sole, se il suolo è privo di vegetazione, o dalla temperatura dell'aria, nel caso in cui fosse presente vegetazione. Nel caso di Santa Barbara, l'ambiente esterno alla grotta si può considerare ricco di vegetazione, e le analisi degli acidi fulvici e umici possono fornire *records* paleoclimatici.

Misurando l'intensità delle microbande di luminescenza, che dipende dal contenuto di molecole organiche, è possibile valutare le variazioni nel regime delle piogge e fornire una cronologia relativa

alle variazioni della temperatura. La risoluzione dipende dal numero di microlivelli luminescenti riconoscibili nella porzione di campione compreso tra due bande di accrescimento annuali (in alcuni casi, secondo Shopov et al., 1988 è possibile una precisione di quasi tre giorni).

Il limite principale di questa analisi, per ricavare *proxy records* delle precipitazioni (Shopov et al., 1996a;1996 b) è quello di accertare che non vi siano state interruzioni durante l'accrescimento dello speleotema (lacune deposizionali); in tal caso la concrezione esibisce bande luminescenti visibili anche ad occhio nudo (Shopov 1987; Shopov et alii 1988) oppure gli spettri di luminescenza si presentano con andamenti molto affilati oppure interrotti e irregolari (Baker et alii 1993).

Le analisi laser dei campioni studiati, hanno dimostrato che la luminescenza è dovuta alla sola presenza di acidi umici e fulvici (Fig. 11), e che non vi sono state interruzioni deposizionali per cui si è potuto procedere alle determinazioni dei *records* paleoclimatici.

Si sono osservate e fotografate le bande luminescenti dei primi centimetri del tetto dello speleotema (Fig. 12 e Fig. 6), di uno spessore calcitico del concrezionamento limitato alla base da livelli aragonitici. Questi, purtroppo, si sono dimostrati sperimentalmente non idonei all'applicazione di questa analisi, perché eccitati da una sorgente di luce UV appaiono opachi.

L'intensità delle bande luminescenti fotografate è stata calcolata mediante l'uso del *software* IDL version 5.2 che misura l'intensità di ogni singola banda che a sua volta dipende dalla concentrazione delle molecole organiche responsabile della luminescenza.

Si sono ricavati così le fluttuazioni di *proxy records* di temperatura della parte superiore dello speleotema, che corrisponde alle ultimissime fasi di crescita del concrezionamento. I risultati sarebbero dovuti essere stati piazzati nel tempo mediante datazioni assolute che non sono potute essere state effettuate.

L'alta risoluzione di queste immagini ha permesso, inoltre, di osservare con assoluta chiarezza come si sono accresciute le terminazioni apicali dei cristalli calcitici (Fig. 13). Da sottolineare che se le bande luminescenti di accrescimento dello speleotema sono visibili solo a forti ingrandimenti (640X), quelle relative alle facce dei cristalli sono visibili anche a ingrandimenti inferiori (96x).

Conclusioni.

Considerando tutti i fattori che possono favorire o inibire la precipitazione di aragonite o di calcite, unitamente ai risultati ottenuti dalle numerose analisi, si è costruito un quadro preliminare delle variazioni dell'idrochimica delle acque di concrezionamento correlandole a fluttuazioni delle condizioni climatiche quaternarie esterne alla grotta.

Inizialmente si era ipotizzato che la precipitazione dell'aragonite e le trasformazioni polimorfe di calcite e aragonite fossero legate solo a variazioni nel contenuto di Mg nelle acque concrezionanti. I risultati delle analisi chimiche, effettuate per questo studio, hanno invece dimostrato l'importanza fondamentale che in queste trasformazioni hanno altri ioni (Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+}).

La presenza, nelle rocce in cui si sviluppa la cavità, di tali ioni è legata a dilavamento e rimobilitazione, ad opera di acque a medio-bassa termalità, di elementi presenti nei locali giacimenti minerali (Forti et al. 2005a, 2005b; Pagliara 2005; Forti & De Waele, 2006).

La capacità di dissoluzione degli ioni presenti negli speleotemi studiati (in ordine di successione Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+}) dipende sia dai tempi di persistenza nella roccia delle acque di percolazione, sia dalla loro temperatura. Un alto valore di infiltrazione indica abbondanti piogge che, aumentando il carico idraulico delle acque di percolazione, riducono il loro tempo di contatto con le rocce rendendo così meno facile la solubilizzazione di ioni differenti dal Ca e da Mg; si creano così condizioni idrochimiche favorevoli alla deposizione di calcite e/o calcite magnesifera. Al contrario, periodi di piogge poco abbondanti e di climi di elevate temperature permettono un prolungato contatto tra le acque di percolazione e le rocce in cui si è sviluppato il sistema carsico; si generano, così, soluzioni arricchite degli ioni meno solubili (Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+}) favorevoli alla deposizione dell'aragonite.

Infine processi di ossidazione delle mineralizzazioni a solfuri presenti da parte di acque meteoriche percolanti ricche di ossigeno, hanno evidenziato che l'inizio della precipitazione dell'aragonite e dei processi di trasformazione di calcite in aragonite, fosse accompagnato dalla deposizione di sottili livelli di ossidi e idrossidi idrati (Forti et. al., 2005a, 2005b).

In definitiva l'alternanza di calcite e di aragonite, negli speleotemi di Santa Barbara potrebbe rimarcare oscillazioni climatiche avvenute nell'Iglesiente durante il Quaternario, quando fasi di scarse piogge e di climi più caldi avrebbero favorito la deposizione dell'aragonite, mentre intercalati periodi con piogge abbondanti e T più basse, avrebbero permesso la precipitazione della calcite. Sarebbe tuttavia dovuto alla presenza degli ioni che favoriscono la precipitazione dell'aragonite, che questo minerale risulta maggiormente presente nelle concrezioni rispetto alla calcite. Da ultimo va sottolineato che hanno contribuito alla deposizione di aragonite anche le specifiche condizioni ambientali della cavità, che hanno influito sulle velocità di deposizione. Le analisi di luminescenza LLMZA hanno infatti dimostrato una velocità di accrescimento molto lenta che potrebbe essere derivata dalla quasi totale assenza di correnti d'aria interne che sono le caratteristiche acquisibili in ambienti in cui le condizioni climatiche (Temperature e umidità) si mantengono estremamente costanti.

Ringraziamenti.

Si ringrazia la Dott.ssa Simona Bigi per le analisi mediante microsonda elettronica, il Dott. Pierluigi Fabbri per le analisi al SEM, il Dott. Fabio Gamberini per la preparazione delle sezioni sottili, Silvestro Papinuto e Angelo Naseddu per l'aiuto durante i campionamenti, il prof. Jo De Waele per la disponibilità offerta.

Bibliografia.

Baker A., Smart P.L., Edwards R.L. and Richards D.A., 1993 – Annual growth banding in a cave stalagmite - *Nature* 364, 518-520.

Baker, A., Barnes, W.L. & Smart, P.L., 1997 - Stalagmite Drip Discharge and Organic Matter Fluxes in Lower Cave, Bristol. *Hydrological Processes* 11, 1541-1555.

Borsato A. & Forti P., 2005 *Ricostruzioni paleoclimatiche e paleoambientali da concrezioni di grotta*. Studi Trentini di Scienze Naturali, Acta Geologica, 80 (2003), 55-63.

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, 111-114.

Chave K.E., 1954 – Aspects of the biochemistry of magnesium, Calcareous sediments and rocks – *J. Geol.*, 62-587.

Deer W., Howie R., Zussman J., (1962) – *Rock Forming Minerals*, vol. 5 Non-silicates – Longmans, London. 371 pp.

Folk R.L., 1974 - The natural history of crystalline calcium carbonate; effect of magnesium content and salinity - *Journal of Sedimentary Research*. V. 44; no. 1, 40-53.

Folk R.L. & Assereto, R., 1976 - Comparative fabrics of length-slow and length-fast calcite and calcitized aragonite in the Holocene speleothem, Carlsbad Caverns, New Mexico - *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 46, p. 486-496. (Discussion and Reply in v. 47, (1977) 1397-1401.

Foote H., Bradley W., 1914 – On solid solutions in minerals V. The isomorphism between calcite and dolomite – *Am. J. Sci.* 187, 339 pp.

Ford D., 1997 - Dating and Paleo-environmental studies of Speleothems - in Cave Minerals of the world N.S. Huntisville, p.271-284.

Forti P., 2003 - Un caso evidente di controllo climatico sugli speleotemi: Il moonmilk del Salone Giordani e i “cave raft” del Salone del Fango nella grotta della Spipola (Gessi Bolognesi) - Atti 19° Congresso Nazionale di Speleologia, Bologna, 115-126.

Forti P., Pagliara A., Galli E., Rossi A., De Waele J., Naseddu A. & Papinuto SANTA , 2005a - Studio morfologico e mineralogico di dettaglio del concrezionamento del sistema carsico di Santa Barbara (Miniera di S Giovanni, Iglesias) - Ist. It. Spel., Mem XVII (II°),57-68. Da Atti del Convegno: Le Grotte di Miniera. Tra economia mineraria ed economia turistica.

Forti P., Pagliara A., Galli E., Rossi A., De Waele J., Borsato A. Zanchetta G. & Shopov Y., 2005b - Santa Barbara cave (Sardinia, Italy): some hundred million years of development as record in speleothems - European Geosciences Union, Geophysical Research, Ab. n. Z354, 312-315.

Forti P. & De Waele J. (2006) – A new hypogean karst form: the oxidation vent – Z. Geomorph. N.F., Sul. Vol. 147, 107-127, Berlin Stuttgart, 2006.

Frisia S., 1996 - Petrographic evidences of diagenesis in some speleothems: some examples - Speleochronos, No. 7, 21-30.

Frisia S., 2003 – Le tessiture negli speleotemi - Studi Trent. Sci. Nat., Acta Geol., 80 (2003), 85-94.

Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I.J., and McDermott, F., 2000 - Calcite fabrics, growth mechanisms, and environments of formation in speleothems from the Italian Alps and southwestern Ireland - Journal of Sedimentary Research, v. 70, 1183-1196.

Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I.J. and Susini, J., 2005 - Variations in atmospheric sulphate recorded in stalagmites Variations in atmospheric sulphate recorded in stalagmites by synchrotron micro-XRF and XANES analyses - Earth and Planetary Science Letters, 235, 729-740.

- Given R.K. and Wilkinson B.H., 1985 - Kinetic control of morphology, composition and mineralogy of abiotic sedimentary carbonates - *Journal of Sedimentary Petrology* 55 (1), 109-119.
- Goldsmith J., (1959) – Some aspects of the geochemistry of carbonates – In: *Researches in geochemistry*. John Wiley, New York.
- Harada Z. & Goto M, 1957 – On an experimental conditions favourable for the formation of aragonite – *J. Min. Soc. Jap.*, 3-137.
- Kantor B.Z., 2003 - Crystal growth and development interpreted from a mineral present form. - *Mineralogical Almanac*, 6,136 pp.
- Kendall A.C., 1993 - Columnar calcite in speleothems: Discussion - *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 63, 550-552.
- Kendall, A.C., & Broughton, P.L., 1978 - Origin of fabrics in speleothems composed of columnar calcite crystals. - *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 48, 519-538.
- Lauritzen S.E. & Kihle J., 1996 - Annually resolved stable isotope data from speleothem calcite by laser ablation\mass spectrometry - *Extended Abstracts of Int. Conference on “Climatic Change-the Karst Record”*, 1-4 August 1996, Bergen, Norway. *Karst Waters Institute Special Publication*, 2, 3, 84-86.
- McDermott F., Frisia S., Huang Y., Longinelli A., Spiro B., Heaton T.H.E., Hawkesworth C.J., Borsato A., Keens E., Fairchild I.J., Van der Borg K., Verheyden S. & Selmo E., 1999 - Holocene climate variability in Europe. Evidence from $\delta^{18}\text{O}$, textural and extension-rate variations in three speleothems. - *Quaternary Science Review*, 18, 1021-1038.
- Pagliara A., (2006) - Analisi preliminari di luminescenza delle concrezioni della grotta di Santa Barbara, Iglesias (Cagliari) - *Mondo Sotterraneo*, a. XXIX (1-2), 2006, 11-20.
- Railsback L. B., 2000 – *An Atlas of Speleothem Microfabrics* - <http://www.gly.uga.edu/speleoatlas/SAIndex1.html>.

- Shopov Y.Y., (1986) - Applications of photoluminescence in Speleology - *Bulgarian Caves*, 4, 38-45.
- Shopov Y.Y., 1987 - Laser Luminescent MicroZonal Analysis A new method for Investigation of the Alteration of the Climate and Solar Activity during Quaternary - In: *Problems of karst Study of Mountainous Countries, Proceedings of the International Symposium of Speleology 5-12 Oct. 1987, Meisniereba, Tbilisi*, 228-232.
- Shopov Y.Y., Spasov V.A., 1983 - Speleological Applications of Physical Methods for analysis of solids - Abstracts of the First National Congress of the Physicists in Bulgaria (Sofia, 28 IX- 1 X 1983): 193.
- Shopov Y.Y., Dermendjiev V.N., Buyukliev G.I., Georgiev L.N. & Stoychev T.S., 1988 - Investigation of the Variations of the Solar Activity during the Holocene by means of LLMZA of Cave Flowstone - In: *Proceedings of the Int. Symp. on Phys., Chem. & Hydrogeological Research of Karst, May 10-15, 1988*, 97-100.
- Shopov Y.Y., Ivanov G.I., 1989 - Phase equilibrium in the system of calcite-aragonite(gypsum)-huntite-hydromagnesite-vaterite and influence of cation admixtures over it – Expedition Annual of University of Sofia “Kl. Ohridsky”, *Speleology (USSS-Bulletin)*, Sofia, 125-137.
- Shopov Y.Y., Tsankov L., Georgiev L.N., Damyanov A., Damyanov Y., Ford D.C., Yonge C.J., Macdonald W. & Krouse H.P.R., 1996a - Speleothems as Natural Climatic Station with Annual to Daily Resolution - In: Extended abstract of Int. Conference on “Climatic Change-the Karst Record”, 1-4 August 1996, Bergen, Norway. *Karst Waters Institute Special Publication*, 2, 150-151.
- Shopov Y.Y., Tsankov L., Georgiev L.N., Damyanov A., Damyanov Y., Marinova E., Ford D.C., Yonge C.J., Macdonald W. & Krouse H.P.R., 1996b - Speleothem Luminescence proxy Records of Annual Rainfall in the Past. Evidences for “The Deluge” in Speleothems - In: Extended Abstracts of Int. Conference on “Climatic Change-the Karst Record”, 1-4 August 1996, Bergen, Norway. *Karst Waters Institute Special Publication*, 2, 155-156.

Sunagawa I., 1987 - Morphology of Minerals - In: Sunagawa (ed.), Morphology of Crystals. Tokyo Scientific Publishing Company, Tokyo, 509-587.

Didascalie.

Fig. 1: Confronto tra la tessitura del concrezionamento delle *cave clouds* di S.Barbara (1) e quella definita a palizzata da Railsback (2000) (2).

Si noti come i cristalli sono perfettamente paralleli e il loro contatto laterale privo di interdigitazioni.

Fig. 2: Fabric colonnare. Confronto tra una foto della tessitura colonnare tratta da S.Frisia (2005) (foto 1) e la tessitura colonnare osservata nei campioni di Santa Barbara (foto 2, 3, 4). Le bande di accrescimento sono solo in alcuni casi riconoscibili nel concrezionamento di S. Barbara 1 (foto 2 e 3).

Fig. 3: Tessitura aciculare con rapporto lunghezza/larghezza > 6 . Dimensioni dell'immagine: 2,2 mm x 1,65 mm.

Fig. 4: Trasformazione di cristalli poligonali di calcite in cristalli aciculari di aragonite che si dipartono a ventaglio dai punti di enucleazione. Da notare che i cristalli di aragonite (A) attraversano i cristalli di calcite (C). Sono evidenti i vuoti a contatto tra i cristalli di calcite. A confronto sono una foto di un campione di Santa Barbara (foto 1) ed una dell'Atlante delle tessiture degli speleotemi di Railsback (foto 2).

Fig. 5: Trasformazione di aragonite in calcite. Negli ingrandimenti si possono riconoscere i cristalli relitti di aragonite nei cristalli poligonali di calcite. Sono messe a confronto una foto di Santa Barbara (foto 1) con una foto di Railsback (foto 2). Base delle foto 1 mm.

Fig. 6: Campioni della carota 2005 estratta dal fornello di S. Barbara. 1) campione 2-A, a 20-30 cm dal tetto della concrezione 2) campione 1-A, il tetto del campione corrisponde al limite del concrezionamento.

Fig. 7: Bande torbide da cui si dipartono nuclei aragonitici diagenetici sovrapposti ai cristalli poligonali di calcite. Base della foto 2 mm.

Fig. 8: 1) Lacuna deposizionale osservata nella sezione sottile 1-V. 2) Schema illustrativo del fenomeno di selezione geometrica. Sul substrato si depositano i primi cristalliti con varie orientazioni (neri nello schema). Per il processo di competizione si sviluppano cristalli che crescono perpendicolarmente al substrato. Il loro abito è determinato dalle facce che crescono più lentamente le quali, nella calcite, sono di solito quelle secondo $\{1.0.4\}$ (ridisegnato da Kantor 2003).

Fig. 9: Analisi SEM in EDS della sezione 2-C.

- 1) Probabile solfuro di Ag con aspetto granulare.
- 2) Visione panoramica della porosità dei cristalli di aragonite. Cerchiati il cloruro di Na e di K.
- 3) Ingrandimento del cloruro di Na dell'immagine 2.

Fig. 10: Analisi SEM in EDS della sezione 2-C.

- 1) Cristallo euedrale di baritina.
- 2) Panoramica della porosità dei cristalli di calcite entro cui si sviluppano i cristalli di baritina, indicati con le frecce.
- 3) Particolare del contatto netto tra i cristalli di calcite, formati per primi, e i cristalli di baritina formati successivamente.

Fig. 11: Analisi Laser di luminescenza. L'utilizzo incrociato di uno Spettrometro Raman e uno Spettrometro di luminescenza permettono di individuare i componenti luminescenti del campione. Campione 1-A, tetto del concrezionamento quaternario di S. Barbara.

Fig. 12: Analisi LLMZA. Bande luminescenti di accrescimento dello speleotema. Ingrandimento utilizzato 640x. Lato minore della foto 300 μm .

Fig. 13: Analisi LLMZA. Le bande luminescenti rappresentano l'accrescimento delle terminazioni apicali di due cristalli di calcite a contatto tra loro. Ingrandimento utilizzato 640x. Lato minore della foto 300 μm .

Schema dei processi di deposizione di Santa Barbara.

Gli speleotemi quaternari di Santa Barbara sono costituiti in prevalenza da livelli di aragonite saltuariamente intervallati dalla deposizione di sottili livelli di calcite, o da livelli in cui si è avuta una trasformazione delle due fasi carbonatiche polimorfiche; la trasformazione è avvenuta in entrambi i versi, ma con prevalente trasformazione di calcite in aragonite. La deposizione di aragonite, che si presenta con abito allungato (rapporto lunghezza/larghezza >6) e con tessitura aciculare, è stata favorita principalmente da due fattori: dalle condizioni climatiche esterne alla grotta e dalla presenza nelle acque di deposizione di miscele di ioni di Pb, Ba e Sr che favoriscono la precipitazione di aragonite e inibiscono quella della calcite.

A) Durante periodi di pioggia intensi, l'alto carico idraulico che si instaura nelle rocce carsiche determina una breve residenza delle acque di percolazione a contatto con esse, per una rapida velocità di circolazione. La breve residenza delle acque, probabilmente più fredde e quindi più aggressive verso il CaCO_3 , ha favorito soltanto la dissoluzione del carbonato di calcio e dello ione Mg, presente nelle rocce dolomitiche al contatto con le quali si è sviluppata la grotta di Santa Barbara. Si sono generate così acque di deposizione con un'alta sovrassaturazione e alta velocità di deposizione, favorendo così la deposizione di livelli di calcite, con tessitura colonnare, ricchi di Mg.

B) Durante periodi di pioggia meno intensi, il basso carico idraulico che si instaura nelle rocce carsiche determina una lunga residenza delle acque di percolazione a contatto con esse, per una lenta velocità di circolazione. La lunga residenza delle acque, probabilmente più calde hanno favorito la lisciviazione anche degli ioni più insolubili (Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) presenti nelle rocce per una precedente rimobilitazione dei depositi minerari ad opera di acque termali (Oligo-Miocene). Le temperature più alte dell'acqua non hanno favorito la dissoluzione del CaCO_3 producendo quindi acque di deposizione con una sovrassaturazione bassa e bassa velocità di deposizione. Tutti questi fattori favoriscono la deposizione di aragonite con un alto contenuto di Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} . I primi eventi di deposizione sono accompagnati da livelli di ossidi e idrossidi idrati di metalli generati dai processi di ossidazione, ad opera delle acque meteoriche, dei solfuri depositati nell'Oligo-Miocene. Lo ione magnesio dissolto dalle acque di percolazione non entra nel reticolo cristallino dell'aragonite, rimanendo dissolto così nelle acque anche dopo la deposizione della concrezione.

Figura 1-1.



Figura 1-2.



Figura 2-1.

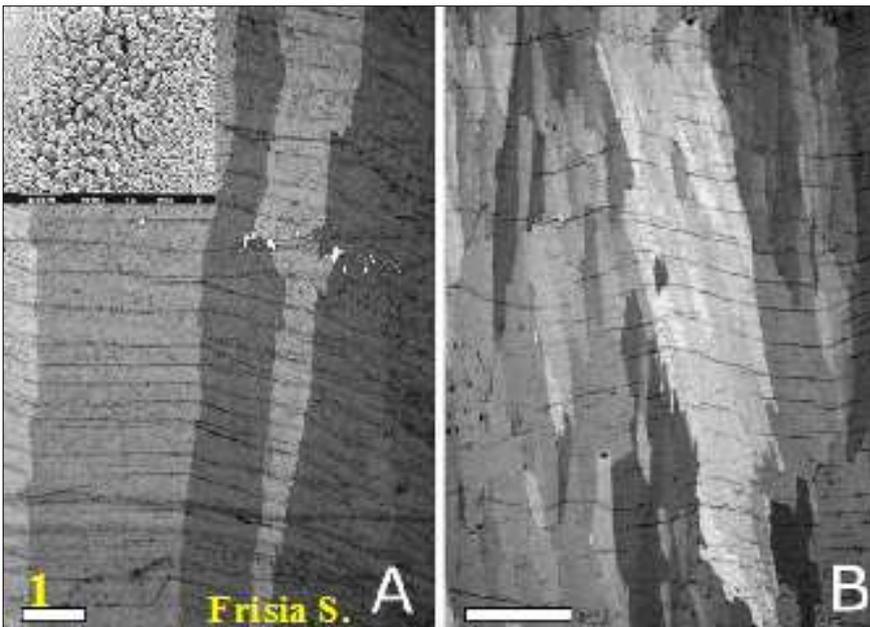


Figura 2-2.

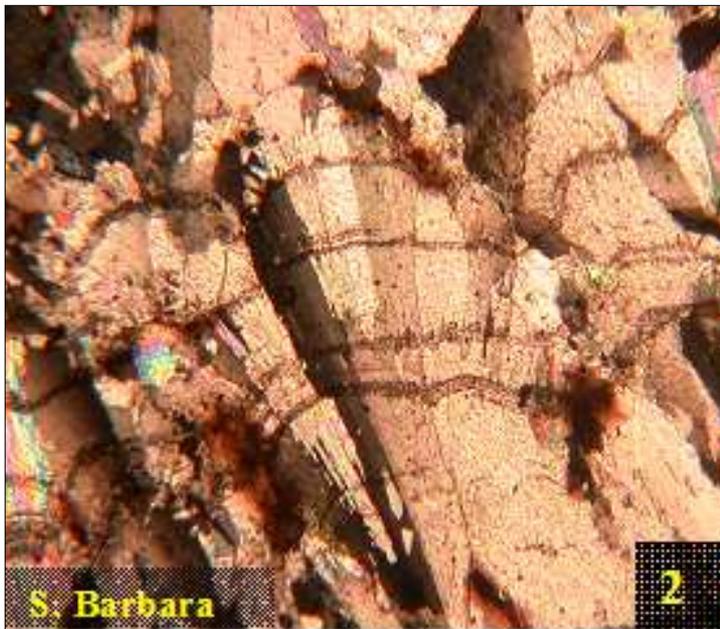


Figura 2-3.



Figura 2-4.



Figura 3.



Figura 4-1.

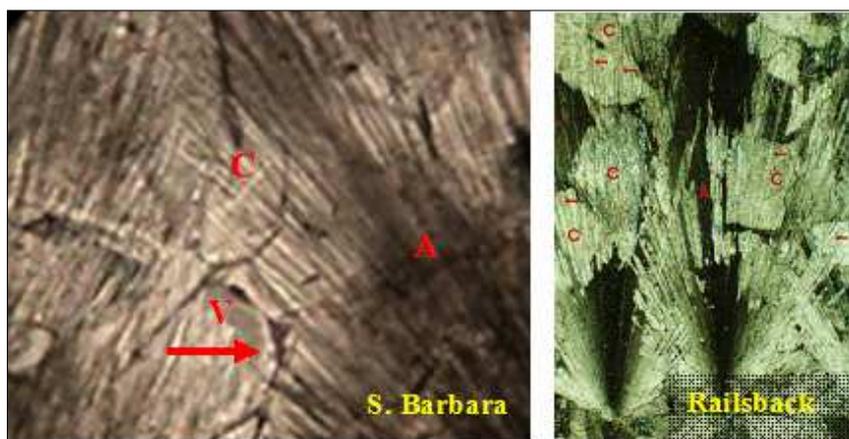


Figura 4-2.

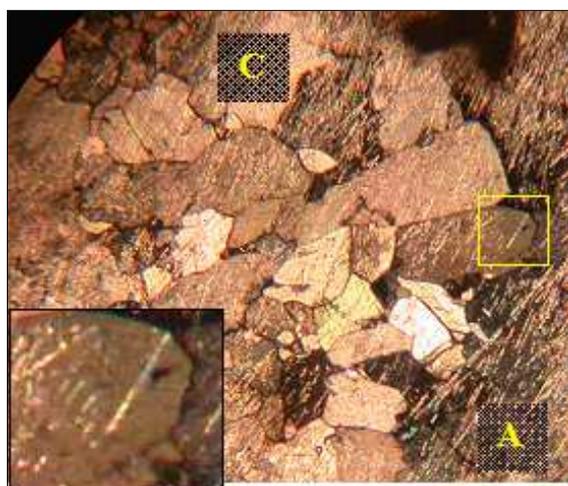


figura 5.



Figura 6.

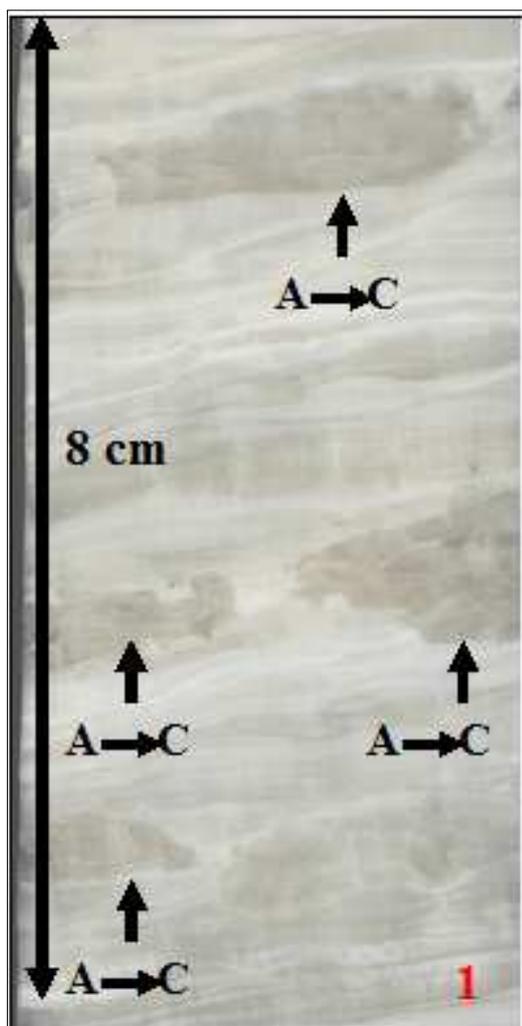


Figura 7.

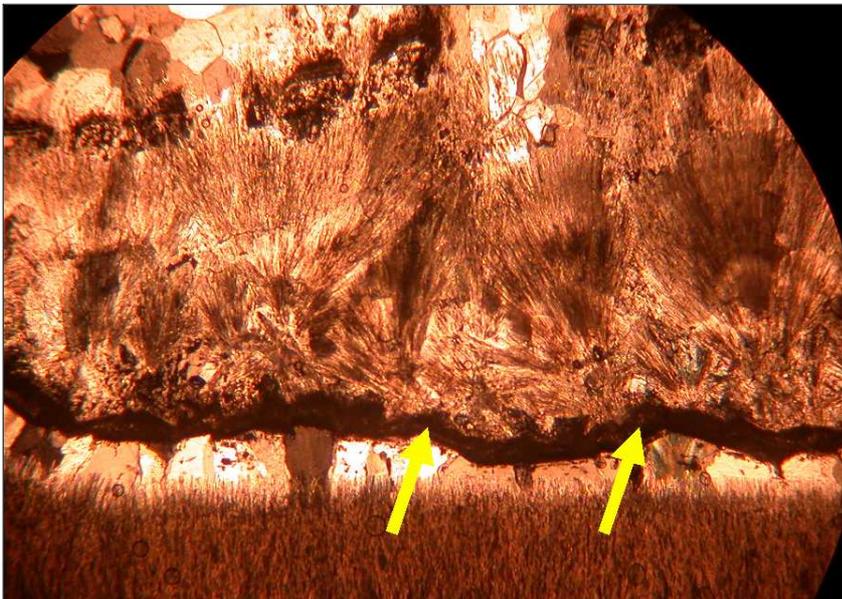


Figura 8-1.



Figura 8-2.



Figura 8-3.

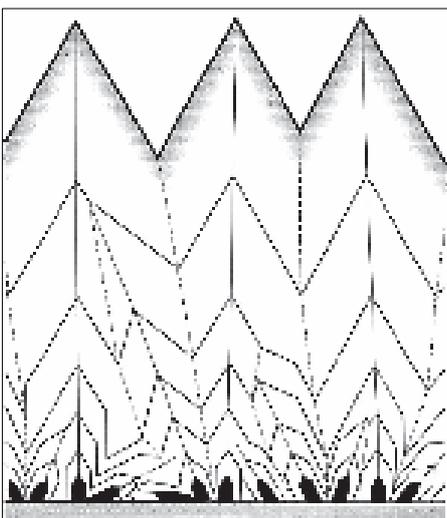


Figura 9-1.

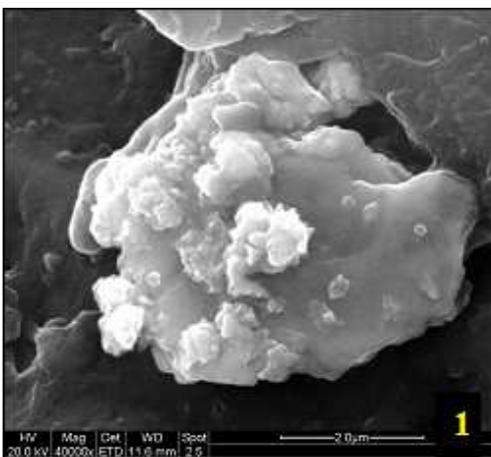


Figura 9-2.

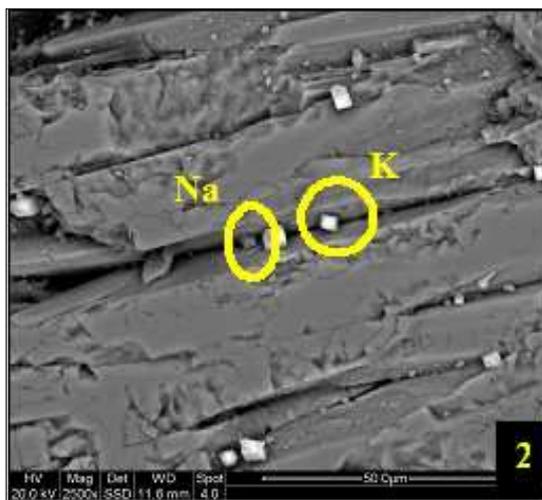


Figura 9-3.

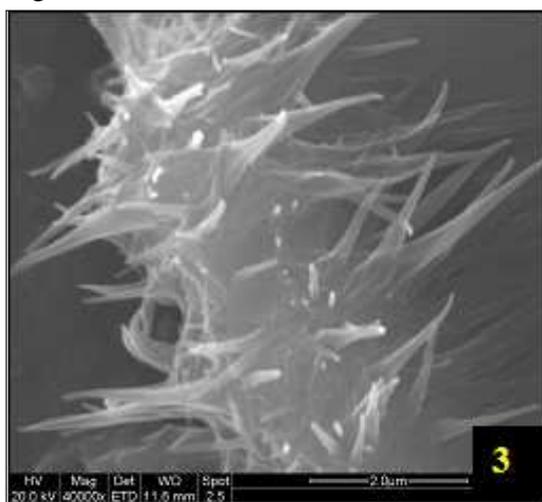


Figura 10-1.

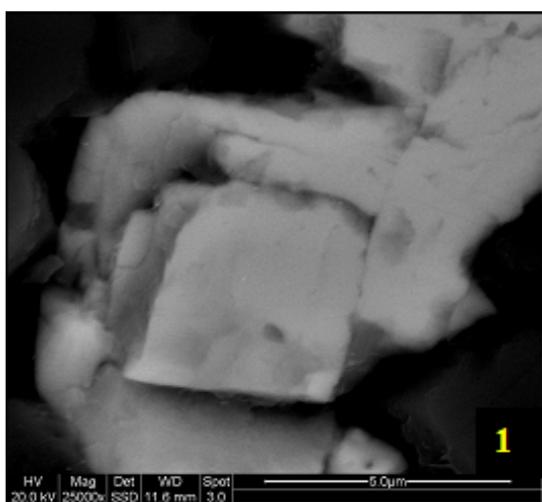


Figura 10-2.

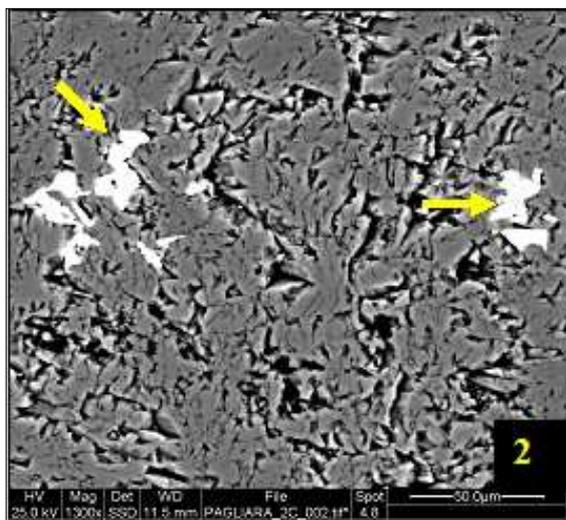


Figura 10-3.

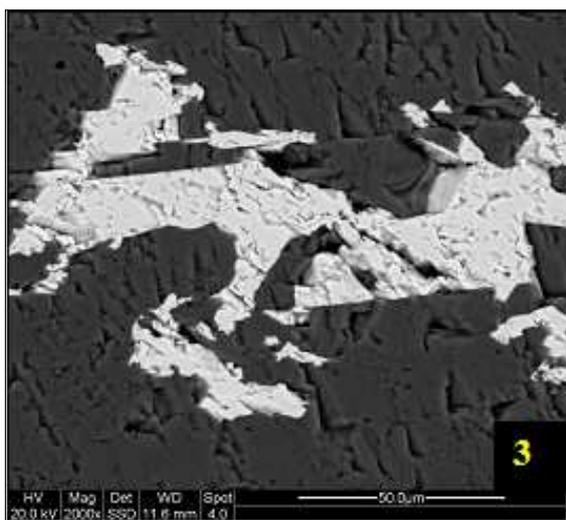


Figura 11.

