



Graziano Cancian

I MINERALI DI GROTTA NEL FRIULI VENEZIA GIULIA

CAVE MINERALS IN FRIULI VENEZIA GIULIA

Riassunto breve - Nell'articolo vengono riportate le caratteristiche di 43 minerali di grotta finora identificati nel Friuli Venezia Giulia. Sono compresi in queste classi: ossidi e idrossidi, carbonati, solfati, fosfati, silicati. Le principali scoperte sono state effettuate a partire dal 1984, grazie soprattutto all'uso della diffrattometria a raggi X. Alcuni ritrovamenti sono stati i primi in Italia. Queste ricerche hanno dimostrato che nelle grotte sono presenti più fasi mineralogiche di quanto si ritenesse in passato. Il ritrovamento di questi minerali, pertanto, porta un utile contributo alla conoscenza del carsismo sotterraneo, poiché sono il prodotto di reazioni chimiche qui avvenute, inoltre, spesso sono stabili solo in determinate condizioni ambientali.

Parole chiave: Minerali di grotta, Friuli Venezia Giulia.

Abstract - *In this paper we displays the features of the until now identified 43 cave minerals found in Friuli-Venezia Giulia Region. They are included in these classes: oxides and hydroxides, carbonates, sulphates, phosphates, silicates. The main discoveries have been made since 1984, thanks mainly to the use of X-ray diffraction. Some findings were the first in Italy. These researches have shown that in the caves there are more mineral phases than previously believed. The discovery of these minerals, therefore, bring a useful contribution to the knowledge of the karst underground, since they are the product of chemical reactions that occurred there, moreover, they are often stable only under certain environmental conditions.*

Key words: Cave minerals, Friuli Venezia Giulia.

Introduzione

I minerali di grotta sono uno dei temi più recenti nel campo delle ricerche speleologiche. Per correttezza, però, bisogna ricordare che qualche notizia di carattere mineralogico compare anche in pubblicazioni di parecchi anni fa, infatti, per restare nella nostra Regione o nella vicina Austria, alcune informazioni si trovano, ad esempio, nei libri "Grotte e voragini del Friuli" di G.B. DE GASPERI (1916) e "Theoretische Speläologie" di G. KIRLE (1923). Nonostante ciò, per molto tempo, le ricerche specifiche sui minerali di grotta sono state sempre limitate.

A livello mondiale, hanno avuto un forte impulso soprattutto a partire dal 1970, grazie anche alla diffusione delle moderne strumentazioni per le analisi. A quel tempo erano note solo 68 specie (MOORE 1970; ONAC & FORTI 2011), ma da quel momento le segnalazioni di nuovi minerali hanno avuto una tendenza esponenziale, arrivando a 255 specie riportate nel libro Cave minerals of the world di HILL & FORTI (1997). Si stima, poi, che da quell'anno a oggi ne siano state identificate almeno altre 50, perciò il numero totale di "minerali di grotta" dovrebbe aver tranquillamente superato il traguardo dei 300.

Le stesse considerazioni si possono fare per il Friuli Venezia Giulia, anche se qui l'impulso si è verificato un po' dopo, ossia attorno alla metà degli anni '80. Ciò è avvenuto quando si è iniziato ad analizzare i campioni raccolti in grotta, tramite le moderne tecniche e soprattutto con la diffrattometria e la fluorescenza a raggi X. In particolare ciò è successo grazie alla collaborazione con l'Università di Trieste.

Queste strumentazioni, infatti, sono indispensabili per il riconoscimento dei minerali che si formano negli ambienti sotterranei, poiché non tutti si presentano in cristalli macroscopici, anzi, più di frequente, si tratta di masserelle microcristalline o criptocristalline, qualche volta di consistenza pastosa, oppure sottili incrostazioni, patine o noduli.

Le prime sintesi di queste nuove ricerche non mancarono, infatti, nel 1989 CANCIAN & PRINCIVALLE descrissero le conoscenze di allora riguardo ai minerali delle grotte del Carso Triestino, poi, nel 1996 CANCIAN fornì un elenco più aggiornato riguardo alla stessa zona e nel 1998 ZUCCHINI, in una ampia rassegna sui minerali del Friuli, elencò anche quelli che sono presenti nelle grotte.

