

L'USO DEGLI SPELEOTEMI PER RICOSTRUZIONI PALEOCLIMATICHE E VARIAZIONI DEL LIVELLO DEL MARE

F. Antonioli⁽¹⁾ - A. Borsato⁽²⁾ - S. Frisia⁽²⁾ - S. Silenzi⁽¹⁾

⁽¹⁾Dipartimento Ambiente, Enea - Casaccia, via Aguirese 301, I-00060 S.Maria di Galeria, Roma.
antonioli@casaccia.enea.it

⁽²⁾Museo Tridentino di Scienze Naturali, via Calepina 14, I-38100 Trento
frisia@mts.it

RIASSUNTO - *L'uso degli speleotemi per ricostruzioni paleoclimatiche e variazioni del livello del mare* - La definizione degli speleotemi in ambito sedimentologico e l'introduzione della categoria degli *speleotemi a livelli marini-continentali*, attualmente rinvenibili in ambienti sommersi, ha permesso la ricostruzione delle modalità chimico-fisiche legate alla loro genesi, consentendone un utilizzo appropriato nel campo delle ricostruzioni paleoclimatiche e paleoeustatiche. In tale contesto vengono individuate le tecniche di datazione più appropriate (metodo U/Th e ^{14}C) nella ricostruzione degli eventi cronologici legati alle oscillazioni del livello del mare. Viene definito l'utilizzo degli speleotemi e delle concrezioni marine su speleotemi sommersi come indicatori paleoclimatici attraverso l'analisi delle variazioni dei rapporti fra isotopi stabili dell'ossigeno e del carbonio ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$). La correlazione fra indicazioni fornite da speleotemi continentali e sommersi mostra una enorme potenzialità per ricostruzioni ambientali di dettaglio negli ultimi 650 ka dove, in presenza di fluttuazioni glaciali/interglaciali, un aumento dei valori del $\delta^{18}\text{O}$ indica generalmente un raffreddamento climatico, mentre la presenza di livelli di concrezione organogena marina permettono di datare le fasi di sommersione.

ABSTRACT - *Sea level curve and paleoclimatic determination from speleothems*. In the frame of discussion on speleothem sedimentology we introduce a particular subclass of speleothemes undergoing accretion both in the continental (subaerial dripstones) and marine (marine organic overgrowth) environments, and describes the chemical-physical aspects of speleotheme growth. This allows a correct use of this speleothem subclass in paleoclimatic and eustatic investigation. Applications and limits of the most common dating techniques (U/Th, ^{14}C) to the chronological reconstructions of sea level oscillations are outlined. The significance of speleothemes wide marine overgrowth as paleoclimatic indicators through the analysis of variations in oxygen and carbon isotopic ratios is also discussed ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$). The integrations of informations deriving from continental and submerged speleothem allow detailed paleoenvironmental reconstructions to be made. During glacial-interglacial oscillations, an increase of $\delta^{18}\text{O}$ indicates cooling, and marine organogenic overgrowth on speleothemes allows the precise detection of submersion timing.

Parole chiave: Speleotemi, Pleistocene superiore, Olocene, livello del mare, Paleoclima, $\delta^{18}\text{O}$
Key words: Speleothemes, Late Pleistocene, Holocene, sea level, paleoclimate, $\delta^{18}\text{O}$.

1. GLI SPELEOTEMI

Il termine speleotema indica un deposito di precipitazione chimica che si forma all'interno di cavità carsiche. Le morfologie tipiche degli speleotemi continentali in ambiente areato sono stalattiti, stalagmiti e crostoni concrezionali, mentre in ambiente subacqueo si hanno di solito morfologie incrostanti, e cementi a menisco.

La maggior parte degli speleotemi, è costituita da calcite. Comunemente, da acque di derivazione meteorica si formano calciti a basso contenuto di magnesio, con meno di 4 mol % MgCO_3 , (Thraillkill, 1971; Gonzalez & Lohmann, 1987) mentre da acque marine precipita preferenzialmente calcite con un contenuto di magnesio più elevato, tra 4 mol % e 19 mol % MgCO_3 , e aragonite (Tucker, 1981). Tuttavia, calcite ad alto contenuto di magnesio e aragonite, possono formare speleotemi in grotte che si sviluppano in terreni dolomitici in clima semi arido (Cabrol, 1978; Gonzalez & Lohmann, 1987, Bar-Matthews *et al.*, 1991). Perciò, le ricostruzioni climatico-ambientali di speleotemi fossili debbono tenere conto sia del contesto stratigrafico e sedimentologico

in cui si trovano gli speleotemi, che delle loro caratteristiche morfologiche e chimico-fisiche. Altre forme minerali, quali i carbonati dolomite e huntite (Bar-Matthews *et al.*, 1991), solfati, fosfati, nitrati, silicati, aloidi, ossidi e idrossidi sono rari e legati a caratteristiche peculiari delle cavità che li ospitano (Hill & Forti, 1986). Speleotemi di solfato di calcio idrato (gesso) sono frequenti nelle formazioni sedimentarie evaporitiche (in Italia, ad esempio, nella Sicilia occidentale).

Sono noti speleotemi sommersi dal mare, colonizzati da organismi marini che, in taluni casi, hanno costruito incrostazioni di carbonato di calcio spesse fino ad una decina di centimetri (Harmon *et al.* 1978, Alessio *et al.* 1992, Antonioli & Oliverio 1996). Questo fenomeno è stato registrato anche per più cicli climatici (alternanze di depositi marini e continentali). Per gli speleotemi che fanno capo a questa particolare categoria proponiamo il termine: *speleotemi a livelli marini-continentali* (fig. 1). Si tratta di depositi carbonatici stalatto-stalagmitici che si rinvengono in sistemi carsici di ambiente costiero, costituiti dall'alternanza di concrezioni continentali e di incrostazioni organogene marine (principal-

mente Policheti con Briozoi, Idrozoi, Spugne, Balanidi, molluschi litofagi).

1.1 La Formazione

Gli speleotemi, si formano in cavità carsiche attive a causa del degassamento di acque ricche in CO_2 disciolto, per cui il biossido di carbonio in soluzione passa allo stato gassoso e viene ceduto all'atmosfera della grotta. A seguito di questo fenomeno, l'acqua diventa sovrassatura rispetto al carbonato di calcio che, quindi, può precipitare.

La precipitazione del carbonato di calcio per degassamento è legata alla precedente dissoluzione della roccia carbonatica, che dipende in maniera diretta dal contenuto di CO_2 nel suolo e, in misura minore, nell'atmosfera e, quindi, dal contesto climatico. La formazione di speleotemi è favorita da climi caldi ed umidi, dove l'abbondante vegetazione e la rapida degradazione della materia organica aumentano la concentrazione di CO_2 nei suoli. In climi artici, e nella fascia climatica alpina al di sopra del limite della vegetazione arborea, la produzione di biossido di carbonio nel suolo è ridotta, nonostante la maggiore solubilità del CO_2 alle basse temperature. La minor concentrazione di CO_2 in soluzione determina una minor capacità dell'acqua di dissolvere la roccia carbonatica e, successivamente, di precipitare speleotemi (Ford & Williams, 1989; Maire, 1990).

Per quanto concerne la formazione degli *speleotemi a livelli marini-continentali*, è stato osservato che il concrezionamento biogenico marino avviene solo in alcune particolari condizioni fisiche. È stato infatti accertato in un campione di circa 80 grotte sommerse del mare Tirreno che la condizione principale per la formazione di tali livelli biogenici sia la quasi assenza di idrodinamismo e la presenza di molti nutrienti che favoriscono la crescita e lo sviluppo dei Policheti (*Serpulidi*), preponderanti rispetto alle altre specie.

1.2 Gli speleotemi ed il loro utilizzo come indicatori paleoclimatici

Una delle proprietà più interessanti degli speleotemi è costituita dalla composizione isotopica del CaCO_3 ed elementi in traccia (C-organico, U, Th) che permettono di datare (isotopi radiogenici) e di ricostruire con precisione alcuni parametri paleoclimatici e paleoambientali (isotopi stabili dell'ossigeno e del carbonio). Nel caso in cui il CaCO_3 si sia formato in condizioni di equilibrio isotopico, non sia stato interessato da successive modificazioni diagenetiche, e la precipitazione non sia stata interrotta per lunghi periodi di tempo, è possibile utilizzare lo speleotema per indagini paleoclimatiche. Da queste si ricavano dati relativi alle variazioni di temperatura (analisi del $\delta^{18}\text{O}$), e di piovosità (analisi del $\delta^{13}\text{C}$) nel corso del tempo. Inoltre, analizzando speleotemi provenienti dall'ambiente costiero è possibile ricostruire le variazioni del livello del mare, datando le concrezioni marine e i livelli continentali all'interno di speleotemi a livelli marini-continentali (fig. 2).