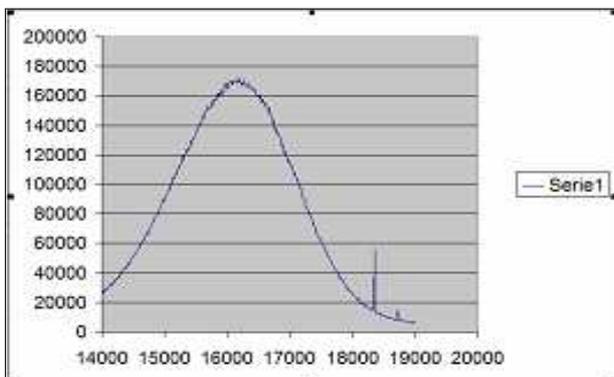


Figura 12.

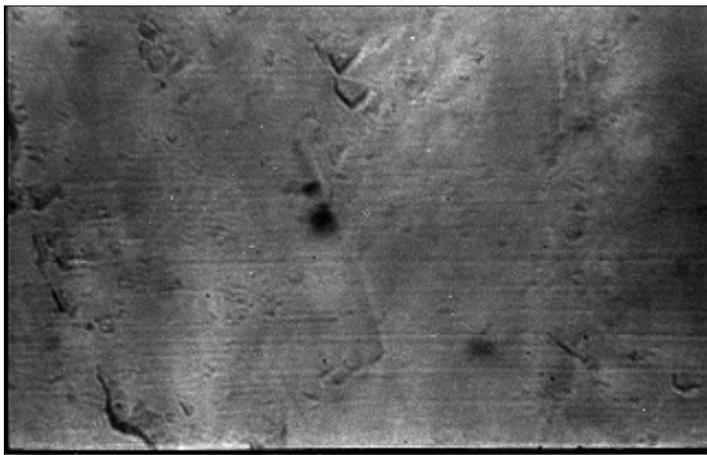
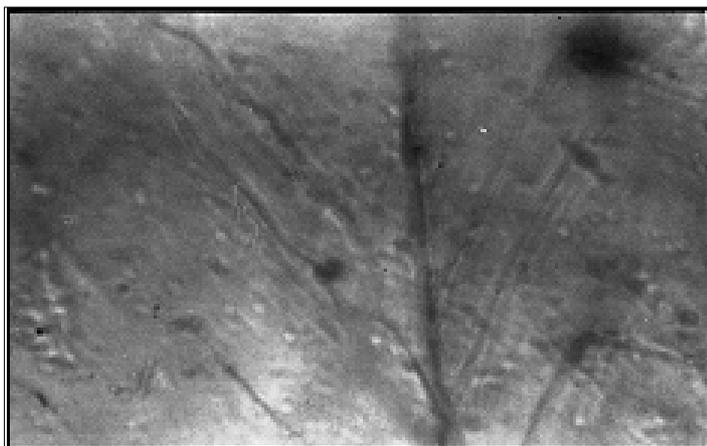
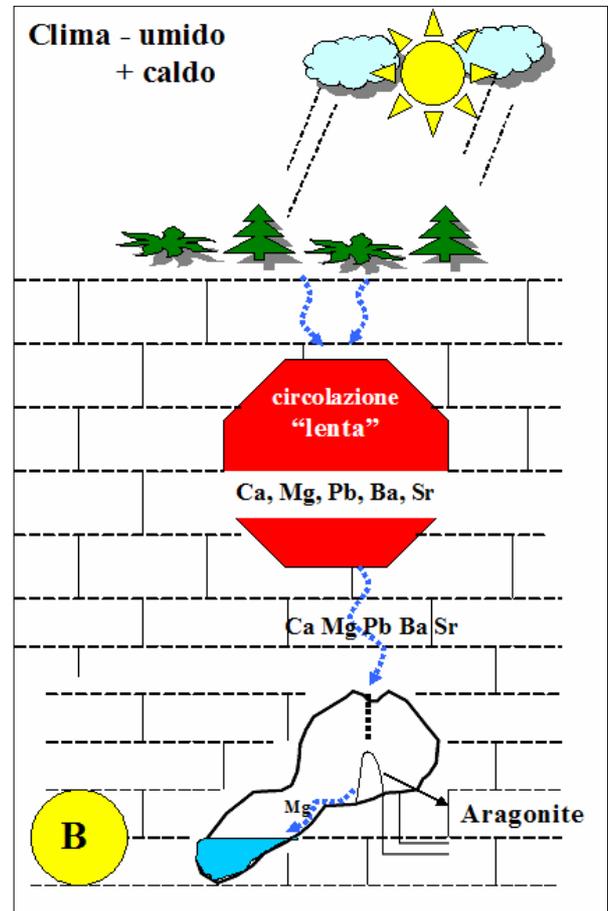
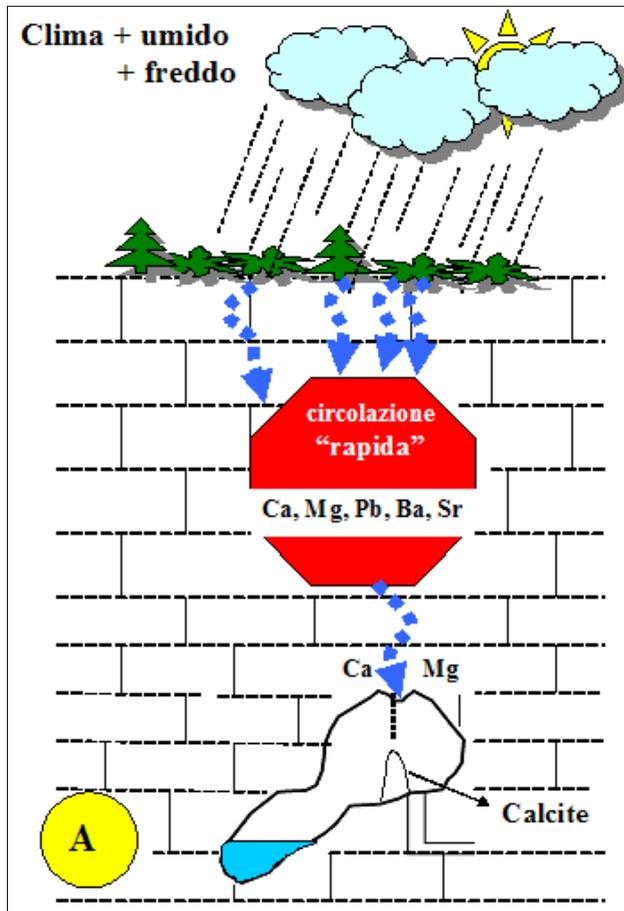


Figura 13.



Schema dei processi di deposizione nella grotta di Santa Barbara.



Speleothems and chemical deposits of Santa Barbara cave system and their palaeoclimatic significance (South-West of Sardinia, Italy)

Antonio Pagliara¹, Jo De Waele¹, Paolo Forti¹, Ermanno Galli², Antonio Rossi², Yavor Y. Shopov³

¹Italian Institute of Speleology, University of Bologna, Via Zamboni 67 – 40126 Bologna, Italy

²Dipartimento di Scienze della Terra, University of Modena and Reggio Emilia, Largo S. Eufemia 19 – 41100 Modena, Italy

³Faculty of Physics, University of Sofia, James Bouchier 5 - Sofia 1164, Bulgaria

Abstract

This paper presents the results of a study on speleothems and secondary mineralisations of the Santa Barbara cave system in the mining district of Iglesias (Southwest Sardinia, Cagliari).

Optical microscope and diffractometric analysis have resulted in the discovery of alternating calcite and aragonite layers. Their textural and chemical characteristics, obtained by SEM and EDAX analysis, evidences that variations in the depositional environment inside the cave, correlated to external climatic oscillations, are responsible for these cyclic variations. Cathodoluminescence (LLMZA) and stable isotope analysis (O and C) demonstrate that rainfall and temperature variations were recorded in the mineralogical, textural and chemical characteristics of the speleothem growth layers.

Keywords: speleothems, palaeoenvironment, palaeoclimate.

Introduction.

Santa Barbara show cave is a well known tourist attraction and is estimated to be one of the oldest caves in Italy (Forti and Perna, 1982). It is one of the most famous “mine caves” of Italy (Forti *et al.*, 2005): it was discovered in 1952 by mining works at Level 195 m a.s.l. of the San Giovanni Mine (Iglesias, Sardinia). After the stop of all the mining activities the mining district of Iglesias became part of the ‘Parco Geominerario della Sardegna’, which, in 2001, has been inserted in the UNESCO world heritage list.

At the beginning the studies in Santa Barbara cave were focused on the general morphological, mineralogical and environmental characteristics of the Cave (Rossetti and Zucchini, 1956). The speleological exploration was carried out 30 years later (Fabbri and Forti 1986). The cave system is composed also of a lower branch, Santa Barbara 2, discovered in 1985 (Fabbri and Forti 1986). Although there is no physical connection between Santa Barbara 1 and 2, speleological explorations and detailed surveys have demonstrated that they are part of the same system, now divided by a thin diaphragm of rock (Badino and Messina, 2005; Forti *et al.*, 2005). Santa Barbara 2, being developed 150 m below the show cave, shows extremely different morphologies and deposits (Bini *et al.*, 1988), among which also a completely new corrosion form, the oxidation vent (De Waele and Forti, 2006).

Since 2004 analyses (mineralogical, textural and geochemical) were performed on several drilled samples. The aim of these studies was to acquire data on the depositional environment.

Geological setting.

The San Giovanni Mine is located in the Iglesias mining district (south-west Sardinia) (Fig. 1). This area is formed of Palaeozoic sediments deposited during two cycles: 1) Caledonian cycle from the Lower Cambrian to the Lower Ordovician, 2) Variscan cycle from Upper Ordovician to Upper Carboniferous, divided by the Sardinian unconformity (Bechstadt and Boni, 1996; Carmignani *et al.*, 2001).

Mt. San Giovanni is located on the southern slope of the San Giorgio valley, and forms an elongated ridge in a NE-SW direction. Here mining activities exploited lead, zinc and silver polysulphide orebodies for more than 2,000 years. Mt. San Giovanni represents the southern limb of the Iglesias syncline (Civita *et al.*, 1983), characterised by the Cambrian carbonate succession of Iglesias, once referred to as the “Iglesiente metalliferous ring”, and now known as the Gonnese Group (Bechstadt and Boni, 1996; Pillola, 1989). The depositional sequence is composed, from the bottom to top of: the Santa Barbara Formation consisting of “*Dolomia Rigata*”, grey dolostones with clear sedimentary structures, the San Giovanni Formation, which consists of “*Dolomia Grigia*”, a whitish-grey intensely karstified limestone and of “*Calcare Ceroidi*”, a darker massive limestone. Finally on top of the carbonate sequence there are nodular limestones and phyllites of the Cabitza Formation (Middle Cambrian-Lower Ordovician), which represent the core of the Iglesias syncline.

The actual structural settlement of the area was induced by four deformative events: Sardinian Phase, before the Ordovician transgression, with a tectonic style with E-W direction; the first Variscan Phase that follows previous deformations, emphasizing them; the Second Variscan Phase with a straight stress with a N-S direction and the third Variscan Phase with a variable axial direction and weak stresses. The Alpine Orogenesis only produced very weak deformations (Carmignani *et al.*, 2001).

Speleogenetic evolution of Santa Barbara Karst System.

The Santa Barbara Cave System developed just at the contact between the “*Calcare Ceroidi*” of San Giovanni and the “*Dolomia Rigata*” of Santa Barbara. The system is subdivided into two large cavities: the Santa Barbara Cave (from 180 to 227 metres above sea level.) and Santa Barbara 2 Cave (from 52 to 145 metres a.s.l.) (Badino and Messina, 2005). The two environments develop along the same vertical plane and they are probably interconnected by means of discontinuities that cross the rock for a few tens of metres (Fig. 2).

A detailed analyses of the mineralogy and morphology of the hosted speleothems proved without any doubt that the two caves were directly connected for a long period of time (Forti *et al.*, 2005).

Nine speleo-genetic cycles have been recognised (Forti *et al.*, 2005)(Fig. 3). The first of these phases, leading to the widening of pre-existing fractures, began in the Cambrian during a short emersion (Bechstadt and Boni, 1996). A few small dissolution pockets observed close to the artificial entrance to Santa Barbara and filled with “*Dolomia Gialla*” (yellow dolomite), a secondary dolostone, are the only remnants of this stage. The second karst phase dates back to the Upper Cambrian/Lower Ordovician, when a large part of the carbonatic formations was exposed at the land surface thus inducing the development of some very evident karst phenomena. It is possible that this phase of intense karstification was controlled by the oxidation of poly-sulphides within the host rocks; the consequent presence of H₂SO₄ in the seeping waters gave rise to hyperkarst phenomena with the development of enhanced corrosional forms (De Waele *et al.*, 2001). Marine conditions were re-established for a very long period (Middle Ordovician-Middle Carboniferous) and Mt. San Giovanni returned to continental conditions only during the Variscan orogenesis (Carmignani *et al.*, 2001). Probably during this phase the Santa Barbara karst system acquired its actual development. In fact, at the base of the speleothems there are some alteration pockets filled with yellow dolomite, sulphides and sulphates (mainly barite) which, together with collapse breccias, were responsible for the infilling of most of the karst voids in the area. This third Karst phase ended in the middle-upper Triassic due to a new marine transgression (Carmignani *et al.*, 2001; Forti and Perna, 1982). In the Oligocene-Miocene the intense tectonic activity related to the orogenesis of the Pyrenees and north-Appennine chains, together with the opening of the Balearic and Tyrrhenian basins probably generated a circulation of warmer meteoric seeping water inside the system; this oxygen-rich water generated an intense alteration of sulphides and a partial remobilization of the ore bodies (Cortecchi *et al.*, 1989; De Vivo *et al.*, 1987; Ludwig *et al.*, 1989). During this stage, the walls of the entire karst system started to be covered by thick phreatic

carbonate speleothems (cave clouds), while some remobilised sulphides were re-deposited inside these formations. Galena with some sphalerite and euhedral cerussite crystals has been observed within a core in one of these subaqueous speleothems (Forti *et al.*, 2005). The carbonate speleothem deposition in Santa Barbara cave starts with centimetre-wide dolomite crystals and red calcite crystals, the deposition of which occurred at temperatures over 40°C (Forti *et al.*, 2005).

The second phase of phreatic deposition occurred during Pliocene; in this period the temperatures of the seeping waters were lower than during the first phase. A thin layer of Barite was the first deposit, followed by large pockets of partially amorphous oxides- hydroxides together with clay minerals as thin turbidity levels. **Table 1** lists all the identified minerals within the core. The discovery of calcite mud cracks in a thin earthy layer testifies a short period in which Santa Barbara, but not Santa Barbara 2, experienced vadose conditions.

The phreatic conditions were soon restored, probably at the beginning of the Quaternary, and they lasted until the second event of barite deposition occurred. The deposition of these large euhedral barite crystals occurred in the entire cave system and these crystals are still visible in the upper part of Santa Barbara, where they represent the principal aesthetic value of this cave. Just after the end of the barite deposition the groundwater lowered, reaching the level of 130 above sea level, thus affecting only the lower part of Santa Barbara 2, where cave clouds continued to grow between 500,000 and 250,000 years ago (De Waele and Forti, 2006). In the whole Santa Barbara cave and in the upper part of Santa Barbara 2, gravitational speleothems began to grow and are still active today. On the contrary in a short span of time, around 250,000 years ago, the phreatic deposition stopped due to the arrival of large quantities of clay and earthy material that filled the bottom of Santa Barbara 2 up to 55 m above sea level (Bini *et al.*, 1988; De Waele and Forti, 2006). In these peculiar conditions the oxidation of the sulphides in the core of the cave clouds induced acid flows along cracks, which developed special corrosion morphologies named *bubble trails* and *oxidations vents* on the external surface of the cave clouds (De Waele and Forti, 2006).

All the vadose speleothems are characterized by an extremely high percentage of clay and earthy minerals, which create layers evident at naked eye. Finally the mining activities intersected Santa Barbara 2 inducing the evacuation of most of the mud sediments, thus re-opening this portion of the system.

The last phase, characterized by the development of vadose speleothems, went on throughout the Quaternary with the deposition of alternating layers of aragonite and calcite with the first largely prevailing. This phase has been the object of the detailed morphological, mineralogical and textural study to try and extract information on the palaeo-environment and palaeo-climatic fluctuations of the Iglesias area.

Methods

Speleothems in the Santa Barbara cave system have been sampled using a hand-held water-cooled HILTI electrical drilling machine in 2003 and 2005. Electricity was provided by the mine and the show cave. The core of the drill was 8 cm in diameter and allowed to extract sample cylinders of up to 30 cm in length. For deeper drilling the operation was repeated using extensions, thus retrieving speleothem samples in separate but composable parts. Recovery of the samples was better than 95%.

Three samples were drilled in Santa Barbara 1 (SB1 and SB2 and SB5 in **Fig. 4a**), and two samples were taken in Santa Barbara 2 (SB3 and SB4 in **Fig. 4b**).

The samples have been embedded in resin epoxy plugs prior to cutting in 4 slices parallel to their axis with a water-cooled disk saw. The two central slices were used for the preparation of 47 x 54 mm thin sections, the two outer slices were polished and photographed with a scanner.

A Leitz polarising microscope equipped with a Nikon Coolpix 995 was used for optical microscopy. Mineralogical analysis were carried out using a Philips PW 1050/25 powder diffractometer at 40kV and 20 mA (CuK α radiation, $\lambda=1.54^{18}$ Å, Ni filter).

The quantitative chemical analysis has been carried out using a Philips XL40 Scanning Electron Microscope in combination with energy dispersive spectrometry (EDS-EDAX 9900).

An electron microprobe model ARL – SEMQ working at 15kV and 20 nA with a beam of 6-10 μm diameter and equipped with an EDS has been used for point analysis of trace elements in the mineral samples.

Luminescence has been measured using a computer controlled high resolution 180 centimetre SPEX-Raman double spectrometer, a powerful (10,000 milliwatt) tuneable Carl Zeiss ILA 120 Argonium laser, generating 6 laser lines and a laser beam pre- monochromator.

Results and discussion

Only the results of the analysis carried out on the upper part of the sample SB5 are here reported and discussed. The general mineralogy of Santa Barbara quaternary deposit has shown to be represented by an alternation of aragonite and calcite layers, and by layers where the calcite crystals were transformed into aragonite crystals. Aragonite is predominant and of larger thickness. Besides calcite and aragonite, other 16 minerals have been identified in the Santa Barbara samples, including barite, cerussite, galena, sphalerite and many oxides and hydroxides (Forti *et al.*, 2005).

At the electronic microscope the calcite crystals appear elongated, with length-width ratio ≤ 6 , organized as a columnar fabric. These crystals show few structural deformations and grow in perfect optical continuity with the lower ones, notwithstanding the presence of muddy layers which did not stop the growth of each individual crystal. In some cases growth-blades have been observed, both by optic and by electronic microscope (Fig. 5). Thin bands have been observed using UV light because of the presence of humic and fulvic acids in the crystalline lattice (Fig. 6) (Pagliara *et al.*, 2008).

Also the aragonite individuals are elongated (with a length-width ratio greater than 6) with sharp apical terminations, and organized with a fan texture, originally, and needle-shaped in the next growth phase (Frisia *et al.*, 2000) (Fig. 7).

The two phases of calcium carbonate, as said above, are often overlapped one upon the other, in layers which show a gradual change from the first to the second phase. Detailed analysis has shown many different phases of the transformation of aragonite into calcite and never the opposite. Consequently, two main different morphologies, resulting from the different graduation of the diagenetic process, has been observed in all the concretionary deposits of Santa Barbara. The two extreme polymorphic cases are: a) the aragonite with needle-shaped texture, b) the calcite crystals aggregated as mosaic, “equant calcite” (Railsback, 2000).

If the transformation develops only in a partial way the resulting morphology shows acicular (needle-like) aragonite crystals with a fan texture overlapping on the calcite polygonal crystals. These last ones do not have a euhedral shape but in fact show rounded borders with several empty spaces between the individual crystals (Fig. 8-9).

The morphology resulting from a more advanced phase of transformation is constituted by calcite crystals having definite borders, organized in a mosaic texture, inside which it is possible to see, only at strong magnification, the aragonite crystals defined “relics” (Frisia, 1996). These are concentrated in the central part of the calcite polygons, the empty spaces, created during the first phase of the transformation, are completely occupied by the calcite individuals. The “relic” crystals of aragonite are well visible in the pictures obtained by electronic microscope (Figs. 10-11). When the transformation is very advanced but not complete, the transition from aragonite into calcite is visible also at naked eye (Fig. 12).

In summarising the concretionary quaternary deposit of Santa Barbara, 4 different textures have been recognised: 1) columnar calcite; 2) needle-shaped and/or fan-shaped aragonite; 3) mosaic crystals of calcite crossed by aragonite crystals, as a result of the low grade of transformation A→C and, finally and 4) mosaic calcite including “relics” of aragonite, as a result of the high grade of A→C transformation.

The precipitation of the two polymorphs might be linked to variations of the Mg content in the concretionary water (Frisia *et al.*, 2002). This because the karst system develops at the contact between limestones and dolostones, and high concentrations of magnesium are present in the calcite layers and in the cave water (Frau *et al.*, 2005).

On the contrary, results from chemical analysis (Fig. 13) and examination of the geometric relations between the different fabrics of crystals by optic and electronic microscopes, have shown the great importance that other ions have on these deposits and transformations: ions such as Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , that inhibited the growth of calcite crystals and have promoted the deposition of aragonite, ions such as Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , that promoted the calcite deposition and finally the ion Mg^{2+} that, at small concentrations, promoted the deposition of Mg-rich calcite, while at higher concentrations (molar ratio Mg/Ca equal to 2.5) promoted the deposition of aragonite; in this case, being impossible for Mg to enter in the crystal lattice of aragonite, it remained in solution in the cave water.

The presence of the above ions is due to a washing away and the re-mobilization of the local sulphur ore deposits during the Oligo-Miocene by medium-low thermal waters (De Waele and Forti, 2006; Forti *et al.*, 2005). Sulphates, such as barite, and another mix of ions were also re-deposited inside the speleothems because of the circulation of oxygen-rich percolating meteoric waters generating oxidation processes of the above sulphides, causing their further mobilization.

The possibility of mobilisation from the rock of the mix of ions Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} depends both on the duration of presence of the percolating waters in the rock and on the temperature of these waters. A high value of infiltration indicates plenty of rain that increases the percolation of water, reducing the time of water-rock interaction, thus making the dissolution of ions other than Ca^{2+} and Mg^{2+} less likely; in this way hydro-chemical conditions favoured the deposition of calcite and/or magnesium-rich calcites. On the contrary, periods with little rain and with higher temperatures allow for longer water-rock interactions, creating thus solutions rich in the less soluble ions. In these conditions, the concentration of the mix of ions like Pb, Ba, Sr and Mg are much higher in comparison to those of Fe, Zn and Mn, favouring the deposition of aragonite. Finally the oxidation processes often marked the beginning of aragonite precipitation with the deposition of thin layers of oxides and hydrated hydro-oxides of the metals that promote its deposit (Forti *et al.*, 2005).

The aragonite-calcite banding could thus be related to changes in the depositional environment, including temperature, drip rate, water chemistry (Baker *et al.*, 2008; Frisia *et al.*, 2002)

In general aragonite layers are far more abundant than calcite layers in the Santa Barbara speleothems, mainly as the result of the polymorphic transformation. In the last 17 cm from the top of the speleothem calcite crystals are present both with the typical texture of a primary precipitation with column and mosaic fabric and with the texture resulting by the transformation process. In particular the repetition seems to reflect three different depositional events:

- 1) deposition of a layer of oxides and hydro-oxides of hydrated metals, clay minerals and amorphous minerals;
- 2) nucleation of the aragonite crystals, initially fan disposed, which included the oxides and hydro-oxides in their crystallographic vacancies, and the ions, which promote their deposit, into the crystal network in a polymorphic substitution of Ca^{2+} ;
- 3) deposit of the newly formed calcite crystal, almost free of turbidity, that, when present, is concentrated in thin serrate bands which highlight the faces of the growth of crystals that grew in optical continuity.

In some instances the transition from phase 2 and 3 is neat and is represented by an extremely thin aragonite layer, where the mineral individuals are always “needle-shaped” and are without impurities. When the transition is gradual the deposit is represented by an intermediate event between the transformation of aragonite into calcite.

In the first case it could be imagined that the contribution of inhibitor ions of calcite finished suddenly due to a net change of the hydro-chemistry of the percolation water. The changing phase

would be abrupt and marked by an extremely thin aragonite layer, without impurities, deposited by kinetic energy of the growth of previous aragonite individual crystals. In the second case the concentration of these ion mixtures would have gradually decreased and the changing phase would be represented by a layer of polymorphic transformation of aragonite into calcite.

The alternation of calcite and aragonite in the speleothems of Santa Barbara appears to be caused by climatic oscillations which occurred in the Iglesias area during the Quaternary, when phases of minimum rain and a warmer climate would have promoted the deposition of aragonite, whilst intermediate periods with abundant rain and lower temperatures would have allowed the deposition of calcite. Finally we need to underline that the deposit of aragonite was promoted also by the specific environmental conditions of the cave, which have had an effect on the very low speed of deposition.

In fact, the analysis of luminescence LLMZA (Pagliara *et al.*, 2008; Shopov, 2004) has shown a very slow growth speed of the speleothems, which promotes the deposition of aragonite that in the Quaternary concretionary deposit of Santa Barbara is predominant compared to calcite. It is possible that, since the Santa Barbara cave is a great geode without natural entrances, inside this cave there may be no air currents, which would therefore have decreased the speed of precipitation.

The LLMZA luminescence analysis on a calcite layer having limited thickness, interposed between two aragonite layers, was conducted on the most recent layers of the speleothem deposition. Using an ultraviolet light source with short wavelength rays (200-340 μm , SWUV), in an optical microscope, the "Shopov bands" have been observed (Lauritzen and Kihle, 1996); these are micro-bands of luminescence that lie between two annual bands. The intense variation of these micro-bands depends on the content of fulvic and humic acids, the contents of which, in turn, depend mainly on the temperature outside the cave. Using a software (IDL version 5.2), a diagram of the optical density of luminescence has been determined, giving a decimal logarithm of luminescence intensity along the axis showing the growing process of the speleothem, thus allowing calculation of the chronology of the temperature variations (Shopov, 2004) (Fig. 14).

The average temperature of the cave during the deposition of the calcite layer, which is the subject of this study, was established assuming a temperature around 12 °C; this is lower than the current cave temperature, which is around 16 °C (Chiesi, 2005). In fact, at present in the cave mainly aragonite is depositing.

A few samples in a 'typical' series of alternating calcite-aragonite in the top part of the sample core have been analysed for stable isotopes (^{13}C and ^{18}O). The "typical series A- A \rightarrow C -C" corresponds to an oscillation of the values of both isotopes (Fig. 15); the values of ^{18}O , reflecting variations of external temperature (McDermott, 2004), show negative values in the points analysed for calcite, indicating lower temperature during deposition. On the contrary, positive values correspond to points analysed for aragonite, indicating higher temperatures. The values are intermediate for the layers where the polymorphic transformation of calcium carbonates was observed.

In the same way the negative trends of the profiles of $\delta^{13}\text{C}$, at the calcite layers, can be interpreted as the gradual increase in bacterial degradation in the soil in a context of practically unlimited availability of water, in a colder environment. These few isotopic analysis strengthen the thesis that the deposition of calcite or aragonite in the speleothems of Santa Barbara has been influenced by the alternation of cold and wet periods and also of hot and dry periods in the external environment above the cave.

Conclusions.

The results obtained by mineralogical, chemical and textural analysis applied on the Quaternary speleothems of Santa Barbara showed a general view of the hydro-chemical fluctuations in the karst system; the hydro-chemistry of the rain waters of the area, which govern the modification of the carbonate depositions, reflects the variations of rainfall and temperatures in the area above the cave during the speleothem deposition period. This has been confirmed by the cathodic-luminescence analysis and isotopic analysis of O and C.

In particular it is possible to state with certainty that, for the speleothems of the Santa Barbara cave system, the mineralogical phase aragonite was deposited during periods when the climate in the Iglesias area was warmer and less humid; on the contrary, the deposition of calcite occurred in periods that were shorter in time, cooler and with more rainfall (Fig. 16). Unfortunately fluid inclusions in calcite and aragonite, that would allow to estimate temperature of deposition, are too small to be analysed.

The use of more isotopic analysis would enable to provide proxy records of temperature and rainfall. Radiometric U/Th dating could be used to quantify the climatic fluctuations and fix them in an absolute chronology.

Acknowledgements

Access to the Santa Barbara cave system has been possible thanks to the collaboration of IGEA S.p.A. (Iglesias, Sardinia) and their qualified personnel. Dr. Simona Bigi has helped during the Microprobe analysis, Dr. Pierluigi Fabbri worked with the SEM, Dr. Fabio Gamberini assisted during the thin section preparation. Silvestro Papinuto, Angelo Naseddu and Alberto Muntoni helped during the drilling campaigns. Dr. Antonio Delgado carried out the stable isotope analysis. U/Th dating of SB2 cave cloud samples was carried out at Bern University by Dr. Andrea Borsato.

References

- Badino, G. & Messina, M., 2005: L'esplorazione della grotta di Santa Barbara 2.- Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia, 17, 93-98.
- Baker, A., Smith, C. L., Jex, C., Fairchild, I. J., Genty, D. & Fuller, L., 2008: Annually laminated speleothems: a review.- International Journal of Speleology, 37, 193-206.
- 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, 1-390.
- Bini, A., Cremaschi, M., Forti, P. & Perna, G., 1988: Paleokarstic fills in Iglesiente (Sardinia, Italy); sedimentary processes and age.- Annales de la Société géologique de Belgique, 111, 149-161.
- Carmignani, L., Oggiano, G., Barca, S., Conti, P., Salvadori, I., Eltrudis, A., Funedda, A. & Pasci, S., 2001: Geologia della Sardegna. Note illustrative della Carta Geologica della Sardegna a scala 1:200.000, Memorie Descrittive della Carta Geologica d'Italia, Roma, Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato, p. 1-283.
- Chiesi, M., 2005: Il pre-monitoraggio dei parametri ambientali della Grotta di Santa Barbara - Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia, 17, 23-34.
- Civita, M., Cocozza, T., Forti, P., Perna, G. & Turi, B., 1983: Idrogeologia del bacino minerario dell'Iglesiente (Sardegna Sud Occidentale).- Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia, 2, 1-139.
- Cortecchi, G., Fontes, J. C., Maiorani, A., Perna, G., Pintus, E. & Turi, B., 1989: Oxygen, sulfur, and strontium isotope and fluid inclusion studies of barite deposits from the Iglesiente-Sulcis mining district, southwestern Sardinia, Italy.- Mineralium Deposita, 24, 34-42.
- De Vivo, B., Maiorani, A., Perna, G. & Turi, B., 1987: Fluid inclusion and stable isotope studies of calcite, quartz and barite from karstic caves in the Masua Mine, southwestern Sardinia, Italy.- Chemie der Erde, 46, 259-273.
- De Waele, J. & Forti, P., 2006: A new hypogean karst form: the oxidation vent.- Zeitschrift für Geomorphologie N.F. supplementband, 147, 107-127.
- De Waele, J., Forti, P. & Perna, G., 2001: Hyperkarstic phenomena in the Iglesiente mining district (SW-Sardinia).- in: A. Cidu (ed.), Water-Rock Interaction 2001, 619-622.
- Fabbri, M. & Forti, P., 1986: Recenti esplorazioni nelle miniere dell'Iglesiente (Sardegna Sud Occidentale).- Sottoterra, 74, 1-9.
- Forti, P., Pagliara, A., Galli, E., Rossi, A., De Waele, J., Naseddu, A. & Papinuto, S., 2005: Studio morfologico e mineralogico di dettaglio del concrezionamento del sistema carsico di Santa

- Barbara (Miniera di San Giovanni, Iglesias).- *Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia*, 17, 57-68.
- Forti, P. & Perna, G., 1982: Le cavità naturali dell'Iglesiente.- *Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia*, II (1), 229.
- Frau, F., De Waele, J. & Caredda, A. M., 2005: Geochimica delle acque nelle grotte di miniera di Monte San Giovanni, Iglesias.- *Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia*, 17, 141-148.
- Frisia, S., 1996: Petrographic evidences of diagenesis in some speleothems: some examples - *Speleochronos*, 7, 21-30.
- Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I. J. & McDermott, F., 2000: Calcite fabrics, growth mechanisms, and environments of formation in speleothems from the Italian Alps and southwestern Ireland.- *Journal of Sedimentary Research*, 70, 1183-1196.
- Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I. J. & McDermott, F., 2002: Aragonite-calcite relationships in speleothems (Grotte de Clamouse, France): environment, fabrics and carbonate geochemistry.- *Journal of Sedimentary Research*, 72, 687-699.
- Lauritzen, S.-E. & Kihle, J., 1996: Annually resolved stable isotope data from speleothem calcite by laser ablation/mass spectrometry - Extended Abstracts of Int. Conference on "Climatic Change-the Karst Record", 1-4 August 1996, Bergen, Norway. Karst Waters Institute Special Publication, 2, 84-86.
- Ludwig, K. R., Vollmer, R., Turi, B., Simmons, K. R. & Perna, G., 1989: Isotopic constraints on the genesis of base-metal ores in southern and central Sardinia.- *European Journal of Mineralogy*, 1, 657-666.
- McDermott, F., 2004: Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review.- *Quaternary Science Reviews*, 23, 901-918.
- Pagliara, A., Forti, P., Rossi, A. & Shopov, Y. Y., 2008: Studio delle fluttuazioni climatiche quaternarie dell'Iglesiente mediante l'analisi di speleotemi della Grotta di Santa Barbara (Iglesias, CA).- *Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia*, 21, 167-177.
- Pillola, G. L., 1989: Trilobites du Cambrien inférieur du SW de la Sardaigne, Italie.- *Paleontographica Italica*, 78, 1-174.
- Railsback, B., 2000: An Atlas of Speleothem Microfabrics - <http://www.gly.uga.edu/speleoatlas/SAIndex1.html>.
- Rossetti, V. & Zucchini, A., 1956: Baritina della Grotta di Santa Barbara.- *Rendiconti del Seminario della Facoltà di Scienze Università di Cagliari*, 3-4, 240-255.
- Shopov, Y. Y., 2004: Origine della luminescenza degli speleotemi.- *International Journal of Speleology*, 33, 25-33.

Table 1: Minerals of the Santa Barbara cave system (from Forti *et al.*, 2005)

Mineral	Formula	Mineral	Formula
Aragonite	CaCO ₃	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂
Barite	BaSO ₄	Edifane	Ca ₂ Pb ₃ (AsO ₄) ₃ Cl
Calcite	CaCO ₃	Eterolite	ZnMn ₂ O ₄
Calcofanite	ZnMn ₃ O ₇ ·3H ₂ O	Galena	PbS
Caolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Goethite	α-FeO(OH)
Cerussite	PbCO ₃	Hydroeterolite	Zn ₂ Mn ₄ O ₈ ·H ₂ O
Cesarolite	PbMn ₃ O ₇ ·H ₂ O	Illite	K _{0.65} Al _{2.0} Si _{3.35} O ₁₀ (OH) ₂
Chlorite	(Mg,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	Quartz	SiO ₂
Coronadite(?)	PbMn ₈ O ₁₆	Sphalerite	ZnS

Table 2: Stable isotopes (see also Fig. 15).