In quest'articolo sono riportate le specie finora note, seguendo queste regole:



Fig. 1 - Concrezioni calcitiche nella Grotta di Boriano o Grotta dell'Acqua 125/135 VG (Carso Triestino, foto Andrea Colus).
 - *Calcite concretions in the Grotta di Boriano or Grotta dell'Acqua 125/135 VG (Trieste Karst, photo by Andrea Colus).*

- Col termine “minerali di grotta” s’intendono solo quelli che si sono formati o che hanno avuto un’evoluzione chimica/cristallografica in questi ambienti, ossia grotte e ampie cavernosità naturali. Non sono presi in considerazione, perciò, i minerali di origine alloctona che, finendo casualmente negli ambienti sotterranei, hanno mantenuto le stesse caratteristiche di quando si trovavano all’esterno. Sono quindi stati considerati nella presente nota i minerali direttamente connessi al fenomeno carsico.

- Ogni specie, citata in questa rassegna, è stata sottoposta, almeno una volta, alla diffrattometria a raggi X, col metodo delle polveri. L’esame è stato sempre accompagnato da osservazioni al microscopio e spesso anche da analisi chimiche. Non sono state prese in considerazione le segnalazioni prive di qualsiasi documentazione.

- Per ogni minerale è stata compilata una scheda che riporta i principali parametri fisici, chimici e mineralogici, con eccezione dei dati più facilmente rinvenibili in letteratura (sistema, densità, durezza, frattura...). Allo scopo, è stata consultata la principale letteratura e alcuni siti internet specializzati (webmineral.com; www.handbookofmineralogy.org; www.mindata.org).

Quando i parametri non erano uguali, è stato scelto il più recente o comunque il più affidabile.

- Per ogni minerale è riportata la bibliografia, dove sono descritte le ricerche e i risultati ottenuti. In mancanza di dati bibliografici significa che la ricerca non è stata pubblicata, però sono state eseguite ugualmente delle analisi tramite la diffrattometria a raggi X da parte dello scrivente.

Secondo la classificazione di Nickel-Strunz, alla quale ci si riferisce nella presente nota, i minerali sono distinti in 10 classi:

- 1: elementi nativi
- 2: solfuri
- 3: alogenuri
- 4: ossidi e idrossidi
- 5: carbonati e nitrati
- 6: borati
- 7: solfati e cromati
- 8: fosfati e arseniati
- 9: silicati
- 10: composti organici

Al momento, nelle grotte del Friuli Venezia Giulia, non sono stati trovati minerali appartenenti a tutte le

classe	minerali
ossidi e idrossidi di Si	silice amorfa, quarzo
ossidi e idrossidi di Fe	ematite, ferrihydrite, goethite, lepidocrocite, maghemite, magnetite
ossidi e idrossidi di Al	boehmite, diasporo, gibbsite, nordstrandite
ossidi e idrossidi di Mn	amorf, criptomelano, pirolusite, ramsdellite, todorokite
carbonati	ankerite, aragonite, calcite, carbonato di calcio amorfo, dolomite, huntite, hydromagnesite, kutnohorite, magnesite, monohydrocalcite
solfati	anidrite, gesso, idrobasalumite
fosfati	brushite, crandallite, fosfati amorf, francoanellite, idrossiapatite, leucofosfite, fosfato octacalcico OCP, taranakite.
silicati	allofane, caolinite, halloysite, illite, montmorillonite

Tab. I - I minerali finora identificati nelle grotte del Friuli Venezia Giulia.
- *The minerals identified to date in the caves of Friuli Venezia Giulia.*

dieci classi, ma soltanto a cinque: ossidi e idrossidi, carbonati, solfati, fosfati, silicati.

È opportuno aggiungere che il loro riconoscimento è molto utile allo studio evolutivo delle cavità carsiche, infatti, sono il prodotto di reazioni chimiche che qui sono avvenute. La maggior parte dei minerali, inoltre, è stabile solo entro determinati valori di pH ed Eh, perciò forniscono delle informazioni interessanti sulle caratteristiche ambientali in cui si sono formati o evoluti.

I diversi fenomeni di pseudomorfo osservati, ad esempio i cristalli di pirite limonizzati o i cristalli di ematite trasformati in goethite, dimostrano che, anche qui, avvengono delle trasformazioni, legate proprio alle particolari caratteristiche di questi ambienti.