1.2.1 Frequenza degli speleotemi

Le prime ricerche basate sulla datazione di alcune decine di speleotemi provenienti da cavità inglesi e

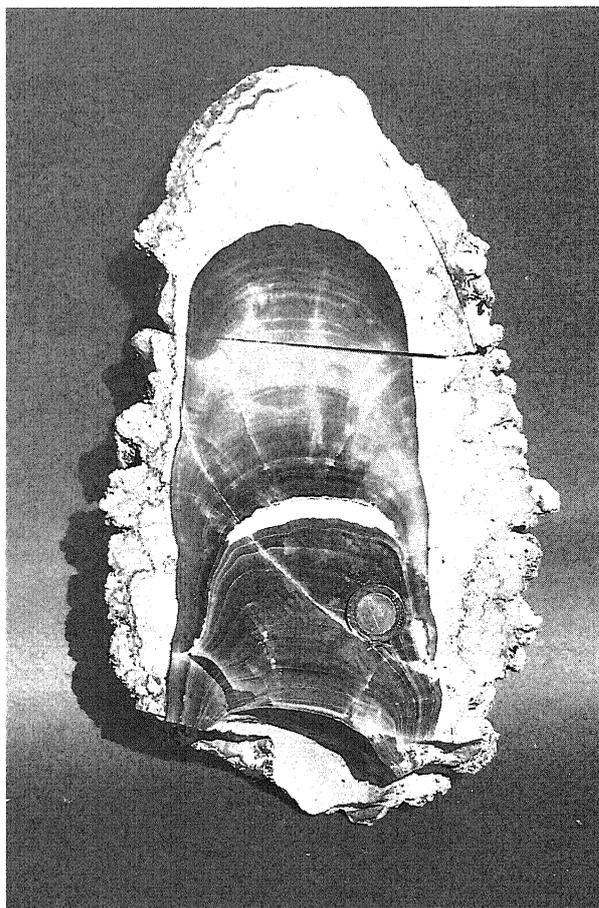


Fig. 1 - Stalagmite a livelli marini-continentali campionata a -19 m nella grotta dell'Argentorola (Mare Tirreno, Grosseto). Si nota l'alternanza di tre livelli di deposizione continentale (più scuri) e tre livelli di concrezioni organogene marine (più chiare).
Stalagmite showing continental-marine layer sampled at -19 m in the Argentorola cave (Tyrrhenian sea, Grosseto). Section show 3 continental layer (dark) and 3 marine organic overgrowth (clear).

canadesi misero in evidenza una buona corrispondenza statistica tra la curva di frequenza degli speleotemi datati ed i cicli glaciali-interglaciali, identificati dalla stratigrafia isotopica dei sedimenti marini (Harmon *et al.*, 1978). Gli stadi interglaciali caldi registrano i picchi di massima frequenza degli speleotemi, mentre i periodi glaciali corrispondono ai minimi nella frequenza di distribuzione degli speleotemi. Alcuni Autori (Henning *et al.*, 1983), analizzando le datazioni U/Th di centinaia di speleotemi e travertini, confermarono la diretta correlazione tra maggiore frequenza di speleotemi e interglaciali caldi per aree che si trovarono in passato in ambiente glaciale e/o periglaciale, come il Nord America e l'Europa centro settentrionale. Atkinson *et al.* (1986) e Maire (1990), analizzando e datando con il metodo U/Th parecchie decine di speleotemi, osservarono una particolare attività di concrezionamento soprattutto nei periodi interglaciali (stadi 7, 5 e 3) e nel corso dell'Olocene, mentre durante i periodi freddi si verificava una riduzione, sebbene il concrezionamento non si bloccasse del tutto, se non in particolari condizioni di permafrost o aridità estrema.

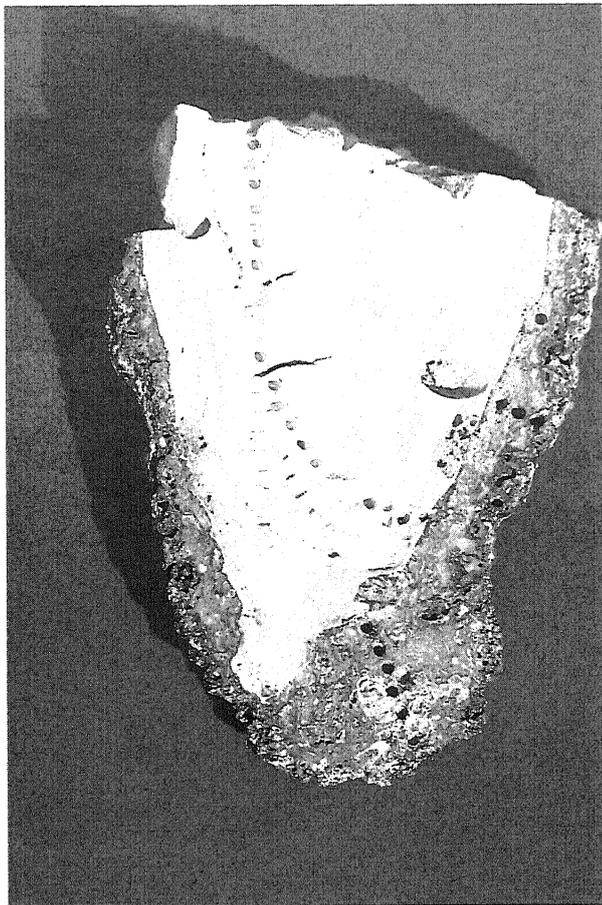


Fig. 2 - Stalattite a livelli marini-continentali proveniente dalla grotta della Scaletta (Tyrrhenian sea, Palinuro Promontory, SA), campionata a - 41 m. Attraverso il campionamento di serie continue parallelamente all'asse di crescita è possibile misurare le variazioni dei $\delta^{18}\text{O}$, e quindi ricostruire le variazioni paleoclimatiche registrate dallo speleotema sia in ambiente continentale che in quello marino sommerso. La datazione della concrezione organogena marina permette di ricostruire il momento di arrivo del mare, in aree tettonicamente stabili, alla quota di campionamento dello speleotema.

Stalactite showing continental-marine layer, sampled at -41 m in the Scaletta cave (Tyrrhenian sea, Palinuro Promontory, Salerno). The holes show the $\delta^{18}\text{O}$ sampling, that give the possibility of a paleoclimatical interpretation both continental and marine environment. The first slices of marine organic overgrowth provide to date the precise sea submersion of speleothem.

In aree tropicali e perimediteranee, dove le fluttuazioni climatiche glaciali-interglaciali furono meno drammatiche, la correlazione tra periodi caldi e maggiore frequenza di speleotemi risulta invece meno evidente.

In zone costiere, la presenza del mare è in grado di "mitigare" il clima, e, nel Mediterraneo, vi sono testimonianze assai frequenti (in cavità oggi sommerse per parecchie decine di metri al di sotto dell'attuale livello marino) di speleotemi formati durante gli stadi freddi (Alessio *et al.*, 1992); durante gli stadi caldi, quando sussistono le condizioni biologiche, si formano invece i livelli marini degli speleotemi a livelli marini-continentali.

2. DATAZIONI RADIOMETRICHE

2.1. Il metodo della serie dell'uranio

Attualmente il metodo più utilizzato nella datazione degli speleotemi è quello del disequilibrio radioattivo degli isotopi della serie dell'Uranio (metodo Uranio/Torio o $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$). Con l'analisi U/Th in spettrometria alfa è possibile risalire nel tempo fino a 350.000 anni fa (Ivanovich & Harmon, 1982) mentre, grazie alla recente introduzione della spettrometria di massa, ed in particolare la tecnica TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry), è possibile espandere il campo di utilizzazione del metodo U/Th fino a circa 650.000 anni (Li *et al.*, 1989). Analogamente la quantità di campione necessario per la spettrometria di massa è di soli 0,5 - 3 g mentre sono necessari da 20 a 50 g per una datazione tradizionale effettuata in spettrometria alfa.

Requisito fondamentale per le datazioni U/Th è che il ^{230}Th presente nello speleotema provenga interamente dal decadimento radioattivo del ^{234}U , cioè che al momento di precipitazione del CaCO_3 non venga incorporato torio di origine detritica. Per verificare la possibile incorporazione di ^{230}Th detritico si misura la concentrazione di ^{232}Th , non presente nella catena di decadimento $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{U} \rightarrow ^{230}\text{Th}$. Se il rapporto di attività tra ^{230}Th e ^{232}Th è inferiore a 20 l'età radiometrica calcolata può essere affetta da errore (Ivanovich & Harmon, 1982), e bisogna ricorrere a particolari correzioni, o a datazioni multiple per costruire curve di calibrazione (*isocron plot*).

Va inoltre sottolineato che, per ottenere un'età affidabile e una corretta interpretazione delle analisi U/Th, è necessario effettuare indagini petrografiche preliminari atte a verificare la presenza di fenomeni di ricristallizzazione tardiva (Frisia *et al.*, 1995; Frisia, 1996) e/o di selettiva lisciviazione dell'uranio (Borsato *et al.*, 1997) che possono alterare gli originali rapporti di attività degli isotopi radiogenici, e dare luogo a datazioni completamente errate.

2.2. Il metodo di datazione con il ^{14}C

Il metodo di datazione ^{14}C , utilizzato più o meno estensivamente in passato sugli speleotemi (Ford & Williams, 1989), presenta problemi di correzione legati al diverso contenuto in "carbonio morto" derivato dalla dissoluzione del carbonato della roccia del substrato (spesso Mesozoico o Cenozoico e quindi privo di ^{14}C). La percentuale di carbonio morto nelle datazioni ^{14}C di carbonati inorganici viene valutata attraverso studi comparativi tra diversi metodi di datazione radiometrica, e varia in funzione delle caratteristiche e dello spessore del suolo in superficie. Ad esempio, in speleotemi olocenici del Belgio, in presenza di suoli evoluti e di limitati spessori di roccia al di sopra della cavità, la percentuale di carbonio morto è stata valutata tra il 15 e il 20% (Bastin & Gewelt, 1986) ma può aumentare notevolmente (fino al 70%) in assenza di suoli (Gascoyne & Nelson, 1983).

Il metodo ^{14}C trova invece largo impiego nella datazione di speleotemi ricchi in materia organica, quali latte di monte e tufo calcareo (Borsato, 1997), nonché di concrezioni organogene che spesso si accrescono su speleotemi sommersi dal mare. Alessio *et al.* (1992 e

1994), hanno analizzato e datato con il ^{14}C numerosi speleotemi campionati in grotte sommerse. Di questi è stata datata con il metodo del ^{14}C sia la porzione continentale che quella marina. Per ovviare alle problematiche legate al carbonio morto (ciò l'influenza del carbonio stabile che viene disciolto dalle rocce attraversate dall'acqua di percolazione), sono state utilizzate cavità con spessori di roccia sempre molto limitati tra il sito di campionamento e la superficie topografica (da pochi metri a qualche decina di metri). I buoni risultati sono stati peraltro confermati dalla datazioni concordanti del deposito organogeno marino successivamente depositato.