SAMPLE	δ¹³C ‰(PDB)	δ¹⁸O ‰(PDB)
1	-5,65	-2,84
2	-10,43	-4,95
3	-6,94	-3,68
4	-7,81	-3,70
5	-8,41	-4,13
6	-9,51	-4,61
7	-9,14	-4,00
8	-9,72	-5,38

Captions

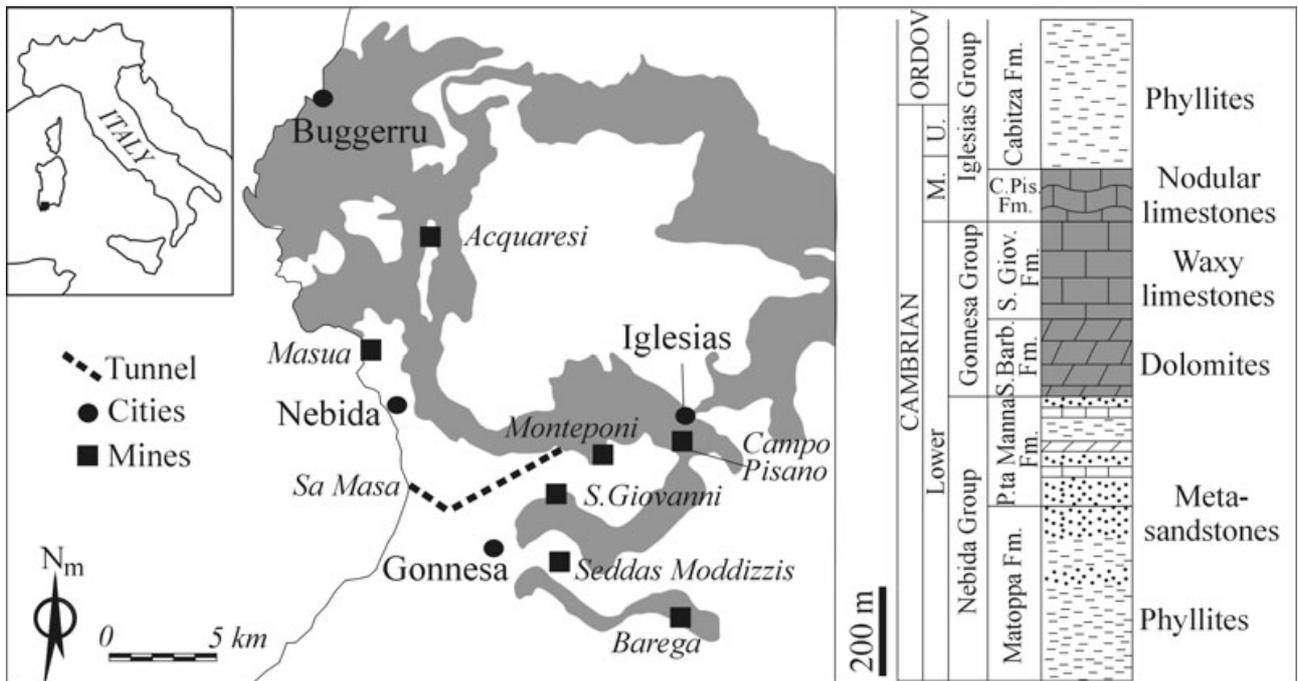


Fig. 1: Location map (left), geological setting (middle) and stratigraphic column for Iglesias Mining district: carbonate outcrops are reported in grey. Santa Barbara cave system is located in the San Giovanni Mine.

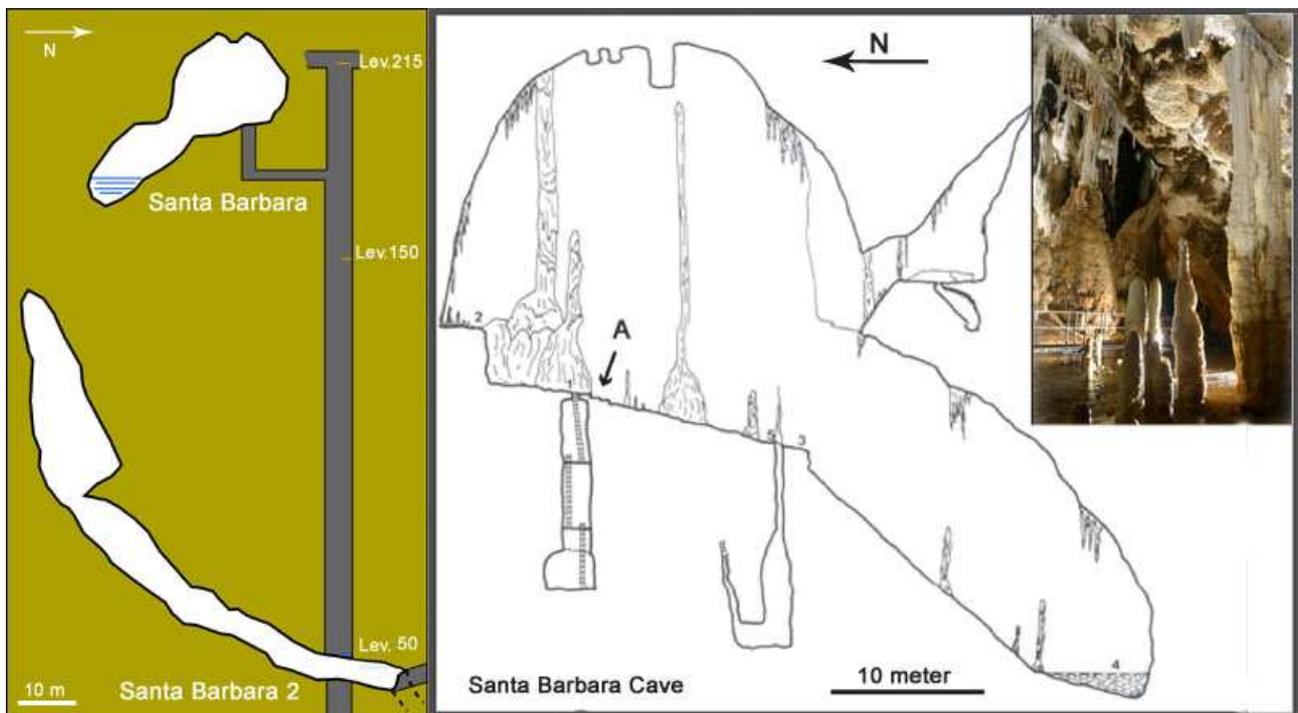


Fig. 2: Schematic profile of the Santa Barbara cave system (left), of Santa Barbara 1 cave (right). Inset shows the central part of the show cave.

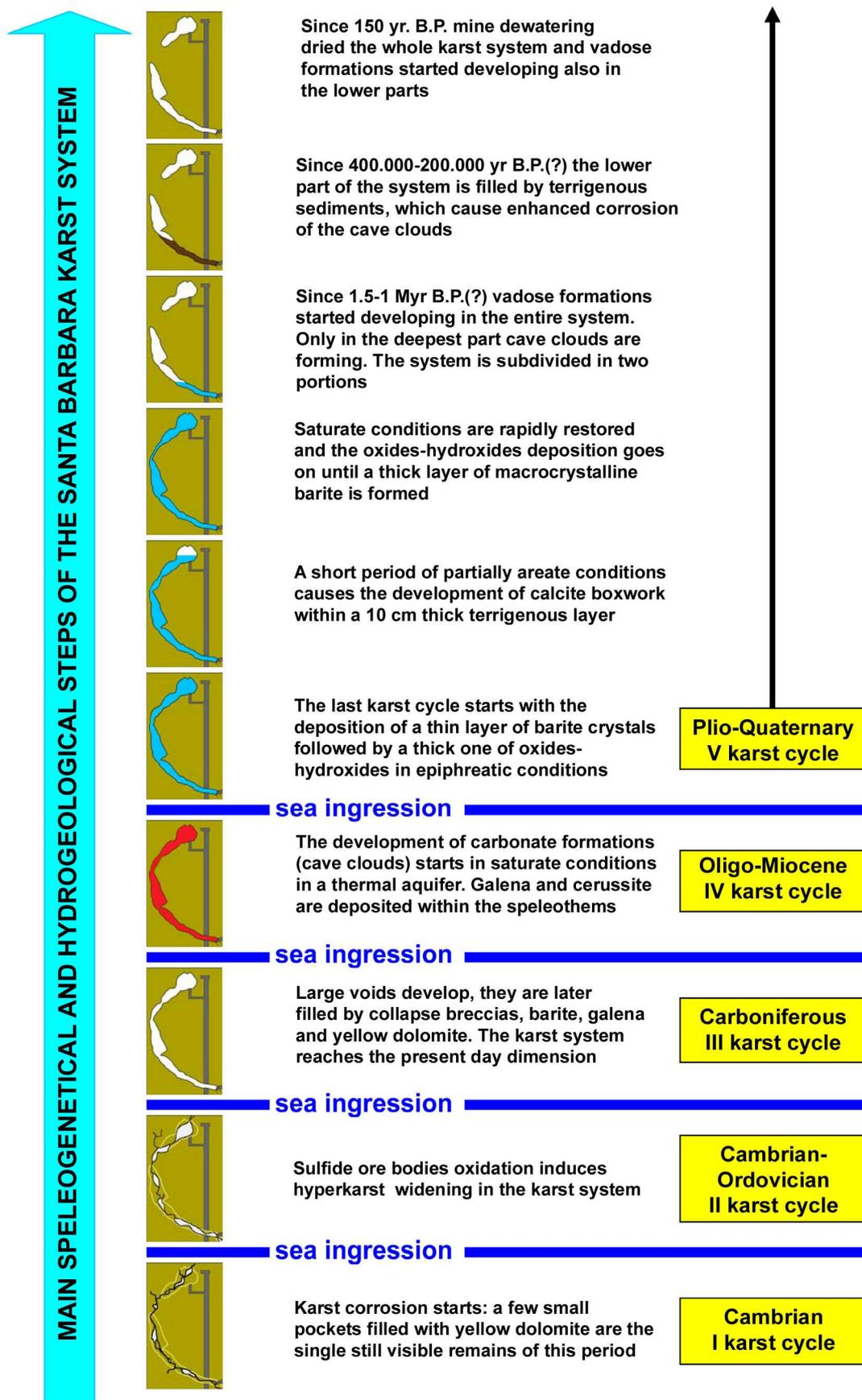


Fig. 3: Speleogenetic evolution of the Santa Barbara cave system (From Forti et al., 2005).

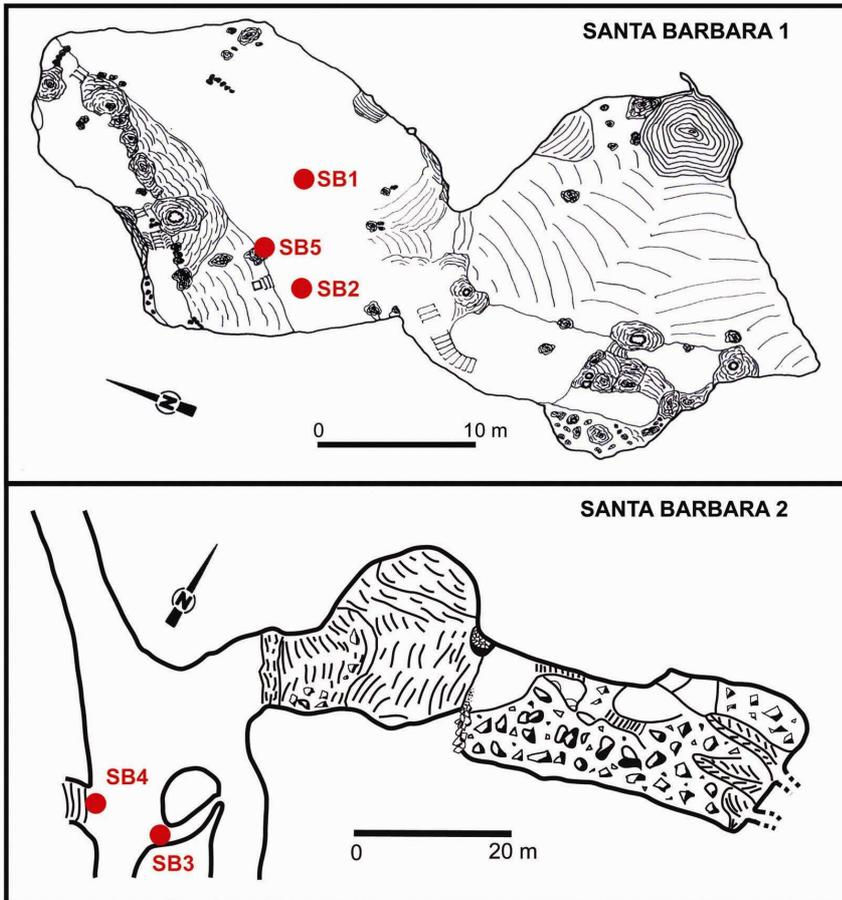


Fig. 4: Location of samples on a cave map: Santa Barbara 1 (top); Santa Barbara 2 (bottom).

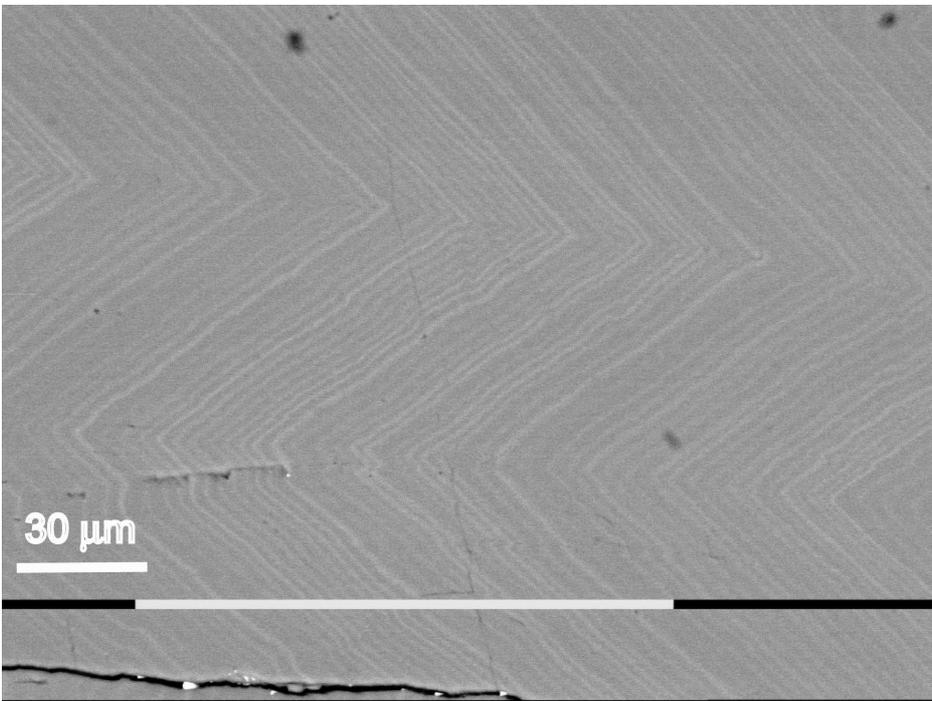


Fig. 5: Pure calcite crystals with a palisade texture and clear growth banding with a sawtooth boundary. The bands show the succession of growth phases of the apical parts of the crystals.

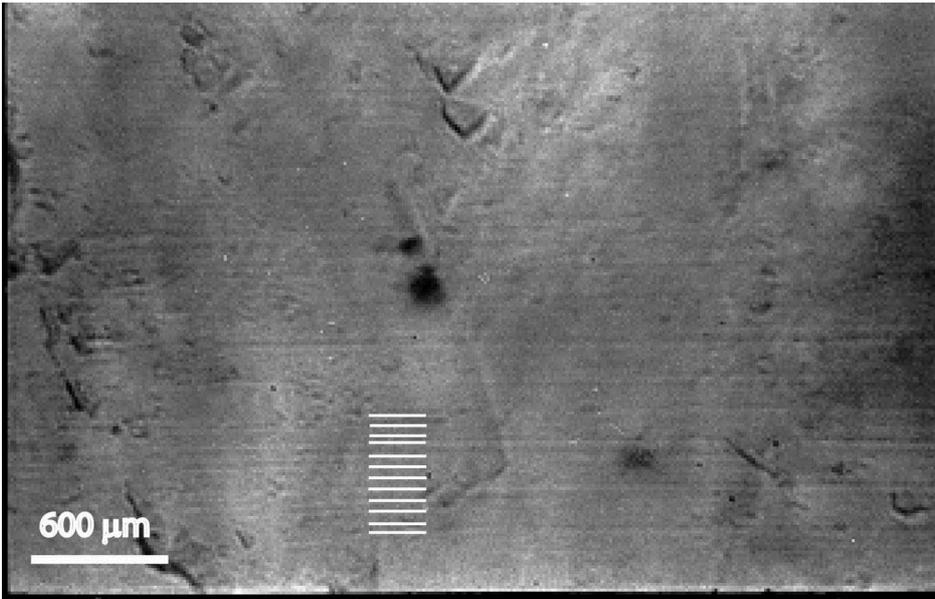


Fig. 6: Luminescent growth bands (zoom 640x). The “Shopov’s bands” are clearly visible in short wave UV light.

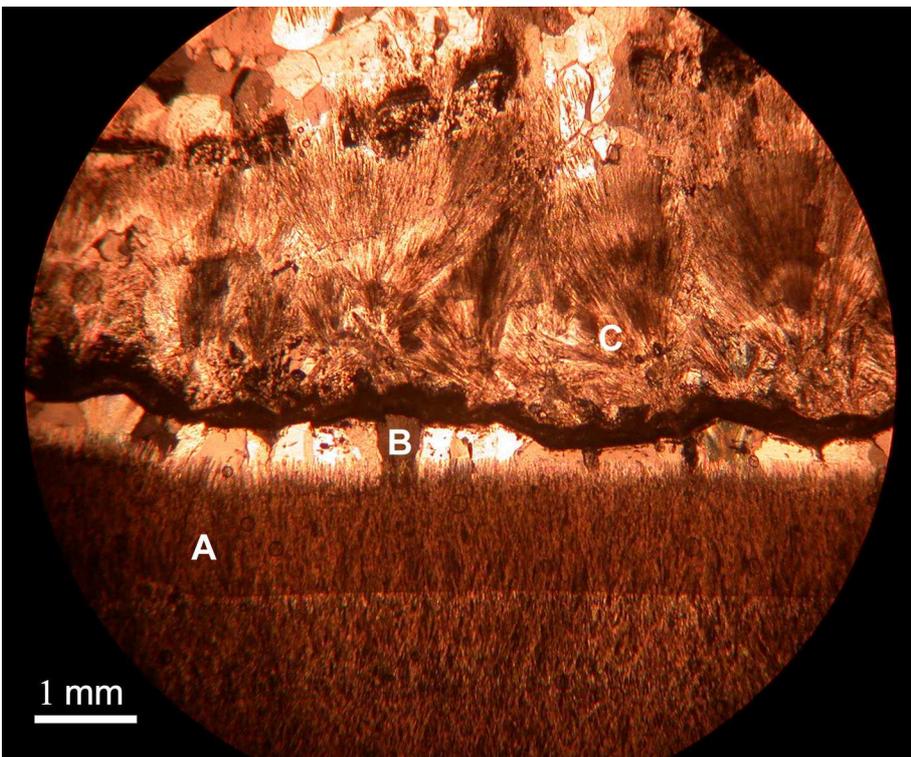


Fig. 7: Thin section of the final part of the Santa Barbara sample SB5: from bottom to top it is possible to see: A) deposition of an aragonite level; B) a level of mosaic calcite crystals, produced by the transformation of aragonite into calcite; C) a level that shows the first phase of transformation of aragonite into calcite: the aragonite fans, at which vertexes an impurity level starts, grow on small polygonal calcite crystals with rounded borders, leaving several empty spaces between the crystals.

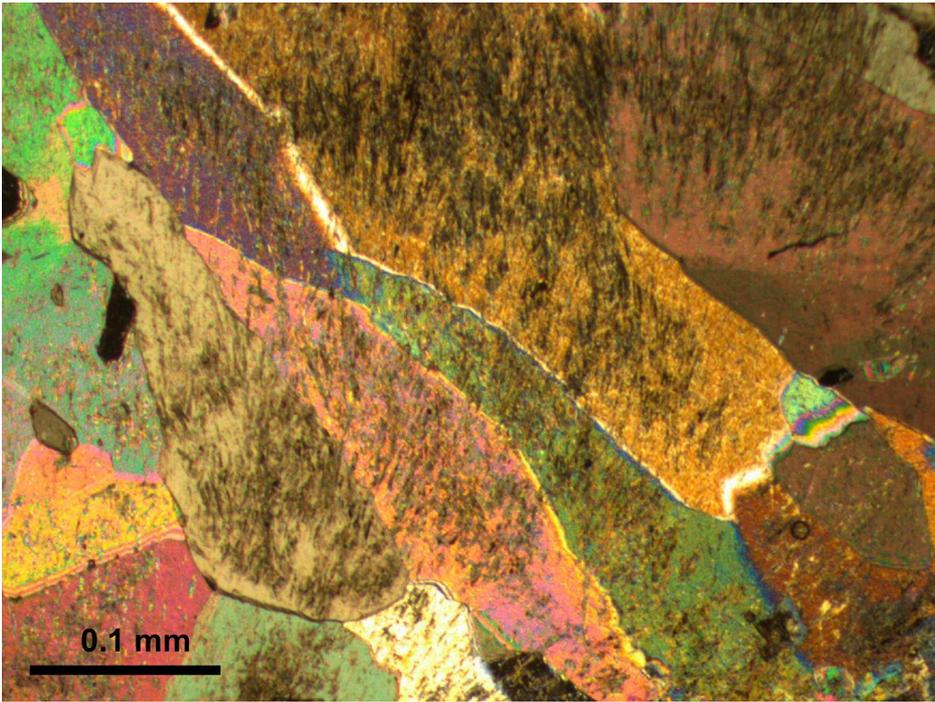


Fig. 8: 1st phase of transformation of aragonite into calcite. The polygonal calcite crystals are rounded and show many empty spaces in between crystals (white areas around crystals).

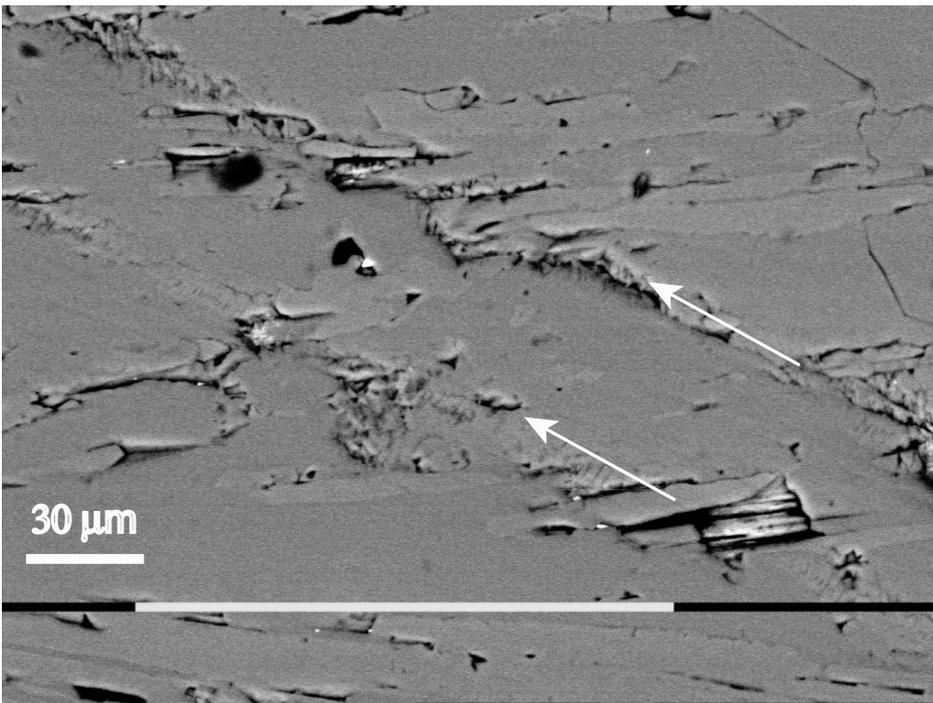


Fig. 9: SEM photograph of the first transformation phase AC; the hazy boundaries of the rounded calcite crystals and the bands of the apical terminations of the aragonite crystals are clearly visible (arrows).



Fig. 10: IInd phase of transformation AC; calcite crystals with neater boundaries and lacking the intercrystalline voids.

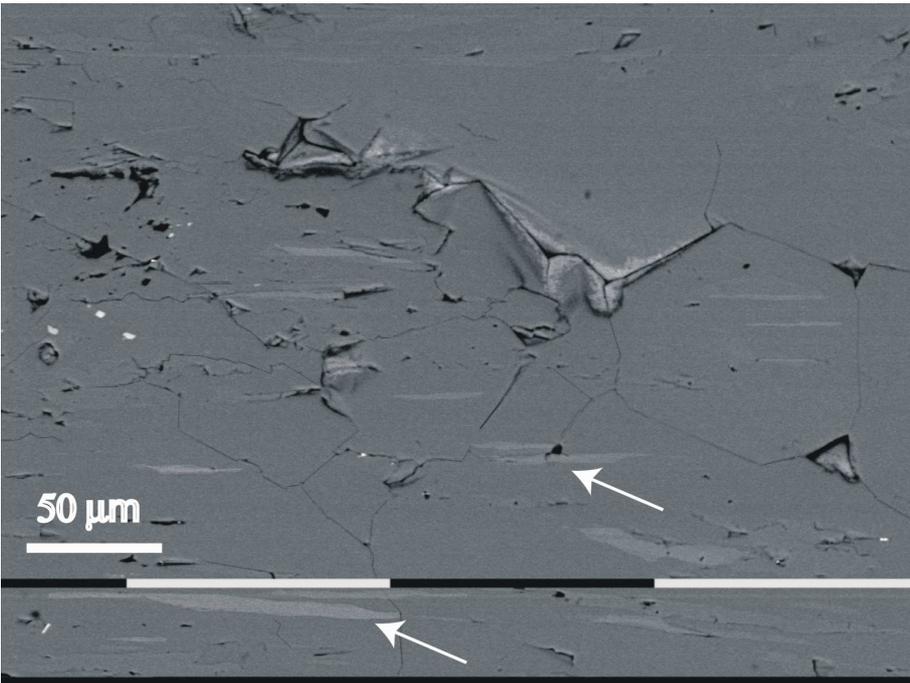


Fig. 11: SEM photograph of polygonal calcite crystals and some rare "relic" aragonite crystals (arrows).

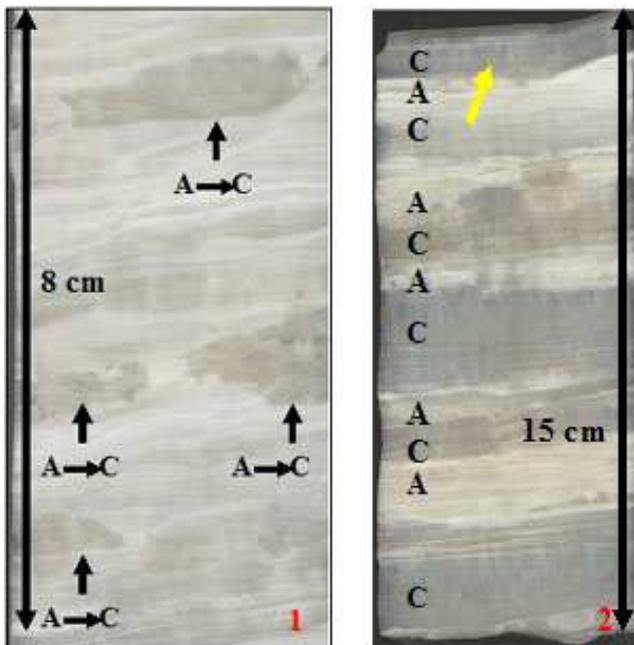


Fig. 12: Thin section of the apical part of the speleothem SB5: 1) sample 2-A at 20-28 cm from the top of the core; 2) sample 1-A taken at the top of the core, representing the final stage of speleothem growth. The growth layers and the levels in which transformation already took place are clearly visible. The yellow arrow shows the portion of the speleothem that has been analysed for its luminescence (see Fig. 14).

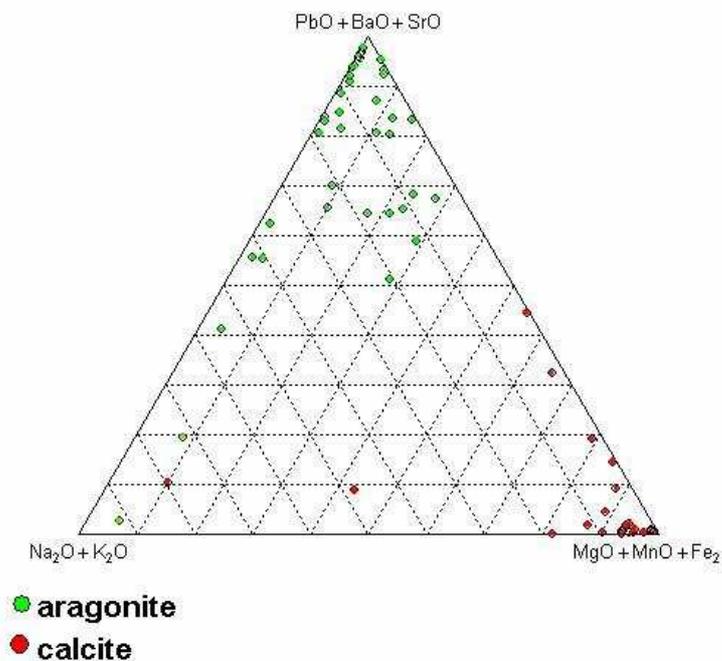


Fig. 13: Ternary diagram showing trace element distribution.

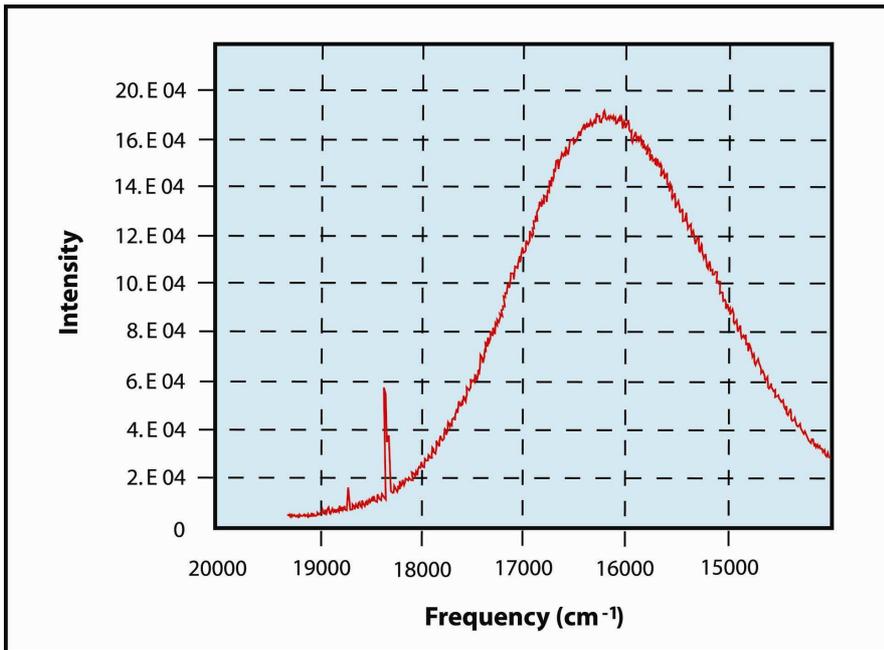


Fig. 14: Laser luminescence diagram of a sequence of calcite lamina of sample 1-A corresponding to the final part of the speleothem growth (see also the yellow arrow in Fig. 12)

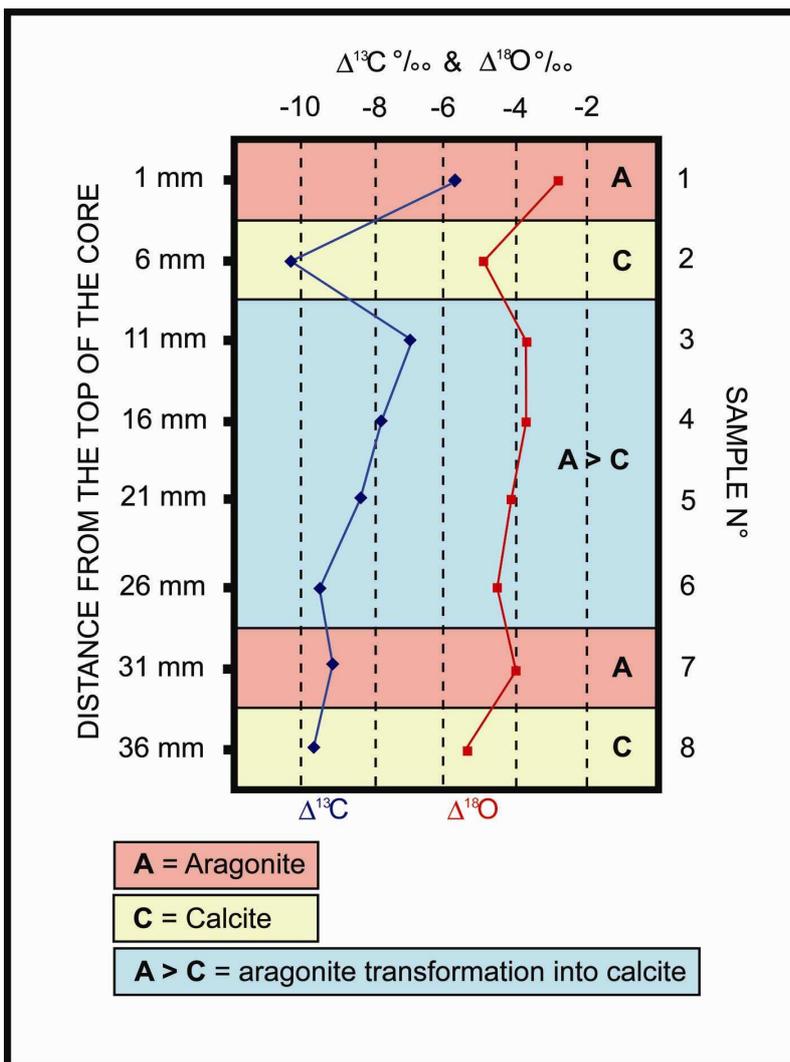


Fig. 15: Stable isotope curve (O and C).

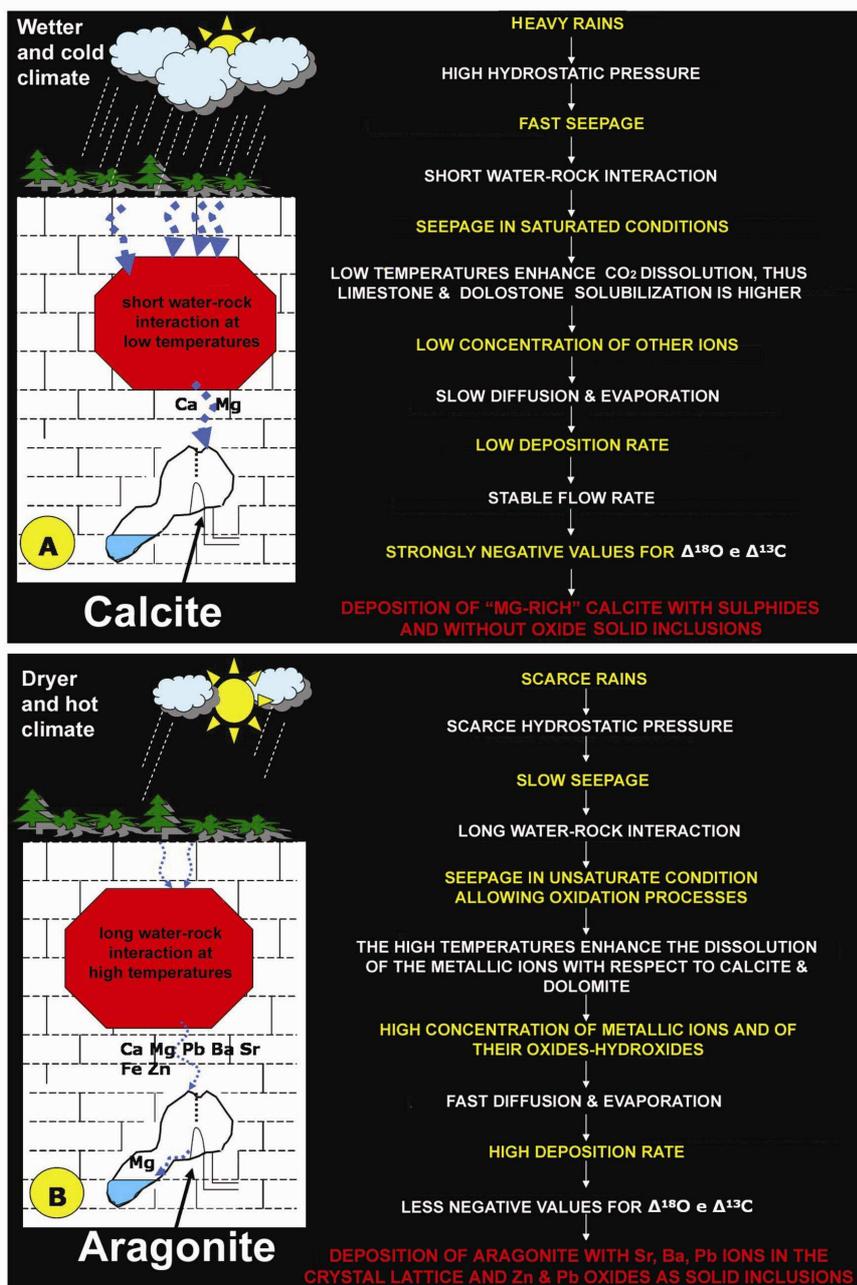


Fig. 16: Depositional processes of Santa Barbara cave.