Altri minerali, invece, sono geneticamente collegati ad attività biologiche, come diversi fosfati che, spesso, traggono origine dalla decomposizione del guano. Interessante è il caso dell'idrossiapatite, che può essere considerata un ottimo "indicatore biologico", infatti, compare sempre nelle grotte frequentate non solo dai pipistrelli, ma anche da altri animali, come l'*Ursus Spelaeus*, o dall'uomo preistorico.

Ossidi e idrossidi

La classe degli ossidi e idrossidi, soprattutto quelli di Fe, Al e Mn, è rappresentata da parecchi minerali. Nelle grotte del Friuli Venezia Giulia sono molto diffusi, ma solitamente in scarse quantità e in forme poco appariscenti, oppure sono costituenti minoritari di limi e argille. Sono presenti anche in diverse sabbie e ghiaiette di origine esterna, però, in certi casi, hanno avuto qualche evoluzione entro le grotte.

In considerazione del fatto che gli ambienti sotterranei sono perennemente umidi, di solito gli idrossidi sono più frequenti e più stabili rispetto agli ossidi.

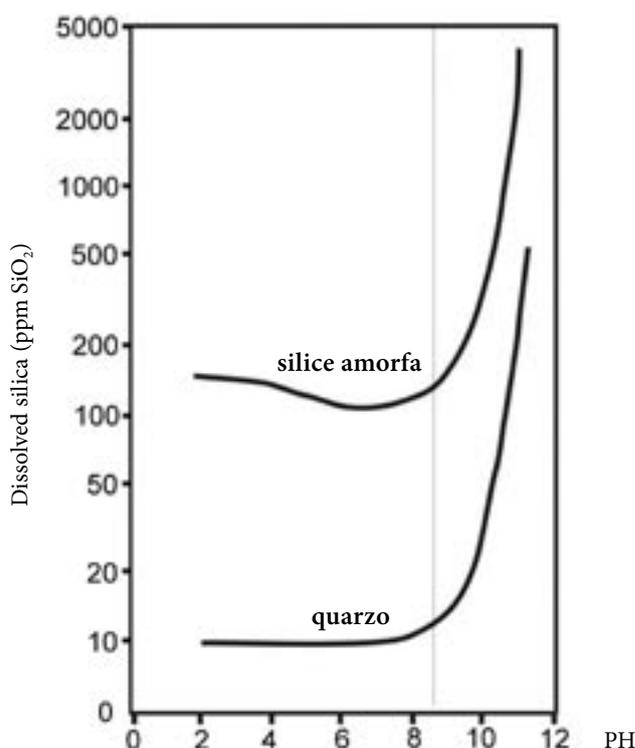


Fig. 2 - Diagramma di solubilità della silice amorfa e del quarzo in funzione del pH (da KRAUSKOPF 1967, mod.). Da notare come la silice amorfa sia molto più solubile del quarzo e come solubilità di entrambi aumenti rapidamente a partire da valori di pH attorno a 8,5.

- *Solubility diagram of amorphous silica and quartz as a function of pH (KRAUSKOPF 1967, mod.). Note how the amorphous silica is much more soluble than quartz and how solubility of both rapidly increases from pH values around 8.5.*

a) Ossidi di silicio

Il biossido di silicio più noto è il quarzo. Secondo la classificazione di Nickel-Strunz è inserito nella classe IV (ossidi e idrossidi), ma, qualche volta, in altre classificazioni compare tra i silicati.

Nelle grotte è ubiquitario e lo si trova soprattutto entro sedimenti alloctoni, trasportati nel sottosuolo. In minore misura può derivare anche dalla roccia in cui si sviluppa la grotta, soprattutto nelle cavità che si aprono nel flysch. Inoltre, nelle acque di percolazione, se i valori di pH superano 8,5, la silice può facilmente andare in soluzione e poi depositarsi secondo varie modalità.

SILICE AMORFA - OPALE

Diffusione nelle grotte del FVG: probabilmente diffusa ma ancora poco conosciuta. Formula chimica: $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Colore: bianco, giallo, rosso, marrone. Lucentezza: da vitrea a terrosa. Opacità: da trasparente a translucida e talvolta opaca. Striscio: bianco. Fluorescenza: giallo verdolino (UV onda corta), bianco (UV onda lunga).