Di importanza fondamentale è il dettagliato lavoro di Holmgren *et al.* (1994) che effettuò su una stalagmite proveniente dal Botswana parecchie decine di datazioni doppie, e mise in evidenza una costante differenza tra ^{14}C e U/Th direttamente proporzionale all'età.

3. GLI SPELEOTEMI ED IL LORO UTILIZZO PER STUDI SULLA VARIAZIONE DEL LIVELLO DEL MARE

Ricerche paleoclimatiche riferite alle variazioni del livello del mare sono state effettuate analizzando barriere coralline formatesi con continuità, fanghi marini batiali con foraminiferi, sondaggi costieri. Tuttavia zone temperate, quali il Mediterraneo, offrono ai paleoclimatologi pochi materiali depositati con continuità: depositi marini batiali, depositi di *beach rock* e speleotemi. Per questo motivo gli studi relativi all'Olocene utilizzando gli speleotemi come indicatori paleoclimatici, si sono rivelati di grande interesse anche per la possibilità, in zone costiere, di utilizzarli per lo studio delle variazioni del livello del mare. Quella che segue è una sintesi storica di quanto pubblicato al riguardo dagli anni '70 ad oggi.

Spalding e Matthews nel 1972 ipotizzarono l'utilizzo di speleotemi sommersi (alle Bahamas in particolare) per lo studio dei *low stand* del mare durante gli stadi freddi o periodi interstadiali.

Harmon *et al.* (1978) datarono speleotemi emersi e sommersi alle Bermude compresi tra +16 e -11 m, e coralli ubicati tra +4 e +5 m. Datando con il metodo U/Th gli speleotemi ed i coralli gli Autori ricostruirono le variazioni del livello del mare (per profondità comprese tra +16 e -11) da 200.000 anni B.P. al presente. Nella curva si notano, tra l'altro, due picchi rispettivamente a +5 e -5 m, datati a 125 e 97 ka ed il passaggio del livello marino intorno ai -5.5 m a 6000 BP. Da un punto di vista tettonico il sito viene considerato stabile per cui le fluttuazioni osservate vengono considerate eustatiche.

Gascoyne *et al.* (1979) datarono con il metodo U/Th alcune stalagmiti fratturate, campionate a -45 m nelle Blue Holes (Bahamas), dimostrando che il livello del mare fosse più basso di almeno 42 m in un intervallo cronologico compreso tra 160 e 139 ka BP.

Harmon & Schwarcz (1981), in una grotta sommersa nelle isole Bermude, campionarono e datarono alcuni speleotemi a quote comprese tra -13 e -3. Sulla base dei risultati delle datazioni U/Th confrontati con i dati di letteratura relativi ai coralli, pubblicarono una curva dettagliata per il periodo compreso tra 130 e 68 ka, ben evidenziando i sottostadi isotopici 5e, 5c e 5a.

Li *et al.* (1989), utilizzando la nuova tecnologia ad alta risoluzione (spettrometria di massa U/Th), datarono

tra 280 e 40 ka BP una concrezione stalagmitica proveniente da una cavità carsica ubicata alla profondità di -15 m alle Bahamas. La possibilità di effettuare datazioni utilizzando pochi decigrammi di campione, aprì il campo ad indagini talmente dettagliate da rendere "visibili" alcuni hiati nella deposizione, contraddistinti dalla comparsa di ossidi di ferro (goethite), e interpretati come "vuoti tecnici" dovuti alla mancanza di concrezionamento per l'arrivo del mare in concomitanza con periodi interglaciali. Sulla base di questi dati, integrati con i risultati di Harmon & Schwarcz (1981) e di Gascoyne *et al.* (1979), gli Autori costruiscono una curva che dettaglia le variazioni del livello marino tra 280 e 40 ka BP e si correla con la curva del rapporto isotopico dell'ossigeno dei sedimenti marini (Martinson *et al.*, 1987).

Alessio *et al.* (1992) utilizzando datazioni al ^{14}C su speleotemi sommersi in alcune grotte del mar Tirreno, pubblicarono una curva di risalita del mare Mediterraneo da 43 ka BP al presente. Per la costruzione della curva vennero utilizzate datazioni sia sulla porzione continentale che su quella relativa ad un deposito organogeno marino successivamente concrezionato sugli speleotemi sommersi. Nell'interpretazione delle datazioni ^{14}C dell'intera porzione organogena marina, venne messo a punto un modello matematico che consentì di determinare il momento di inizio della concrezione marina e, di

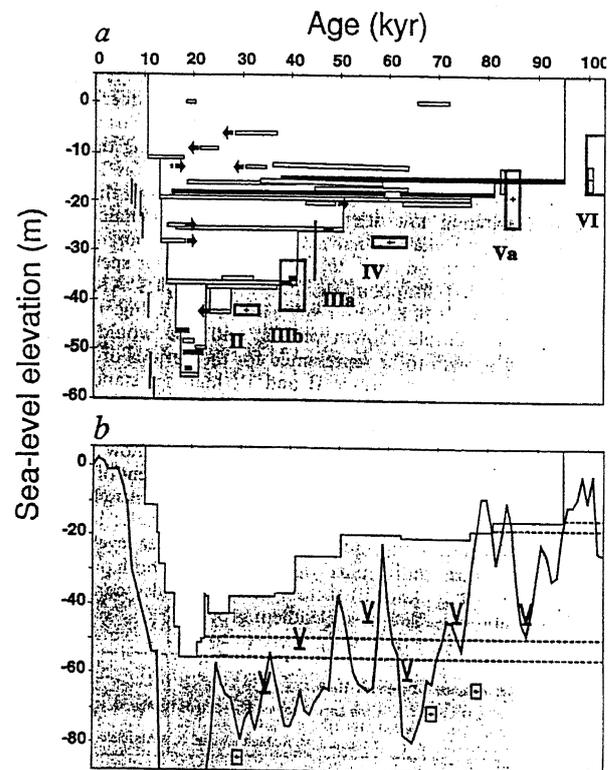


Fig. 3 - Curva di risalita del livello del mare delle Bahamas, secondo Richards *et al.*, 1994. Le linee orizzontali indicano i diversi speleotemi analizzati, a diverse quote, quindi l'assenza del mare.

*Constrained age/elevation sea-level curve based on speleothemes from the Bahamas from Richards *et al.* 1994. Horizontal bars represent single ages of speleothemes, and indicates absence of sea.*

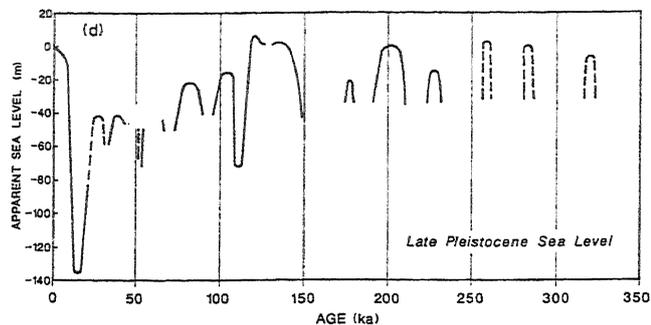


Fig. 4 - Curva di variazione del livello del mare nel Pleistocene medio e superiore ottenuta da Lundberg & Ford (1994) integrando dati originali, scaturiti da uno speleotema sommerso, con dati bibliografici.

Sea level rise curve during middle and late Pleistocene from Lundberg & Ford (1994). Original data are mixed together with bibliographical data.

conseguenza, l'arrivo del mare.

Richards *et al.* (1994) datarono numerosi speleotemi sommersi, campionati fino a -54.9 m presso il grande complesso carsico subacqueo delle "Blue Holes" (Grand Bahamas e South Andros). L'uso di particolari miscele per subacquei ha permesso campionamenti diretti a grande profondità (fino a -80 m). Le datazioni, effettuate con la tecnica U/Th-TIMS hanno la stessa precisione ottenuta da Li *et al.* (1989) e utilizzano una quantità di campione ancora inferiore che permette di aumentare la risoluzione temporale. Gli Autori costruiscono una curva di risalita del mare per il periodo compreso tra 80 e 10 ka BP attraverso la datazione di numerosi speleotemi, riscontrando una interruzione del concrezionamento avvenuto precedentemente all'ingressione del mare (mediamente intorno a 17 ka BP). Tale fenomeno venne interpretato come effetto del mescolamento di acque fredde provenienti dal mare artico ed affluite nel golfo del Messico, che causarono una riduzione di temperatura della superficie marina e un conseguente cambiamento climatico regionale a larga scala, tale da interrompere per la maggior parte dei casi, la concrezione degli speleotemi (fig. 3).

Lundberg e Ford (1994) eseguirono nuovi studi sullo speleotema analizzato da Li *et al.* (1989) campionato alla profondità di -15 m alle Bahamas. Utilizzando datazioni U/Th TIMS gli Autori ottennero una cronologia più dettagliata e costruirono una curva di risalita del mare da 300 ka BP al presente inserendo anche i dati di Harmon *et al.* 1978, Gascoyne *et al.* 1979, Richards *et al.* 1994, ed i dati sui coralli di Bard *et al.* 1990 (fig. 4). Tale curva viene inoltre paragonata al ciclo di insolazione di Milankovitch, e alla curva isotopica dell'ossigeno di Martinson *et al.* (1987) ed Imbrie *et al.* (1984). In particolare, Lundberg e Ford (1994) riportano i pochi dati disponibili al mondo riguardanti la posizione del livello del mare durante lo stadio isotopico 3 (35-60 ka BP), per il quale esistono ancora pochi studi e datazioni, che vanno da quote similari all'attuale, a -16 m, fino a circa -40 m

sotto l'attuale livello.