Quaternary speleothems from Santa Barbara are mostly formed by aragonite levels with pure calcite levels, or levels in which there has been a transformation of polymorphic carbonates; transformation has come from both directions, but mainly from calcite to aragonite. Aragonite deposition, with length/width ratio > 6 and acicular texture, was favoured by two factors: climate conditions outside the cave and for the presence, in the depositional solutions, of ion mixtures of Pb, Ba, Sr which favour aragonite precipitation and inhibit calcite precipitation.

A) During intense rain period, hydraulic head is very high in karst rocks and the water circulation is very quick. Water-rock interaction time is very short and probably in this period the water was colder, favouring carbonate dissolution with Mg-ion. Mg ion is present in karst rocks of the Santa Barbara cave. therefore, waters with high saturations and high deposition speeds favour the deposition of calcite with Mg and with a columnar texture.

B) During period with no intense rain, hydraulic head is very low and contact of hotter water solutions with the karst rocks is longer because of lower circulation velocities. This long contact favours dissolution of others ions, like Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , which came into the karst rocks from previous hydrothermal circulations (Oligo-Miocene) that remobilised ore deposits of San Giovanni mine. Hot temperatures did not favour the $CaCO_3$ dissolution, therefore, depositional waters had a low saturation and a low deposition speed. All these factors favour aragonite deposition with a high concentration of Pb^{2+} , Ba^{2+} and Sr^{2+} . First depositional events were preceded by metal oxide and hydroxide deposition created by sulphide oxidation by meteoric waters (Oligo-Miocene). The magnesium ion does not enter in the aragonite crystal lattice, remaining in the solution.

Capitolo 10

Considerazioni conclusive

Il lavoro di ricerca descritto in questa Tesi di Dottorato non ha potuto raggiungere, in maniera completa, l'obiettivo preposto di ricostruire una scala cronologica delle variazioni climatiche e ambientali che si sono succedute nel territorio dell'Iglesiente (Sardegna sud-occidentale) durante il Quaternario Recente mediante lo studio di uno speleotema di grotta. Le caratteristiche mineralogiche, chimiche e fisiche dello speleotema studiato della Grotta di Santa Barbara, definite mediante l'applicazione di diverse metodologie analitiche, hanno permesso di riconoscere una serie di variazioni dell'idrochimica delle acque di concrezionamento che sono strettamente connesse alle fluttuazioni delle condizioni climatiche esterne alla grotta durante il periodo di concrezionamento. Le variazioni dei due parametri principali esterni, piovosità e temperatura, non sono state quantificate del tutto e non sono state inserite in una scala cronologica assoluta per la mancanza di fondi monetari per lo svolgimento delle analisi necessarie, analisi degli isotopi stabili di O e C e analisi di datazione U/Th. Questo progetto di Ricerca, infatti, ha ottenuto dei fondi soltanto nel 2004 (Cofinanziamento del Ministero dell'Istruzione) e non negli anni successivi.

Pertanto, lo studio di dettaglio dell'alternanza di livelli di calcite e aragonite riconosciuti nello speleotema di Santa Barbara ha permesso di definire due processi di deposizione del concrezionamento derivanti da due differenti condizioni climatiche esterne alla grotta: un clima più caldo e secco durante la deposizione dell'aragonite e climi più freddi e umidi durante la deposizione della calcite.

In particolare gli ultimi 50 centimetri dello speleotema, che corrispondono probabilmente ad un intervallo compreso tra 5.000 e 25.000 anni, sono costituiti: nei trenta centimetri più antichi la deposizione è assolutamente aragonitica a meno di tre brevi episodi di deposizione di calcite primaria e tre di calcite secondaria; i successivi 15 cm. della concrezione sono costituiti da intervalli più ampi di deposizione dapprima di livelli di trasformazione di aragonite in calcite (indicati in questo testo con "A→C") e successivamente da livelli di calcite primaria ("C"), entrambi intervallati da un livello di deposizione aragonitica ("A"); i 5 cm. più recenti della concrezione sono rappresentati, invece, da un'alternanza di sottili livelli di calcite, di aragonite, e della loro trasformazione. L'alta frequenza delle variazioni mineralogiche osservate per questi ultimi cinque centimetri del concrezionamento, che corrisponderebbero ad un intervallo temporale degli ultimi 500-5.000 anni circa, suggerisce che il parametro esterno di maggior peso per la precipitazione delle due fasi mineralogiche sia la piovosità.

Dal punto di vista chimico i risultati delle analisi effettuate hanno dimostrato il ruolo fondamentale degli ioni Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} nella deposizione dei livelli di uno o dell'altro polimorfo del carbonato di calcio nello speleotema.

La presenza nelle rocce in cui si sviluppa la cavità di tali ioni è legata al dilavamento dei poli-solfuri presenti nelle rocce grazie ad una rimobilitazione dei locali giacimenti minerali avvenuta nell'Oligocene ad opera di acque termali; fase speleogenetica riconosciuta grazie alle analisi di luminescenza mediante la tecnica I.P.P., *Impulse Photograph of Phosphorescence*, e C.S.S., *Color Slide Spectrophotometry* (Pagliara, 2005).

La capacità di dissoluzione degli ioni presenti negli speleotemi studiati, in ordine di successione Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , dipende sia dai tempi di persistenza nella roccia delle acque di percolazione sia dalla loro temperatura, parametri relativi alle condizioni climatiche esterne.

Un alto valore di infiltrazione indica abbondanti piogge che, aumentando il carico idraulico delle acque di percolazione, aumentano la velocità di percolazione delle acque, riducendo il loro tempo di contatto con le rocce. Le basse temperature favoriscono un arricchimento delle acque meteoriche di CO_2 presente nel suolo e quindi intensificano i fenomeni carsici ma rendono meno facile la solubilizzazione di ioni differenti dal calcio e dal magnesio; da uno stillicidio con flusso costante, sarebbe così favorita la deposizione di calcite e/o calcite magnesifera.

Al contrario, periodi di piogge poco abbondanti con elevate temperature permettono un prolungato contatto tra le acque di percolazione e le rocce del Sistema, in seguito all'istaurarsi di un carico idraulico che limita la velocità di percolazione delle acque; si generano, così, soluzioni arricchite degli ioni meno solubili (Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+}) favorevoli alla deposizione dell'aragonite e che inibiscono la deposizione della calcite. A favorire la precipitazione dell'aragonite concorrono anche l'alta velocità di precipitazione del minerale, il flusso variabile delle acque di deposizione, e le condizioni climatiche ipogee che accelerano i processi di diffusione e di evaporazione della CO_2 . In questo caso il magnesio presente nelle soluzioni di deposizione, non potendo entrare nel reticolo cristallino dell'aragonite, rimane in soluzione nelle acque di grotta, come dimostrato dalle analisi chimiche delle acque condotte per altri studi (Frau & De Waele, 2005).

Infine processi di ossidazione delle mineralizzazioni a solfuri presenti da parte di acque meteoriche percolanti ricche di ossigeno, hanno evidenziato che l'inizio della precipitazione dell'aragonite e dei processi di trasformazione di calcite in aragonite, è accompagnato dalla deposizione di sottili livelli di ossidi e idrossidi idrati.

Le analisi mineralogiche, tessiturali e geochemiche dello speleotema di Santa Barbara evidenziano come l'alternanza di calcite e di aragonite potrebbe riflettere oscillazioni climatiche avvenute nell'Iglesiente durante il periodo del concrezionamento, quando fasi di scarse piogge e di climi più caldi avrebbero favorito la deposizione dell'aragonite, mentre intercalati periodi con piogge abbondanti e T più basse avrebbero permesso la precipitazione della calcite.

Gli ultimi quattro centimetri di deposizione dello speleotema sono stati indagati mediante analisi degli isotopi stabili del carbonio e dell'ossigeno e analisi di luminescenza per ricavare *proxy records* di temperatura e piovosità. Per questo è stata campionata la sequenza mineralogica “tipo C-A→C-C-A” più recente dello speleotema.

I valori negativi del $\delta^{18}\text{O}$ dei campioni di calcite indicherebbero temperature di deposizione di 13-14°C, mentre i valori del $\delta^{13}\text{C}$ un aumento dell'attività di degradazione batterica nel suolo in un contesto di disponibilità d'acqua praticamente illimitata. I valori del $\delta^{18}\text{O}$ dei campioni di aragonite indicherebbero delle temperature di deposizione di $\approx 16-17$ °C, mentre i valori del $\delta^{13}\text{C}$ indicherebbero una produzione limitata di CO_2 nel suolo dell'area sovrastante la cavità, e quindi una disponibilità d'acqua limitata. I campioni rappresentativi della trasformazione della aragonite in calcite presentano dei valori medi.

Le analisi di catodoluminescenza applicate sullo stesso campione di calcite investigato mediante le analisi isotopiche confermerebbero una temperatura di deposizione pari a 12-13°C.

I dati relativi al livello di aragonite campionato, attualmente in fase di deposizione, rispecchiano le condizioni climatiche ipogee ed epigee attuali della grotta di Santa Barbara e dell'area dell'Iglesiente. Attualmente, infatti, nella cavità si registra una temperatura di circa 17 °C. L'area di Monte San Giovanni, e in generale dell'Iglesiente, ha un clima semi-arido, caratterizzato da precipitazioni di 400–900 mm/a, distribuiti in soli 50 giorni di pioggia e lunghi periodi secchi e da una temperatura media annua di 17°C.

In futuro l'applicazione di ulteriori analisi isotopiche sulle altre sequenze mineralogiche tipo dello speleotema unitamente ad analisi di inclusioni fluide potranno fornire ulteriori *proxy data* di temperatura e piovosità che saranno fissate in una cronologia assoluta mediante analisi di datazione U/Th.

Bibliografia.

- Badino G. & Messina M., 2005 – L'esplorazione della grotta di Santa Barbara 2. Atti Simposio "Le grotte di miniera tra economia mineraria ed economia turistica", Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia, Serie II, 17, pp. 93-98.
- Baker, A., Barnes, W.L., Smart, P.L., 1997 - Stalagmite Drip Discharge and Organic Matter Fluxes in Lower Cave, Bristol. *Hydrological Processes* 11, pp. 1541-1555.
- Baker A., Smart P.L., Edwaeds R.L., Richards D.A., 1993 – Annual growth banding in a cave stalagmite - *Nature* 364, pp. 518-520.
- Bar-Matthews M., Ayalon A., Kaufman A., 1997 - Late Quaternary palaeoclimate in the Eastern Mediterranean region from stable isotope analysis of speleothems at Soreq Cave, Israel. *Quaternary Research*, 47, pp. 155-168.
- Bechstadt T. & Boni M., 1994 – La geologia della Sardegna. *Memorie Descrittive della carta geologica d' Italia*: 48, pp. 1-270.
- Bechstadt T. & Boni M., 1989 – Tectonic control on the formation of a carbonate platform: The Cambrian of southwestern Sardinia. *Soc. Econ. Paleont. Miner. Spec. Publ.* 44, pp. 129-122.
- Behr H.J., Engel W., Giese K., Weber K., 1984 – The Variscan Belt in Central Europe: main structures, geodynamic implications, open questions. *Tectonophysics*: 109, pp. 15-40.
- Bonhommet N. & Perroud E., 1986 – Apport du paléomagnétisme à la compréhension de l'orogénèse Hercynienne en Europe occidentale. *Bull. Soc. Géol. France*: 8, pp. 35-42.
- Boni M., 1985 – Les gisements de type Mississippi Valley du Sud-Ouest de la Sardaigne Italie . Une synthèse. *Chron. Rech. Min.*, 479, pp. 7-34.
- Boni M. & Marinaci L., 1980 – Analisi stratigrafico-strutturale della zona di Buggerru Iglesias con particolare riguardo alla posizione delle mineralizzazioni della Formazione di Gonnessa. *Boll. Soc. Geol. Ital.*, 99: pp. 35-55.
- Borsato A. & Forti P., 2005 - Ricostruzioni paleoclimatiche e paleoambientali da concrezioni di grotta - *Studi Trentini di Scienze Naturali, Acta Geologica*, 80 2005 , pp. 55-63.
- Burton E.A., & Walter L.M., 1987 - Relative precipitation rates of aragonite and Mg calcite from seawater: Temperature or carbonate ion control? - *Geology*, v. 15, pp. 111-114.
- Cappelli B., Carmignani L., Castorina F., Di Pisa A., Oggiano G., Petrini R., 1992 – A Hercynian suture zone in Sardinia: geological and geochemical evidence. *Geodinamica Acta*: 5, pp. 101-118.
- Carmignani L., Oggiano G., Barca S., Conti, Salvatori I., Eltrudis A., Funedda A., Pacis S., 2001 – Geologia della Sardegna. Note illustrative della carta geologica della Sardegna a scala 1:200000. *Memorie Descrittive della carta geologica d' Italia*: 60, pp. 1-283.
- Carmignani L., Carosi R., Di Pisa A., Gattiglio M., Musumeci G., Oggiano G., Pertusati C., 1994 – The Hercynian chain in Sardinia, Italy. *Geodinamica Acta*: 7, pp. 31-47.
- Cheng, H., Edwards, R.L., Hoff, J., Gallup, C.D., Richards, D.A. & Asmeron, Y. 2000 - The half-lives of uranium-234 and thorium-230. - *Chemical Geology* 169, pp. 17-33.

Cherchi A. & Trèmolieres A., 1984 – Nouvelles données sur l' évolution structurale au Mésozoïque et au Cénozoïque de la Sardaigne et leur implications géodynamiques dans le cadre méditerranéen. C.R. Acad. Sci. Paris: 298, pp. 889-894.

Cherchi A. & Montadert L., 1982 – The oligo-miocene rift of Sardinia and the early history of the western Mediterranean basin. Nature: 298, pp. 736-739.

Chiesi M, 2005 – Il pre-monitoraggio dei parametri ambientali della Grotta di Santa Barbara Miniera di San Giovanni, Iglesias -. Da Atti del Convegno: Le Grotte di Miniera. Tra economia mineraria ed economia turistica. Ist. It. Spel., Mem XVII II° , pp. 23-34

Civita M., Forti, Perna G., Turi B., 1983 - Studio idrogeologico delle strutture da Su Zurfuru ad Arenas Fluminese . Rapporto interno della S.A.M.I.M., p. 36.

Civita M., Coccozza T., Forti, Perna G., Turi B., 1980 - Hydrogeology and geochemistry of groundwater in the mining district of Iglesias South-Western Sardinia and its correlation with the speleogenesis and cave mineralizations. Proceedings of the European Regional Conference on Speleology, Sofia, Bulgaria 2, pp. 467-474.

De Waele J. & Forti P., 2006 – A new hypogean karst form: the oxidation vent – Z. Geomorph. .F., Sul. Berlin Stuttgart, 2006, Vol. 147, pp. 107-127.

De Waele J., Messina M., Naseddu A., Papinuto S., Sanna F., Sotgia S., 2003 – Le grotte di miniera in Sardegna. Anthèò 7, pp. 46-52.

De Waele J., Di Gregorio F., Piras G., 2001 - I siti carsici nel Parco Geominerario dell'Iglesiente-Sulcis: proposta di uno sviluppo turistico sostenibile. Atti XVIII Congresso Nazionale di Speleologia, Chiusa Pesio 29-31 ottobre 1998, 18, pp. 51-56.

Di Simplicio, Ferrara G., Grezzo C., Gasparri g., Pellizzer R., Ricci C.A., Rita F. & Sabatini G., 1974 – Il metamorfismo e il magmatismo Paleozoico della Sardegna. Rend. Soc. It. Min. Petr.: 30, pp. 979-1068.

Edel J.B., Montigny R. & Thuizat R., 1981 – Late Paleozoic rotations of Corsica and Sardinia: new evidence from Paleomagnetic and K-Ar studies. Tectonophysics: 79, pp. 201-233.

Edwards R.L., Chen J.H. & Wasserburg G.J., 1987 - ²³⁸U- ²³⁴U- ²³⁰Th- ²³²Th systematics and the precise measurements of time over the past 500,000 years. Earth and Planetary Science Letters, p. 81.

Fabbri M. & Forti P., 1986 - Recenti esplorazioni nelle miniere dell'Iglesiente Sardegna sud occidentale . Sottoterra 74, pp. 20-28.

Forti P., Pagliara A., Galli E., Rossi A., De Waele J., Naseddu A. & Papinuto S., 2005a - Studio morfologico e mineralogico di dettaglio del concrezionamento del sistema carsico di Santa Barbara Miniera di S Giovanni, Iglesias - Da Atti del Convegno: Le Grotte di Miniera. Tra economia mineraria ed economia turistica. Ist. It. Spel., Mem XVII II° ,pp. 57-68.

Forti P., Pagliara A., Galli E., Rossi A., De Waele J., Borsato A. Zanchetta G. & Shopov Y., 2005b - Santa Barbara cave Sardinia, Italy : some hundred million years of development as record in speleothems - European Geosciences Union, Geophysical Research, Ab. n. Z354, pp. 312-315.

Forti & Perna G., 1982a - Concrezioni e cristallizzazioni nei karst dell'Iglesiente Sardegna SW . Atti del XIV Congresso Nazionale di Speleologia, Bologna, 2-5 settembre 1982, pp. 421-430.

Forti & Perna G., 1982b - L'area speleologica dell'Iglesiente: carsismo e speleogenesi. Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia 2 1 , pp. 27-34.

Forti P. & Perna G., 1981 - La turisticizzazione della Grotta di Santa Barbara nella Miniera di San Giovanni e la creazione di un Museo Minerario ad essa connesso Iglesias-Sardegna sud occidentale. Le Grotte d'Italia 4, 10, pp. 181-187

Friedmann G. & O'Neil J.R., 1977 - Compilation of stable isotope fractionation factors of geological interest.- Geol. Survey Professional Paper, 440-KK, p. 12.

Frisia S., 2005a – Le tessiture negli speleotemi - Studi Trent. Sci. Nat., Acta Geol., 80 2003 , pp. 85-94.

Frisia S., 2005b - Gli isotopi stabili negli speleotemi - Studi Trent. Sci. Nat., Acta Geol., 80, 2005 :pp. 29-36.

Frisia S., 1996 - Petrographic evidences of diagenesis in some speleothems: some examples - Speleochronos, No. 7, pp. 21-30.

Frisia S., Borsato A., Somogyi A., Susini J., 2003a - Synchrotron X-ray fluorescence analysis of annually laminated Alpine stalagmites. Climatic Change: The Karst Record III, Montpellier, France, May 2003. Abstract volume: p. 73.

Frisia S., Borsato A., Preto N. & McDermott F., 2003b - Late Holocene annual growth in three Alpine stalagmites records the influence of solar activity and the North Atlantic Oscillation on winter climate. Earth and Planetary Science Letters, 216: pp. 411-424.

Frisia S., Borsato A., Fairchild I.J, Selmo E.M., 2002- Aragonite to calcite transformation in speleothems Grotte de Clamouse, France : environment, fabrics and carbonate geochemistry. Journal of Sedimentary Research, 72, 5, pp. 687-99.

Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I.J., McDermott, F., 2000 - Calcite fabrics, growth mechanisms, and environments of formation in speleothems from the Italian Alps and southwestern Ireland - Journal of Sedimentary Research, v. 70, pp. 1183-1196.

Given R.K. & Wilkinson B.H., 1985 - Kinetic control of morphology, composition and mineralogy of abiotic sedimentary carbonates - Journal of Sedimentary Petrology 55 1 , pp. 109-119.

Gnoli M., Kriz J., Leone F., Olivieri R., Serpagli E., Storch A., 1980 – Lithostratigraphic units and biostratigraphy of Silurian early Devonian of Southwestern Sardinia. Boll. Soc. Paleont. Ital., 29 1, pp. 11-23.

Hays P.D. & Grossman E.L., 1991 - Oxygen isotopes in meteoric calcite cements as indicators of continental palaeoclimate.- Geology, 19, pp. 441-444.

- Harmon R.S., Thompson P., Schwarcz H.P. & Ford T.D., 1975 - Uranium series dating of speleothems. *NSS Bulletin*, 37: p. 21-33.
- Hill C., & Forti P., 1997 - Cave minerals of the World. *NSS*, p. 463.
- Huang Y., Fairchild I.J., Borsato A., Frisia S., Cassidy N.J., McDermott F., Hawkesworth C.J., 2001- Seasonal variations in Sr, Mg and P in modern speleothems Grotta di Ernesto, Italy . *Chemical Geology*, 175: pp. 429-448.
- Ivanovich M. & Harmon R.S., 1992 - Uranium series disequilibrium. Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences. Oxford Science Publications, New York: pp. 910.
- Kantor B.Z., 2003 - Crystal growth and development interpreted from a mineral present form. - *Mineralogical Almanac*, 6, pp 136.
- Kendall A.C., 1993 - Columnar calcite in speleothems: Discussion - *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 63, pp. 550-552.
- Lauritzen S.E. & Kihle J., 1996 - Annually resolved stable isotope data from speleothem calcite by laser ablation/mass spectrometry - Extended Abstracts of Int. Conference on "Climatic Change-the Karst Record", 1-4 August 1996, Bergen, Norway. *Karst Waters Institute Special Publication*, 2, 3, 84-86.
- Lauritzen, S.E. & Mylroie, J.E., 1996 - Late Quaternary climatic history of the Helderberg Plateau, New York, USA: Preliminary results from U/Th Dating of speleothems. In Lauritzen, S. E. [Eds.]. *Climatic change: The karst record*. *Karst Waters Institute Special Publication* 2: 87-88.: pp. 175-192.
- Ludwig K.R., 2003 - Mathematical-statistical treatment of data and errors for $^{230}\text{Th}/\text{U}$ geochronology. In: Bourdon B., Henderson G.M., Lundstrom C.C. & Turner S.P. (eds), *Uranium-series geochemistry*. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 52: pp. 631-656.
- Matthews A., Ayalon A. & Bar-Matthews M., 2000 - D/H ratios of fluid inclusions of Soreq Cave Israel speleothems as a guide to the eastern Mediterranean Meteoric Line relationship in the last 120 ky. *Chemical Geology*, 166: pp. 183-191.
- McDermott F., 2004 - Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review. *Quaternary Science Reviews*, 23: pp. 901-918.
- McDermott F., Frisia S., Huang Y., Longinelli A., Spiro B., Heaton T.H.E., Hawkesworth C.J., Borsato A., Keens E., Fairchild I.J., Van der Borg K., Verheyden S., Selmo E., 1999 - Holocene climate variability in Europe. Evidence from $\delta^{18}\text{O}$, textural and extension-rate variations in three speleothems. - *Quaternary Science Review*, 18, pp. 1021-1038.
- McGarry S., Bar-Matthews M., Matthews A., Vaks A., Schilman B., Ayalon A., 2004 - Constraints on hydrological and paleotemperature variations in the eastern Mediterranean region in the last 140 ka given by the dD values of speleothem fluid inclusions. *Quaternary Science Reviews*, 23: pp. 919-934.
- Pagliara A., 2005 - Analisi preliminari di luminescenza delle concrezioni della grotta di Santa Barbara, Iglesias Cagliari - *Mondo Sotterraneo*, a. XXIX 1-2 , 2005, pp. 11-20.

Palmerini V., Palmerini Sitzia R., Pilo L., 1979 – Les facies pelitiche degli “argilloscisti di Cabitza” Cambiano medio della Sardegna . Mem. Soc. Geol. It.: 20, pp. 365-377.

Paris F., 1990 – The Ordovician chitinozoan biozone of the Northern Gondwana domain. Rev. Paleob. Palynol.: 66, pp. 181-209.

Paris F. & Robardet M., 1990 – Early Paleozoic paleobiogeography of the Variscan regions. Tectonophysics: 177, pp. 193-213.

Perna G., 1995 - Il carsismo messiniano e la circolazione profonda delle acque nel Sulcis-Iglesiente Sardegna Sud Occidentale . Memorie della Associazione Mineraria Sarda Iglesias 1, pp. 27-39.

Perna G., 1983 - Studi sull'idrogeologia e sul carsismo dell'Iglesiente. Speleologia 9, pp. 33-35.

Perroud H., Van Der Voo R., Bonhommet N., 1984 – Paleozoic evolution of the Armorican plate on the basis of paleomagnetic data. Geology: 12, pp. 579-582.

Pillola G.L., 1990 – Lithologie et trilobites du Cambrien inferieur du SW de la Sardaigne Italie : implications paléobiogéographiques. Comptes Rendus Acad. Sci. Paris, 310: pp. 321-328.

Pillola G.L., 1991 – Occurrence of *Proteuloma Trilobita* in the Cabitza Formation Cambro-Tremadoc, SW Sardinia, Italy : Palaeobiogeographic implications. Geologia del Basamento Italiano, Convegno in memoria di Tommaso Cocozza, Siena, 21-22 Marzo 1991: pp. 59-61.

Pillola G.L. & Gutierrez M.J.C., 1988 – Graptolites Tremadoc du Sud-ouest de la Sardaigne Italie : paléocologie et contexte tectono-sédimentaire. Géobios, 21, 5: pp. 553-565.

Read J.F., 1985 – Carbonate platform facies models. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 69: 1-21.

Ricci C.A. & Sabatini G., 1978 – Petrogenetic affinity and geodynamic significance of metabasic rocks from Sardinia, Corsica and Provence. N. Jb. Geol. Palaont. Mh.: 1978, pp. 23-38.

Richards D.A. & Dorale J.A., 2003 - Uranium-series chronology and environmental applications of speleothems. In: Bourdon B., Henderson G.M., Lundstrom C.C. & Turner S.P. (eds), Uranium-series geochemistry. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 52: pp. 407-460.

Rossetti V. & Zucchini A., 1956 - Baritina della grotta di Santa Barbara. Rendiconti Seminario Facoltà Scienze Università di Cagliari 26 3-4 , pp. 240-255.

Railsback L. B., 2000 – An Atlas of Speleothem Microfabrics - <http://www.gly.uga.edu/speleoatlas/SAIndex1.html>.

Railsback L.B., Brook G.A., Chen J., Kalin R., Fleisher C.J., 1994 - Environmental controls on the petrology of a late Holocene speleothem from Botswana with annual layer of aragonite and calcite. Journ. Sedim. Res., A64 1 :pp. 140-146.

Richards D.A. & Dorale J.A., 2003 - Uranium-series Chronology and Environmental Application of Speleothems. In: Bourdon B. Henderson G.M., Lundstrom C.C. & Turner S.P. (eds), Uranium-Series Geochemistry. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 52: pp. 407-460.

Rubinson M. & Clayton R.N., 1969 - Carbon-13 fractionation between aragonite and calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33: pp. 997-1002.

Schledding T., 1985 – Fazies, Geochemie und Palaeogeographie der unter-bis mittelkambrischen Gonnesa Formation sowie der basalen Cabitza Formation des Sulcis SW-Sardinien, Italien . Der Zerfall einer Karbonatplattform. Unpubl. doctoral thesis Univ. Freiburg, p.154.

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: pp. 130-151.

Shopov Y.Y., 2005 - Luminescence Of Speleothems.- *Studi Trent. Sci. Nat., Acta Geol.*, 80 2005 : pp. 95-104.

Shopov Y.Y., 1997. - Luminescence of Cave Minerals.- In: Hill C. & Forti P. eds , *Cave Minerals of the world*. 2 edition, NSS, Huntsville, Alabama, USA: pp. 244-248.

Shopov Y.Y., 1991 - A new method for Photography of Luminescence and its applications in Speleology.- *The NSS Bulletin*, 53, pp. 2-123.

Shopov Y.Y., 1989a.- Bases and Structure of the International Programme “Luminescence of Cave Minerals” of the Commission of Physical Chemistry and Hydrogeology of Karst of UIS-. *Expedition Annual of Sofia University*, 3-4: pp. 111-127.

Shopov Y.Y., 1989b.- Spectra of Luminescence of Cave Minerals.- *Expedition Annual of Sofia University*, 3-4: pp. 80-85.

Shopov Y.Y., 1987 - Laser Luminescent MicroZonal Analysis A new method for Investigation of the Alteration of the Climate and Solar Activity during Quaternary - In: *Problems of karst Study of Mountainous Countries, Proceedings of the International Symposium of Speleology 5-12 Oct. 1987*, Meisniereba, Tbilisi, pp. 228-232.

Shopov Y.Y. & Stoykova D., 2005 - Luminescence of Speleothems in Italian Caves.- *Studi Trent. Sci. Nat., Acta Geol.*, 80 (2003): pp. 105-109.

Shopov Y.Y., Tsankov L., Georgiev L.N., Damyanov A., Damyanov Y., Ford D.C., Yonge C.J., Macdonald W., Krouse H.P.R., 1996a - Speleothems as Natural Climatic Station with Annual to Daily Resolution - In: *Extended abstract of Int. Conference on “Climatic Change-the Karst Record”*, 1-4 August 1996, Bergen, Norway. *Karst Waters Institute Special Publication*, 2, pp. 150-151.

Shopov Y.Y., Tsankov L., Georgiev L.N., Damyanov A., Damyanov Y., Marinova E., Ford D.C., Yonge C.J., Macdonald W., Krouse H.P.R., 1996b - Speleothem Luminescence proxy Records of Annual Rainfall in the Past. Evidences for “The Deluge” in Speleothems - In: *Extended Abstracts of Int. Conference on “Climatic Change-the Karst Record”*, 1-4 August 1996, Bergen, Norway. *Karst Waters Institute Special Publication*, 2, pp. 155-156.

Shopov Y.Y. & Ivanov G.I., 1989 - Phase equilibrium in the system of calcite-aragonite gypsum - huntite-hydromagnesite-vaterite and influence of cation admixtures over it – *Expedition Annual of University of Sofia “Kl. Ohridsky”*, *Speleology USSS-Bullettin* , Sofia, pp. 125-137.

Shopov Y.Y. & Georgiev L.N., 1987. The Color Slide Spectrophotometry. A new method for a Direct Non-destructive Registration of Spectra of Luminescence and Diffuse Reflectance of Minerals. Abstracts of IV Int. Sch. Topical Probl. Of Karst and Speleo: p.12.

Shopov Y.Y. & Georgiev L.N., 1989 - CS- Spectrophotometry. A new method for Direct Registration of Spectra of Variable Processes.- In: Abstracts of XXVI Colloquium Spectroscopicum Internationale, 3-7 July 1989, Sofia, Bulgaria, III: p. 194.

Shopov Y.Y. & Spasov V.A., 1983 - Speleological Applications of Physical Methods for analysis of solids - Abstracts of the First National Congress of the Physicists in Bulgaria Sofia, 28 IX- 1 X 1983 : p. 193.

Sunagawa I., 1987 - Morphology of Minerals - In: Sunagawa ed. , Morphology of Crystals. Tokyo Scientific Publishing Company, Tokyo, pp. 509-587.

Tarashtan A.N., 1978 - Luminescence of minerals.- Naukova Dumka, Kiev: p. 178.

Tarutani T., Clayton R.N., Mayeda T.K., 1969 - The effects of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33, pp. 987-996.

Tomassini S., Poli G., Halliday A.N., 1995 – The role of sediment subduction and crustal growth in Hercynian plutonism: isotopic and trace element evidence from the Corsica-Sardinia batholith. *J. Petrol.*: 36, pp.1305-1332.

Turner J.V., 1982 - Kinetic fractionation of carbon-13 during calcium carbonate precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, pp. 1183-1191.

Treble P., Shelley J.M.G., Chappell J., 2003 – Comparison of high resolution sub-annual records of trace elements in a modern 1911-1992 speleothem with instrumental climate data from southwest Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 216: pp. 141-153.

Vardabasso S., 1962 – Questioni paleogeografiche relative al Terziario antico della Sardegna. *Mem. Soc. Geol. It.*: 3, pp. 655-673.

White W.B. & Brennan E.S., 1989 - Luminescence of speleothems due to fulvici and other activators.- In: Editore, luogo di edizione Proceedings of 10th International Congress of Speleology, 13-20 August 1989, Budapest, 1: pp. 212-214.

Appendice I

Articolo I

Questo articolo è stato scritto durante la compilazione della tesi di Laurea in Scienze della Terra di Valeria Bene, studentessa dell'Università di Bologna, per la quale l'autore di questa tesi di Dottorato è stato correlatore insieme al Prof. Forti, suo relatore. Lo studio ha avuto come obiettivo la realizzazione di un rilievo topografico, morfologico e strutturale di un sistema carsico, inserito nel contesto strutturale e morfologico di tutta l'area sovrastante.

L'articolo illustra i risultati preliminari ottenuti dalle prime campagne di raccolta dati svolte grazie al supporto tecnico offerto dal gruppo speleosubacqueo "Apogon" di Nardò (Le), ma soprattutto grazie ad una stretta collaborazione con il Dipartimento di Beni Culturali di Lecce, che ha concesso l'accesso alla grotta oggetto di studio, e che ha fornito numerose informazioni, contribuendo al raggiungimento dei risultati ottenuti; l'interazione tra le due parti ha portato anche al ritrovamento archeologico di una tomba dell'Età del Bronzo.

Questo lavoro è stato pubblicato nel primo semestre del 2006 sull'undicesimo numero della rivista "Grotte e Dintorni", periodico semestrale del Museo Speleologico Franco Anelli e delle Grotte di Castellana (Bari).

⁽¹⁾ *Università di Bologna, Dipartimento di Scienze della Terra*

⁽²⁾ *Gruppo Speleologico Bolognese*

**OSSERVAZIONI MORFOLOGICHE E RILIEVO
TOPOGRAFICO PRELIMINARE DEL SISTEMA CARSICO
GROTTA POESIA GRANDE - POESIA PICCOLA
(LECCE, PUGLIA)**

RIASSUNTO

Nel settembre 2005, lungo le coste dell'area archeologica di Roca Vecchia nel Comune di Melendugno, sono state condotte delle osservazioni sulle morfologie carsiche ipogee ed epigee delle Grotte Poesia Grande e Poesia Piccola. Il lavoro è stato svolto nell'ambito dell'elaborazione di una tesi di laurea in Scienze Geologiche presso l'Università degli Studi di Bologna ed è stato reso possibile grazie alla collaborazione con il Dipartimento di Beni Culturali dell'Università di Lecce.

Il risultato finale di questo studio, di cui si presenta una relazione preliminare, sarà l'elaborazione di un rilievo topografico completo dell'intero sistema carsico in cui compariranno tutti i dati morfologici e strutturali utili per una successiva ricostruzione speleogenetica, per la quale sembra aver avuto un ruolo importante la variazione del livello del mare.

Le esplorazioni delle cavità hanno portato alla scoperta di due nuovi corridoi subacquei non presenti nei rilievi degli studi precedenti. Il rilievo di questi è stato eseguito grazie al supporto logistico e tecnico offerto dal Centro di Speleologia Sottomarina *Apogon* di Nardò e sarà pubblicato, con restituzione grafica dettagliata, successivamente alla discussione della tesi di laurea.

Parole chiave: grotte marine, dolina di crollo, speleogenesi, morfologia, variazioni del livello del mare.