La silice - SiO_2 - si presenta in natura generalmente in forma solida cristallina, come il quarzo e i suoi polimorfi e più raramente in forma amorfa come nell'opale (fig. 2). Dal punto di vista diagenetico, normalmente si ha questa trasformazione:

opal-A \rightarrow opal-CT/C \rightarrow microcrystalline quartz

Opal-A mostra il più alto grado di disordine e il maggior contenuto d'acqua.

Quando la silice amorfa viene analizzata tramite la diffrazione a raggi X, nei grafici possono comparire solo delle bande di diffrazione o qualche riflesso isolato. Generalmente opal-A produce una larga banda di diffrazione tra 19 e 25 gradi (2 theta) con massimo, o con un modesto riflesso, attorno a $\sim 4,09 \text{ \AA}$. Con la diminuzione del grado di disordine e del contenuto d'acqua (opal-CT e opal-C) il riflesso attorno a $4,07\text{-}4,10 \text{ \AA}$ diventa più intenso e più regolare, inoltre compare un'inflessione a $4,23 \text{ \AA}$ e un riflesso secondario a $\sim 2,50 \text{ \AA}$ (ELZEA et al 1994; GUTHRIE et al. 1995).

L'identificazione della silice amorfa nei sedimenti di grotta, tramite la diffrazione a raggi X, non è certo semplice, poiché, come si è visto, non si produce un vero spettro di riflessi. A complicare la situazione, di solito è mescolata ad altri minerali che, al contrario, producono riflessi che possono mascherare le fasi amorfe o poco cristallizzate.

È utile aggiungere che, in alcune ricerche, le analisi chimiche di argille e di noduli ferrosi avevano dimostrato un eccesso di silice rispetto a quanto compariva tramite la diffrazione, perciò è stato ragionevole supporre la presenza di fasi amorfe. Solo in pochi casi fortunati, riuscendo a preparare bene il campione, la silice amorfa è stata identificata anche tramite queste tecniche, ad esempio in due abissi del Monte Canin (CANCIAN et al. 1997).

Di particolare interesse è stata la recente scoperta di concrezioni mucolitiche in alcune cavernosità naturali della roccia carbonatica entro la quale è scavata la cantina Skerk nel Carso Triestino (fig. 3). Si tratta di

vuoti che un tempo erano probabilmente più ampi e poi sono stati ridotti in seguito ai lavori di realizzazione delle pareti. Vale la pena di ricordare che, proprio in queste stanze si apre anche l'Abisso Skerk 6328/6138 VG, al momento esplorato fino alla profondità di circa 150 metri. Non si può escludere, pertanto, che queste morfologie ipogee abbiano avuto qualche collegamento tra di loro. Nelle cavernosità la sostanza gelatinosa è formata da un'altissima quantità d'acqua (circa il 95%), da silice amorfa e da tracce di carbonati (CANCIAN & PRINCIVALE 2016).

QUARZO

Diffusione nelle grotte del FVG: molto diffuso come minerale alloctono, raro, invece come minerale di grotta. Formula chimica: SiO_2 . Colore: incolore, grigio, violetto, giallastro (allocromatico). Lucentezza: vitrea. Opacità: da trasparente a translucido e talvolta opaco. Striscio: bianco. Fluorescenza: giallo arancio. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X (per il quarzo α): 3,342 (100), 4,257 (22), 1,8179 (14).



Fig. 3 - La cantina Skerk (Carso Triestino): in alcune cavernosità è presente gel di silice amorfa, molle.
- The Cantina Skerk (Trieste Karst): in some hollowness there is amorphous, soft, silica gel.

Come è stato osservato in precedenza, il quarzo è ubiquitario, però è raro come minerale di grotta. In qualche caso, però, sono state trovate delle incrostazioni quarzose, dovute alla deposizione della silice amorfa, con successiva perdita d'acqua per evaporazione e graduale ritorno alle fasi cristalline. Un esempio è stato notato nella cantina Skerk (vedi quanto detto per la silice amorfa).

b) Ossidi e idrossidi di ferro

Poiché non sono stati eseguiti studi specifici su singoli minerali, si ritiene opportuno riportare prima le loro schede e poi descrivere le ricerche in cui sono stati identificati. Lo stesso vale per i capitoli riguardanti gli ossidi e idrossidi di Al e Mn.