Alessio *et al.* 1994 pubblicano una curva (fig. 5) di variazione del livello del mare da 43 ka BP al presente, nella quale la porzione riguardante gli ultimi 10 ka viene costruita con 24 punti di controllo. La curva si basa sulla datazione di speleotemi campionati a diverse profondità in 2 grotte della Campania e della Toscana, implementarono le datazioni eseguite con le tecniche radiometriche con quelle ottenute con spettrometria di massa ad alta energia (AMS). L'intensificazione dei campionamenti rispetto alla curva degli stessi autori del 1992 risultò in una maggiore disponibilità di speleotemi sui quali eseguire le analisi con il ^{14}C . In questi casi le datazioni sono state effettuate sia sulla concrezione organogena marina (applicando il modello matematico) che sul guscio di alcuni Litofagi, (Antonoli & Oliverio, 1996)

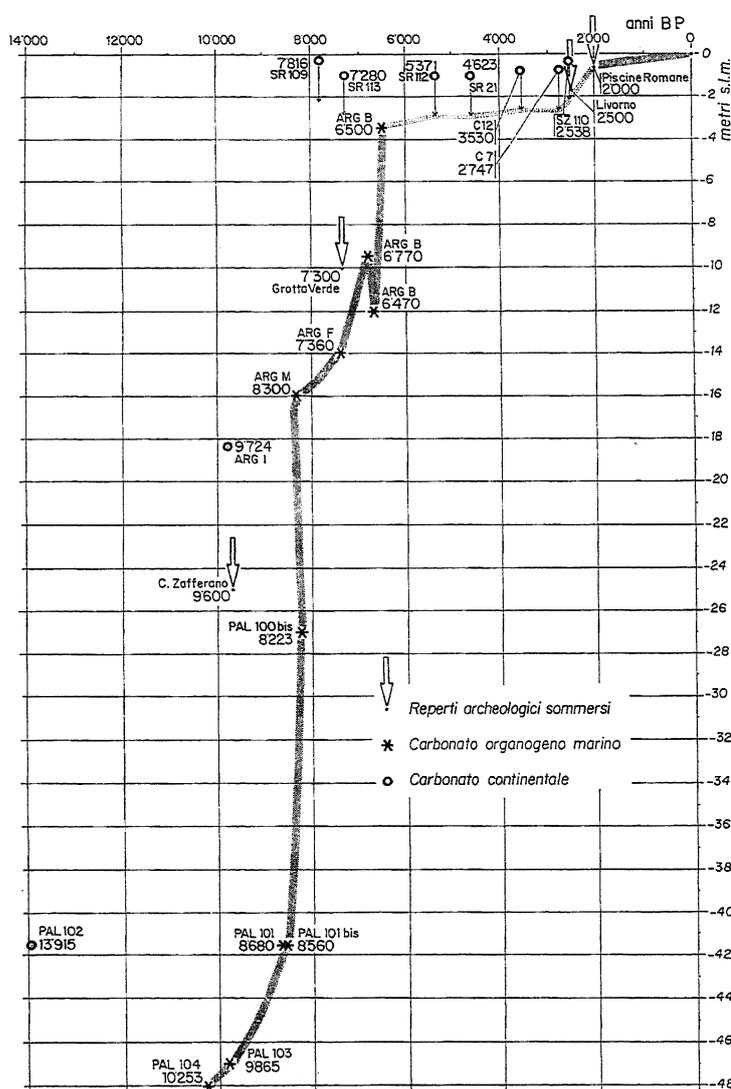


Fig. 5 - Risalita del livello del mare nell'Olocene: la curva di Alessio *et al.* (1994) ottenuta integrando datazioni di speleotemi a livelli marini-continentali provenienti da aree tettonicamente stabili con il controllo di dati afferenti a siti archeologici sommersi.

Holocene sea level rise from Alessio *et al.* (1994). Obtained mixing data coming from stable coastal area of marine organic overgrowth and subaerial dripstone speleothem checked by archaeological remain.

considerati i primi organismi colonizzatori non appena avvenuta la sommersione dello speleotema dal mare (data puntuale dell'arrivo del mare fig. 6).

Come si vede, rispetto agli anni '70 c'è stata una notevole evoluzione delle ricerche, sempre più precise grazie anche al dettaglio permesso da datazioni accurate. Un fattore molto importante preso in considerazione soprattutto nei lavori più recenti, è stata la precisa ricostruzione del tasso di subsidenza e dell'abbassamento tettonico dell'area presa in esame. A partire dagli anni '90, infatti, in tutti i lavori dove si pubblicano curve di risalita del livello del mare viene calcolato il tasso di innalzamento (o abbassamento) tettonico dell'area.

4. INDICATORI GEOCHIMICI - GLI ISOTOPI STABILI

4.1 Gli isotopi stabili

Nella geochimica isotopica, per caratterizzare la composizione isotopica dei carbonati, viene utilizzata la deviazione nel rapporto $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ del campione misurato rispetto al rapporto $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ di uno standard di riferimento. Questo rapporto è chiamato $\delta^{18}\text{O}$, ed è espresso in parti per mille (‰). In modo analogo il rapporto $\delta^{13}\text{C}$ definisce la deviazione del rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ del campione misurato rispetto al rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ di uno standard di riferimento. Lo standard utilizzato per le analisi isotopiche di Carbonio ed Ossigeno nei carbonati è una belemnite cretacea (*Belemnitella americana*) proveniente dalla Peedee Formation della South Carolina (PDB standard). Un altro standard utilizzato per la composizione isotopica di Ossigeno ed Idrogeno delle acque, è lo SMOW (Standard Mean Ocean Water), che presenta un rapporto $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ di $2005.20 (\pm 0.45) \cdot 10^{-6}$ (Baertschi, 1976).

L'incorporazione preferenziale dell'isotopo pesante (^{18}O e ^{13}C) o di quello più leggero (^{16}O e ^{12}C) nel reticolo dei carbonati dipende dal chimismo dei fluidi di precipitazione, dalla temperatura, da effetti cinetici ed effetti vitali, le influenze metaboliche indotte dall'attività di organismi.

4.1.1 L'interpretazione del $\delta^{18}\text{O}$ e la stima delle paleotemperature

Il rapporto $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ della calcite precipitata in equilibrio con l'acqua decresce con il crescere della temperatura (Epstein *et al.*, 1953). O'Neill *et al.* (1969) hanno determinato la costante di equilibrio per il sistema calcite-acqua nell'intervallo di temperatura 0-700°C, che risulta:

$$1000 \ln K_{c-w} = 2.78 (106 \text{ T}^\circ\text{K}^{-2}) - 2.89$$

dove $K_{c-w} = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{calcite}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{acqua}}$, e T°K = temperatura in Kelvin

Questa formula è stata modificata introducendo il fattore di frazionamento $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a $25^\circ\text{C} = 1.04012$, calcolato da Friedman & O'Neill, (1977). Hays & Grossman (1991) hanno successivamente adattato l'equazione di O'Neill *et al.* all'intervallo di temperatura compreso tra 0°C e 60°C :

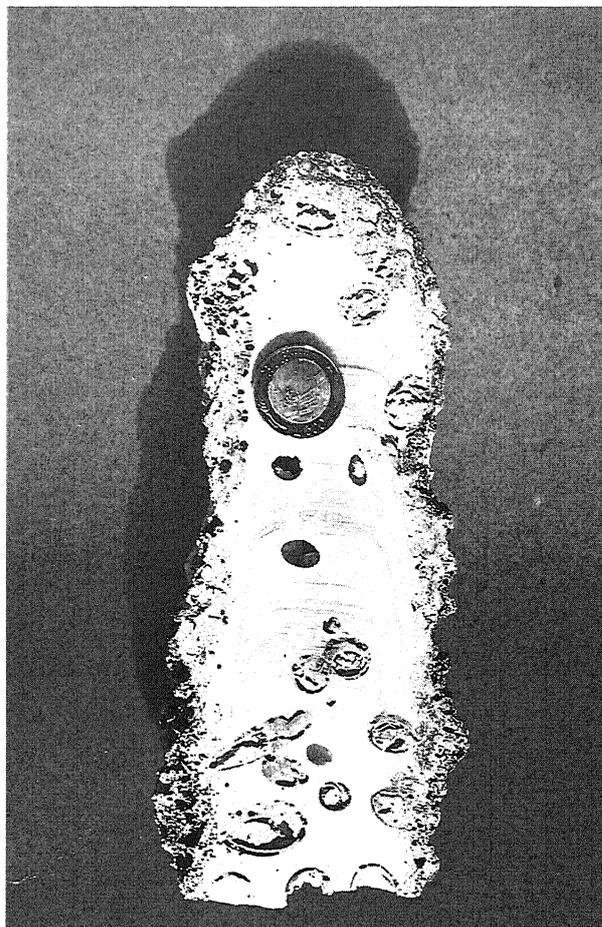


Fig. 6 - La fotografia rappresenta uno speleotema a livelli marini-continentali campionato a -48 m (Antonoli & Oliverio, 1996) in una grotta sommersa presso il Promontorio di Palinuro (SA). E' possibile notare la presenza di fori di molluschi litofagi ed, in alcuni casi, del resto dei gusci sottostanti la concrezione organogena marina e foranti la stalagmite: gli organismi litofagi sono i primi colonizzatori dell'ambiente carsico al momento della sommersione, permettendo di datare con notevole precisione l'arrivo del mare.

Stalactite showing continental-marine layer, sampled at -48 m in the Scaletta cave (Tyrrhenian sea, Palinuro Promontory, Salerno). Fossil shells of the boring mussel Lithofaga, provide for dating sea level rise. These bivalves being among the first colonizers of calareus substrates, can mark the earliest stages of marine submergence of the cave.

$$T(^{\circ}\text{C}) = 15.7 - 4.36 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w) + 0.12 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w)^2$$

dove $\delta^{18}\text{O}_c$ è il rapporto isotopico della calcite riferito al PDB, e $\delta^{18}\text{O}_w$ è il rapporto isotopico dell'acqua riferito allo SMOW. La relazione mostra uno spostamento di circa $-0.22\text{‰}/^{\circ}\text{C}$ nel $\delta^{18}\text{O}$ della calcite a 20°C , e di $-0.24\text{‰}/^{\circ}\text{C}$ a 10°C .