ABSTRACT

MORPHOLOGICAL PRELIMINARY ANALYSIS AND TOPOGRAPHIC MAP OF THE KARST SYSTEM POESIA GRANDE - POESIA PICCOLA CAVES (ADRIATIC COAST LINE OF SALENTO, ROCAVECCHIA) - *Observations on surface and deep karst morphologies of Poesia Grande and Poesia Piccola caves have been performed during September 2005. These cavities are located within the archaeological*

area of Rocavecchia (Melendugno). The research was made in co-operation between a work for a student's dissertation degree in Geological Science for Bologna University and a collaboration with archaeological researchers of Lecce University.

The target of this study, here presented in a preliminary stage, is the creation of a complete morphological and structural map of the karst system. These data will allow a reconstruction of system's speleogenesis in connection with sea level variations.

During the exploration of caves two new underwater passages have been discovered. These new drainages have been surveyed with the help of Centro di Speleologia Sottomarina Apogon from Nardò and will be published after student's degree.

Key words: sea caves, collapsed doline, speleogenesis, karst morphology, sea level variations.

1. INTRODUZIONE

Durante le prime due settimane del mese del settembre 2005 sono state effettuate osservazioni geomorfologiche del Sistema carsico Grotta Poesia Grande - Poesia Piccola (PU 127, PU 128), che si sviluppa all'interno dell'area archeologica di Rocavecchia, località del Comune di Melendugno in Provincia di Lecce (Tav. IGM N° 513) (Fig. 1). Inoltre, in seguito alla scoperta di due nuovi cunicoli subacquei è stato realizzato un loro rilievo topografico, attualmente in fase di elaborazione per la restituzione grafica.

Questo studio è di supporto alla tesi di laurea triennale della studentessa Valeria Bene e si inquadra nell'ambito delle ricerche condotte nel Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico Ambientali dell'Università degli Studi di Bologna in collaborazione con il Dipartimento dei Beni Culturali dell'Università di Lecce.

Per il lavoro in grotta è stato utilizzato, quale supporto operativo di riferimento, il rilievo topografico (GRANDI *et alii*, 1973; ONORATO *et alii*, 1999) e la successiva sua rielaborazione effettuata dall'architetto RICCARDO CARROZZINI per conto del Comune di Melendugno sulla scorta di nuove esplorazioni subacquee effettuate nel 1992 da una squadra di sommozzatori dei Vigili del Fuoco di Brindisi. Le ricerche sul terreno sono state condotte dalla laureanda VALERIA BENE e dal dott. ANTONIO PAGLIARA.

2. RILEVAMENTO TOPOGRAFICO

Nella restituzione topografica del nuovo rilievo subacqueo, di cui si presenta solo uno schizzo indicativo, la sala che collega le Grotte Poesia Grande e Poesia Piccola, è stata chiamata *Sala dei cugini*, mentre i nuovi cunicoli topografati sono indicati con le lettere A e B (Fig. 2).

Il condotto A mette in comunicazione la *Sala dei cugini* con il grande salone di crollo della Grotta Poesia Grande ed è parallelo al cunicolo conosciuto come unico collegamento tra i due ambienti e già presente nei rilievi precedenti. Di questo cunicolo, che si apre circa 20 centimetri al di sotto del livello del mare, non è stata accertata una fase di emersione, anche solo parziale, durante le variazioni di marea dei giorni in cui è stato effettuato il rilievo: tuttavia la presenza sulla sua volta di numerose bolle d'aria indicherebbe una situazione diversa (considerando in quel punto quasi nullo il moto di risacca). Questo tratto ipogeo è lungo 8 m, alto 50 cm e largo 1.80 m ed il suo rilievo è stato effettuato con la tecnica subacquea dell'apnea. Sono state cartografate la pianta dell'intero cunicolo e tre sezioni verticali, una lungo il suo asse principale e due a questo perpendicolari. Nel corso del rilevamento, eseguito con cordella metrica e bussola subacquea *Sunto*, sono stati posizionati nella roccia, quali elementi di riferimento, nove chiodini in acciaio con targhetta rossa (numerati da 1 a 9) che verranno rimossi al termine dell'attività di campagna.

Il condotto B collega il lungo ingresso dal mare della Grotta Poesia Piccola con un suo secondo accesso, sempre marino, posto poco a sud. Questo cunicolo, che si apre pochi centimetri sotto il livello del mare raggiungendo una profondità di 4 m, si sviluppa in corrispondenza dell'allargamento di una piano di faglia normale con direzione N 120° E, riconoscibile anche sulla soprastante superficie topografica alla quota di 13 m s.l.m. (Fig. 3).

L'abbassamento di un blocco di roccia rispetto all'altro risulta particolarmente evidente in profondità dove tre solchi di battente, pur non perfettamente sovrapposti, testimoniano antichi stazionamenti del livello del mare. Queste morfologie testimonierebbero che il movimento lungo il piano di faglia è stato successivo sia alla formazione del sistema ipogeo subacqueo sia alle variazioni del livello del mare. È stato effettuato il rilievo sia della pianta di questo cunicolo che di due sezioni verticali: una lungo il suo asse principale ed una normale a questo; la sua lunghezza è di 16 m di cui i primi 7 m con direzione NW-SE ed il tratto successivo con direzione E-W. In sezione, il cunicolo ha una spaziatura sommitale millimetrica (0 m s.l.m.) e si amplia fino a 1.30 m scendendo a 4 m di profondità.

Il rilevamento di questo tratto è stato eseguito con la tecnica della progressione speleo-subacquea durante la quale sono stati utilizzate 16 stazioni topografiche identificate con numerazione crescente dall'interno dell'ambiente ipogeo verso l'ingresso dal mare.

3. OSSERVAZIONI DELLE MORFOLOGIE CARSIICHE

Durante la realizzazione del rilievo ipogeo ed i numerosi sopralluoghi nell'area d'interesse, sono state raccolte osservazioni sulle morfologie carsiche epi- ed ipogee, sia subacquee che subaeree; sono stati fotografati e posizionati con sistema GPS portatile *Garmin etrex-vista*) i numerosi camini di dissoluzione presenti lungo la scogliera (LEUCCI *et alii*, 2005) (Fig. 4 e 5).

Nella zona a N - NE della scogliera, a quota 11 m s.l.m., sulla superficie calcarea si osserva una vaschetta di corrosione, del diametro di 1 m e profonda 20 cm, con solco di deflusso idrico diretto ad est in direzione di un tratto di costa molto vicino al mare. Le pareti della vaschetta sono prive di incrostazioni calcaree simili a quelle dei camini di dissoluzione carsica mentre sul suo fondo e su quello dell'incisione è presente sedimento fine quasi certamente di origine residuale. Una decina di metri più a est, in mare ad una profondità di 5 m, è stata osservata una morfologia analoga ma con diametro di 2 m e solco di deflusso sempre indirizzato ad est. Molto probabilmente queste forme derivano dalla corrosione della scogliera dovuta ad un processo di miscelazione di acque meteoriche e marine (*ipercarsismo*) avvenuto quando il livello del mare era per la prima vaschetta più alto di 9-10 m e per l'altra più basso di 5-6 m. Confermano la prima ipotesi i numerosi solchi di battente ben visibili soprattutto sul lato a NW - W della Grotta Poesia Grande, ad una altezza di 6-7 m s.l.m., e lungo la scogliera che guarda verso NE dove ad una quota 6 metri, da Roca fino a Torre dell'Orso, si sporgono a sbalzo numerosi balconcini formati, quasi certamente, durante un antico stazionamento del livello del mare. Camini di dissoluzione carsica occlusi da sedimenti sono stati identificati, oltre che lungo una fascia di costa larga 15 m, anche sul lato sud della Grotta Poesia Piccola a circa 30 m di distanza dalla battigia (Fig. 6-A); essi potrebbero confermare un innalzamento del livello del mare all'interno dell'ambiente ipogeo avvenuto successivamente al suo sviluppo carsico; parimenti la dolce pendenza delle pareti della grotta potrebbe essere stata modellata da un abbassamento lento e continuo del mare, avvenuto durante una sua regressione. Un abbassamento del livello dell'acqua di 5-6 metri rispetto a quello attuale sarebbe confermato anche dalla presenza di una vaschetta di corrosione perfettamente circolare situata sul lato sud del lungo ingresso dal mare della Grotta Poesia Piccola, a circa sei metri di distanza dal salone (Fig. 6-B).

Della connessa fase areata ne darebbero ulteriore conferma una stalattite tozza, sommersa di poche decine di centimetri, la quale presenta un diametro di 15 cm ed una lunghezza 35 cm ed è posta lungo la parete sud della Sala dei cugini, di fronte all'ingresso dei due cunicoli che la collegano con la Grotta Poesia Grande. Tale speleotema pende dal tetto di una rientranza della roccia posta poco al di sotto dell'attuale livello del mare e originatasi durante un suo lungo stazionamento alla stessa quota (Fig. 6-C). Altre concrezioni si incontrano lungo la parete nord dell'ingresso dal mare della Grotta Poesia Piccola e consistono in cortine calcaree a vela (Fig. 6-D).

Nella Grotta Poesia Piccola si riconoscono alcune risorgenti fossili d'acqua dolce localizzate nella parte alta della parete occidentale e provenienti dalle aree emerse. Tali scaturigini sono ubicate lungo tre diversi livelli, concordanti con l'andamento della stratificazione dei banconi calcarenitici, e la loro portata poteva essere connessa con il variare dello spessore di tali strati (Fig. 7). In questi ambienti non si è accertata la presenza di altre significative venute d'acqua neppure nei giorni di forte pioggia dell'inizio del mese di settembre quando sono stati effettuati numerosi i sopralluoghi di

controllo delle caratteristiche meteorologiche del sistema ipogeo. Il livello della falda risulta pertanto abbassato in quanto nella parte inferiore della parete della grotta, circa 2-3 metri al di sopra dell'attuale livello del mare, si è riscontrato la presenza di piccole venute di acqua dolce legate alla elevata porosità primaria e alla permeabilità del substrato calcarenitico.

Probabilmente il flusso idrico sotterraneo delle acque dolci si è spostato, forse anche per motivi antropici, nella zona più a sud dell'area studiata, dove la presenza di ambienti ipogei particolarmente ricchi di concrezioni attive testimonia una circolazione idrica sotterranea più cospicua (Fig. 8).

Le osservazioni eseguite, durante una prima esplorazione delle cavità, hanno attribuito la loro genesi ad una azione erosiva concomitante del moto ondoso e del vento, e solo successivamente ai numerosi crolli lungo la stratificazione della roccia calcarenitica. L'azione erosiva del vento è confermata dalla morfologie presenti sulle volte e sulle pareti laterali dell'ingresso di tali cavità (Fig. 9).

Queste morfologie sono visibili con maggiore frequenza lungo la linea di costa della località S. Andrea, a circa 5 km più a sud della nostra area d'esame, dove le calcareniti affioranti sono più ricche di argille marnose.

4. CONCLUSIONI

In base alle osservazioni morfologiche fatte e ai dati strutturali raccolti è ipotizzabile che lo sviluppo di tutto il Sistema carsico Grotta Poesia Grande-Poesia Piccola sia legato a processi ipercarsici che hanno interagito con quelli erosivi e di eversione marina caratteristici della genesi delle cavità costiere.

Per quanto riguarda la Grotta della Poesia Piccola, la sua formazione pare ricollegabile allo sprofondamento di una dolina in cui confluivano le acque di deflusso sotterraneo della zona prima di giungere al mare. Comprovarebbero questa ipotesi le numerose sorgenti fossili prima citate e la lontananza dal mare della sala all'interno della quale il moto ondoso e quindi l'erosione marina non hanno mai agito. Altre osservazioni indicano che il lungo ingresso dal mare di questa cavità segue l'andamento di una grande frattura e che molte zone della grotta sono state interessate da crolli di blocchi di roccia che hanno creato soffitti orizzontali coincidenti con la base del primo strato sovrastante. Inoltre è stata segnalata la risalita di bolle d'aria dal fondo sabbioso dell'ingresso della grotta; le future analisi porranno maggiore attenzione sul caso, considerata la segnalazione dagli abitanti del luogo di una grotta, denominata *La Zolfatara* e sita lungo il tratto di scogliera tra *Punta Pascariello* e *Punta Sapone*, che presenta risalite di bolle di gas dal fondo sabbioso e l'odore tipico dell'acqua sulfurea. La *Sala dei cugini* si è formata probabilmente in seguito a processi ipercarsici governati da importanti direttrici tettoniche locali; infatti il punto più alto della volta corrisponde

all'intersezione di due grandi fratture: una con direzione NW-SE, responsabile dell'apertura del corridoio principale di accesso alla sala dalla Grotta Poesia Grande, e l'altra N/NW-S/SE, che ha consentito il collegamento della *Sala dei cugini* con la della Grotta Poesia Piccola. In questo ambiente sono presenti sul soffitto numerose cupole a fondo piatto e prive di frattura centrale, probabilmente formatesi in seguito a processi di condensazione, che avrebbero così contribuito all'ampliamento carsico della sala stessa.

Per la genesi e lo sviluppo della Grotta della Poesia Grande, il processo ipercarsico pare essere stato anche accompagnato dalla azione erosiva del mare.

Lo testimonierebbero pochi metri ad ovest un'altra cavità tipicamente costiera, avente nel suo tratto iniziale un andamento analogo, e tante altre grotticelle che si aprono lungo la stessa fascia costiera esposta all'azione del moto ondoso. I blocchi di roccia presenti sul pavimento della sua sala interna potrebbero così essere crollati in seguito ad un innalzamento del livello del mare che avrebbe causato l'erosione della volta, posta 5 m s.l.m. e la formazione dei solchi di battente presenti nelle zone alte delle sue pareti.

BIBLIOGRAFIA

- LEUCCI G., SANSÒ P. & SELLERI G. (2005) - *Studio integrato dei camini di dissoluzione carsica di Roca Vecchia (Salento orientale)*. Geogr. Fis. Dinam. Quat. Suppl. VII, 193-199, 8 figg.
- ONORATO R., F. DENITTO & BELMONTE G. (1999) - *Le grotte marine del Salento: classificazione, localizzazione e descrizione*. Thalassia Salentina, 23, 63-116.

Didascalie.

Fig. 1 - A) Ortofoto dell'area di studio, Tav. IGM 513 - B) Grotta Poesia Piccola (foto: A. Pagliara) - C) Grotta Poesia Grande (foto: V. Cutrì).

A) *Orthophoto of study's zone, Tav. IGM 513; B) Poesia Piccola cave (photo: A. Pagliara); C) Poesia Grande cave (photo: V. Cutrì).*

Fig. 2 - Rilievo topografico del sistema carsico Grotta Poesia Grande - Poesia Piccola (rilievo: Grandi, Orofino, Roversi e TurA) - A) e B) i nuovi corridoi esplorati - C) Il corridoio del rilievo di Carrozzini.

Topographical relief of karst system Poesia Grande-Poesia Piccola Caves (relief: Grandi, Orofino, Roversi e TurA) - A) e B) new corridors explored - C) underwater passage of Carrozzini's relief.

Fig. 3 - Linea di faglia sulla superficie topografica a quota 13 m s.l.m. La linea tratteggiata indica la direzione di faglia - A) e B) camini di dissoluzione originatesi sulla stessa linea di faglia (foto: A. Pagliara).

Fault line on topographical surface, height 13 m s.l. Fault direction is showed by hatched line - A) e B) dissolution chimneys made on the same fault line (photo: A. Pagliara).

Fig. 4 - I pozzetti carsici (foto: A. Pagliara).

Karst shafts (photo: A. Pagliara).

Fig. 5 - Pozzetto oblitterato da sedimenti (foto: A. Pagliara).

Karst shaft full of sediments. The first part of the shaft's carbonate wall is marked respect the around rocks, for its mayor resistance at meteoric degradation (photo: A. Pagliara).

Fig. 6 - Ubicazione di alcune morfologie carsiche - A) vaschetta di corrosione (foto: A. Pagliara); B) vaschetta di corrosione (foto: V. Bene); C) concrezione stalattitica (foto: V. Bene); D) concrezioni di flusso (foto: A. Pagliara).

Location of same karst morphologies: A) karst shaft (photo: A. Pagliara). B) karst shaft (photo: V. Bene). C) stalactite (photo: V. Bene). D) active flowstone (photo: A. Pagliara).

Fig. 7 - Risorgenti fossili (foto: A. Pagliara).

Fossil reviving (photo: A. Pagliara).

Fig. 8 - Tubolari pendenti dal soffitto (foto: M. De Matteis).

Soda straw stalactites (photo: M. De Matteis).

Fig. 9 - Tipica morfologia erosiva legata all'azione del vento (foto: A. Pagliara).

Fig.9 - Classic erosive morphology had to wind action (photo: A. Pagliara).

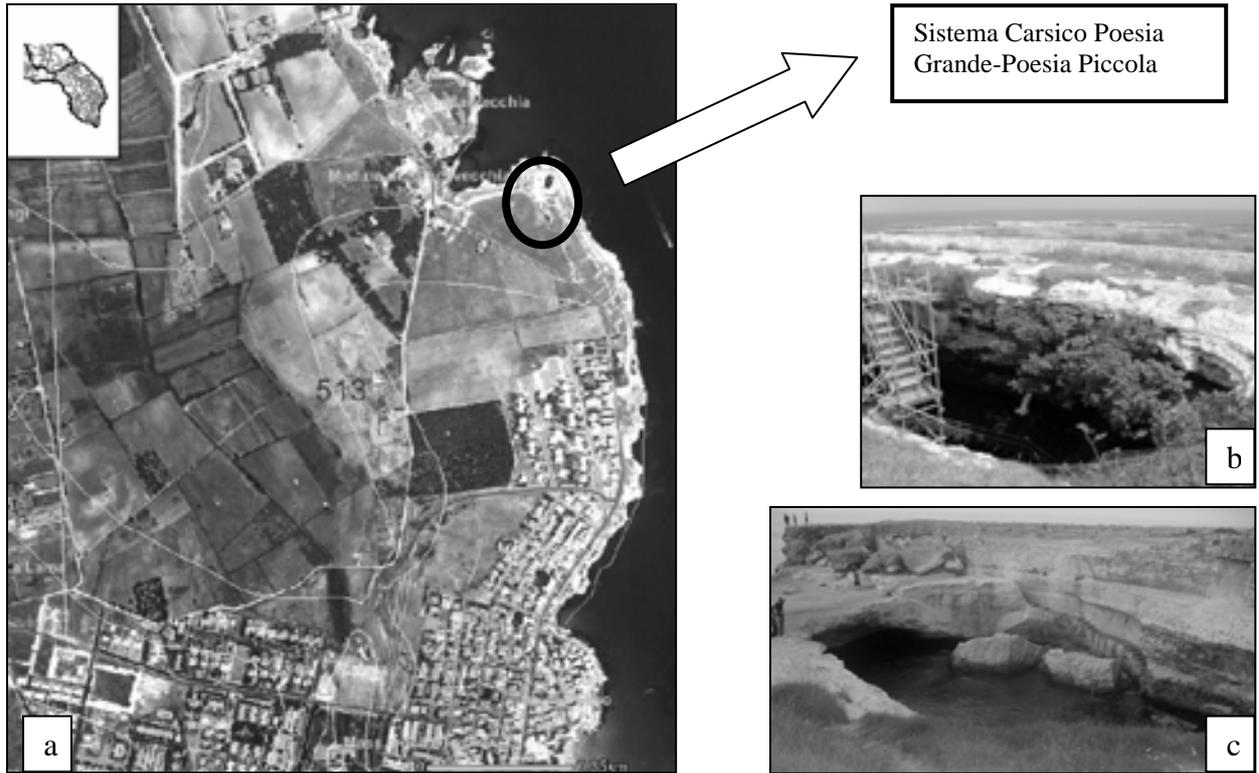
Fig. 10 - Ortofoto dell'area di studio con collocazione del sistema carsico e posizionamento della fig. 11.

Orthophoto of study's zone with the Karst system position, with black colour, and the position of fig. 11.

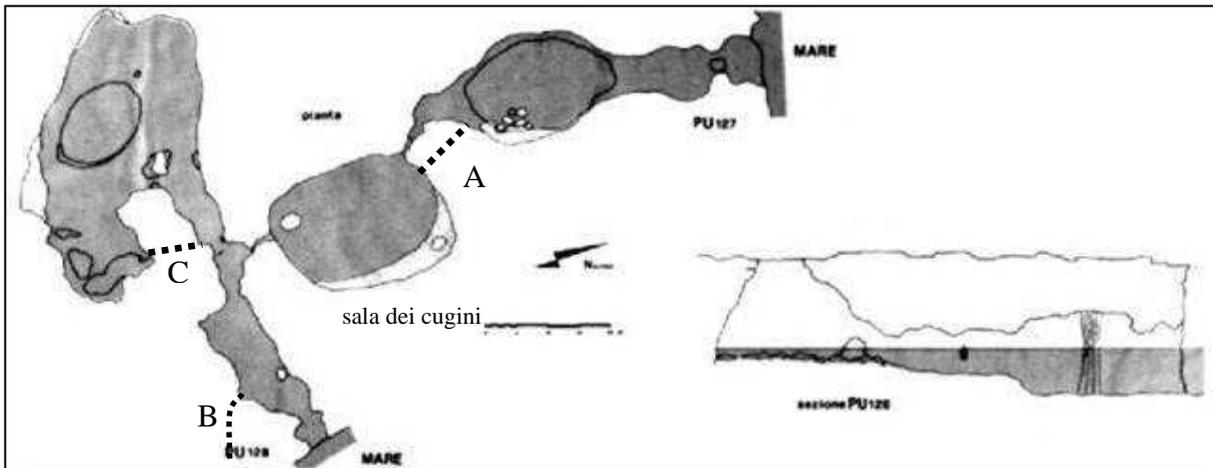
Fig. 11 - Veduta della scogliera del sistema carsico Grotta Poesia Grande - Poesia Piccola (foto: A. Pagliara).

View of the coast where there is the karst system Poesia Grande - Poesia Piccola Cave (photo: A. Pagliara).

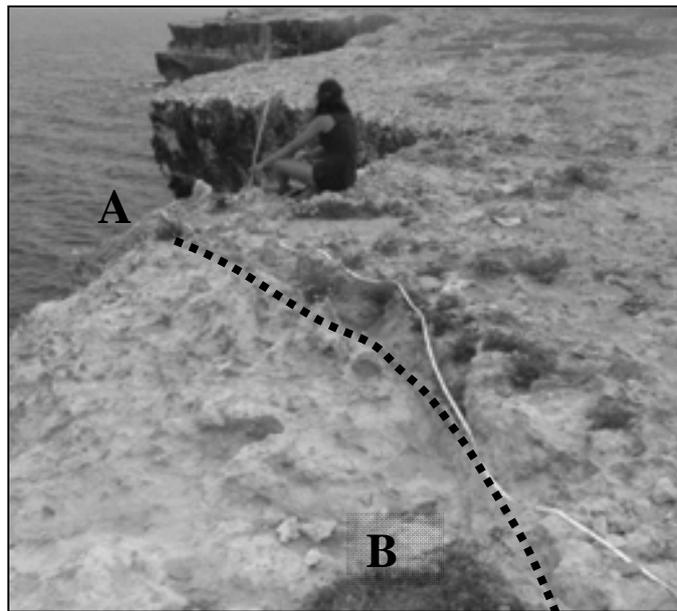
Figure.



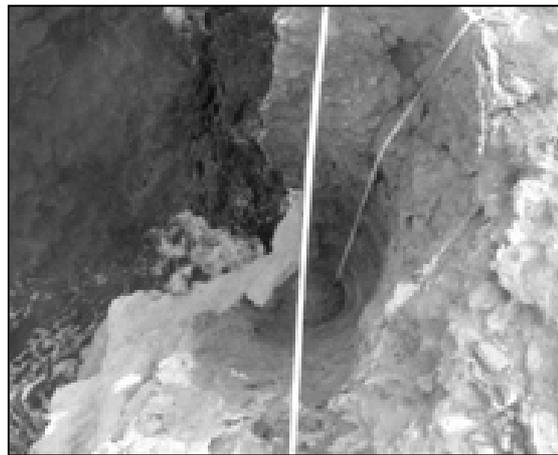
----- Fig. 1 -----



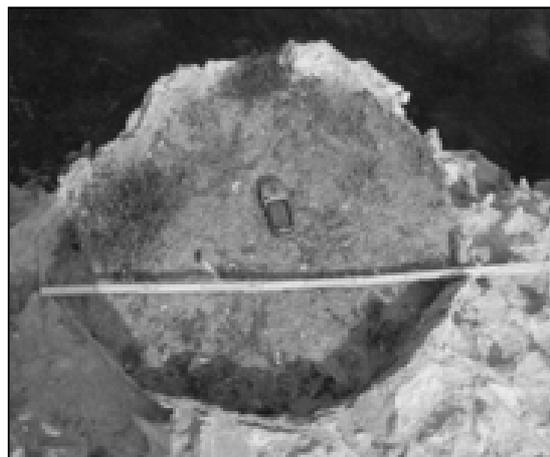
----- Fig. 2 -----



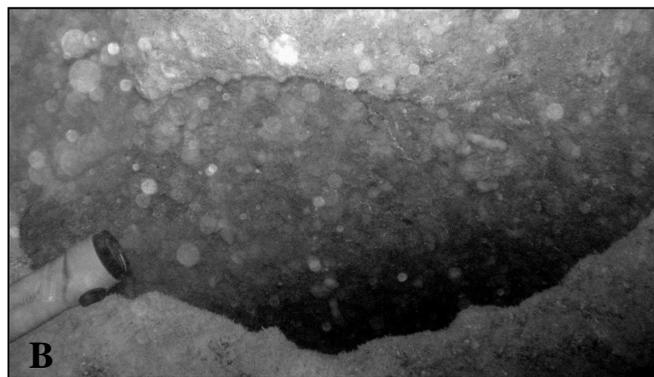
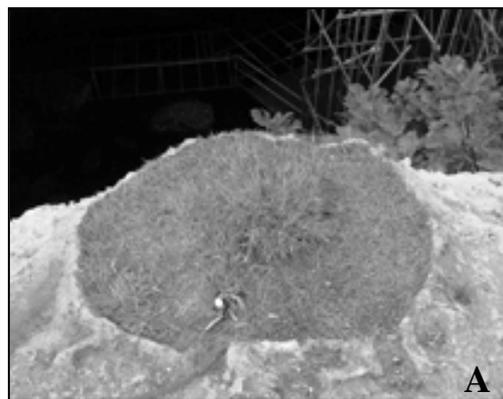
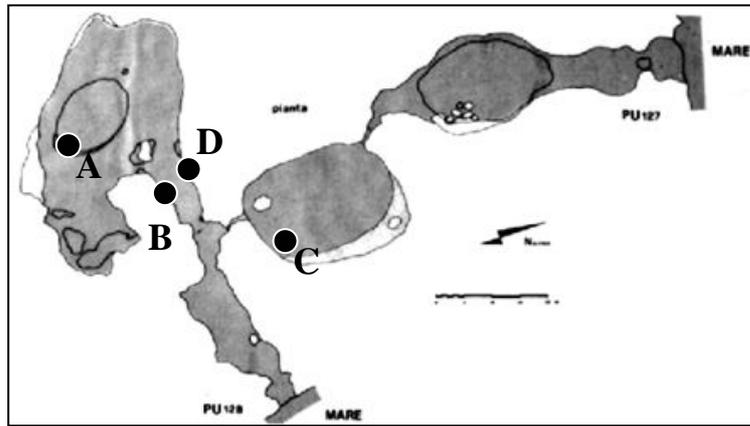
----- Fig. 3 -----

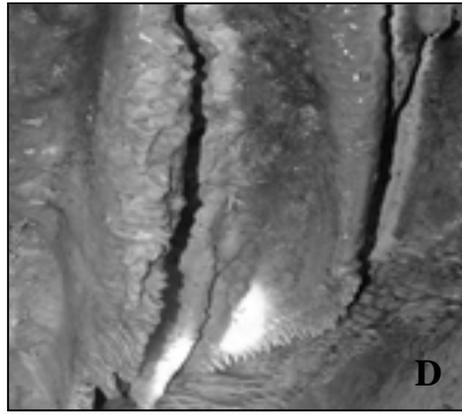


----- Fig. 4 -----



----- Fig. 5 -----

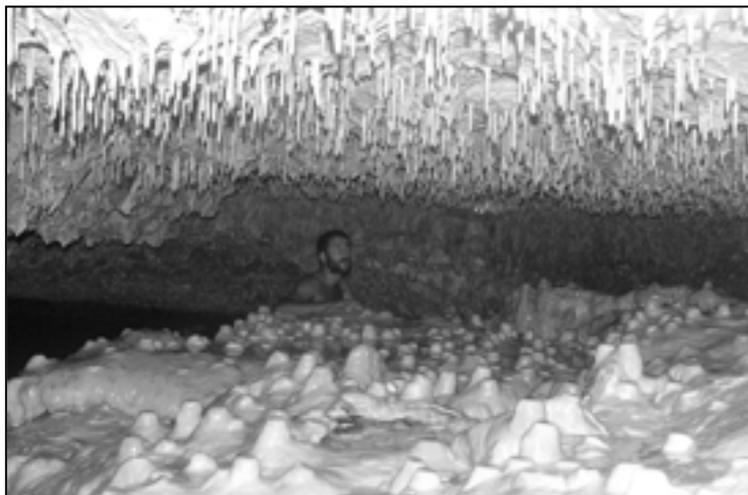




----- Fig. 6 -----



----- Fig. 7 -----



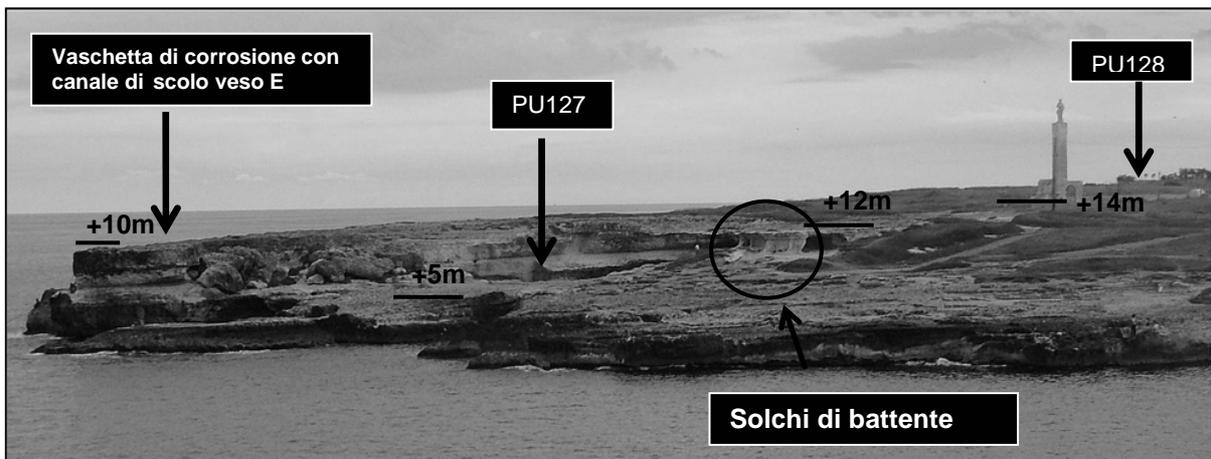
----- Fig. 8 -----



----- Fig. 9 -----



----- Fig. 10 -----



----- Fig. 11 -----

Appendice I

Articolo II

Questo lavoro è stato raccolto negli Atti del XX° Congresso Nazionale di Speleologia, svolto a Iglesias (CA) tra l' 27 Aprile e il 1 Maggio 2007; gli Atti sono stati pubblicati nel XVII volume della seconda serie del periodico "Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia", nel 2008; pagine .

STUDIO MORFOLOGICO E STRUTTURALE DEL SISTEMA CARSICO POESIA PICCOLA (PU-128)-POESIA GRANDE (PU-127) (ROCA VECCHIA, S-E ITALY).

ANTONIO PAGLIARA[¶] & Valeria Bene*

Abstract.

Morphological and structural study of Poesia Grande-Poesia Piccola karst system was made for a student's dissertation degree in Geological Science for Bologna University presented on October 2006. Karst system is developed on the south-est coast of Roca Vecchia Archaeological park (site) (Lecce, S-E Italy).

This paper presents the new karst system's topographic relief (map) in which there are all morphological and structural information obtained during September 2005 and April 2006 researches. Coming from the interpretations of these results, author propose a first hypothesis about the genetic evolution of the caves. He suppose more attention about the see level changes that influenced this area for a mixed effect of isostasy of Salento Peninsula and the ice-eustathic see level changes.

Genetic karst system story depends from a mixed of more concomitant processes: mixed effect between see water and sweet water, see erosive attack, and landslides for the emphasized joints of calcareous rock. This process, actually, is the mainly and therefore is studied for the cave's safeguard.

Geologic evidences indicate a stop of see level, to about 7-8 m., colligate to transgression phase of the sea during Pleistocene Inf.-Middle.

Key words: coastal caves, see level changes, karst morphologies, speleogenesis.

Riassunto.

Lo studio morfologico e strutturale del sistema carsico grotta Poesia Grande-Poesia Piccola nasce in occasione di una tesi di laurea triennale conseguita nell'Ottobre 2006 presso il Dipartimento di Scienze della Terra di Bologna.

Questo sistema carsico si sviluppa lungo la costa sud-orientale del Parco Archeologico della Località di Roca Vecchia, in Provincia di Lecce.

In questo lavoro si presenta il rilievo topografico del sistema carsico in cui sono state riportate tutte le informazioni morfologiche e strutturali ottenute durante le campagne di raccolta dati settembre 2005 e aprile 2006. Sulla base dell'interpretazione dei risultati ottenuti, viene proposto un modello

[¶] Dipartimento di Scienze della Terra di Bologna, Piazza di Porta San Donato 1, Tel: 051-2094929, e-mail: antonio.pagliara3@unibo.it, Gruppo Speleologico "GSB-USB".

* Gruppo Speleologico "GSB-USB".

speleogenetico delle grotte della Poesia, ponendo in evidenza le fluttuazioni del livello del mare che hanno interessato l'area di studio per un effetto congiunto di variazioni isostatiche dell'intera Penisola Salentina e le variazioni glacio-eustatiche del livello del mare. Evidenze geologiche indicano uno stazionamento del livello del mare a circa 7-8 m s.l.m. attuale, ascrivibile probabilmente alla fase trasgressiva che interessò l'area nel Pleistocene Inferiore-Medio.

L'evoluzione genetica del sistema carsico è legata ad vari processi concomitanti: l'effetto di miscelazione delle acque dolci con le acque marine, l'azione erosiva del mare e dei crolli legati alla locale marcata fratturazione della roccia. Questi ultimi rappresentano oggi il processo principale dell'ampliamento delle grotte di quest'area ed è pertanto oggetto di studi per la loro salvaguardia.

Parole chiave: grotte costiere, morfologia carsica, variazioni del livello del mare, speleogenesi.

Introduzione.

Il sistema carsico delle grotte Poesia-Grande (Pu 127) Poesia-Piccola (Pu 128) (Giuliani, 2000) si sviluppa all'interno della falesia costiera della località Roca Vecchia nel Comune di Melendugno (Lecce, Tav. IGM N° 513), facilmente raggiungibile dalla tratta di litoranea adriatica (SS. 611) che collega la località marina di Torre dell'Orso a quella di San Foca.

Il sistema, semisommerso, è costituito da due sale di crollo (Poesia Grande e Poesia Piccola) collegate al mare da ampie gallerie e, tra loro, da un altro salone attraverso tre stretti cunicoli di cui due semisommersi e uno subacqueo. In occasione di questo studio il salone intermedio è stato chiamato "Sala dei Cugini".

L'area che, si spera, presto diventerà un parco archeologico a tutti gli effetti, ha ospitato per secoli numerosi insediamenti umani succedutisi a partire dall'età del Bronzo fino all'età Medievale. Paradossalmente oggi Roca è sede di un piccolo centro abitato che si spopola completamente durante il periodo invernale, essendo nel tempo mutati gli interessi dell'uomo dalla ricerca di siti di importanza strategica, militare e/o commerciale, a quelli di interesse soprattutto turistica dei giorni nostri.

In questa zona, dagli anni '30 il Museo Provinciale di Lecce ha iniziato una serie di campagne di scavi archeologici che procedono ancora oggi grazie al Dipartimento di Beni Culturali dell'Università di Lecce.