EMATITE

Diffusione nelle grotte del FVG: scarsamente diffusa. Formula chimica: Fe_2O_3 . Colore: grigio rossastro, nero rossastro, rosso, da grigio acciaio a nero. Lucentezza: metallica, submetallica, terrosa. Opacità: da subtraslucida a opaca. Striscio: bruno rossastro. Fluorescenza: non fluorescente. Altre caratteristiche: magnetica dopo riscaldamento, dimorfa con maghemite. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 2,703 (100), 2,519 (70), 1,6966 (36).

FERRIHYDRITE

Diffusione nelle grotte del FVG: rara. Formula chimica: $\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (può trovarsi scritta anche in altre maniere). Colore: da marrone giallastro a marrone scuro. Lucentezza: n.d. Opacità: opaco. Striscio: bruno giallastro. Fluorescenza: n.d. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 2,45 (100), 1,97 (60), 2,25 (60).

GOETHITE

Diffusione nelle grotte del FVG: diffusa ma sempre in modeste quantità. Formula chimica: $\text{FeO}(\text{OH})$. Colore: da giallo bruno a nero. Lucentezza: metallica, sericea, adamantina. Opacità: da subtraslucida a opaca. Striscio: bruno giallastro. Fluorescenza: non fluorescente. Altre caratteristiche: trimorfa con ferrosityte e lepidocrocite. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 4,183 (100), 2,450 (50), 2,693 (35).

LEPIDOCROCITE

Diffusione nelle grotte del FVG: poco diffusa. Formula chimica: $\gamma\text{FeO}(\text{OH})$. Colore: rosso, marrone rossastro, marrone giallastro, marrone scuro. Da rossastro pallido a rosso arancio in luce trasmessa e grigio chiaro in luce riflessa. Lucentezza: submetallica. Opacità: opaca. Striscio: arancione scuro o marrone giallastro scuro. Fluorescenza: non fluorescente. Altre caratteristiche: trimorfa con ferrosityte e goethite. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 6,26 (100), 3,29 (90), 2,47 (80).

MAGHEMITE

Diffusione nelle grotte del FVG: poco diffusa. Formula chimica: $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$. Colore: marrone, marrone scuro. Da marrone a giallo in luce trasmessa; da bianco a grigio bluastro in luce riflessa. Lucentezza: metallica. Opacità: opaca. Striscio: marrone. Fluorescenza: n.d. Altre caratteristiche: fortemente magnetica. Dimorfa con ematite. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 2,518 (100), 2,953 (90), 1,476 (34).

MAGNETITE

Diffusione nelle grotte del FVG: poco diffusa. Formula chimica: $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$. Colore: nero, nero grigiastro, nero ferro. Lucentezza: metallica. Opacità: opaca. Striscio: nero. Fluorescenza: non fluorescente. Altre caratteristiche: fortemente magnetica. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 2,532 (100), 1,485 (40), 2,967 (30).

Il minerale di ferro più stabile e più diffuso nelle grotte è la goethite - $\text{FeO}(\text{OH})$. È stata identificata e studiata soprattutto nei noduli ferrosi, dove, tranne poche eccezioni, è la fase prevalente.

I noduli metallici sono stati oggetto di diverse ricerche nel Friuli Venezia Giulia. All'inizio, sono stati trovati nell'ambito di studi che avevano altre finalità, ad esempio comparivano, come elementi nettamente subordinati nei depositi di ghiaie e sabbie quarzose in cavità del Carso di Monfalcone (CANCIAN 1981).

A nostro avviso, però, lo studio che ha dato maggiore impulso a queste ricerche è stato quello di FORTI (1987), che prese in esame i noduli, già segnalati da PONTON nel 1984, nella Grotta Pod Lanisce 1456/573 Fr (Valli del Torre; fig. 4). Le analisi, molto dettagliate, permisero di trovare, in alcuni campioni, un'associazione di pirite, materiale amorfo, piccole porzioni di goethite e scarsa ematite. In quantità ancora più subordinata fu certificata la presenza di magnetite e di maghemite. Questi noduli avevano, almeno in parte, una genesi primaria alloctona, però, poi, hanno subito un processo evolutivo, in ambiente sotterraneo, che è ancora in atto.

Successivamente, noduli e granuli ferrosi e alluminiferi furono segnalati anche nell'Antro di Casali Neri 326/450 VG nel settore settentrionale del Carso Goriziano, entro un deposito di ghiaie e sabbie quarzose, simile a quelli che in precedenza erano stati studiati nel Monfalconese (BRUZZECHESE et al. 1991).