Per risalire alle variazioni della temperatura col tempo è necessario perciò conoscere la composizione isotopica dell'acqua di precipitazione. Comunemente si impiegano due tecniche per risalire al valore del $\delta^{18}\text{O}$ delle paleoacque: lo studio delle inclusioni fluide

(Schwarztz, 1986) e la misura del $\delta^{18}\text{O}_w$ di paleoacquiferi coevi al periodo di precipitazione dello speleotema (Talma & Vogel, 1992). In altri casi si sono ricostruiti i valori del $\delta^{18}\text{O}$ delle acque utilizzando modelli che descrivono il sistema evaporazione-trasporto-precipitazione nel ciclo dell'acqua (Gascoyne *et al.*, 1983).

In tutti i casi citati i risultati sono però solo parzialmente risolutivi. Il problema, a tutt'oggi, è ancora aperto.

Il valore del $\delta^{18}\text{O}$ delle acque meteoriche è legato alla latitudine (Hays & Grossman, 1991), alla distanza dall'oceano delle precipitazioni, all'assetto orografico e al clima della zona (Rozanski *et al.*, 1993). La combinazione di questi diversi parametri, a seconda della posizione fisiografica delle cavità, può dar luogo a differenti relazioni tra fluttuazioni del $\delta^{18}\text{O}$ e temperatura. Per questo motivo, analizzando speleotemi continentali, è difficile stabilire a priori se una variazione nel $\delta^{18}\text{O}$ lungo l'asse di crescita dello speleotema corrisponda ad una variazione positiva o negativa della temperatura. Un modo semplice per determinare il verso della correlazione $\delta^{18}\text{O}$ - temperatura è il confronto tra valori isotopici della calcite attuale con quelli di calcite più antiche (Gascoyne, 1992). Comunque, nella maggior parte delle aree alpine distanti dalla costa, e nelle zone temperate attuali, il $\delta^{18}\text{O}$ della calcite (rimanendo costante il $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua di percolazione), diventa più negativo al crescere della temperatura.

L'interpretazione del $\delta^{18}\text{O}$ in sedimenti e concrezioni organogene marine, nei fanghi batiali e nei coralli, è semplificata in quanto il $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua marina, dal Mesozoico fino ad oggi, dipende direttamente dal volume dei ghiacci (Veizer, 1983). E' quindi necessario tenere conto dell'effetto oceanico, il cambiamento del $\delta^{18}\text{O}$ nel *reservoir* oceanico a seguito delle variazioni di volume di ghiaccio continentale. Le glaciazioni intrappolando nelle calotte polari l'ossigeno leggero ($\delta^{18}\text{O}$ medio dei ghiacci polari = -38‰) arricchiscono il $\delta^{18}\text{O}$ delle acque oceaniche e, conseguentemente, nei carbonati marini. Il rapido scioglimento delle calotte polari comporta una brusca diminuzione di $0.8 \div 1.3\%$ nel valore del $\delta^{18}\text{O}$ nell'acqua e nei carbonati marini (Emiliani, 1966). Tenendo conto della formula di frazionamento acqua-calcite e dell'effetto oceanico, si può quindi affermare che, in carbonati di origine marina, un aumento della temperatura comporta sempre una diminuzione nel $\delta^{18}\text{O}$ della calcite.

4.1.2 Gli isotopi del carbonio negli speleotemi e il ciclo del carbonio nelle piante

Il carbonio disciolto nell'acqua di percolazione all'interno di una cavità deriva essenzialmente da tre fonti: CO_2 atmosferico; CO_2 del suolo e CO_3 della roccia incassante. In presenza di copertura pedologica il CO_2 del suolo è quello che maggiormente influenza il $\delta^{13}\text{C}$ delle acque di percolazione e, quindi, degli speleotemi.

Il $\delta^{13}\text{C}$ del suolo è legato direttamente ai tipi di vegetazione presente, che utilizzano due diversi cicli fotosintetici. Il più comune e primitivo è il ciclo C_3 utilizzato da tutte le piante arboree, arbusti, erbe, nonché graminacee e carex di stagione fredda, il cui $\delta^{13}\text{C}$ nei tessuti vegetali varia da -23 a -35‰ (media -26‰) (Cerling 1984). Il ciclo C_4 è utilizzato da graminacee e carex di stagione calda, la cui composizione in $\delta^{13}\text{C}$

varia da -10 a -14‰ (in media -13‰). Ecosistemi con significative percentuali di piante C_4 sono le savane tropicali, le praterie temperate e le macchie di zone semi-desertiche.

Tenendo in considerazione il diverso coefficiente di diffusione per $^{12}\text{CO}_2$ e per $^{13}\text{CO}_2$ (Cerling, 1984), e il fattore di frazionamento tra CO_2 e CaCO_3 (Friedman & O'Neill, 1977), i valori previsti per il $\delta^{13}\text{C}$ nella calcite inorganica sono di circa +1.8 e -11.8‰ rispettivamente per associazioni vegetali completamente C_4 e C_3 (Cerling & Hay, 1986).

Fluttuazioni del $\delta^{13}\text{C}$ in speleotemi precipitati in condizioni di equilibrio isotopico, possono perciò essere interpretate come variazioni delle associazioni vegetazionali al di sopra della cavità (Bar-Matthews *et al.*, 1991; Talma & Vogel, 1992). Queste variazioni sono da collegarsi alle condizioni climatiche locali e in particolare alle disponibilità di acqua durante la stagione estiva. In prima approssimazione si possono pertanto interpretare le fluttuazioni del $\delta^{13}\text{C}$ negli speleotemi continentali come variazioni climatiche arido-umido: in periodi umidi l'attività del suolo sarà massima e il $\delta^{13}\text{C}$ degli speleotemi avrà valori molto negativi (-12‰) tipici di associazioni C_3 ; in periodi aridi l'attività del suolo sarà ridotta e il $\delta^{13}\text{C}$ degli speleotemi avrà valori meno negativi (tra -5 e 0‰).

I valori del $\delta^{13}\text{C}$ in concrezioni marine dipendono invece dagli "effetti vitali" esercitati da ciascuna specie organica sul frazionamento isotopico, e dalla composizione mineralogica del CaCO_3 (calcite o aragonite).

4.2. Applicazione degli isotopi stabili nello studio degli speleotemi continentali

Studi condotti in alcune cavità negli Stati Uniti orientali (Yonge *et al.*, 1985) hanno accertato che la composizione isotopica delle acque di percolazione all'interno di cavità è costante durante l'anno, e si avvicina a quella della media delle precipitazioni locali, che invece sono soggette a variazioni stagionali anche di +/- 2‰ (Rozanski *et al.*, 1993). Questo perchè lo spessore di roccia al di sopra della cavità è sufficiente per esercitare un effetto tampone sulla composizione isotopica delle acque, che hanno tempi di residenza variabili da 1 mese, come nello Yorkshire (Atkinson *et al.*, 1985), fino ad alcuni decenni.

I primi studi sulla composizione isotopica degli speleotemi e sulla loro utilizzazione come indicatori paleoclimatici risalgono ai primi anni '70. Hendy (1971) notò che dei tre meccanismi responsabili della precipitazione degli speleotemi, cioè: (1) lento degassamento di CO_2 dalla soluzione, (2) rapida degassamento dalla soluzione, (3) evaporazione; solamente il primo avviene in condizioni di equilibrio isotopico. Gli ultimi due processi provocano un simultaneo frazionamento degli isotopi del carbonio e dell'ossigeno, in quanto l'isotopo più leggero viene incorporato preferenzialmente dalla fase gassosa. Hendy (1971) indicò inoltre i requisiti sperimentali necessari per verificare se la calcite sia precipitata in condizioni di equilibrio isotopico: (1) il valore del $\delta^{18}\text{O}$ deve essere costante lungo una stessa lamina di accrescimento; (2) non ci deve essere covarianza tra $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ lungo una singola lamina di crescita.

Variazioni del $\delta^{18}\text{O}$ lungo una singola lamina di crescita indicano che la precipitazione può essere stata

influenzata dall'evaporazione dell'acqua, piuttosto che dal lento degassamento di CO_2 . Covarianza del $\delta^{18}\text{O}$ con il $\delta^{13}\text{C}$ lungo una lamina di crescita indicano la prevalenza di effetti cinetici. Hendy concluse affermando che solo quando la calcite degli speleotemi si deposita in equilibrio isotopico con l'acqua di percolazione, la variazione del $\delta^{18}\text{O}$ riflette effettive variazioni climatiche.

Harmon *et al.* 1978 eseguirono numerose analisi del $\delta^{18}\text{O}$ su speleotemi campionati in 6 siti degli USA datandoli con il metodo U/Th e costruirono una curva paleoclimatica compresa tra 200.000 anni e il presente. Confrontando la loro curva con la corrispondente curva paleoclimatica ottenuta da Shackleton e Opdyke (1973), Harmon *et al.* ipotizzarono che gli speleotemi potessero rappresentare il migliore strumento per lo studio dell'evoluzione del clima in ambiente continentale per gli ultimi 650.000 anni (limite del metodo U/Th). Gewalt (1981) portò a termine il primo studio di dettaglio di una stalagmite, interamente olocenica, datata con il ^{14}C . La misura lungo l'asse di accrescimento dei valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ mise in evidenza numerose variazioni paleoclimatiche in senso freddo e caldo. Henning *et al.* (1983) analizzarono 660 speleotemi e 140 depositi travertinosi: la loro sintesi mostra una buona correlazione con la curva del $\delta^{18}\text{O}$ dei sedimenti marini, pur esistendo delle ovvie differenze geografiche. Gordon *et al.* (1989) analizzarono 341 speleotemi provenienti dalla Gran Bretagna e datati con il U/Th. Ne scaturì una dettagliata analisi statistica tra 200.000 e 20.000 anni, con nove picchi distinti corrispondenti ad altrettanti periodi più caldi (in particolare lo stadio 3 è molto ben rappresentato). Winograd *et al.*, 1992 analizzarono il $\delta^{18}\text{O}$ di una calcite di vena di ambiente continentale ricostruiscono variazioni climatiche degli ultimi 380 ka. Holmgren *et al.* (1995) riportano dettagliate analisi isotopiche su una stalagmite datata tra 50 e 20 ka BP mettendo in luce un evidente riscaldamento intorno a 50 ka BP.