Inizialmente gli interessi della ricerca si concentrarono esclusivamente nell'area più a Nord del sistema carsico dove è stato ritrovato il maggior numero di strutture tombali, sia dell'età del Bronzo che del periodo Messapico, e le mura di una fortificazione medievale. Solo nel 1983 furono riconosciute per la

prima volta sulle pareti della grotta Poesia Piccola delle epigrafi che richiamarono l'attenzione di ricercatori e curiosi.

L'interpretazione di queste epigrafi, che si trovano a partire da qualche decimetro sotto l'attuale livello del mare fino a circa 7 metri di altezza, ha dimostrato la sacralità della grotta, considerata sia dai Messapi che dai Greci e Romani luogo di culto verso una divinità indigena chiamata *Taotor* (Pagliara, 1987; Pagliara, 1990).

Secondo una romantica leggenda, alla grotta è stato attribuito il nome Poesia perché un tempo il sito era meta di poeti ispirati dalla bellezza di una fanciulla che soleva fare il bagno nelle "pozze" di Roca Vecchia.

Il nome della grotta, in realtà, è legato ad una sua peculiarità geologica. Esso deriva dalla parola "*posià*", termine della lingua greco-orientale ancora usato oggi in alcune località del Salento e che significa: luogo con una sorgente di acqua dolce. Infatti la principale caratteristica della grotta Poesia Piccola che colpisce l'attenzione di un geologo è la presenza di un elevato numero di condotte carsiche freatiche poste a circa 11 metri s.l.m. ai bordi della volta crollata della cavità.

Scopo del lavoro.

Questo lavoro presenta i risultati del rilievo morfologico e strutturale del sistema carsico Poesia Grande-Poesia-Piccola. Tali dati sono riportati in uno specifico rilievo topografico nel quale appaiono evidenziati due corridoi, uno subacqueo e uno semisommerso, non indicati nei rilievi precedenti (Onorato et al., 1999), e cartografati in occasione di questo studio; di essi sono state realizzate sezioni topografiche sia longitudinali che ortogonali alla loro direzione di sviluppo. Il rilievo strutturale è stato effettuato anche nell'area sovrastante la grotta utilizzando, in via del tutto sperimentale, il GPS come strumento di rilevamento.

Vengono, inoltre, presentate numerose considerazioni, suggerite dalle osservazioni morfologiche e geologiche eseguite, e dalla raccolta dati anche bibliografici della linea di costa che si estende da Roca Vecchia fino a località S. Andrea, tutte informazioni utilizzate per definire l'evoluzione speleogenetica del sistema carsico in relazione alle oscillazioni del livello del mare che dal Pliocene hanno condizionato la morfologia della costa adriatica salentina e quindi delle sue grotte.

Inquadramento geologico e idrogeologico generale.

La Penisola Salentina rappresenta la zona sud-orientale dell'avampese murgiano. Il suo basamento mesozoico è costituito da rocce calcaree e dolomitiche che raggiungono uno spessore di 6.000 metri

(Ricchetti, 1980). I sollevamenti isostatici e tettonici che hanno interessato la penisola sia nel Terziario che nel Quaternario hanno dislocato tale basamento in una serie di *horst* e *graben*, aventi profondità variabili da luogo a luogo, orientati NW-SE, e paralleli al fronte Appenninico (Palmentola, 1987). L'aspetto morfologico pianeggiante del Salento è dovuto dalla coltre di sedimenti marini che, dal Miocene in poi, si sono depositati, con variabili spessori e litologie sui depositi mesozoici, in depressioni invase dal mare, spesso isolate tra loro e aventi le caratteristiche di bacini subsidenti di sedimentazione. In genere alla base delle formazioni di età miocenica abbiamo la deposizione di calcareniti marnose, comunemente indicate come Pietra Leccese, mentre al tetto sono presenti calciruditi e livelli chiaramente calcarei. I successivi depositi pliocenici, anch'essi carbonatici, presentano nella loro parte inferiore una granulometria fine, tipica di marne argillose, che diventa più grossolana al tetto dove le litofacies presentano un grado di cementazione variabile sia orizzontalmente che in senso verticale. Saltuariamente, alla base delle formazioni plioceniche, affiora un livello trasgressivo conglomeratico: la Formazione di Leuca.

Nel Pleistocene l'ultima fase deposizionale, in regime trasgressivo, è a contatto con le unità plioceniche e con quelle mioceniche; essa è costituita dalle Calcareniti del Salento, ovvero calcareniti con granulometria medio-grossolana.

L'assetto idrogeologico generale della Penisola Salentina è caratterizzato dalla presenza di una potente falda profonda, localizzata nelle formazioni calcareo-dolomitiche del basamento mesozoico permeabili per fessurazione e carsismo. Le acque dolci della falda profonda sovrastano direttamente le acque marine più dense di invasione continentale, dando così origine ad un sistema di stratificazione salina. Nelle formazioni post-mesozoiche, al di sopra del basamento, è poi presente un sistema multifalde: costituite da diversi acquiferi sovrapposti, di spessore, rilevanza ed estensione limitate e più superficiali. Questi ultimi sono localizzati all'interno di orizzonti stratigrafici permeabili e confinati alla base, ma spesso anche al tetto, da terreni pressoché impermeabili, come avviene per le rocce Plioceniche che ospitano il sistema carsico della Poesia (Fig. 1). In questo caso, l'acquifero, nelle zone dell'entroterra, raggiunge spessori di molte decine di metri (Reina, 1969).

Analizzando l'area di studio nel quadro geologico generale della penisola salentina, il basamento mesozoico appare dislocato seguendo uno stile tettonico a "gradini" che degrada dall'entroterra verso il mare (Calò et al., 2005) (Fig. 2). Questa struttura tettonica ha permesso la deposizione, in fase di trasgressione marina, delle rocce entro cui si sviluppa il sistema carsico delle grotte della Poesia. Tali litologie sono ascrivibili alla Formazione di Uggiano del Pliocene medio-superiore (Alvino, 1966;

Bossio et al., 1985) ed sono costituite da un'alternanza di calciluliti laminate con calcareniti macrofossilifere bioturbate.

Topograficamente il sistema carsico delle grotte della Poesia si trova su un piana costiera, in media alta circa 10 m.. In essa è possibile osservare la struttura geologica di tutta l'area caratterizzata da due pieghe anticlinaliche, e da una sinclinalica intermedia che ospita il bacino de Li Tamari (Fig. 3). Il risultato è un blando tavolato leggermente inclinato verso N-E. Seguendo infatti la linea di costa, lungo questa direzione, si nota chiaramente a Sud dell'area d'esame una sua diminuzione da quote di 15 m. sul livello del mare fino a quote di pochi metri in corrispondenza dell'area settentrionale. La pendenza del piano di campagna segue la giacitura degli strati orientati, in media, 30°NE con inclinazione di 5°SE su gran parte del litorale in cui ricade l'area studiata.

Rilevamento morfologico ipogeo e ipogeo.

Nel Settembre 2005 si è eseguito il rilievo delle morfologie carsiche presenti nelle tre sale semisommerse che costituiscono il sistema carsico delle grotte Poesia Grande-Poesia Piccola e nell'ambiente superficiale circostante.

Le morfologie carsiche epigee sono state fotografate e georeferenziate mediante un programma cartografico GIS (*Geographic Information System*), OziExplorer V. 3.95, con l'ausilio di un GPS (*Global Position System*) portatile *Etrex Vista*, con un margine massimo di errore di 3 metri.

In superficie sono stati osservati i numerosi camini di dissoluzione, la cui genesi è stata studiata da vari autori (Delle Rose & Parise, 2003a; Leucci et al., 2005) (Fig. 4). Da sottolineare che queste morfologie oltre ad essere presenti lungo il ciglio della scogliera dell'area sovrastante il sistema carsico delle grotte Poesia, sono osservabili sui bordi della volta crollata della grotta Poesia Piccola, come pure nell'entroterra ad una distanza di circa 80 metri dall'attuale linea di costa nell'area della pineta di "Masseria Castello". In questa località è presente uno specchio d'acqua palustre che un tempo occupava tutta la depressione sinclinalica de "Li Tamari", attualmente bonificata mediante un drenaggio sotterraneo che la collega al mare a SE del centro abitato di Roca e che sottopassa la strada statale 611.

Nelle ipotesi relative alla loro evoluzione morfologica, precedenti Autori non fanno mai riferimento a possibili interrelazioni tra la loro genesi e il livello del mare. Secondo l'autore del presente lavoro, invece, la loro presenza in prossimità della linea di costa, sul contorno della volta della grotta Poesia Piccola e lungo i margini della paleo-laguna di acqua salmastra, potrebbero indicare una stretta connessione genetica con il livello del mare. Questa diversa ipotesi è suggerita dall'attenta

considerazione di una delle due ipotesi evolutive proposte da Delle Rose e Parise (2003a), che considera i camini carsici il risultato dell'evoluzione delle vaschette di corrosione che si formano in prossimità del livello del mare per un processo di miscelazione tra le acque meteoriche e le acque saline (Fig. 4/2).

Un processo di corrosione per miscelazione delle acque è stato osservato anche su alcune pareti verticali della scogliera, a quota 9 m. s.l.m., dove sono presenti piccoli fori circolari o leggermente ellittici con fondo piatto, che sono forme caratteristiche di vaschette di corrosione (Fig. 5). Molte di esse sono ancora incrostate dal sale depositatosi per evaporazione delle acque marine. In studi futuri si porrà quindi maggior attenzione alla genesi di alcune morfologie simili osservate sulle pareti degli ingressi di molte grotte costiere sviluppatesi nelle rocce calcarenitiche. Queste morfologie, fino ad ora sempre attribuite a corrosione biochimica da parte di litodomi sono per lo più isorientate. In un solo caso, all'ingresso dal mare della grotta Poesia Piccola, presentano un aspetto a ventaglio che farebbe ipotizzare una loro genesi legata all'azione del moto ondoso o a fenomeni di *splash*.

Sulla spianata antistante la scogliera nell'area di studio, a quota di 11 m.s.l.m., sono presenti due vaschette circolari, con diametro di circa un metro e mezzo e canale di scolo rettilineo, una con direzione NW e l'altra che si sviluppa verso SE. Entrambe queste conche sono prive di incrostazioni calcaree, come avviene nei camini carsici. La prima, con fondo piatto e priva di sedimenti, sembrerebbe il risultato dell'approfondimento antropico di un'originaria vaschetta di corrosione; la seconda, invece, presenta sul suo fondo un deposito detritico residuale. Durante la presente ricerca sotto questi sedimenti sono stati rinvenuti resti ossei che ricercatori del Dipartimento di Beni Culturali dell'Università del Salento, hanno classificato come appartenenti a due uomini adulti e ad un bambino. Secondo poi il responsabile del locale sito archeologico, prof. Cosimo Pagliara, si tratterebbe di una tomba dell'età del Bronzo (comunicazione personale) (Fig. 6). Attualmente il sito è all'attenzione di specialisti in antropologia e archeologia.

Altre morfologie carsiche in superficie sono state osservate lungo le pareti di un inghiottitoio posto lungo il corridoio che collega la grotta della Poesia Grande al mare, in corrispondenza della zona di fratture appartenenti a tre famiglie differenti. Si tratta di lame di calcite microcristallina la quale ha riempito fratture della roccia; tali lame sono messe in rilievo a causa di una loro minore erodibilità e dissoluzione rispetto alla roccia stessa. Oltre a queste, sono stati osservati numerosi solchi di ruscellamento, poco profondi ma con una continuità anche di decine di decimetri, originati dalla maggiore energia delle acque di ruscellamento superficiale (Fig. 7).

Alcuni *karren* sono stati osservati in numerosi punti lungo le pareti interne della grotta, e, in particolare, sui bordi delle numerose paleo-condotte freatiche, le maggiori delle quali ornano il bordo della volta crollata della grotta Poesia Piccola (Fig. 8). Queste morfologie, presenti anche in posizioni in cui il ruscellamento di acque superficiali ora è inesistente, testimonierebbero una passata percolazione nelle rocce di acque sottosature rispetto al carbonato di calcio.

Attualmente, tutto il sistema carsico non è più interessato da un flusso attivo di acque di percolazione, ad eccezione di eventi particolarmente piovosi durante i quali si formano rigagnoli d'acqua che scaturiscono da piccole emergenze o dalle poche fratture non occluse dal carbonato di calcio; probabilmente, anche per opere superficiali antropiche, il flusso sotterraneo si è spostato nella zona più a Sud dell'area di studio, dove sono visibili numerose grotte costiere adorne di concrezionamenti attivi da gocciolamento quali: cannule, vele e barriere di scorrimento (*gurs*), etc. Nel sistema carsico studiato sono state osservate anche delle vele da scorrimento, ormai fossili, sulla parete Sud della grotta Poesia Grande e sulla parete Nord della grotta Poesia Piccola, all'inizio del corridoio che la collega al mare aperto.

A cinque metri dall'ingresso dal mare di tale corridoio, su una volta posta ad un solo metro e mezzo dal livello del mare, sono presenti alcune piccole stalattiti (da 2 a 6 cm. di lunghezza) parzialmente mascherate da un concrezionamento gluteiforme successivo. Da notare che gli speleotemi maggiori dopo un loro sviluppo verticale si sono ampliati in direzione sub-orizzontale durante una fase di totale sommersione. In un solo caso tra questi è stata osservata una concrezione con una morfologia simile a quella di un *trays*. Si è supposto che questa forma sia legata ad un processo genetico evolutosi in tre fasi diverse: a) formazione della stalattite, b) miscelazione sulle pareti della volta di acqua di percolazione e di umidità legata all'acqua di mare; essa darebbe origine ad acque sottosature rispetto al carbonato di calcio, c) il fluire di quest'acqua lungo i fianchi della stalattite creerebbe una dissoluzione dello speleotema e quindi un suo assottigliamento, d) un nuovo aumento della saturazione rispetto al carbonato di calcio provocherebbe una rideposizione di calcite sui fianchi dello speleotema stesso e la formazione di piccole concrezioni gluteiformi sulla loro parte inferiore dove arrivava il livello di marea (Fig. 10). Data la posizione di questi concrezionamenti ad un solo metro e mezzo dall'attuale livello del mare, è ipotizzabile che essi si siano formati negli ultimi 3.000 anni quando il livello del mare era ad una quota di 1 m(+/- 0,5) sopra l'attuale (Mastronuzzi & Sansò, 2002).

Durante il rilievo morfologico ipogeo della parte sommersa del sistema carsico è stata osservata sulla parete Sud della Sala dei Cugini una stalattite tozza della lunghezza di 20 cm. Questa si trova sommersa ad una profondità di alcuni decimetri sotto l'attuale livello del mare ed arriva quasi a

contatto col sedimento sabbioso del pavimento. Questo speleotema che si è originato in un ambiente vadoso indicherebbe un periodo di completa emersione della sala che avrebbe preceduto un evento di tiltaggio della porzione di roccia su cui si era formato. Un'altra testimonianza di tale emersione sarebbe costituita dalla presenza di una vaschetta di corrosione posta a quattro metri di profondità dall'attuale livello del mare e a cinque metri dell'ingresso da terra dall'ingresso da terra del corridoio che collega la grotta della Poesia Piccola all'esterno alla base della sua parete Sud (Fig. 11b).

Inoltre sui lati del corridoio sommerso, topografato ora per la prima volta, sono riconoscibili le incisioni di tre stazionamenti del livello del mare poste da pochi decimetri fino a circa un metro di profondità. Il corridoio si è sviluppato in corrispondenza di uno specchio di una faglia verticale avente andamento NW-SE, molto ben visibile in superficie. Il relativo movimento tettonico è continuato anche successivamente alla formazione della condotta, tanto da sfalsare la continuità dei solchi di battente.

Infine sono stati osservati lungo le pareti del corridoio che collega la grotta della Poesia Piccola al mare e nel collegamento di questo con la Sala dei Cugini, *scallops* di grandi dimensioni che indicherebbero uno scorrimento di grandi masse d'acque a velocità moderate.

Rilevamento strutturale epigeo e ipogeo.

Il rilevamento strutturale ha interessato sia le rocce in superficie dell'area d'esame che l'ambiente ipogeo.

All'esterno è stata utilizzata, in via del tutto sperimentale, una tecnica di rilevamento mediante GPS. Sono state georeferenziate, mediante l'uso del programma GIS "OziExplorer", tutte le discontinuità osservate in un'area di circa 250 m². Sono state riconosciute quattro famiglie di discontinuità tettoniche, con un andamento pressoché sub-verticale, per lo più occluse da riempimenti di calcite micritica. I valori delle direzioni di loro immersione sono 110°, 150°, 200°, 250° (NE); questi andamenti trovano perfetta corrispondenza con i risultati di precedenti studi di dettaglio (Carrozzo, 2003; Delle Rose & Parise, 2003b).

Il rilevamento strutturale ipogeo è stato eseguito con tecniche di rilevamento tradizionali, bussola e cordella metrica, utilizzando, per le misure in ambiente subacqueo, attrezzature idonee gentilmente messe a disposizione del Gruppo Speleologico "Apogon" di Nardò.

Il rilevamento ha definito con chiarezza la stretta correlazione genetica tra l'andamento del sistema carsico e i caratteri strutturali dell'area; caratteristica questa già osservata e segnalata nella prima metà degli anni ottanta, in occasione di una campagna di ricerche condotta dal Gruppo Speleologico Bolognese GSB-USB (Forti, 1985).

In particolare, durante il rilevamento è stata individuata in superficie, una faglia subverticale con immersione N210°E corrispondente, in ambiente ipogeo, alla condotta subacquea rilevata per la prima volta durante questo studio (Fig. 12).

Dopo una rappresentazione stereografica dei risultati del rilevamento strutturale dei contorni delle volte crollate delle cavità e di quello della scogliera sono stati discussi, e schematicamente ricostruiti i due meccanismi principali responsabili dell'arretramento della linea di costa e dell'ampliamento del sistema carsico grotta Poesia Piccola-Poesia Grande (Fig.13).

Nella maggior parte dei casi, un ruolo determinante nei fenomeni di crollo è da imputare ai piani di stratificazione, con direzione di immersione 320° NE e inclinazione 5°. L'originaria volta del sistema ipogeo in prevalenza ad andamento piatto coincideva con il letto di uno strato calcarenitico o calcilulitico raggiunto dalla successione dei crolli (Fig. 14).

Osservazioni sulle relazioni tra le caratteristiche geologiche dell'area d'esame, le variazioni del livello del mare e l'evoluzione genetica della grotta Poesia.

Numerose osservazioni geologiche eseguite lungo tutto il tratto di costa che si estende da Roca Vecchia fino a località S. Andrea, hanno suggerito l'ipotesi secondo cui, durante la fase trasgressiva marina del Pleistocene Inferiore-Pleistocene Medio (1,2 Ma BP – 350 ka BP.), che avrebbe sommerso le grotte della Poesia (Delle Rose & Parise, 2005), si sarebbe avuto uno stazionamento del mare ad una quota compresa tra cinque e otto metri sopra il suo attuale livello.

Le maggiori evidenze di questa fase di stazionamento sarebbero: a) le numerose incisioni nella roccia spesso chiaramente riconducibili a solchi di battente. Uno di questi localizzato tra di Roca e Torre dell'Orso incide strati diversi della stessa formazione; a S. Andrea, invece, esso taglia strati di una formazione precedente a quella affiorante a Roca e a Torre dell'Orso. Va segnalato un probabile contatto tettonico tra queste due unità individuato sulla scogliera nominata "Le Due Sorelle", e rappresentato da una faglia subverticale normale con direzione NE-SW (Fig. 16a-b); b) la presenza di vari avvallamenti, con forma a delta e lato maggiore posto verso il mare, corrispondenti alle posizioni in cui le acque superficiali provenienti dall'interno raggiungevano la linea di costa, morfologie queste caratterizzate da quote costanti comprese tra 8 e 9 metri; da notare che nella località di Roca al confine con quella di Torre dell'Orso è stato anche individuato un canale di origine antropica il cui fondo è posto ad un'altezza di 7,50 m.; c) una serie di paleo-sorgenti lungo il litorale di Torre dell'Orso poste a 8 metri s.l.m.; un passato livello di stazionamento della linea di costa avrebbe imposto condizionato il livello base di scorrimento delle acque sotterranee.

Secondo Delle Rose e Parise (2005) l'evoluzione del sistema carsico della Poesia sarebbe iniziata durante il Pliocene Superiore-Pleistocene Inferiore (1,7-1,2 Ma Bp), quando un'emersione dell'area avrebbe favorito lo sviluppo embrionale delle "protogrotte" della Poesia. Successivamente nel Pleistocene Inferiore-Pleistocene Medio (1,2 Ma BP – 350 ka BP.), una trasgressione del mare avrebbe sommerso il sistema carsico in evoluzione (Delle Rose & Parise, 2005).

L'autore della presente ricerca propende ad ipotizzare che durante questa fase trasgressiva la quota delle acque sarebbe salita ad un'altezza compresa fra cinque e otto metri dall'attuale livello del mare.

Le morfologie ritenute evidenze dello stazionamento marino di questo periodo indicherebbero tuttavia un certo ambito di variabilità nelle quote da otto a cinque metri sull'attuale livello del mare, imputabile a probabili adattamenti isostatici dell'intera zona che conserva evidenti gli effetti dei forti stress tettonici subiti.

L'ingressione marina avrebbe raggiunto la depressione sinclinalica de Li Tamari. Durante tale evento, per altro accentuato dall'assetto strutturale delle rocce plioceniche, si sarebbe depositato lungo il margini più settentrionale di tale depressione, e quasi a contatto con l'attuale linea di costa, la Formazione pleistocenica delle Calcareniti del Salento, rocce costituite da calcareniti e calciruditi con abbondanti macrofossili in strati spessi da alcuni centimetri a vari metri (Largaiolli et al., 1969).

Nella grotta della Poesia Piccola tale stazionamento del livello marino avrebbe portato ad incidere la roccia ad una quota di sette metri che coincide con il livello delle risorgenti freatiche poste ai bordi della volta crollata. Nella grotta Poesia Grande, lo stesso fenomeno avrebbe inciso la parete Sud, ad una quota di circa sei metri e mezzo, dove attualmente scaturisce una piccola sorgente alimentata soltanto in caso di abbondanti piogge. Inizialmente, il fatto che il solco inciso nella roccia corresse lungo un livello litologico più permeabile e più erodibile, rispetto agli strati confinanti, ha fatto supporre che l'incisione fosse dovuta al differente grado di erodibilità degli strati. Tuttavia l'osservazione di un solco lungo la linea di costa continuo per chilometri ed interessante strati differenti, oltre alle altre osservazioni precedentemente citate, hanno portato a concludere che tale solco fosse invece legato ad uno stazionamento del livello del mare. In questo caso, la ricostruzione delle prime fasi speleogenetiche del sistema carsico proposta da Delle Rose e Parise (2003a) dovrebbe essere modificata in quanto a conclusione del presente studio dovrebbe essere attribuita maggior importanza al processo di corrosione ipercarsica ad opera della miscelazione tra le acque marine e le acque dolci di circolazione sotterranea provenienti dalle condotte freatiche poste poco sotto l'originaria volta della Poesia Piccola. Nella grotta Poesia Grande, in base a osservazioni morfologiche e all'andamento degli

strati, le condotte sarebbero probabilmente state attive sulla parete S-SW della cavità ma sarebbero attualmente obliterati da sedimenti fisici e terriccio dilavato dall'esterno.

La fase trasgressiva si sarebbe protratta fino al Pleistocene medio-superiore, intorno a 350.000 yr BP; successivamente il ritiro del mare avrebbe favorito la seconda fase evolutiva di tutto il sistema carsico, che progressivamente andava ad ampliarsi per fenomeni interni di crollo. Durante tale regressione il bacino de Li Tamari sarebbe rimasto isolato dal mare, diventando una depressione in cui si depositavano sedimenti esclusivamente di origine continentale quali: sabbie limi, argille, materiale carbonioso con intercalazioni di paleosuoli (Delle Rose & Parise, 2000). La presenza di queste intercalazioni, unitamente alla presenza di gradini morfologici di almeno quattro ordini, comproverebbero l'influenza su questo specchio di acque salmastre, delle variazioni del livello del mare. Infatti il ritiro di quest'ultimo rappresenterebbe il piano di contatto tra acque marine e acque salmastre, che galleggiano sulle prime a causa di una loro minor concentrazione di sali disciolti e quindi per una loro minore densità.

A partire dalla fine del Pleistocene superiore circa 200.000 yr BP, si alternarono periodi di condizioni costiere a continentali in relazione alle oscillazioni glacioeustatiche, culminate 22.000 anni fa con la glaciazione wurmiana che determinò un abbassamento del livello del mare mediterraneo, di circa 120 m rispetto all'attuale. Durante i periodi in cui le grotte della Poesia erano areate si sarebbe formata e sviluppata la vaschetta di corrosione, presente a quattro metri di profondità, lungo il corridoio della grotta Poesia Piccola, e la stalattite tozza posta nella Sala dei Cugini, e attualmente localizzata a pochi decimetri sotto il livello del mare.

Nell'Olocene (10 ka BP fino all'attuale) sarebbe ripresa la risalita del mare fino alle condizioni attuali. Secondo Mastronuzzi & Sansò (2002) nell'Olocene medio-superiore (7 ka Bp), la quota del mare nella Penisola Salentina sarebbe risalito in fretta fino a 1m (+- 0,5m.) sopra il livello attuale; per poi riscendere 6.000 anni fa (*Holocene climatic Optimum*), fino a raggiungere il livello attuale (Mastronuzzi et al., 1994). Un'altra oscillazione avvenuta durante l'Età del Bronzo (3.500 yr BP), avrebbe riportato a meno 3 m. rispetto all'attuale. Sarebbe infine risalito progressivamente raggiungendo l'attuale livello ed inondando le tombe dei Messapi costruite nel 500 e nel 400 a.c., le fogne e le cisterne del periodo Romano e infine le cave medioevali di pietra aperte lungo la costa.

Conclusioni.

Questo lavoro presenta i risultati di indagini condotte sul sistema carsico Poesia Grande-Poesia Piccola al fine di fornire un contributo ulteriore ad una sua migliore conoscenza. Il rilievo strutturale ha

permesso di evidenziare, in modo inequivocabile, il forte controllo strutturale sullo sviluppo di tutto il sistema carsico. Si sono riconosciuti, pertanto, i principali meccanismi responsabili dei crolli che hanno interessato le pareti e le volte del sistema sotterraneo, evidenziando il ruolo determinante su questo processo dinamico della stratificazione della locale formazione calcarenitica. L'interpretazione delle morfologie carsiche ipogee rilevate e riportate sul rilievo topografico, completato durante la ricerca, hanno permesso di proporre nuove ipotesi sulle fasi speleogenetiche del sistema, idee talora in disaccordo con le interpretazioni di precedenti Autori. Nella presente ricerca si è attribuita infatti maggiore importanza al ruolo avuto, durante le prime fasi di formazione del sistema carsico, dalle condotte freatiche presenti al lato della volta crollata della grotta Poesia Piccola. In particolare, si ipotizza che il processo ipercarsico di miscelazione di acque di percolazione sotterranee con acque marine sia stato determinante durante l'evoluzione carsica di queste grotte durante il Pleistocene inferiore-medio, in concomitanza di uno stazionamento del livello del mare ad una quota compresa tra 5 e 8 m. rispetto al livello attuale. Hanno confermato questa ipotesi anche numerose osservazioni geologiche raccolte su un ampio tratto del territorio circostante l'area di studio, e lungo una fascia di litorale di ben cinque chilometri.

Con questa ricerca si è inoltre offerto un ulteriore contributo alle conoscenze del sito di Roca Vecchia, per valorizzare maggiormente la sua importanza sociale ed ambientale, dovute alla ricchezza delle locali emergenze archeologiche, per altro comprovate dal ritrovamento nel sito, durante questo studio, di un'ennesima tomba dell'Età del Bronzo, ed dall'osservazione di numerose singolari morfologie di natura carsica.

Ringraziamenti.

Si ringrazia il Dipartimento di Beni Archeologici dell'Università del Salento, in particolare il Prof. Cosimo Pagliara e i suoi collaboratori Rino e Lucia, per l'accesso al sito e la completa disponibilità offerta. Si ingrazia il Gruppo Speleologico "Apogon" di Nardò, in particolare Raffaele Onorato, per averci offerto il supporto tecnico.

Bibliografia.

Alvino L. (1966) – Geologia Salentina – Lecce, 98 pp.

Bossio A., Landini V., Mazzei R., Salvatorini G., Varola A. (1985) – Studi sul Neogene e Quaternario della Penisola Salentina. I – La sequenza pliocenica di S. Andrea (Lecce) ed il suo contenuto in pesci, ostracodi, foraminiferi e nannofossili - Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., 92, 35-93.

Carrozzo M. (2003) – Evoluzione morfologica del tratto di costa tra Porto Ligno e Torre dell’Orso e salvaguardia della Grotta Poesia – Osservatorio di Chimica, Fisica e Geologia Ambientali, Dipartimento di Scienza dei Materiali, Università degli Studi di Lecce. Finanziamento: Consorzio Universitario Interprovinciale Salentino.

Calò G.C., Tinelli R., Lucrezio D., Stani M. (2005) - Riscontri delle oscillazioni eustatiche Flandriane nelle acque profonde degli acquiferi Salentina (Puglia) – *Giornale di Geologia Applicata* 2 (2005), 341-347.

Delle Rose M., Parise M. (2003a) – Pozzetti carsici e processi geomorfologici a Roca Vecchia (Prov. Di Lecce) – *Grotte e Dintorni*, Anno 3, n. 5, Giugno 2003.

Delle Rose M., Parise M. (2003b) – Il condizionamento dei fattori geologico-strutturali ed idrogeologici nella speleogenesi di grotte costiere del Salento - *Atti XIX Congresso Nazionale di Speleologia*, Bologna, agosto 2003, 27-36.

Delle Rose M., Parise M. (2005) – Speleogenesi e geomorfologia del sistema carsico delle grotte della Poesia nell’ambito dell’evoluzione Quaternaria della costa Adriatica Salentina – *Atti e Memorie della Commissione Grotte Eugenio Boegan*, Vol 40, 153-173, Trieste 2005.

Forti P. (1985) - I risultati delle esplorazioni speleosubacquee condotte dall’U.S.B. in Puglia nell’anno 1973 - *Atti del I Convegno Regionale di Speleologia*, Castellana Grotte 1981, 87-98.

Giuliani P. (2000) – Elenco delle grotte pugliesi catastate al 31 ottobre 1999 - *Itinerari Speleologici*, s. II, n. 9, 5-41.

Leucci G., Sansò P., Selleri G. (2005) - Studio integrato dei camini di dissoluzione carsica di Roca Vecchia (Salento orientale) - *Geogr. Fis. Dinam. Quat. Suppl. VII* (2005), 193-199, 8 figg.

Mastronuzzi G., Palmentola G., Sansò P. (1994) – Le tracce di alcune variazioni del livello del mare olocenico tra Torre dell’Orso e Otranto (Lecce) - *Geografia Fisica e Dinamica Quaternaria*, 17, 55-60.

Mastronuzzi G., Sansò P. (2002) – Holocen coastal dune development and enviromental changes in Abulia (southern Italy) – *Sedimentary Geology* 150 (2002), 139-152.

Onorato R., Denitto F., Belmonte G. (1999) - Le grotte marine del Salento: classificazione, localizzazione e descrizione. - *Thalassia Salentina*, 23, 63-116.

Pagliara C. (1987) - La Grotta Poesia di Roca. Note preliminari - in *ASNP*, s. III, XVII, 1987, 267-328.

Pagliara C. (1990) - Grotta Poesia - in *BTCGI*, VIII, Pisa-Roma, 1990, 186-187.

Reina C. (1969) – Modalità di movimento delle acque sotterranee dolci salmastre e salate nell’ambito del sistema idrogeologico della Puglia meridionale - *Atti simposio “Il movimento dell’acqua nel terreno”*, Bari, 18 pp.

Ricchetti G. (1980) – Contributo alla conoscenza strutturale della Fossa Bradanica e delle Murge – Boll. Soc. Geol. Ital. 99, 421-430.

Didascalie.

Fig. 1: Sezione idrogeologica dell'area di Roca Vecchia rappresentante il sistema multifaldae presente nelle rocce Plioceniche (Delle Rose & Parise, 2005).

Fig. 1: Hydrogeologic section of Roca Vecchia area, it presents multifalda acquifer system of Pliocene rocks (Delle Rose & Parise, 2005).

Fig. 2: Schema geologico del territorio di Roca Vecchia.

Fig. 2: Geologic scheme of Roca Vecchia area.

Fig. 3: 1) Schema dell'evoluzione dei camini carsici (Delle Rose & Parise, 2005a). 2) Vaschette di corrosione per miscelazione di acque. 3) Camini carsici con riempimento pedologico. 4) Sezione verticale naturale di un camino carsico per un crollo della scogliera.

Fig. 3: 1) Solution pipe's evolution scheme (Delle Rose & Parise, 2005a). 2) Pipe solution by waters mixture. 3) One pipe solution with soil filling. 4) Pipe solution's natural vertical section made from line coast collapsed.

Fig. 4: Fori circolari ed ellittici a fondo piatto con incrostazioni saline sulla parete verticale della scogliera, quota 9 m s.l.m.

Fig. 4: On vertical line coast, altitude 9 m. above actual see level, are present circular and elliptic voids with a plate bottom with salt deposition.

Fig. 5: Possibile ricostruzione della sezione della vasca con canale di scolo, rivelatasi una tomba dell'Età del Bronzo.

Fig. 5: Bronze age tomb reconstruction.

Fig. 6: Condotte freatiche sul perimetro della volta crollata della grotta della Poesia Piccola.

Fig. 6: Freatic conducts on the collapsed ceiling perimeter of Poesia Piccola cave.

Fig. 7: 1) Visione d'insieme del concrezionamento carbonatico prodotto da un'alternanza di deposizione in condizioni vadose e freatiche, 2) Particolare del concrezionamento morfologicamente simile ad una "trays", 3) Schema dell'evoluzione del simil-trays: a) formazione di una stalattite b) sul soffitto della grotta si ha una miscelazione di acque meteoriche di percolazione con l'umidità delle acque marine, c) lungo i fianchi della stalattite si ha dissoluzione, mentre alla base deposizione, d) le variazioni di marea e quindi momentanee sommersioni dello speleotema generano la deposizione di coralloidi.

Fig. 7: 1) Panoramic of a speleothem made in freatic and vadose condition, 2) Zoom on the speleothem like trays, 3) Evolution scheme of the simil-trays: a) made a stalactite b) there is a mixture

of salt water from humidity and meteoric waters from karst circulation on the ceiling of the cave, c) there is dissolution on the stalactite flank, while there is deposition on the bottom, d) coralloids made from irregular submersion of the speleothems for tide variations.

Fig. 8: Stalattite posta a pochi decimetri di profondità sulla parete Sud della Sala dei Cugini.

Fig. 8: On south side of "Sala dei Cugini", stalactite situated some decimetres deep.

Fig. 9: Rappresentazione stereografica (1) e schematica (2 e 3) dei principali meccanismi evolutivi dei crolli responsabili dell'ampliamento del sistema carsico delle grotte Poesia e dell'arretramento della linea di costa.

Fig. 9: Stereographic (1) and schematic representation (2 and 3) about collapse mechanisms that enlarge caves and destroy line coast.

Fig. 10: a) Paleosorgenti poste a quota 8 m. s.l.m. sul litorale della località di Torre dell'Orso.

Fig. 10: Paleosource 8 meters above the actual see level on Torre dell'Orso line coast.

Figure.