Altri studi, riguardanti cavità del Friuli furono eseguiti da MOCCHIUTTI & FORTI (1996), MOCCHIUTTI (1997) e FRATTA & MOCCHIUTTI (1999), che dimostrano, tra l'altro, un'interessante diffusione dei noduli in queste aree. Continuarono, tuttavia, anche le ricerche nel Carso, dove si certificò nuovamente la presenza della maghemite CANCIAN (1999, 2001).

La raccolta di più informazioni, su grotte del Carso e del Friuli, permise, in seguito, un confronto tra vari



Fig. 4 - Il tratto di galleria della Grotta Pod Lanisce (Taipana, Prealpi Giulie) nel quale sono stati ritrovati i noduli ferrosi (foto A. D'Andrea).

- The gallery of the Grotta Pod Lanisce (Taipana, Julian Pre-Alps) in which ferrous nodules were found (photo by A. D'Andrea).

	Risorgiva di Eolo 1671/658 Fr	Abisso a SW del M. Matajur 893/389 Fr	Caverna 2 ^a della forra 518/239 Fr	Grotta presso il Ponte di Rio Molat 5794/3283 Fr	Dolina presso Jamiano (Carso Goriziano)
FeO _{tot} %	33,2	66,6	62,3	72,7	69,7
Al ₂ O ₃ %	2,5	4,1	3,0	1,9	1,1
SiO ₂ %	46,6	10,8	18,4	8,5	12,0
TiO ₂ %	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
MnO %	2,0	1,8	0,2	0,1	0,1
MgO %	0,3	0,8	0,4	0,7	0,4
CaO %	0,4	0,4	0,2	0,1	0,4
Na ₂ O %	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
K ₂ O %	0,1	0,3	0,3	0,2	0,1
P ₂ O ₅ %	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1
L.O.I. %	14,5	14,8	15,0	15,6	16,0

Tab. II - Analisi chimica percentuale di 5 noduli ferrosi. Il ferro è espresso come ferro totale. L.O.I. = loss of ignition.

- Chemical analysis in 5 ferrous nodules. Iron is expressed as total iron. L.O.I. = Loss of ignition.



Fig. 5 - Conglomerato di ghiaiette e sabbie ferrose, cementate da argilla e calcite. Provenienza: Grotta "Ma Che Liberazione" (Monte Ciaurlec, Prealpi Carniche centrali).
- *Conglomerate made of tiny gravel and ferrous sands, cemented by clay and calcite. From Grotta "Ma Che Liberazione" (Monte Ciaurlec, central Carnic Pre-Alps).*



Fig. 6 - Nodulo ferroso. Provenienza: Grotta "Ma Che Liberazione" (Monte Ciaurlec, Prealpi Carniche centrali).
- *Ferrous nodule. From Grotta "Ma Che Liberazione" (Monte Ciaurlec, central Carnic Pre-Alps).*

campioni, prendendo in esame anche i parametri di cella della goethite, che si confermò come minerale prevalente (CANCIAN & PRINCIVALLE 2004). Curiosamente, invece, la lepidocrocite, che è una fase polimorfa, fu trovata in più campioni delle zone alpine e prealpine ma non nel Carso. Le analisi chimiche di 5 noduli diedero i risultati riportati in tab. II.

È interessante osservare che, in questi campioni, la silice è sempre presente, talvolta anche con valori alti, come nella Risorgiva di Eolo, dove raggiunge addirittura il 46,6%. L'alluminio, invece, che può sostituire il ferro nella goethite, è in quantità ridotte. Il confronto tra le analisi chimiche e diffrattometriche permise, inoltre, di ipotizzare la presenza di fasi amorfe, soprattutto per quanto riguarda la silice.