Genty *et al.* (1995) pubblicarono uno studio preliminare su una stalagmite naturale formatasi in una galleria artificiale tra il 1958 e il 1993. La stalagmite è costituita da 35 lamine annuali di accrescimento, ciascuna delle quali è formata da due sub-lamine stagionali caratterizzate da tessitura e composizione isotopica differente. Questa osservazione ha posto in evidenza che gli speleotemi possono dare una risoluzione annuale delle variazioni dei parametri ambientali, che è di particolare interesse soprattutto per determinare la velocità con cui avvengono drammatici cambiamenti climatici.

Nonostante sia ormai noto che gli speleotemi sono potenziali registratori delle fluttuazioni paleoclimatiche (Ford & Williams, 1989; Gascoyne, 1992), resta ancora molto lavoro da fare per risalire alla quantificazione di variabili indispensabili (es. composizione isotopica originale dell'acqua di precipitazione dello speleotema), e per risolvere problemi inerenti possibili modificazioni diagenetiche. Queste ultime, infatti, possono alterare completamente i parametri geochimici originali della calcite (Frisia *et al.*, 1995; Frisia, 1996) e portare a interpretazioni errate.

In conclusione, allo stato attuale delle conoscenze, è necessario utilizzare solamente speleotemi in cui non siano state riconosciute con tecniche

di microscopia ottica o elettronica modificazioni diagenetiche, per utilizzare con sicurezza i parametri geochimici quali il $\delta^{18}\text{O}$ e i rapporti di attività degli isotopi radioisotopici. Riportiamo ad esempio una interpretazione dei dati paleoclimatici di Gascoyne, 1992 (fig 7).

4.3 Applicazione degli isotopi stabili nello studio delle concrezioni marine su speleotemi sommersi

Lo studio isotopico del carbonato in incrostazioni biogeniche marine su speleotemi sommersi presenta le stesse problematiche che si incontrano nell'interpretazione della composizione isotopica dei gusci di altri organismi marini, quali foraminiferi planctonici, e dello scheletro dei coralli. Infatti, come già accennato, il $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ di ciascuna specie non dipende solamente dalla temperatura e dalla composizione dell'acqua (effetto oceanico), ma anche dagli effetti metabolici e dalla composizione mineralogica del carbonato che può precipitare sotto forma di calcite o aragonite. Le due fasi mineralogiche del CaCO_3 hanno differenti valori delle costanti di equilibrio: a parità di altre condizioni, quali la temperatura e la salinità dell'acqua, il $\delta^{18}\text{O}$ nell'aragonite risulta più positivo da 1 a 3‰ rispetto al $\delta^{18}\text{O}$ nella calcite (cfr. Veizer, 1983; Gonzales & Lohmann, 1987). Per queste ragioni non è possibile calcolare precisamente le paleotemperature dell'acqua oceanica, ma si possono utilizzare le fluttuazioni del $\delta^{18}\text{O}$ per stimare qualitativamente le variazioni di temperatura nelle acque marine nel passato.

L'azione metabolica ed il tipo di molecole organiche componenti l'organismo oltre a favorire la precipitazione di una fase mineralogica rispetto all'altra, possono frazionare gli isotopi in maniera differente per cui, a parità di altre condizioni fisico-chimiche, una specie può preferire incorporare isotopi leggeri rispetto ad un'altra che, magari, vive vicino. Per questo motivo è opportuno studiare le variazioni del contenuto isotopico utilizzando una sola specie della quale sia noto il fattore di frazionamento isotopico per differenti temperature.

Inoltre, anche per i carbonati organogeni marini, vi possono essere problemi di ricristallizzazione che possono comportare modificazioni dei parametri geochimici

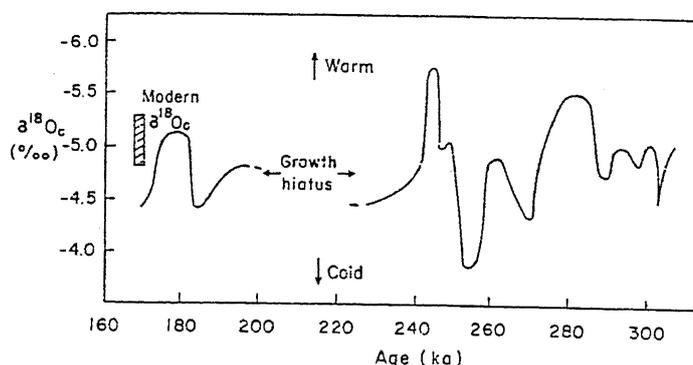


Fig. 7 - Serie isotopica dell'ossigeno ed interpretazione paleoclimatica di uno speleotema proveniente dalla Gran Bretagna.

Isotopic data and paleoclimatic interpretation of a speleothem coming from Great Britain.

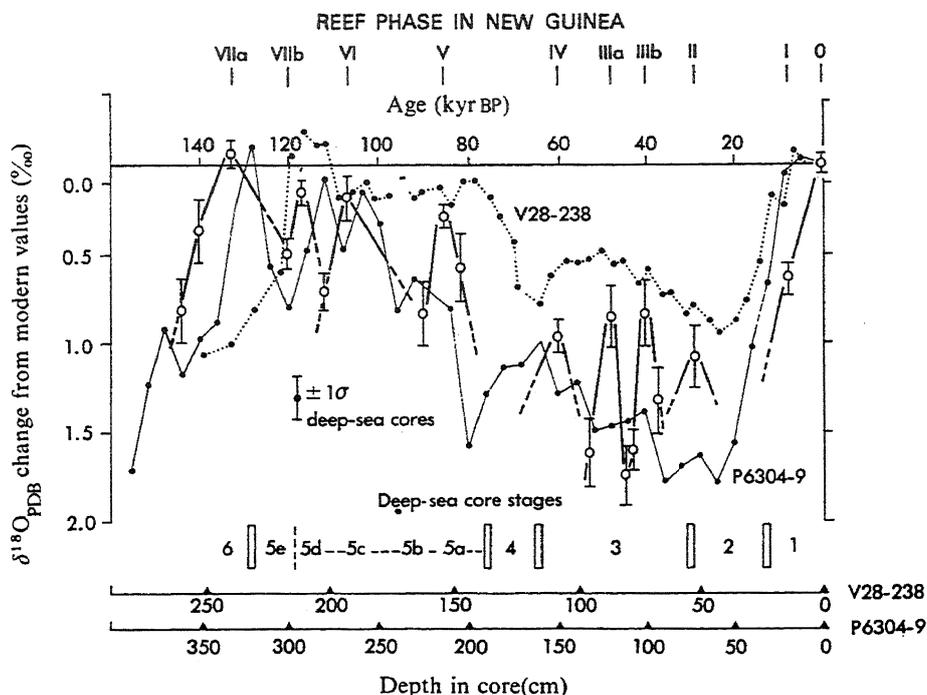


Fig. 8 - Curve di variazione del $\delta^{18}\text{O}$ negli ultimi 150 ka effettuate su *Tridacna gigas* della barriera corallina della Nuova Guinea, su carote nei Caraibi (P6304-9) e su foraminiferi planctonici in carote provenienti dall'area equatoriale del Pacifico (V28-238). Da Aharon 1983.

$\delta^{18}\text{O}$ isotopic curve in the last 150 ka drowned on *Tridacna gigas* (Nuova Guinea), drilled on Caraibi reef (P6304-9) and calculated on planctonic foraminifera in a core coming from equatorial area of Pacific (V28-238). From Aharon 1983.

connessa all' incremento del volume dei ghiacci. A tale riguardo sono stati pubblicati numerosi dati riguardanti i fanghi batiali (Shakleton, 1987), coralli (Aharon, 1983; fig. 8) e alcuni, riguardanti analisi paleoclimatiche su concrezioni marine del Tirreno (Antonoli e Improta 1996; Antonoli et al 1997, fig. 9).

5. CONCLUSIONI

L'uso di speleotemi quali indicatori fisici e geochemici nelle ricostruzioni paleoclimatiche risulta particolarmente proficuo sia in ambiente continentale che in ambiente costiero. In particolare, per lo studio delle variazioni del livello del mare effettuato in zone a clima temperato come il Mediterraneo, l'analisi di speleotemi a livelli marini-continentali si è dimostrata particolarmente utile, data la carenza di altri indicatori geologici databili, sedimentati con con-

nel CaCO_3 , sebbene le fluttuazioni del $\delta^{18}\text{O}$ legate alle variazioni di temperatura continuano a rimanere registrate nel carbonato (Horibe & Oba, 1972). Per questo motivo vengono sempre più utilizzate le tecniche di microscopia elettronica a trasmissione (TEM) che permettono di individuare con precisione fenomeni diagenetici a scala inferiore al nanometro e, quindi, interpretare correttamente le analisi geochemiche (Frisia & Wenk, 1985, 1994; Frisia, 1996).