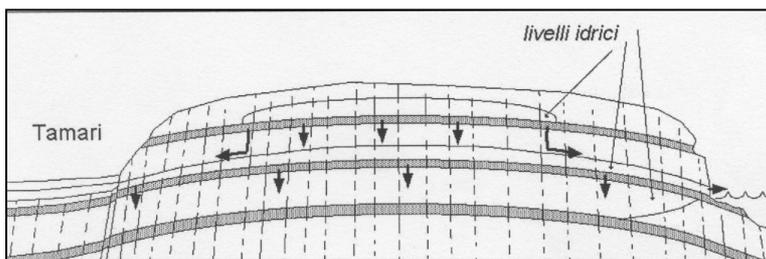


Fig..1

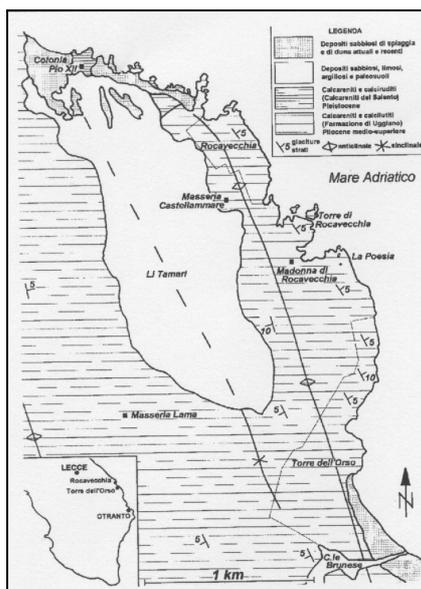


Fig. 2

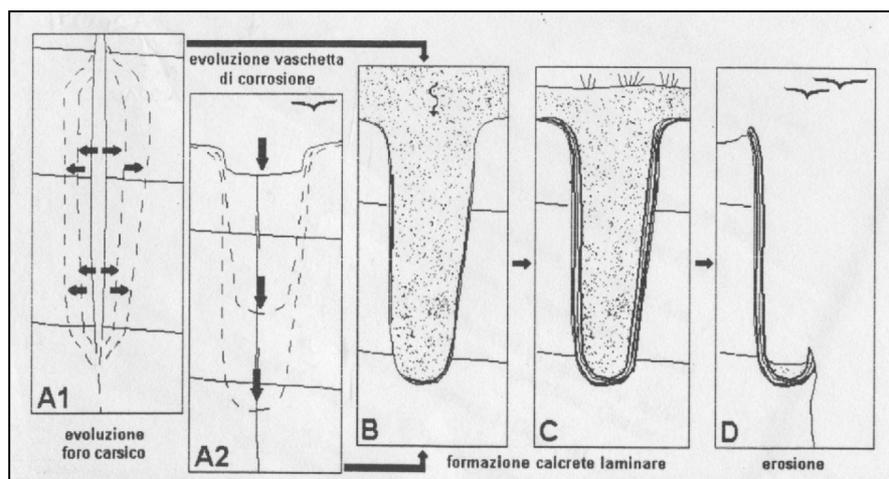


Fig.3-1



Fig. 3-2



Fig. 3-3



Fig. 3-4

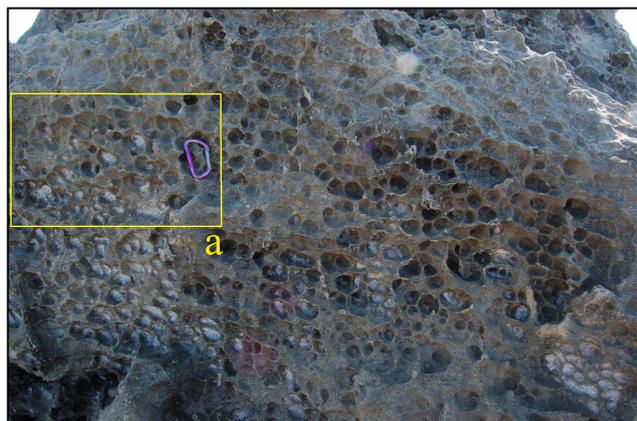


Fig. 4



Fig. 5



Fig.5a



Fig. 6



Fig. 7-1



Fig. 7.2

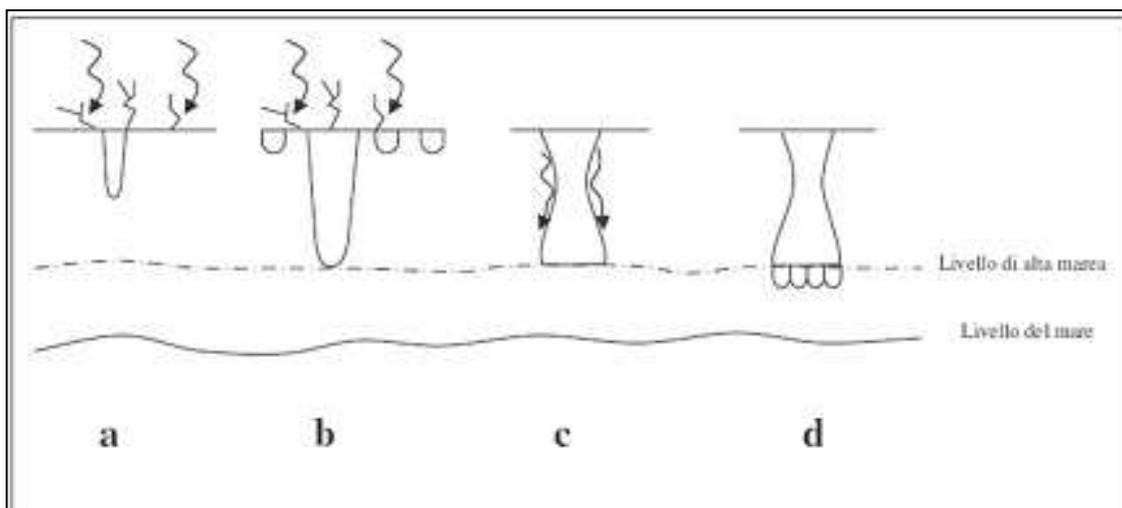


Fig. 7-3

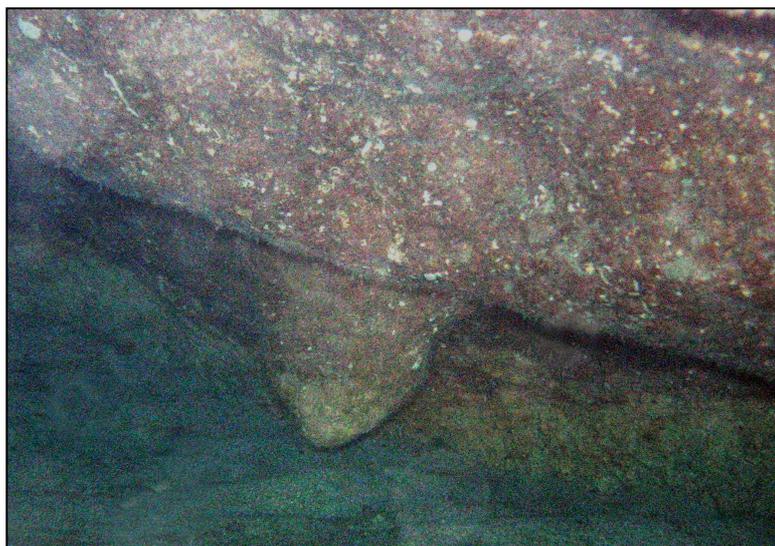


Fig. 8

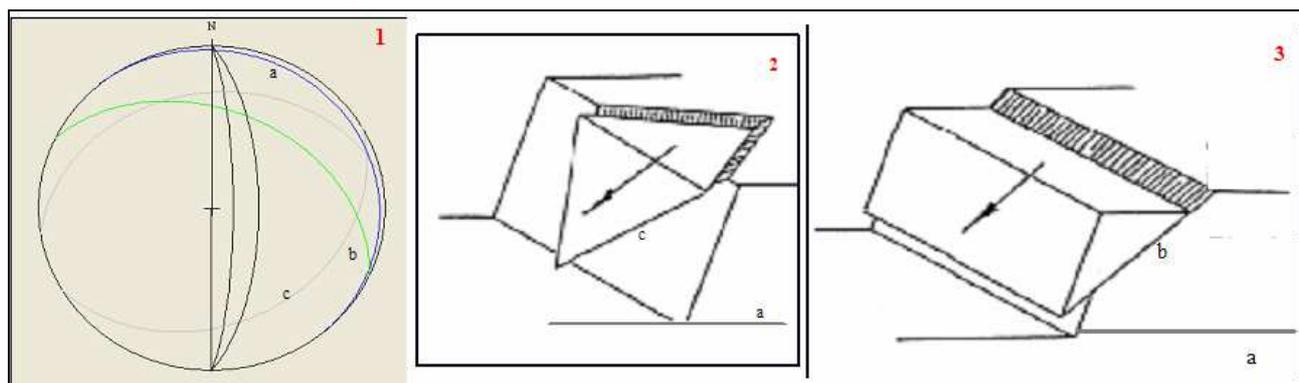


Fig. 9

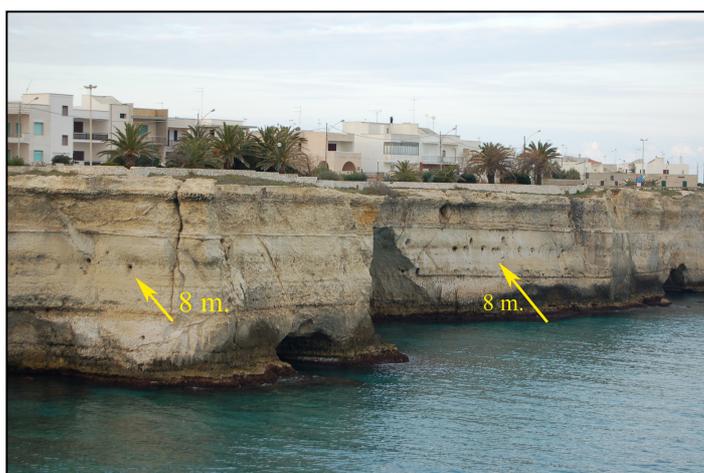
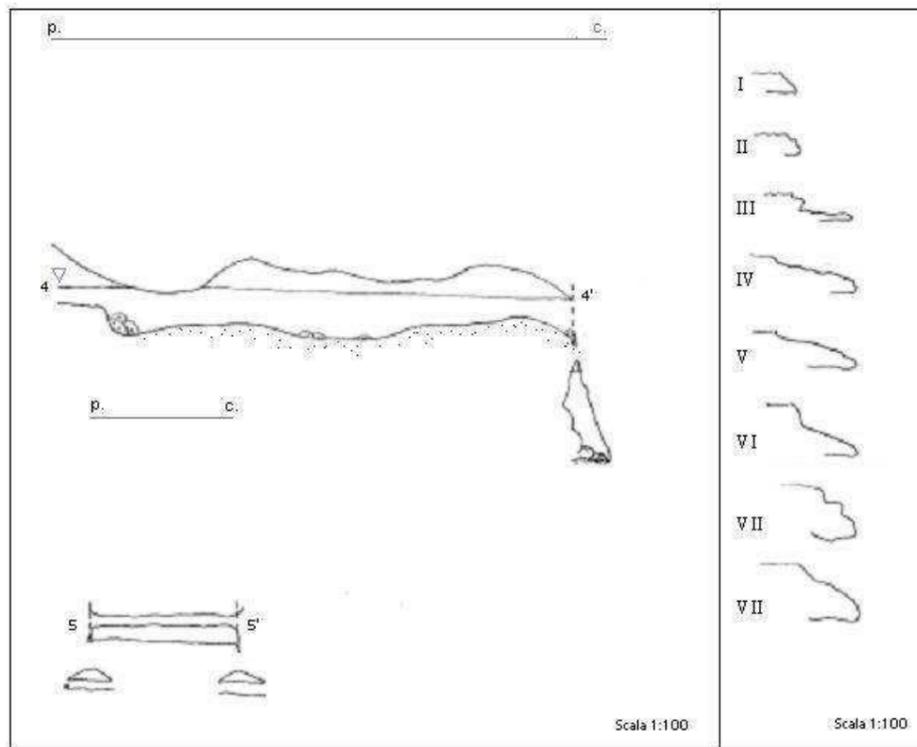
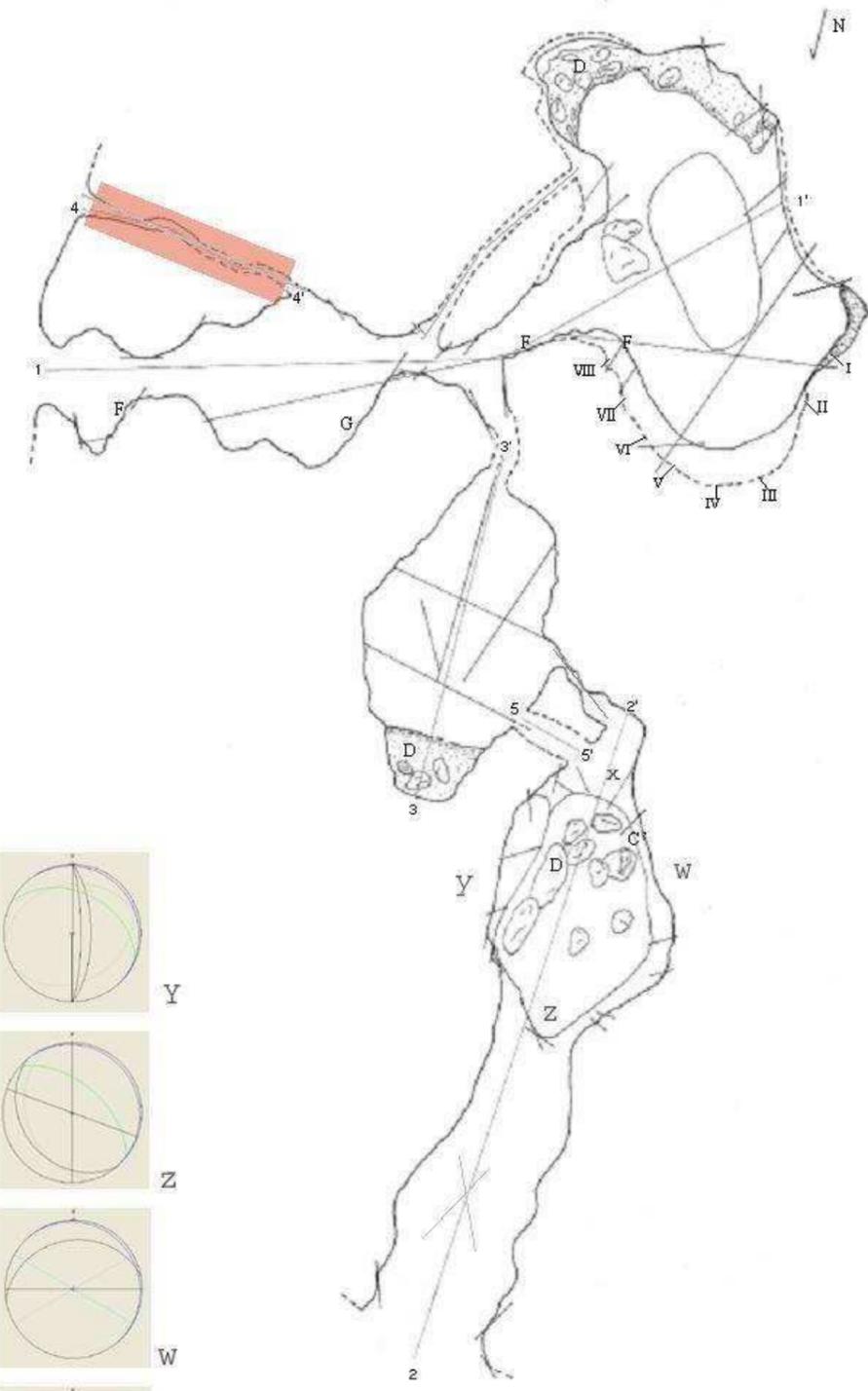
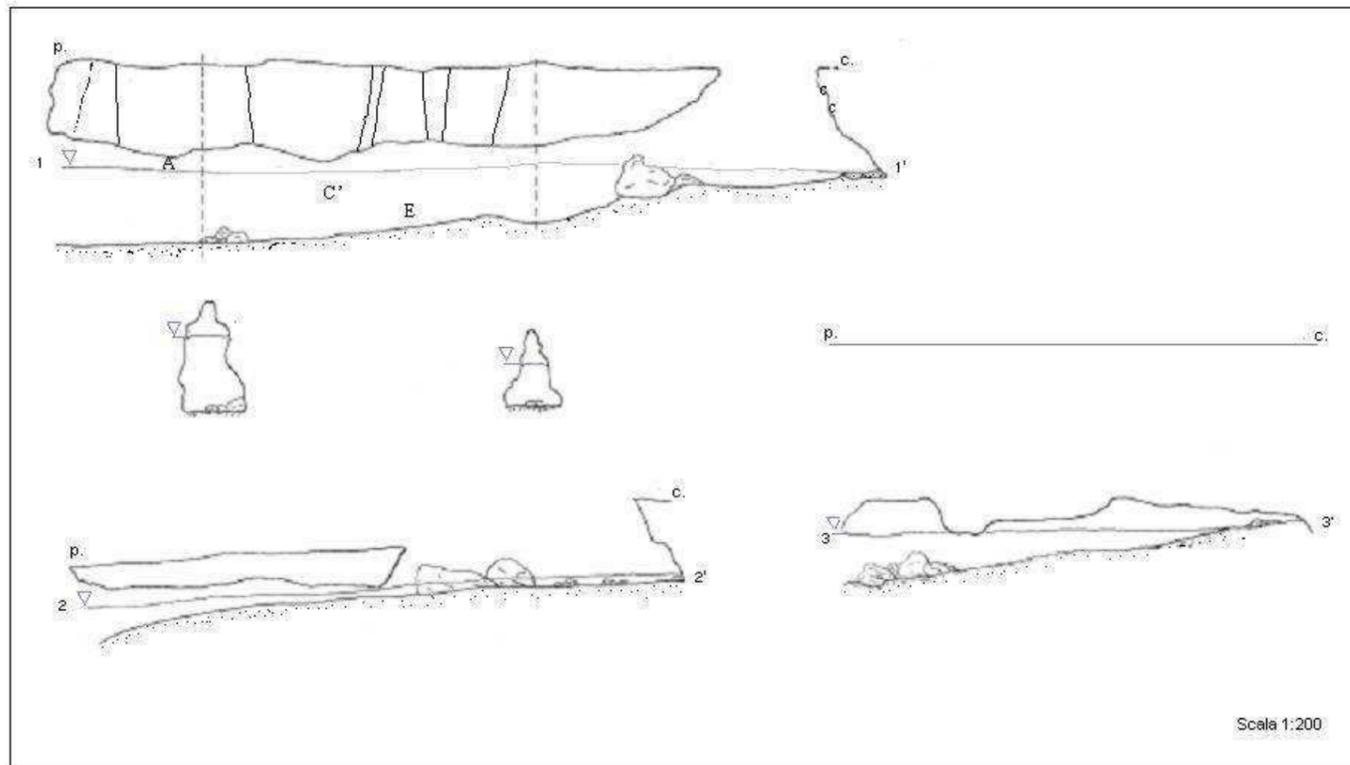


Fig 10



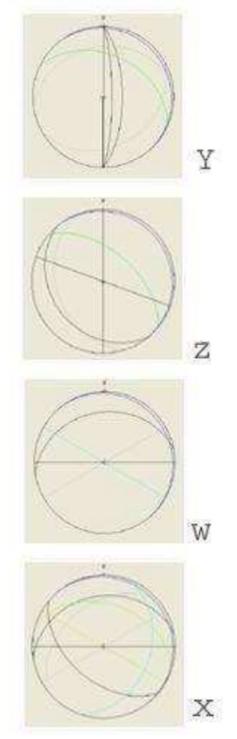
IL SISTEMA CARSI CO POESIA PICCOLA - POESIA GRANDE (Pu 128 - Pu 127)

Scala
 Pianta 1:200
 Sezioni longitudinali e trasversali delle cavit  1:200
 Sezioni longitudinali e trasversali dei collegamenti 1:100

giacitura degli strati
 a) frattura certa
 b) frattura pesunta
 a) intersezione sul livello del mare
 b) intersezione sommersa
 stazione di analisi strutturale
 zona di faglia

Morfologie carsiche, sedimenti chimici e fisici peculiari

A trays
 B vele e cortine
 C' risorgive attive
 C risorgive foglii
 D sedimenti fisici
 E vaschetta da dissoluzione
 F microkarren
 G stalattite sommersa



Appendice II

Poster I

Nell' Aprile 2005 ho partecipato alla General Assembly European Geosciences Union, tenuto a Vienna, in Austria, tra il 21 e il 29 Aprile 2005.

Ho presentato un poster dal titolo: Santa Barbara cave (Sardinia, Italy): some hundred million years of development as recorded in speleothems.

Di seguito è stato riportato l'abstract del lavoro pubblicato nel volume 7, 01160, del Geophysical Research Abstracts dell' EGU General Assembly 2005, indicato dalla sigla "EGU05-A-01160".

Santa Barbara cave (Sardinia, Italy): some hundred million years of development as recorded in speleothems

Paolo Forti (1), Antonio Pagliara (1), Ermanno Galli (2), Antonio Rossi (2), Jo De Waele (3), Andrea Borsato (4), Gianni Zanchetta (5), Yavor Shopov (6) (1) Istituto Italiano di Speleologia, Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Bologna, Via Zamboni 67, 40126 Bologna, (forti@geomin.unibo.it), (2) Geological Department, University of Modena e Reggio Emilia, (3) Geological Department, University of Cagliari, Italy, (4) Museo Trentino di Scienze Naturali, Trento, Italy (5) Geological Department, University of Pisa, Italy, (6) Physical Department, University of Sofia, Bulgaria.

Santa Barbara (Iglesias, Sardinia) is a world renown mine cave system, because it hosts perhaps the best display of barite crystals developed within natural cavities (Forti & Perna, 1981; 1983; Hill & Forti, 1997). The karst system consists of two large subvertical voids (presently not interconnected) developed just in contact with a polysulphide vein in the San Giovanni mine. The caves host huge still active calcite and/or aragonite speleothems partially covering the euhedral barite crystals. Along the vertical shaft connecting the mine gallery with the upper cave a 6 meters thick depositional sequence has been exposed. It consist from bottom (bedrock) to top of: (a) a calcite-aragonite subaqueous speleothem (cave clouds); (b) an earthy layered sediment with sudden colour changes ranging from black to orange; (c) a layer consisting of honey to hazel-brown barite tabular crystals up to 7 cm high and (d) a calcite-aragonite vadose speleothem (flowstone) which represents the still active cave floor.

A few years after the mine intersected the cave in 1952, a study was made on its most interesting mineralogical component, the barite crystals (Rossetti & Zucchini 1957).

Later several authors (Forti & Perna, 1982; Perna, 1983; Bini et al., 1988) discussed the development of the karst system on the basis of morphologic evidences in relationship with the main events that characterized the Iglesias mining district since the Cambrian age: all authors agreed that the cave should have started its development when the main ore bodies were deposited, therefore Santa Barbara karsts should be among the oldest caves of the world and should have undergone at least 5 speleogenetic cycles.

In 2002 a multidisciplinary research started with the aim to define the speleogenetic history of the karst system by studying in detail the hosted speleothems (De Waele et al., 2004a; 2004b): 4 different drillings were done (2 in the upper and 2 in the lower cave) and the obtained cores were used for different purposes (detailed morphological, mineralogical, petrographical, textural

analyses), while the upper part of the speleothems (corresponding to the last and still developing calcite-aragonite speleothems) were also used for luminescence, stable isotope and U/Th analyses to reconstruct the climate and the environmental changes occurred in the cave area in the last 1,000,000 years.

All these studies are still in progress but some important results have already been achieved to detail the speleogenetic history of the system, summarising it as follows: 1- the first stage of development of the karst has been contemporary or even older than the deposition of the ore bodies (Cambrian Ordovician in age); 2- For the first time there is an evidence that the ore bodies were recycled by low thermal fluids when the cavities were already developed as testified by the presence of galena euhedral crystals within the carbonate speleothems; 3- The deposition of barite was not a single event but occurred also before the deposition of the earthy layers; 4- The earthy layers are particularly rich in metallic oxides-hydroxides thus testifying a period of oxidation of the orebodies. Moreover the presence of some rare minerals completely new for the cavern environment (like hetaerolite, hydrohetaerolite, chalcophanite, cesarolite, coronadite, hedyphane) testifies the complexity of the chemistry of the seeping waters as well as the variety of minerogenetic mechanisms active in that period; 5- During this period, for the first time, at least the upper part of the karst system became unsaturated for a short span of time, as testified by the drying cracks filled with calcite boxwork; 6- After the second barite deposition, which occurred in saturate (epiphreatic) conditions, most of the karst system became aerated (only the lower part of the deeper cave was under the piezometric level), allowing the development of gravitational speleothems; 7- the last depositional sequence started after the barite deposition and is still active presently: besides few and short episodes of redissolution, the speleothem growth went on regularly over the last million years or even more as its perfect lamination testifies.

The karst base level was placed at +70 m a.s.l. (as testified by the passage from gravitational speleothems (stalactites, flowstones) into epiphreatic ones (cave clouds) at this level in the lower cave; 8- In a very recent time (some thousand years BP) the karst system was partially flooded by clay-silt sediments (Bini et al., 1988) coming from the surface due to a period of fast degradation, which buried the deepest part of the lower cave (Santa Barbara 2), thus causing the stop in the development of the cave clouds and also a partial corrosion of the vadose speleothems up to 30 meters above the mine gallery which intersected this portion of the karst system; 9- Since approximately a century water extraction from the lower levels of the mine transformed the whole karst system into an unsaturated one thus starting the erosion of the mud deposits in Santa Barbara 2; 10- in the early eighties Fabbri & Forti, 1986) a gallery intersected the lower cave (Santa Barbara 2) at +50 m asl: the portion of the cave below this level was filled by waste material before any

research could be performed. The water-containing muds that were present in the upper part of the cave partially collapsed and were eroded, in a second time, by dripping and seeping waters. Presently they are slowly drying up.

References.

- Bini Alfredo, Cremaschi Mauro, Forti Paolo, Perna Giuliano (1988) – Paleokarstic fills in Iglesiasiente (Sardinia, Italy): sedimentary processes and age. *Annales Société Géologique Belgique* 111, pp. 149-161.
- De Waele Jo, Frau Franco, Forti Paolo, Galli Ermanno, Rossi Antonio (2004a) – The scientific and didactic importance of the mine caves of Mount San Giovanni (Southwest Sardinia, Italy). 32nd International Geological Congress, Florence August 20-28, 2004, Abstract Volume Part 2, p.1015.
- De Waele Jo, Forti Paolo, Frau Franco, Galli Ermanno, Naseddu Angelo, Rossi Antonio (2004b) – Le grotte di miniera del Monte San Giovanni (Iglesiente, Sardegna sud-occidentale): una risorsa scientifica e turistica di inestimabile valore. Att del II Convegno Nazionale “Geologia e Turismo”, Bologna 3-4 novembre 2004, pp. 106- 108.
- Fabrizi Maurizio, Forti Paolo (1986) - Recenti esplorazioni nelle miniere dell’Iglesiente (Sardegna sud occidentale). *Sottoterra* 74, pp. 20-28.
- Forti Paolo, Perna Giuliano (1981) - La turisticizzazione della Grotta di Santa Barbara nella Miniera di San Giovanni e la creazione di un Museo Minerario ad essa connesso (Iglesias - Sardegna sud occidentale). *Le Grotte d’Italia* 4(10), pp. 181-187.
- Forti Paolo, Perna Giuliano (1983) - Concrezioni e cristallizzazioni nei karst dell’Iglesiente (Sardegna SW). *Atti XIV Congr. Naz. Speleol.* Bologna, *Le Grotte d’Italia* 4, 11, pp. 421-430.
- Hill Carol, Forti Paolo (1997) - Cave minerals of the World. *Cave Minerals of the World*, National Speleological Society, Huntsville, 463 p.
- Perna Giuliano (1983) - I più antichi cicli carsici. *Speleologia* 9, p. 44.
- Rossetti Vasco, Zucchini A. (1957) - Baritina della grotta di Santa Barbara. *Rendiconti Seminario Facoltà Scienze Università di Cagliari* 26(3-4), pp. 240-255.

Appendice I

Poster II

Nell' Aprile 2008 ho partecipato, per la seconda volta, alla General Assembly European Geosciences Union, tenuto a Vienna, in Austria, tra il 13 e il 18 Aprile 2008.

Ho partecipato alla sessione "Climate: Past, Present, Future", nella lista "Strengths and limitation of speleothems archives", presentando un poster dal titolo: Speleothem fabrics and carbonate inhibiting ions as proxies for climate reconstruction in SW Sardinia.

Di seguito è stato riportato l'abstract del lavoro pubblicato nel volume 10 del Geophysical Research Abstracts dell' EGU General Assembly 2008, indicato dalla sigla "EGU2008-A-02071".

Speleothem fabrics and carbonate inhibiting ions as proxies for climate reconstruction in SW Sardinia.

A. Pagliara, J. De Waele and P. Forti.

Dept. of Earth Science, University of Bologna, Italy. (antonio.pagliara3@unibo.it / Fax: 051-2094904 / Phone: 051-2094929), (jo.dewaele@unibo.it / Fax: 051-2094522 / Phone: 051-2094543), (paolo.forti@unibo.it / Fax: 051-2094522 / Phone: 051-2094547).

Santa Barbara karst system (Iglesiente, Sardinia, Italy) is world renown for the hosted speleothem sequence, ranging from Cambrian-Ordovician up to present. It is a classical “mine cave” without any natural entrance, which was intersected by mining activities about 50 years ago.

The aim of the present paper is to present the first results of a textural and geochemical study of the uppermost part (Quaternary) of the speleothem sequence and to try to relate these variations to changes in the climate of the cave area.

The analyzed portion of the core drilled in a flowstone starts from the top of the speleothem (which was still active at the time of sampling (2003)) and it has a thickness of 90 cm. According to the few already available U/Th dates the studied sequence corresponds to a period of 240 ka.

The analyzed portion of speleothem consists of an alternation of calcite and aragonite layers with different fabrics and it presents also clear re-dissolution periods.

The presence of widespread poly-sulphides ore bodies hosted in the karstified sequence, which were remobilized during Oligocene thanks to a thermal water uplift, allowed the speleothem to trap inside its structure several metallic ions. Geochemical analyses (performed by EDAX) put in evidence a distribution pattern for Fe, Ba, Zn, Pb, Sr e Mg ions which controlled the mechanisms of growth of the two polymorphs.

Normally aragonite displays acicular fabric, and its crystal lattice contains relative high amount of Ba, Pb, Sr ions while Fe-Zn-oxide are trapped in the infra-crystalline porosity: Ba²⁺, Pb²⁺, Sr²⁺ substitute Ca²⁺ in aragonite, for its large ion ray, forbidding calcite deposition; Fe²⁺ and Zn²⁺ can't enter in the aragonite crystal lattice; so, sometimes they substitute Ca²⁺ in calcite polygonal crystals co-precipitated with aragonite, sometimes they are trapped like oxides in aragonite porosity; Mg²⁺ substitutes Ca²⁺ in calcite crystals that displays elongate columnar fabric.

Relative abundance of these ions as well as the deposition of calcite and/or aragonite with different fabrics seems to be controlled by climate oscillations. Ion mobilization from rock results from two factors: a) temperature of percolation waters (high temperature increases speed of chemical

reactions); and b) contact time between rock and solutions (a long contact time favours ions mobilization). The first depends on external temperature, the latter on hydraulic pressure of percolation waters, depending on rain. So, according to authors, dry periods with high temperature have favoured remobilization of all ions and consequently aragonite deposition with them, while rainy periods with lower temperature favoured karstification of host rock, and consequently calcite deposition with magnesium ion.

LLMZA luminescence analysis identified a proxy record for paleotemperature of a calcite level from this speleothem (12°C?). This technique cannot be applied in aragonite layers; therefore, fluid inclusions as well as C and O stable isotope analysis will be used to complete relative chronology of cyclic variations of rainfall and temperature proxy records. Finally, complimentary U/Th analyses will lead to date the relative chronology of the observed climatic oscillations.

Appendice II

Metodologie analitiche.

1 Analisi mediante microscopia ottica.

1.1 Preparazione dei campioni.

Nel laboratorio sezioni sottili\lucide e taglio campioni, sito nel Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico Ambientale di Bologna, sono state preparate 140 sezioni sottili dalla carota SB5 per lo studio petrografico e mineralogico effettuato nei laboratori del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Modena e dell'Università di Bologna.

Di seguito è riportata la procedura usata comunemente nei laboratori che producono sezioni sottili secondo la norma UNI 9724\4 (1990), e definita "classica".

Si è proceduto con l'inglobamento della carota in una miscela di resina epossidica e di indurente (rapporto 5:1) utilizzando formelle in legno di opportune dimensioni. L'operazione consente di aumentare il grado di compattezza dei campioni che inizialmente non presentano le caratteristiche strutturali necessarie a sopportare le successive fasi di taglio.

La carota è stata posata all'interno delle formelle e immerse nella resina, polimerizzata in pochi giorni grazie all'utilizzo di cappe aspiratrici. La seconda fase di preparazione dei vetrini consiste in un'operazione di taglio per ridurre le dimensioni dei campioni. Il taglio è stato eseguito con una troncatrice per grandi sezioni MT 500 (f 500 mm) REMET. La carota è stata tagliata, parallelamente al proprio asse, in 4 fette. Di queste, solo le due centrali sono state utilizzate per la preparazione di sezioni sottili.

Le due fette esterne sono state levigate con una smerigliatrice per legno, utilizzando tre diversi spessori di carta vetrata.

Una di queste fette è stata lucidata con olio e fotografata con scanner. L'altra fetta esterna è stata portata nei laboratori del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Modena.

Le due fette centrali sono state tagliate ogni 4 cm, perpendicolarmente al proprio asse, con uno sfasamento di 2 cm l'una rispetto all'altra, trasformando i campioni in blocchetti con una superficie idonea per poter fare sezioni sottili su vetrini 47x54. Ogni singolo blocchetto è stato siglato su tre delle sue sei facce, indicando: carota di appartenenza, SB5; lettera o numero, crescenti dal top della carota verso il bottom; e una freccia rivolta verso il top per orientare il campione rispetto alla sua sequenza deposizionale.

L'operazione successiva al taglio ha come finalità quella di eliminare, su una faccia del blocchetto ricavato, le deformazioni causate dal taglio creando una superficie uniforme, piana e lucida, da poter essere incollata sul vetrino.

Per ogni blocchetto è stata scelta la faccia creata dal taglio parallelo all'asse.

E' stata utilizzata una pulitrice LS3V (f 300 mm) REMET con 3 dischi diamantati di differente granulometria eseguendo un lavoro di pre-levigatura e di lucidatura. Sono stati utilizzati dischi di 120 mesh, 400 micron e 10 micron.

Ottenuto il piano del campione si è proceduti con il suo incollaggio, per mezzo di resina epossidica e indurente, su di un vetrino precedentemente pulito con acetone. L' incollaggio deve essere eseguito molto accuratamente, si devono eliminare le bolle d' aria interposte tra le due superfici e verificarne il contatto.

Su ogni vetrino è stata trascritta la sigla corrispondente al campione incollato, utilizzando una matita con punta di diamante; inoltre è stata eliminata la resina in eccesso con una lametta.

Successivamente il campione è stato sottoposto ad un' operazione di retrotaglio per avvicinare sempre più lo spessore della sezione sottile a quello finale; per questa fase lavorativa è stata utilizzata una troncatrice di medie dimensioni LOGITHEC CS10. Utilizzando la Remet Micromet manuale opportunamente dotata di mola a tazza diamantata a granulometria fine, ogni sezione è stata assottigliata con precisione millimetrica raggiungendo uno spessore di 150 micron.

A questo punto, ogni sezione sottile è stata nuovamente assottigliata e successivamente lucidata utilizzando la pulitrice LS3V (f 300 mm) REMET con soli due dischi di granulometria: 400 mesh per l' assottigliamento, e 10 micron per la lucidatura.

1.2 Condizioni sperimentali.

L'indagine microscopica è stata condotta su tutte le sezioni sottili preparate. E' stato utilizzato un microscopio polarizzante LAIZ a diversi ingrandimenti corredato di impianto fotografico (NIKON COOLPIX 995) collegato ad un PC che mi ha permesso una visione molto ingrandita di tutto il panorama del provino. L' indagine è stata condotta con osservazioni in successione continua di tutte le sezioni sottili ottenute dalle fette contrapposte, ma della stessa quota, della carota SB5. Quest'indagine è stata spesso condotta sia a nicols paralleli che incrociati per avere una visione più precisa della presenza di certe inclusioni torbide che a nicols incrociati venivano parzialmente obliterate dai colori di interferenza. In questo modo è stato possibile individuare dove tali impurezze si collocano: o all' interno della successione della concrezione o all' interno delle varie impalcature cristalline e in natura diversa. Voglio sottolineare che durante questa indagine ho avuto la possibilità, rivelata molto utile soprattutto ai fini di una ricostruzione della struttura concrezionata e della collocazione dell'andamento dei vari piani di accrescimento del deposito, di osservare mediante due microscopi affiancati, uno ottico polarizzante e uno stereoscopico, sia le sezioni sottili che la corrispondente roccia da cui questi sono stati ottenuti.