Fig. 7 - Vista al microscopio di sabbie di maghemite. Il minerale è fortemente magnetico, perciò i singoli grani tendono ad attrarsi e unirsi tra di loro, formando dei cordoncini.
- *Photo under the microscope of maghemite sands. The mineral is strongly magnetic, therefore, the individual grains tend to attract and stick to each other, forming cords.*

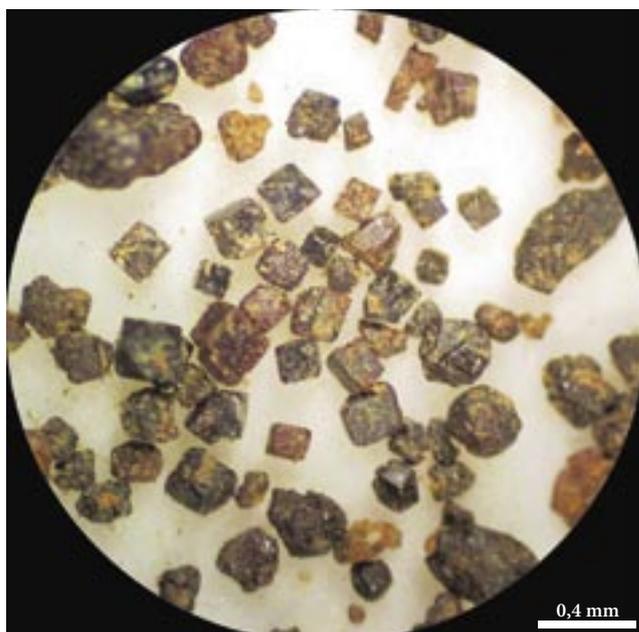


Fig. 8 - Alcuni grani cubici di pirite limonitizzata entro un campione di sabbia fine della Grotta Dobra Picka (massiccio del Monte Canin).
- *Some cubic grains of limonitized pyrite within a tiny sand sample from Grotta Dobra Picka (Monte Canin massif).*

AVIANI & PRINCIVALLE (2009) descrissero, poi, i noduli presenti in grotte delle Valli del Natisone, suddividendoli in varie categorie in base alle loro caratteristiche morfologiche e mineralogiche.

Le ricerche più recenti, invece, riguardano quelli della Grotta "Ma Che Liberazione" (Monte Ciaurlec, prov.

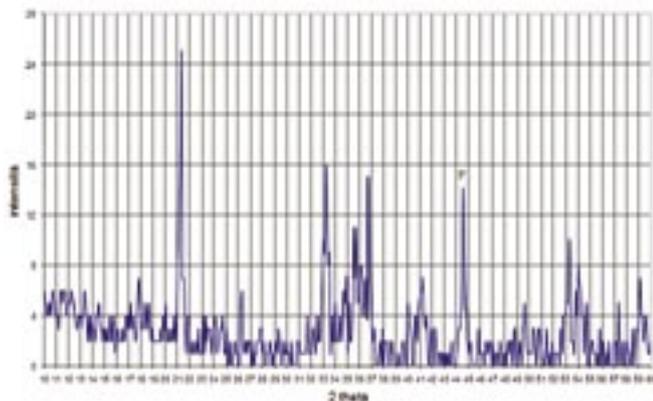


Fig. 9 - Diffattogramma (raggi X) di ghiaiette ferrose provenienti dalla Grotta "Ma Che Liberazione" (Monte Ciaurlèc, Prealpi Carniche centrali). P = riflesso del portacampioni. Gli altri riflessi appartengono alla goethite, FeO(OH).

- *Diffraction (X-rays) of ferrous tiny gravel from Grotta "Ma Che Liberazione" (Monte Ciaurlèc, central Carnic Pre-Alps). P = reflection of the sample holder. Other reflections belong to the goethite, FeO(OH).*

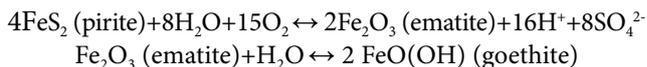
Pordenone), tuttora in corso di esplorazione da parte del Gruppo Speleologico di Pradis, che ha provveduto alla raccolta dei campioni (figg. 5 e 6). Anche in quest'occasione, il minerale più abbondante è risultata la goethite, ma, in un campione prevaleva la lepidocrocite. Inoltre, di particolare interesse è stato il riconoscimento della ferrihydrite, come costituente accessorio e subordinato (CANCIAN et al. 2016). Si tratta di un ossido idrato di ferro, diffuso nella crosta terrestre, ma di non facile identificazione tramite la diffrazione a raggi X perché genera solo qualche "banda di diffrazione" oppure pochi riflessi, purtroppo, in buona parte molto vicini a quelli della goethite (fig. 9).