In sintesi, per organismi della stessa specie non diagenizzati e a composizione mineralogica costante, si può affermare che l'aumento del $\delta^{18}\text{O}$ corrisponde ad una diminuzione di temperatura

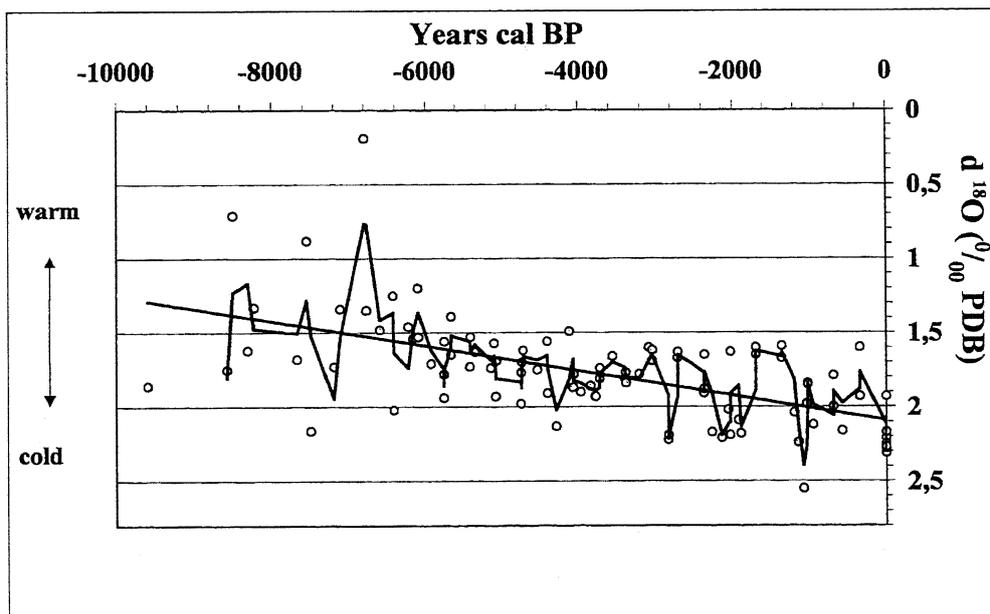


Fig. 9 - La curva mostra l'andamento del $\delta^{18}\text{O}$ riferibile al trend della temperatura superficiale del mare Tirreno durante l'Olocene (da circa 9ka cal BP al presente). I dati provengono da 8 speleotemi a livelli marini-continentali provenienti da Palinuro ed Argentarola (vedi fig. 1 e 2) campionati tra -41.5 e -6 m. Da Antonoli et al. (1997).

$\delta^{18}\text{O}$ isotopic curves referred to the temperature trend during Holocene (from 9 ka cal BP since the present day) data coming from 8 speleothemes continental-marine layer sampled at Palinuro promontory and Argentarola cave (Tyrrhenian sea) (see fig. 1 e 2). between -6 and -41.5 meters From Antonoli et al (1997).

tinuità.

Le tecniche di datazione che richiedono oramai pochi decigrammi di campione sono in grado di valutare con dettaglio piccole variazioni temporali occorse durante la formazione degli speleotemi.

Per quanto riguarda lo studio delle variazioni del rapporto isotopico dell'ossigeno, durante il Quaternario, in presenza cioè di fluttuazioni glaciali/interglaciali, uno spostamento positivo del $\delta^{18}\text{O}$ indica quasi sempre (in condizioni di equilibrio isotopico e in assenza di fenomeni di ricristallizzazione) un raffreddamento, cioè una maggiore quantità di ghiacci continentali. Allo stato attuale delle conoscenze, è molto difficile giungere a una determinazione quantitativa delle fluttuazioni di temperatura. Questo vale sia per gli speleotemi continentali (temperatura delle acque di percolazione a delle acque freatiche), sia per le concrezioni organogene marine (temperatura dell'acqua marina).

La correlazione tra le curve di risalita del livello mare costruite con gli speleotemi a livelli marini, e le curve isotopiche di speleotemi continentali ha una enorme potenzialità per le ricostruzioni paleoclimatiche di dettaglio per gli ultimi 650.000 anni. Infatti, gli speleotemi sommersi possono fornire le informazioni mancanti nel record degli speleotemi continentali per quanto riguarda i periodi glaciali, mentre l'esatta collocazione nel tempo delle risalite marine può permettere di interpretare contemporanei spostamenti del $\delta^{18}\text{O}$ nelle serie continentali in termini di temperatura o piovosità. Tuttavia, la quantificazione di questi parametri richiede l'utilizzo e la taratura di sofisticati modelli paleoclimatici ancora in evoluzione. Tali modelli (GCM etc.) possono essere notevolmente migliorati e implementati dalla combinazione del record continentale con quello marino costiero che, quindi, promette di essere nell'immediato futuro uno degli strumenti più utili per la ricostruzione dei cambiamenti climatici e del loro impatto sull'ambiente in aree attualmente temperate.

BIBLIOGRAFIA

- Aharon P., 1983 - *140000-Yr Isotope Climatic Record from Raised Coral Reefs in New Guinea*. *Nature*, **304**, 720-730.
- Antonoli F. & Improta S., 1996 - *Level and Temperature Changes in The Mediterranean Sea During The Holocene*. Volume Degli Abstracts Del Convegno Aiqua-Mtsn : Modificazioni Climatiche ed Ambientali tra il Tardiglaciale e L'Olocene Antico in Italia, 66-68.
- Antonoli F., Parello F. & Silenzi S., 1997 - *Ricostruzione delle paleotemperature oloceniche nel Tirreno attraverso la misura della composizione isotopica dell'Ossigeno su speleotemi sommersi*. *Geoitalia*, Forum FIST, vol 2 abstract, 216-217.
- Alessio M, Allegri L., Antonoli F., Belluomini G., Ferranti L., Improta S., Manfra L. & Proposito A., 1992 - *Risultati Preliminari Relativi Alla Datazione Di Speleotemi Sommersi Nelle Fasce Costiere Del Tirreno Centrale*. *Il Giornale Di Geologia*, **54**, N 2, 1, 165-193.
- Aiessio M., Allegri L., Antonoli F., Belluomini G., Improta S., Manfra L., Preite M., 1994 - *La Curva Di Risalita Del Mare Tirreno Negli Ultimi 43 Ky Ricavata Da Datazioni Su Speleotemi Sommersi E Dati Archeologici*. *Memorie Descrittive Del Servizio Geologico Nazionale*, Vol **52**, 235-256.
- Antonoli F. & Oliverio M., 1996 - *Holocene Sea-Level Rise Recorded By A Radiocarbon Dated Mussel In A Submerged Speleothem Beneath The Mediterranean Sea*. *Quaternary Research*, **45**, 241-244.
- Atkinson T.C., Hess J.W. & Harmon R.S., 1985 - *Stable Isotope Variations In Recharge To A Karst Acquifer, Yorkshire Dales, England: Preliminary Work*. - *Ann. Soc. Geol. Belg.*, **T108**, 225-231.
- Atkinson T.C., Lawson P.L., Smart R.S., Harmon R.S., & Hess J.W., 1986 - *New Data On Speleothem Deposition And Paleoclimate In Britain Over The Last Forty Thousand Years*. *Jour. Quat. Sci.*, **1** (1), 67-72.
- Baertschi P., 1976 - *Absolute ^{18}O Content Of Standard Mean Ocean Water*. - *Earth Planet. Sci. Lett.*, **31**, 341-348.
- Bard E., Hamelin B., Arnold M., Montaggioni L., Cabioch G., Faure G. & Rougerie F., 1996 - *Deglacial Sea-Level Record From Tahiti Corals And The Timing Of Global Meltwater Discharge*. *Nature*, **382**, 241-244.
- Bar-Matthews M., Matthews A. & Ayalon A., 1991 - *Environmental Controls Of Speleothem Mineralogy In A Karstic Dolomitic Terrain (Soreq Cave, Israel)*. *Journal Of Geology*, **99**, 189-207.
- Bastin B. & Gewalt M., 1986 - *Analyse Pollinique Et Datation 14c De Concretions Stalagmitiques Holocenes*. *Geogr. Phis. Et Quat.*, **XI** (2), 185-96.
- Borsato A., 1997 - *Late-Glacial To Holocene Biogenic Moonmilk And Calcareous Tufa Deposits From Caves In Trentino (Ne-Italy): Environment Of Precipitation And Paleoclimatic Significance*. *Il Quaternario - Italian Journal Of Quaternary Sciences*, **9** (2), (In Stampa).
- Borsato, A., Quinif Y. & Bini A., 1997 - *Age Distribution And U-Series Isotopic Composition Of Southern Alps Speleothems*. *Zeitschrift Fuer Geomorphologie (Subjudice)*.
- Cabrol P., 1978 - *Contribution A L'etude Du Concretionnement Carbonate Des Grottes Du Sud De La France, Morphologie, Genese, Diagenese*. *Mem. Centre D'etude Et De Recherches Geologiques Et Hydrologiques, Univ. Montpellier*, T.Xii, 1-279.
- Cerling T.E., 1984 - *The Stable Isotope Composition Of Soil Carbonate And Its Relationship To Climate*. *Earth Planet. Sci. Letters*, **71**, 229-240.
- Cerling T.E. & Hay R.L., 1986 - *An Isotopic Study Of Paleosol Carbonates From Olduvai Gorge*. - *Quat. Res.*, **25**, 63-78.
- Emiliani C., 1966 - *Paleotemperatures Analysis Of Caribbean Cores P-6304-8 And P-6304-9 And A Generalized Temperature Curve For The Past 425,000 Years*. *Jour. Geol.*, **74**, 109-124.
- Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H. & Urey H.C., 1953 - *Revised Carbonate-Water Isotopic Temperature Scale*. - *Geol. Soc Am. Bull.*, **64**, 1315-1326.
- Ford D.C. & Williams P.W., 1989 - *Karst Goemorphology And Hydrology*. - *Unwin Hyman, London*, Pp. 601.