2 Analisi mediante microsonda elettronica.

2.1 Metodologia.

La microsonda elettronica è uno strumento nel quale, mediante bombardamento elettronico, si producono radiazioni X in un campione (Hawthorne, 1993). L'analisi spettrale di tali radiazioni fornisce il dato iniziale nella determinazione qualitativa e quantitativa della composizione chimica del campione. I componenti che costituiscono una microsonda elettronica sono:

- una sorgente di elettroni
- un sistema focalizzato sul campione sotto forma di un sottile fascio
- un sistema di deflessione del fascio
- un sistema di rilevazione di segnali emessi dal campione

Il meccanismo è il seguente: tutte le volte che si riesce a provocare la ionizzazione di un atomo si creano le condizioni perché possa avvenire una transizione elettronica tesa a restaurare l'equilibrio energetico dell'atomo stesso. Avviene cioè un rilascio di energia sotto forma di radiazione elettromagnetica. Infatti il livello energetico, reso disponibile in seguito alla ionizzazione da parte di un elettrone del fascio, viene occupato da un elettrone di orbita più esterna, che abbandona l'atomo con un'energia caratteristica dei livelli dell'atomo emettitore. Il numero reale di fotoni X prodotti è inferiore al numero di ionizzazioni creatisi, dato che una importante frazione dell'energia, che colpisce il bersaglio e provoca ionizzazione, viene impiegata in una transizione senza emissioni di raggi X.

Se osserviamo l'andamento della resa di fluorescenza (raggi X emessi/numero ionizzazioni) in funzione del numero atomico possiamo notare che essa risulta minore per elementi, nei quali questo valore è basso; ciò spiega la ridotta sensibilità dei metodi di spettrometria X per gli elementi a basso numero atomico. Lo spettro di raggi X emesso dal campione è uno spettro complesso dovuto alla sovrapposizione di tutti gli spettri relativi ai vari elementi contenuti nel campione in esame.

Lo strumento che ci permette di analizzare uno spettro di emissione X è lo spettrometro.

Possiamo utilizzare due modalità di analisi spettrale: a dispersione di lunghezze d'onda (WDS), che consente di determinare gli elementi dal Be all'U anche in concentrazioni minime comprese tra 0,05% e 0,005%, o a dispersione di energia (EDS). Questo secondo metodo, che è quello che è stato usato, risulta essere meno costoso, ma permette di determinare solo elementi con un numero atomico maggiore del C, con una minore risoluzione spettrale e una minore attendibilità qualitativa.

Uno spettrometro a dispersione di lunghezza d'onda è costituito generalmente da: a) un cristallo che permette di separare le diverse radiazioni X componenti lo spettro di raggi X emessi; b) un

rilevatore; c) un amplificatore; d) un dispositivo per la selezione dell'altezza degli impulsi; e) uno o più contatori che permettono di misurare l'intensità emessa.

I raggi X emessi dal campione vengono diffratti dai cristalli secondo la legge di Bragg, sotto angoli diversi secondo la loro lunghezza d'onda; la radiazione dispersa nelle sue componenti monocromatiche dal cristallo, raggiunge il rivelatore che consiste generalmente in un contatore proporzionale che permette di trasformare i fotoni X in impulsi elettrici. I raggi X entrano all'interno del contatore attraverso una finestra sottile e vengono rilevati in base alla loro capacità di produrre elettroni per ionizzazione del gas.

Per posizionare il campione e focalizzare il fascio elettronico, la microsonda dispone di un microscopio ottico, con il quale sono possibili osservazioni in luce riflessa e in luce trasmessa.

L'analisi quantitativa che si vuole ottenere su un campione deve essere preceduta da un'accurata ricerca su degli standard dei picchi caratteristici degli elementi che si vogliono analizzare. Successivamente si passa alla standardizzazione (cioè alla misura quantitativa dei vari elementi negli standard) e quindi all'analisi dei campioni. Per ottenere un'analisi quantitativa, si misura di norma il rapporto (k) tra intensità caratteristica di un certo elemento misurato sul campione e quella misurata su di un campione (standard). Per fare ciò si misura per ogni elemento analizzato, su uno standard l'intensità di radiazione del picco (P°) e l'intensità del fondo (B°), ottenuta interpolando linearmente i valori del fondo prima e dopo il picco. La differenza di queste intensità fornisce l'intensità della radiazione X emessa (I°) per un determinato elemento. Successivamente, in uguali condizioni sperimentali e con lo stesso valore di corrente del fascio, si procede allo stesso modo per il campione ricavando I^* .

Quelle che otteniamo sono le intensità misurate, non quelle generate dal campione che sono direttamente proporzionali alla quantità dell'elemento analizzato. Infatti l'assorbimento della radiazione, la fluorescenza secondaria, la retrodiffusione e il frenamento che la radiazione subisce all'interno del campione mascherano una reale intensità generata dal campione. Visto che per ottenere analisi quantitative è necessario riferirsi a intensità generate occorre apportare delle correzioni alle intensità misurate. Generalmente si utilizza il metodo ZAF (Z = numero atomico, A = assorbimento, F = fluorescenza). Con tale metodo si passa dal rapporto sperimentale k al rapporto tra le concentrazioni dell'elemento analizzato nel campione (C^*) e nello standard (C°) mediante fattori moltiplicativi, precisamente:

$$C^*/C^\circ = I^*/I^\circ * FzFaFf$$

Dove:

$Fz = (FsFr)$ rappresenta il fattore di correzione per la retrodiffusione e il potere frenante degli elettroni incidenti all'interno del campione in relazione al numero atomico;

Fa rappresenta il fattore correttivo per l'assorbimento della radiazione emessa;

Ff rappresenta il fattore di correzione per la fluorescenza secondaria.

Il raggio fotonico utilizzato sul campione ha diametro dell'ordine del micron, per avere dunque analisi chimiche rappresentative è necessario fare le analisi su diversi punti. Una volta ottenuti risultati riproducibili e attendibili in diversi punti del campione si mediano i valori, si normalizzano a 100, e si ottiene l'analisi quantitativa del campione.

I dati relativi al ferro totale del campione, senza alcuna distinzione tra bivalente e trivalente. Data la particolare natura del campione il ferro è espresso come Fe₂O₃.

2.2 Preparazione dei campioni.

Per l'analisi alla microsonda elettronica, sono state preparate, nel laboratorio delle sezioni sottili-lucide del Dipartimento di Scienze della Terra di Modena, complessivamente 9 sezioni sottili circolari, con diametro di circa 2 cm e spessore di 6 micron, dalla carota SB5.

La procedura di preparazione di questi campioni è simile a quella già utilizzata per l'osservazione mineralogica (§ 1.1), e sono stati utilizzati i campioni di roccia preparati per questa. Sono stati utilizzati i campioni siglati: 1-A, 1-B, 1-C, 1-H, 1-L, 1-M, 1-Q, 1-R, 3-B.

Si è proceduti con il taglio di blocchetti circolari con 2 cm di diametro. Questi sono stati inglobati in una miscela di araldite BY 158 e indurente ARADUR 21, con un rapporto di 2,7 a 1, e successivamente sono stati messi in forno per un'ora alla temperatura di 70° per essere asciugati. La fase successiva è consistita nel mettere sottovuoto i campioni per 5 minuti; in questo modo si ha la cosiddetta "ebollizione dei campioni": sottovuoto la resina viene spinta nei vuoti della roccia espellendo l'aria presente, creando quindi bolle di risalita.

Una volta aumentata la capacità resistente dei provini, questi sono stati smerigliati, prima a mano con la carta vetrata e successivamente con una lappatrice con pasta di carburo di silicio. Lavati e asciugati in forno a 60° per un'ora, i campioni sono stati incollati con resina epossidica bicomponente, con rapporto 1:1, sui vetrini. Infine, successivamente a un taglio grossolano con troncatrice, i campioni sono stati lucidati per 10 minuti.

2.3 Condizioni sperimentali.

Per l'analisi quantitativa è stata utilizzata una microsonda elettronica a dispersione di lunghezza d'onda ARL-SEMQ.

E' stata utilizzata una tensione di 15 KV, una corrente di 20 nA ed un fascio con diametro tra i 6 e i 10 micron, per ridurre il movimento dell'acqua e la mobilitazione degli ioni extraframework. Le

analisi sono state fatte in numerosi punti dei diversi cristalli dei campioni, in modo da poter controllare la riproducibilità dei risultati.

Gli standard utilizzati sono: il microclino, l'ilmenite, la Sr-anortite, la barite, cerussite, uno standard di Zn al 100%, la spessartina, la calcite, la dolomite, e i composti: SnO₂, Cu₉₄Sn₆, As₂S₃, Pb₄Ag₆Sb₆S₁₆.

I preparati (sezioni sottili specifiche) ottenuti dai campioni più rappresentativi, sono stati prima osservati al microscopio, al fine di selezionare i cristalli più rappresentativi; è stata poi creata una mappa necessaria per una loro ubicazione e riconoscimento mediante il microscopio ottico che fa parte della microsonda elettronica stessa.

Successivamente i preparati sono stati lucidati con una pasta diamantata di dimensioni da 6 a 1 micron metallizzati con carbone.

2.4 Elaborazione dei dati.

I dati forniti dall'analisi in microsonda vengono elaborati da un programma di calcolo mediante il quale è possibile ottenere le analisi in ossidi o in elementi.

Sulle analisi ottenute sono stati condotti i seguenti calcoli. In primo luogo è stato calcolato l'errore analitico sulla base del bilanciamento delle cariche secondo la seguente formula:

$$E = \frac{(Al - [(Ca+Mg+Sr+Ba)x_2 + (K+Na)])}{[(Ca+Mg+Sr+Ba)x_2 + (K+Na)]} \times 100$$

Come abbiamo già detto su ogni cristallo sono state eseguite analisi su diversi punti. I dati ottenuti che si presentavano riproducibili, e con un errore di bilanciamento basso sono stati mediati.

3 Analisi al microscopio elettronico (SEM/EDAX).

3.1 Metodologia.

La caratterizzazione chimica qualitativa dei campioni è stata effettuata utilizzando il dispositivo per la microanalisi in dispersione di energia (EDAX) connesso al microscopio a scansione elettronica (SEM).

Tale dispositivo è composto essenzialmente da una camera a vuoto e da un cannone elettronico che produce un fascio di elettroni il quale viene focalizzato mediante un condensatore sul campione. In risposta a questo bombardamento si verificano una serie di fenomeni tra cui l'emissione di elettroni secondari, con energia di pochi eV, e di elettroni retrodiffusi, di alta energia, generati dall'interazione del fascio incidente con gli atomi del campione.

Poiché l'intensità dell'emissione di elettroni retrodiffusi dipende, oltre che dall'angolo con cui il fascio colpisce la superficie del campione, anche dal numero atomico medio del campione,

variazioni locali del numero atomico, dovute alla presenza di atomi pesanti, producono variazioni nel contrasto dell'immagine.

Oltre a questi fenomeni l'interazione del fascio di elettroni incidente con il campione ha come ulteriore effetto quello di produrre raggi X primari, con lunghezze d'onda ed energie caratteristiche degli elementi presenti nel campione.

Lo strumento SEM/EDAX raccoglie lo spettro della radiazione X emessa dal cristallo e lo utilizza per identificare gli atomi presenti. Dalla lettura dello spettro, poiché l'ampiezza di ogni picco è direttamente proporzionale alla quantità di fotoni emessa da un particolare elemento, è possibile fare una valutazione delle quantità relative degli elementi presenti nel campione.

Per il riconoscimento delle diverse specie atomiche devono essere forniti degli appositi valori standard relativi a campioni contenenti quel dato elemento chimico.

Pur tuttavia le analisi chimiche SEM/EDAX non sono estremamente accurate dal punto di vista quantitativo.

3.2 Preparazione dei campioni e condizioni sperimentali e

Per le analisi dell'immagini ottenute in microscopia elettronica e per le analisi semiquantitative, nel Centro Interdipartimentale Grandi Strumenti dell'Università di Modena e Reggio Emilia (CIGS), è stato utilizzato il microscopio elettronico a scansione Philips XL40 con abbinata microsonda elettronica a dispersione di energia EDS-EDAX 9900. Altri campioni sono stati indagati mediante il microscopio elettronico Philips 515b, 15KV, BEI, del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università degli Studi di Bologna.

I campioni analizzati sono stati preparati lucidando le sezioni sottili utilizzate per le osservazioni al microscopio ottico.

4 Analisi diffrattometriche.

4.1 Metodologia.

Con l'esame röntgenografico è possibile determinare le fasi cristalline sia singole che in miscela presenti in un campione di roccia o, come in questo caso, di una concrezione carbonatica. Lo strumento utilizzato è un diffrattometro per polveri (Philips PW 1050/25), che si divide essenzialmente in un generatore e in un goniometro; questo, basato sulla geometria parafofocalizzante, per la rilevazione dei raggi X diffratti utilizza un contatore (proporzionale o a scintillazione).

La prima operazione da compiere consiste nel centraggio del cristallo e nella ricerca della matrice di orientazione. Lo strumento, mediante un sistema di quattro cerchi, ha la capacità di far assumere al cristallo qualsiasi orientazione si voglia; grazie al sistema di cerchi è possibile portare ogni vettore di reticolo reciproco del cristallo, prima nel piano definito dalle direzioni dei raggi incidenti e dell'asse del contatore a scintillazione, poi con la sua estremità, che è un nodo di reticolo reciproco, sulla superficie della sfera di riflessione. La procedura di orientazione è semiautomatica ("peak hunting"): fissati i valori angolari limite entro cui sono obbligati a ruotare i quattro cerchi, il diffrattometro esplora automaticamente la zona angolare compresa entro tali limiti, alla ricerca dei raggi diffratti che vengono raccolti dal contatore; i valori degli angoli 2θ , χ e ω ai quali vengono trovati i riflessi vengono poi ottimizzati mediante una procedura di centraggio su 4 cerchi (si aggiunge il cerchio ω); tali valori vengono utilizzati per ricavare le coordinate dei nodi del reticolo reciproco espresse secondo una terna di assi ortogonali.

Ottenute le coordinate di un certo numero di punti del reticolo, il calcolatore ricava modulo e direzione dei tre più corti vettori che si possono tracciare tra tali punti: i moduli di questi vettori sono le tre costanti \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* e \mathbf{c}^* mentre gli angoli che essi individuano sono rispettivamente α^\square , β^\square e γ^\square . Note le costanti del reticolo reciproco, il calcolatore determina quelle del reticolo diretto.

A questo punto il programma è in grado di determinare i valori angolari dei quattro cerchi per porre il cristallo nelle condizioni di diffrangere in sequenza tutti i raggi corrispondenti ai nodi hkl del reticolo reciproco. I dati raccolti, ovvero l'insieme delle intensità delle diffrazioni nei limiti prefissati, vengono successivamente corretti per l'assorbimento e per il fattore "Lorentz-polarizzazione" e infine ridotti a $|F|^2$, dove F è il fattore di struttura.

4.2 Preparazione dei campioni e condizioni sperimentali.

Per l'analisi mineralogica mediante il diffrattometro per polveri Philips PW 1050/25si è operato nelle seguenti condizioni sperimentali: tubo a 40 kV e 20 mA, radiazione CuK α , $\lambda = 1.54^{18} \text{ \AA}$, filtro di Ni. I campioni sono stati preparati macinando in un mortaio di agata frammenti dello speleotema; la polvere fine ottenuta viene è stata sistemata nell'incavo di una lastrina di plexiglas fissata al centro della camera, perpendicolarmente all'asse del goniometro intorno al quale, montato su un braccio metallico di circa 20 cm di lunghezza, ruota il contatore.

5 Analisi di luminescenza.

5.1 La metodologia.

La luminescenza è una proprietà che alcuni minerali, anche di grotta, esibiscono quando esposti a raggi ad alta energia; essa risulta molto sensibile alle variazioni dei parametri ambientali che hanno regolato la loro deposizione (Tarashtan 1978), come: temperatura, insolazione solare, variazioni dei ghiacci e dei livelli del mare, tipo di vegetazione, denudamento carsico, piovosità, inquinamento chimico, esplosioni di supernove, tettonica dell' area e influenza di acque termali.

E' da circa un ventennio che alcuni ricercatori utilizzano la luminescenza per definire tali parametri al fine di risalire alle condizioni ambientali e climatiche, per lo più del Quaternario recente, del territorio soprastante la grotta in cui sono raccolti i minerali studiati.

L'assorbimento d'energia da parte di un minerale luminescente produce un passaggio degli elettroni da un livello base ad uno di eccitazione, per un tempo tale da permettere agli elettroni eccitati di stabilizzarsi cadendo in un livello energetico più basso ed emettendo una luce. A seconda della durata del tempo di emissione della luce, pari al tempo di eccitazione del campione oppure superiore di qualche secondo o minuto si parlerà rispettivamente di fluorescenza o di fosforescenza. A seconda della fonte di energia utilizzata per eccitare i campioni, si possono avere diversi tipi di luminescenza: triboluminescenza, catodoluminescenza, termoluminescenza, candoluminescenza, fotoluminescenza, a raggi X.

Ogni fonte di energia eccita diversi centri di luminescenza dovuti ai difetti degli elettroni nel reticolo cristallino dei minerali che costituiscono lo speleotema. Tali difetti possono essere dovuti: alla sostituzione dei cationi all'interno del reticolo cristallino con ioni o miscele di ioni; a miscele di ioni che sostituiscono ioni del reticolo cristallino o che si installano nei suoi spazi liberi; a miscele di ioni di sostituzione che trasmettono l'eccitamento ad altri ioni; all' assorbimento nel reticolo di molecole; ioni o radicali; all'inclusione di altri minerali; infine alla presenza di fluidi o gas.

All'interno di uno speleotema possono essere presenti alcuni di questi difetti o anche tutti insieme (Shopov, 1997), perciò lo spettro risultante dalle analisi della luminescenza del campione è in realtà la somma di più spettri ognuno relativo ad un centro di luminescenza attivato.

Il tipo di centro di luminescenza attivato da una delle fonti di eccitamento determina il colore della luminescenza. Ogni centro di luminescenza ha un proprio spettro d'eccitazione (Shopov, 2005) che, come detto, dipende dalla temperatura e dalle condizioni dell'eccitamento. Un colore di luminescenza è, il più delle volte, la risultante della somma dei colori emessi da più centri di luminescenza attivati dalla stessa fonte di energia (Shopov, 2005).

Inizialmente era stato erroneamente creduto che la luminescenza degli speleotemi fosse dovuta solo alla concentrazione di ioni inorganici, come: Mn, Tb, Er, Dy, U, Eu, Sm e Ce (Tarashtan 1978; Shopov 1991; Shopov & Ivanov, 1989); in realtà nonostante questa situazione sia molto frequente per uno speleotema, si è scoperto che la maggior parte della luminescenza dei minerali di grotta è dovuta alla presenza di ioni molecolari e di molecole organiche (Shopov 1989, White & Brennam 1989), suddivisi in quattro tipi differenti: sali calcio degli acidi fulvici, sali calcio degli acidi umici, sali calcio degli acidi uminomelanici e infine da inclusi corpi organici esterni. Quando la luminescenza degli speleotemi è dovuta esclusivamente alla presenza di ioni molecolari o molecole organiche assorbite, come per i minerali formati in normali condizioni di grotta, cioè in ambienti con temperature inferiori a 40°C, tali presenze possono essere utilizzate per le ricostruzioni ambientali.

Il primo passo analitico in questo tipo di studio è quello di determinare se e quali dei campioni scelti sono realmente adeguati alla sua applicazione.

E' possibile verificare la luminescenza dei minerali anche direttamente in situ, eccitando il minerale sia con un flash fotografico, sia con una lampada UV portatile ad onde corte o lunghe (SWUV, LWUV). Questa prima analisi, indicata come "Visual Luminescence Analysis", assolutamente soggettiva, risulta sicuramente utile per un primo approccio di studio non distruttivo.

In laboratorio il metodo d'analisi più economico nella ricerca della luminescenza è l' **I.P.P.**, Impulse Photograph of Phosphorescence (Shopov & Georgiev, 1987; Shopov, 1991). Questa metodologia consiste nell'impressionare su pellicola, attraverso l'utilizzo di una fotocamera meccanica, la luminescenza dei campioni che vengono eccitati da un flash, collegato alla macchina fotografica, una frazione di secondo prima dello scatto. Il flash eccita il campione rendendolo luminescente, fosforescente o fluorescente (Shopov & Georgiev, 1989); nell'ultimo caso il tempo di luminescenza risulta variabile da pochi secondi ad alcuni minuti. Essendo la sorgente d'eccitamento della luminescenza una sorgente di luce, l'effetto viene chiamato "termoluminescenza".

Successivamente attraverso la C.S.S., Color Slide Spectrophotometry, si possono ricavare gli spettri della luminescenza fotografata ottenuta con l' I.P.P.. Questo metodo d'analisi permette di ricavare dalle immagini dei minerali luminescenti degli spettri a riflettanza diffusa, fosforescenza o fluorescenza, ed è utilizzato per la ricerca di spettri a banda larga che sono quelli dovuti alla luminescenza di minerali formati in ambienti normali di grotta, ovvero sotto i 40°C.

Attraverso l'uso di uno spettrometro Raman e uno spettrometro o un cromatografo Electron Spin Resonance (ESR) (Shopov 1989a, 1989b) si potrà determinare se la luminescenza emessa dai campioni è dovuta interamente all'eccitazione degli ioni delle molecole organiche in essi contenuti

(acidi umici e fulvici) o anche alla presenza di molecole inorganiche; in quest' ultimo caso i campioni non potranno essere utilizzati per le ricostruzioni ambientali. La differenza tra un caso e l'altro è visibile dalla lettura degli spettri di luminescenza dei campioni. Per un campione la cui luminescenza sia dovuta alla presenza di sole molecole organiche, le curve degli spettri, e relativi picchi, si sposteranno su un ampio *range* di valori a seconda della lunghezza d'onda del laser eccitante utilizzato. Questo accade perché per ogni determinata lunghezza d'onda utilizzata si eccitano uno o più dei centri di luminescenza presenti nel campione; tali centri sono costituiti per lo più da una miscela di componenti che presentano quindi in un unico spettro la somma degli spettri della luminescenza di più ioni molecolari. Nel caso in cui la luminescenza del campione sia dovuta alla presenza di molecole inorganiche le variazioni delle curve degli spettri non dipenderebbero dalle variazioni di lunghezza d' onda del laser eccitante (Shopov & Stoykova 2005).

Essendo le strette linee Raman negli spettri a scansione ad alta risoluzione caratteristici per ogni minerale, questo strumento è utilizzato anche per il riconoscimento dei minerali che costituiscono un determinato speleotema. L'effetto Raman avviene quando un campione è illuminato con luce laser; una minuscola frazione della luce subisce una variazione di frequenza in seguito alla vibrazione degli atomi nel minerale. L'analisi degli spostamenti di frequenza della luce (spettro) rivela le frequenze di vibrazione caratteristiche degli atomi e quindi la composizione chimica e la struttura del minerale.

L'LLMZA, Laser Luminescence MicroZonal Analysis (Shopov, 1987), è un'altra metodologia analitica la cui precisione dipende direttamente dall'esperienza dell'operatore. Questa analisi permette di individuare, con l' uso di un microscopio, le "Shopov bands" (Lauritzen 1996), microbande di luminescenza, non visibili ad occhio nudo, formate in seguito a variazioni del chimismo delle acque piovane. Contando queste bande è possibile quindi definire il numero di precipitazioni piovose avvenute negli anni della deposizione del concrezionamento. Il limite principale di questa analisi, per ricavare *proxy record* delle precipitazioni (Shopov *et alii* 1996a, 1996b), è quello di accertare che non vi siano state interruzioni durante l'accrescimento dello speleotema; in questo caso il minerale esibisce bande luminescenti visibili ad occhio nudo (Shopov 1987; Shopov, 2005) oppure gli spettri di luminescenza si presentano con curve molto affilate o con dei salti (Baker *et alii* 1993).

5.1 Preparazione dei campioni.

Per l'analisi I.P.P. la carota estratta dal fornello di accesso alla grotta di Santa Barbara è stata segata longitudinalmente in fette di roccia dello spessore di 6 mm.; successivamente sono state lucidate.

Per le analisi Laser sono stati utilizzati frammenti, da 5 a 10 gr., della carota.

Per le analisi LLMZA sono state utilizzate le sezioni sottili preparate nel laboratorio delle sezioni sottili lucide del Dipartimento di Geologia di Bologna, già adoperate per le osservazioni al microscopio ottico (vedi 1.1).

6 Analisi isotopiche.

6.1 La metodologia.

Negli ultimi quarant'anni nelle ricerche sul paleoclima, mediante lo studio degli speleotemi di grotta, sono utilizzati gli isotopi dell'ossigeno ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$) per determinare *proxy records* di paleotemperature, e del carbonio ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$) per ottenere indicazioni sul tipo di vegetazione, correlabili a loro volta sia alle paleotemperature che alla paleopluviometria.

Nel caso della cristallizzazione del carbonato di calcio, gli isotopi del carbonio e dell'ossigeno sono incorporati nel reticolo secondo un fattore di frazionamento, che dipende dalle proprietà chimico-fisiche degli isotopi. Il frazionamento isotopico è comunemente calcolato per condizioni di equilibrio. La temperatura di una grotta profonda, pur pressoché costante, dipende direttamente dalla temperatura media annua esterna, tale temperatura determina la composizione isotopica dell'ossigeno nello speleotema, e riflette la composizione isotopica dell'acqua dalla quale esso precipita. La composizione isotopica dell'acqua è, a sua volta, funzione diretta della temperatura media annua al suolo sovrastante la grotta per cui il ^{18}O presente nel deposito, se precipita in condizioni di equilibrio isotopico, è rappresentativo delle condizioni climatiche esistenti nel momento della sua precipitazione. In questo caso i rapporti isotopici dell'ossigeno dei carbonati si rivelano un affidabile geotermometro.

Il frazionamento $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ si misura e si riporta come valore di $\delta^{18}\text{O}$ relativamente ad uno standard. Lo standard più usato per i carbonati è VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite), che si basa sul rapporto isotopico della calcite di una belemnite del Cretacico. Secondo un'equazione, proposta da Friedmann & O'Neil nel 1977 e modificata da Hays & Grossman nel 1991, si calcola la temperatura alla quale la calcite è precipitata dalla soluzione acquosa : $T(^{\circ}\text{C}) = 15,7 - 4,36 (\delta^{18}\text{Oc} - ^{18}\text{Ow}) + 0,12 (\delta^{18}\text{Oc} - \delta^{18}\text{Ow})^2$. Si può, quindi, risalire alla temperatura media annua dal valore del $\delta^{18}\text{Oc}$ (del CaCO_3). Per ricavare dati di temperatura media annua dal dato proxy $\delta^{18}\text{Oc}$ si deve però conoscere il valore originale del $\delta^{18}\text{O}$ della soluzione "w" da cui si è formato il carbonato (in equilibrio), che si può ottenere mediante analisi isotopiche nelle inclusioni fluide presenti nei livelli di deposizione dello speleotema. Il $\delta^{18}\text{O}$ delle acque di deposizione dipende dal valore del $\delta^{18}\text{Ow}$ delle precipitazioni meteoriche ($\delta^{18}\text{Op}$).

Anche i valori del $\delta^{13}\text{C}$ fanno riferimento allo standard VPDB. Il frazionamento isotopico teorico tra calcite e bicarbonato disciolto nell'acqua è circa 0,9‰ (misurato in laboratorio ad una temperatura di circa 25 °C), mentre il frazionamento tra aragonite e bicarbonato è 2,7‰. A parità di composizione isotopica dell'acqua, quindi, l'aragonite è arricchita in ^{13}C rispetto alla calcite (Rubinson & Clayton 1969). Il fattore di frazionamento teorico, tuttavia, raramente vale per l'aragonite che si forma in grotta, in quanto, come già accennato nelle considerazioni generali, molto spesso questa fase del carbonato di calcio si forma in condizioni di disequilibrio (evaporazione), con conseguente arricchimento di isotopi pesanti ^{18}O e ^{13}C dall'abito prismatico a quello aciculare.

Il carbonio disciolto nelle acque di percolazione che alimentano gli speleotemi deriva da tre fonti: biossido di carbonio atmosferico, degradazione della materia organica nella lettiera del suolo e respirazione (sia microbica che delle radici) nel suolo, dissoluzione della roccia incassante. La composizione isotopica rispetto al carbonio del carbonato ipogeo dipende da vari fattori, tra cui effetti cinetici legati alla velocità di crescita (Turner 1982), stato di saturazione della soluzione rispetto al carbonato di calcio, scambi con la fase gassosa (Richards & Dorale 2003). Il sistema è molto complicato, tuttavia la letteratura più recente dimostra che i valori del $\delta^{13}\text{C}$ della calcite degli speleotemi ($\delta^{13}\text{C}_{\text{C}}$) danno informazioni molto utili sui cambiamenti nella vegetazione e sull'attività del suolo. I valori del $\delta^{13}\text{C}$ delle stalagmiti danno, quindi, un *record* di cambiamenti ambientali controllati dal clima.

6.2 Preparazione dei campioni e condizioni sperimentali.

Le analisi degli isotopi stabili dell' ^{18}O e del ^{13}C sono state svolte nel “Consejo Superior de Investigaciones Científicas” (CSIC) di Granada in Spagna, dal Dott. Antonio Del Gado.

I campioni per le analisi isotopiche sono stati ottenuti mediante l'uso di un mini trapano diamantato. Sono stati prelevati otto campioni della parte terminale della carota SB5, ciascuno del peso di qualche milligrammo. Il primo punto di campionamento è distante circa 1 mm dal “top” della carota, i successivi sette punti sono a distanza costante l'uno dall'altro di 5 mm., nella direzione di crescita della concrezione.

La polvere di carbonato di calcio ottenuta da ogni campione è stata fatta reagire sotto vuoto spinto (circa 10-4 mm di Hg) con acido fosforico 100%, per evitare scambi isotopici tra acqua presente nell'acido e la CO_2 che si forma nella reazione, per circa sei ore alla temperatura costante di 25° C. La CO_2 prodotta è stata estratta dal dito di reazione e purificata sempre sotto vuoto spinto. Introdotta in un portacampioni e è stata portata poi allo spettrometro di massa per la misura isotopica che viene effettuata per confronto con una CO_2 standard internazionale a composizione

isotopica nota (NBS-19 e NBS-20). Il sistema del confronto viene utilizzato per la misura isotopica in quanto gli spettrometri di massa danno misure relative estremamente accurate mentre darebbero misure assolute non altrettanto precise.

Per la taratura delle analisi degli isotopi stabili sono state campionate le acque di stillicidio attuali in tre punti differenti della grotta. L'analisi geochimica di questi campioni ha fornito la composizione isotopica media delle acque attualmente circolanti nel sistema carsico.

7 Analisi U/Th.

7.1 La metodologia.

Il metodo $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ è la tecnica di datazione più frequentemente applicata agli speleotemi. Gli speleotemi si formano nelle grotte per precipitazione dalle acque che circolano nell'ambiente ipogeo. Il metodo $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ è basato sul forte frazionamento che si realizza nell'idrosfera tra gli isotopi genitori (^{238}U e ^{234}U) e il loro figlio a vita lunga, il ^{230}Th . L'uranio è facilmente mobilizzato in ambiente meteorico, mentre il torio precipita o viene adsorbito dalla frazione detritica. Le concentrazioni di uranio e torio negli speleotemi generalmente riflettono le abbondanze relative nell'idrosfera. Quando si verifica la precipitazione del carbonato di calcio, l'uranio, e in particolare gli isotopi ^{238}U e ^{234}U che sono presenti nelle acque di deposizione, entrano a far parte della struttura cristallina del minerale. Il torio, invece, essendo pressoché insolubile, non è presente all'interno dello speleotema all'atto della sua formazione. A partire da questo momento, il nuclide ^{234}U genera per decadimento radioattivo ^{230}Th e il tenore di questo tende ad aumentare nel tempo fino al raggiungimento dell'equilibrio di attività tra nuclide padre (^{234}U) e nuclide figlio (^{230}Th , Fig. 1). Detto equilibrio si raggiunge in un tempo pari a circa 8 volte il tempo di dimezzamento del ^{230}Th (75.690 anni) e quindi grossomodo in 600 mila anni (Harmon et al., 1975).

Questo valore rappresenta pertanto il limite temporale massimo di applicabilità del metodo. Nel calcolare l'età di uno speleotema, si deve però tenere conto anche del decadimento dell'eccesso di ^{234}U rispetto al nuclide genitore ^{238}U . Tale eccesso generalmente caratterizza le acque naturali e gli speleotemi che da esse si formano. Se si considerano i due decadimenti, l'equazione generale che descrive il disequilibrio $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ è la seguente: $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}) = (^{238}\text{U}/^{234}\text{U})[1 - e^{-\lambda_{230}t}] + [1 - (^{238}\text{U}/^{234}\text{U})_{t=0}] \lambda_{230} / (\lambda_{230} - \lambda_{234}) [1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}]$, dove λ è la costante di decadimento, cioè l'inverso del tempo di dimezzamento. Questa equazione ha due incognite: t e $(^{238}\text{U}/^{234}\text{U})_{t=0}$, cioè il rapporto di attività iniziale tra i due isotopi dell'uranio, e pertanto può essere risolta con metodo grafico (Fig. 2), oppure analiticamente attraverso iterazioni successive (Ludwig, 2003).

È indispensabile che nessun processo di arricchimento o perdita di radionuclidi abbia interessato il campione da sottoporre ad analisi, dopo la sua deposizione. Ciò significa che il decadimento radioattivo è stato il solo processo responsabile della variazione delle abbondanze isotopiche registrate al momento di formazione dello speleotema. Questa condizione, spesso difficile da verificare, si verifica quando nello speleotema si innescano processi di dissoluzione e riprecipitazione e/o di *leaching* selettivo che possono interessare, ad esempio, campioni sottoposti a condizioni ambientali molto differenti rispetto a quelle di formazione (Borsato et al., 2004). Un modo di testare l'assenza di fenomeni di *leaching*, per serie di campioni provenienti dallo stesso speleotema, è verificare che le età calcolate siano consistenti con l'ordine stratigrafico dei campioni (Richards & Dorale, 2003).

7.2 Condizioni sperimentali.

Le analisi della carota SB2 sono state eseguite mediante la tecnica della spettrometria di massa che si basa sulla misura dei rapporti tra le abbondanze isotopiche di un dato elemento. Conoscendo le costanti di decadimento dei radionuclidi d'interesse, i rapporti atomici sono "tradotti" nei rapporti di attività corrispondenti, da utilizzarsi nel calcolo dell'età (Ivanovich & Harmon, 1992).

Lo spettrometro di massa è costituito da una sorgente che produce la ionizzazione del campione, un analizzatore di massa, in grado di "separare" i fasci ionici delle diverse specie isotopiche, e un sistema di rivelatori in grado di misurare l'intensità dei singoli fasci ionici. Come analizzatore di massa è stato utilizzato uno elettromagnete del tipo SECTOR, accoppiato ad un secondo analizzatore di tipo magnetico che ha la funzione di "separare" ulteriormente i singoli fasci, specie quando esistono differenze di abbondanze isotopiche molto rilevanti, come quelle che si riscontrano tra ^{232}Th e ^{230}Th e tra ^{238}U e ^{234}U . È stata impiegata una sorgente al plasma (ICPMS – *inductively coupled plasma mass spectrometry*) capace di produrre la ionizzazione del campione attraverso l'utilizzo di una fiamma ad alta temperatura (~6000 °K) dove gli atomi di una specie gassosa (generalmente argon) sono ionizzati da un dispositivo a radiofrequenza. Il campione è stato prima nebulizzato e poi iniettato nella zona centrale della fiamma, dove l'interazione col gas provoca la ionizzazione dell'aerosol.