- Friedman I. & O'Neill J.R., 1977 - *Compilation Of Stable Isotope Fractionation Factors Of Geochemical Interest*. - In: Fleischer E.M. (Ed.). *Data Of Geochemistry*. - Washington Dc, Us Govern. Printing Office.
- Frisia S., 1996 - *Petrographic Evidences Of Diagenesis In Speleothems: Some Examples*. *Speleochronos*, **7**, 21-30.
- Frisia S., Borsato A. & Quinif Y., 1995 - *Diagenetic Modification In Old Speleothems From The Dolomites. Criteria For Recognition And Paleoclimatic Implications*. In: Bosence D., (Editor), 1995 - 10th Bathurst Meeting Of Carbonate Sedimentologists, Egham, Surrey 2-5 Luglio 1995. Abstracts Volume : **22**.
- Frisia S. & Wenk H-R., 1985 - *Replacement Of Aragonite By Calcite In Sediments From The San Cassiano Formation (Italy)*. *Journal Of Sedimentary Petrology*, **55**, 159-170.
- Frisia S., And Wenk H-R., 1994 - *Tem And Aem Study Of Pervasive, Multi-Step Dolomitization Of The Upper Triassic Dolomia Principale (Northern Italy)*. *Journal Of Sedimentary Petrology*, **63**, 1049-1058.
- Frisia S., Borsato A., Spiro B., Heaton T., Huang Y., Mcdermott, F. & Dalmeri, G., 1997 *Holocene Palaeoclimatic Fluctuations Recorded By Stalagmites: Grotta di Ernesto (N-Italy)*. In: 12th Int. Congr. Of Speleology, La Chaux-De-Fonds, August 1997 - Extended Abstract Volume.
- Gascoyne M., 1992 - *Paleoclimate Determination From Cave Calcite Deposits*. *Quaternary Science Reviews*, **11**,. 609-632.
- Gascoyne M., Benjamin G., Schwarcz H. & Ford D., 1979 - *Sea-Level Lowering During The Illinoian Glaciation: Evidence From A Bahama 'Blue Hole'*. *Science*, **205**, 806-808.
- Gascoyne M., Ford D.C. & Schwarcz H.P., 1983 - *Rates Of Cave And Landform Development In The Yorkshire Dales From Speleothem Age Data*. *Earth Surf. Proc. Landforms*, **8**, 557-568.
- Gascoyne M., & Nelson D.E., 1983 - *Growth Mechanisms Of Recent Speleothems From Castelguard Cave, Columbia Icefield, Alberta, Canada, Inferred From A Comparison Of Uranium-Series And Carbon- 14 Age Data*. *Artic And Alpine Res.*, **15** (4), 537-542.
- Gewelt M., 1981 - *Les Variations Isotopiques Du Carbone Et De L'oxygene Dans Une Stalagmite De La Grotte De Remouchamps*. *Annales De La Soc. Geol. Belgique*, T. **104**, 269-279.
- Genty D., Quinif Y. & Keppens E., 1995 - *Les Variations Saisonnières Des Lamines De Croissance Mises En Evidance Par Le Dosage Des Isotopes Stables De L' Oxygène Et Du Carbone*. *Speleochronos*, **6** (1995),32-35.
- Gonzales L.A. & Lohmann K.C. (1987) - *Controls On Mineralogy And Composition Of Spelean Carbonates: Carlsbad Caverns, New Mexico*. In: James N.P. & Choquette P.W. (Ed.): *Paleokarst*, Springer- Verlag, New York, 81-101.
- Gordon D., Smart P., Ford D., Andrews J., Atkinson T., Rowe P. & Christopher N., 1989 - *Dating Of Late Pleistocene Interglacial And Interstadial Periods In The United Kingdom From Speleothems Growth Frequency*. *Quat. Res.*, **31**, 14-26.
- Harmon R.S., Schwarcz H.P., & Ford C.D., 1978 - *Late Pleistocene Sea Level History Of Bermuda*. *Quat. Res.*, **9**, 205-218.
- Harmon R.S. & Schwarcz H.P., 1981 - *Changes Of 2h And 18o Enrichment Of Meteoric Water And Pleistocene Glaciation*. *Nature*, **290**, 125-128.
- Hays P.D. & Grossman E.L., 1991 - *Oxygen Isotopes In Meteoric Calcite Cements As Indicators Of Dontinental Paleoclimate*. *Geology*, **19**, 441-444.
- Hendy C.H., 1971 - *The Isotopic Composition Of Speleothems - I. The Calculations Of The Effects Of Different Modes Of Formation On The Isotopic Composition Of Speleothems And Their Applicability As Paleoclimatic Indicators*. *Geoc. Cosmoc. Acta*, **35**, 801-824.
- Henning G.J., Grun R. & Brunnacher K., 1983 - *Speleothems, Travertines And Paleoclimates*. *Quat. Res.*, **29**, 1-29.
- Hill C.A. & Forti P., 1986 - *Cave Minerals Of The World*. National Speleological Society, Huntsville, Alabama, 1-238.
- Holmgren K., Lauritzen S.E. & Possnert G., 1994 - *230th/234u And 14c Dating Of A Late Pleistocene Stalagmite In Lobatse li Cave, Botswana*. *Quat. Sci. Rev.*, **13**, 111-119.
- Holmgren K., Karlen W. & Shaw P., 1995 - *Paleoclimatic Significance Of The Stable Isotopic Composition And Petrology Of A Late Pleistocene Stalagmite From Botswana*. *Quat. Res.*, **43**, 320-328.
- Horibe Y. & Oba T., 1972 - *Temperature Scales Of Aragonite-Water And Calcite-Water Systems*. *Fossil*, **23/24**, 69-79.
- Imbrie J., Hays J., Martinson D., Mcintyre A., Mix A., Morley J., Pisias N., Prell W. & Shackleton N., 1984 - *The Orbital Theory Of Pleistocene Climate: Support From A Revised Chronology Of The Marine D18o Record*. Berger A. Et Al. (Eds.), *Milankovitch And Climate*, Pp. 269-305. Reidel, Dordrecht.
- Ivanovich M. & Harmon R.S., 1982 - *Uranium Series Disequilibrium*. Applications To Environmental Problems., Clarendon Press, Oxford.
- Li W. X., Lundberg J., Dickin A., Ford D., Schwarcz H., McNutt R. & Williams D., 1989 - *High-Precision Mass-Spectrometric Uranium-Series Dating Of Cave Deposits And Implications For Palaeoclimate Studies*. *Nature*, **339**, 534-536.
- Lundberg J. & Ford D., 1994 - *Late Pleistocene Sea Level Change In The Bahamas From Mass Spectrometric U-Series Dating Of Submerged Speleothem*. *Quat. Sci. Rev.*, **13**, 1-14.
- Maire R., 1990 - *La Haute Montagne Calcaire*. - *Karstologia, Memoires*, **3**, 1-732.
- O'Neill J.R., Clayton R.N. & Mayteda T., 1969 - *Oxygen Isotope Fractionation In Divalent Metal Carbonates*. *Journ. Chem. Phys.*, **51**, 5547-5558.
- Martinson D.G., Pisias N.G., Hays J.D., Imbrie J., Moore T.C. & Shackleton N.J., 1987 - *Age Dating And The Orbital Theory Of The Ice Age: Development Of A High-Resolution Zero To 300,000-Year Chronostratigraphy*. *Quat. Research*, **27**, 1-29.
- Richards A., Smart P. & Edwards L., 1994 - *Maximum*

- Sea Level For The Last Glacial Period From U-Series Ages Of Submerged Speleothems. Nature, 367, 357-360.*
- Rozanski K., Araguas-Araguas L. & Gonfintini R., 1993 - *Isotopic Patterns In Modern Global Precipitation*. In: Swart P.K., Lohmann K.C., Mckenzie J. & Savin S. (Eds): *Climate Change In Continental Isotopic Records, Geoph. Monograph. 78, 1-36 (1993)*
- Schwarcz H.P., 1986 - *Geochronology And Isotopic Geochemistry Of Speleothems*. In: Fritz P. & Fontes J.C. (Ed.): *Handbook Of Environmental Isotope Geochemistry*. - Elsevier, Amsterdam, 271-303.
- Shackleton N.J. & Opdyke N.D., 1973 - *Oxygene Isotope And Paleomagnetic Stratigraphy Of Equatorial Pacific Core V28-238: Oxygene Isotope Temperatures And Ice Volumes On A 105 And 106 Year Scale. Quat Res., 3, 39-55.*
- Spalding R.F. & Matthews T.D., 1972 - *Stalagmites From Caves In The Bahamas: Indicators Of Low Sea Level Stand. Quat. Res., 2, 47-472.*
- Talma A.S. & Vogel J.C., 1992 - *Late Quaternary Paleotemperatures Derived From A Speleothem From Cango Cave, Cape Province, South Africa*. - *Quat. Research, 37, 203-213.*
- Thrailkill J.V., 1971 - *Carbonate Deposition In Carlsbad Caverns. Jour. Geol., 79, 683-695.*
- Tucker, M.E., 1981 - *Sedimentary Petrology. An Introduction*. John Wiley & Sons, New York, 252 Pp.
- Veizer J., 1983 - *Trace Elements And Isotopes In Sedimentary Carbonates*. - In: Reeder R.J. (Ed.): *Carbonates: Mineralogy And Chemistry, Reviews In Mineralogy, 11, 265-299.*
- Winograd I.J., Coplen T.B., Landwehr J.M, Riggs A.C., Ludwig K.R. Szabo B.J., Kolesar P.T. & Revesz K.M., 1992 - *Continuous 500,000- Year Climate Record From Vein Calcite In Devils Hole, Nevada*. - *Science, 238, 255-260.*
- Yonge C.J., Ford D.C., Gray J. & Schwarcz H.P., 1985 - *Stable Isotope Studies Of Cave Seepage Water*. - *Chem. Geol., 58, 97- 105.*

*Ms: ricevuto il: 30 giugno 1997
 Inviato all'A. per la revisione il: 20 ottobre 1997
 Testo definitivo ricevuto il: 23 novembre 1997*

*Ms received: June 30, 1997
 Sent to the A. for a revision: October 20, 1997
 Final text received: November 23, 1997*