Altri minerali ferrosi accessori, riscontrati nei noduli e nelle incrostazioni di grotta, sono ematite, maghemite, magnetite e materiale amorfo, non sempre meglio classificabile. In definitiva, spesso queste associazioni possono definirsi col nome generico di limonite.

Per quanto riguarda l'ematite, è interessante ricordare che, in questi ambienti, col tempo, tende a trasformarsi in goethite. Nella superficie di qualche nodulo, infatti, sono stati osservati dei minuti cristalli col tipico habitus dell'ematite, però, le analisi al diffrattometro hanno dimostrato che si trattava di goethite. Un esempio è dato da un campione raccolto nella Grotta presso il Ponte di Rio Molat 5794/3283 Fr (Clauzetto) (CANCIAN & GEROMETTA 2002).

Un altro esempio, relativamente frequente, di pseudomorfo è dato dall'alterazione di cristalli di pirite in goethite/limonite, fenomeno che è stato osservato più volte, soprattutto nell'esame dei minerali pesanti di sabbie e ghiaiette di grotte prealpine e alpine.

In questo caso, prima si può formare l'ematite, poi, col proseguire dei processi di alterazione, si forma la goethite:



c) Idrossidi di alluminio

BOEHMITE

Diffusione nelle grotte del FVG: rara. Formula chimica: $\gamma\text{AlO}(\text{OH})$. Colore: bianco, giallo pallido, marrone grigiastro pallido, incolore in sezione sottile. Lucentezza: vitrea, madreperlacea. Opacità: translucida. Striscio: bianco. Fluorescenza: n.d. Altre caratteristiche: dimorfa con diasporo. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 6,11 (100), 3,15 (60), 2,347 (60).

DIASPORO

Diffusione nelle grotte del FVG: raro. Formula chimica: $\alpha\text{AlO}(\text{OH})$. Colore: incolore, bianco, grigio pallido, grigio verdastro, rosso violaceo. Lucentezza: vitrea, adamantina. Opacità: trasparente, translucido. Striscio: bianco. Fluorescenza: non fluorescente. Altre caratteristiche: dimorfo con boehmite. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 3,99 (100), 2,317 (56), 2,131 (57).

GIBBSITE

Diffusione nelle grotte del FVG: moderatamente diffusa, ma sempre in quantità scarse e soprattutto nelle grotte del Carso. Altro nome: idrargillite. Formula chimica: $\text{Al}(\text{OH})_3$. Colore: incolore, bianco, grigio biancastro, bianco verdastro, verde pallido, bianco rossastro. Lucentezza: vitrea, madreperlacea. Opacità: trasparente, translucido. Striscio: bianco. Fluorescenza: non fluorescente o verde arancio (UV onda corta). Altre caratteristiche: polimorfo con bayerite e nordstrandite. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 4,853 (100), 4,380 (36), 4,328 (18).

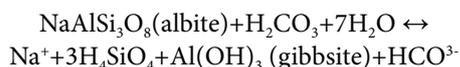
NORDSTRANDITE

Diffusione nelle grotte del FVG: rara. Formula chimica: $\text{Al}(\text{OH})_3$. Colore: incolore, marrone chiaro, bianco, rosa, grigio chiaro. Lucentezza: vitrea, madreperlacea. Opacità: da trasparente a opaca. Striscio: bianco. Fluorescenza: n.d. Altre caratteristiche: polimorfa con bayerite e gibbsite. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 4,789 (100), 2,263 (15), 4,322 (12).

Boehmite, diasporo, gibbsite e nordstrandite sono i principali costituenti delle bauxiti carsiche, assieme ad altri minerali (BARDOSSY 1982; MERLAK 2014). Del materiale di questo tipo, pertanto, può essere fluitato entro qualche grotta, oppure può essere andato parzialmente in soluzione e poi depositato. BARDOSSY (1982), inoltre, nel suo libro sulle bauxiti in rocce carbonatiche, riporta i risultati di alcuni studi sulla stabilità dei minerali. In particolare, la gibbsite si forma in condizioni fortemente ossidanti e pH leggermente acido, la boehmite

in condizioni mediamente ossidanti e pH meno acido, mentre il diasporo si forma in condizioni da neutre a riducenti e pH attorno alla neutralità.

Tra gli idrossidi di alluminio, la gibbsite è la più diffusa nelle grotte. Può derivare anche dall'alterazione dei feldspati ed essere, quindi, un minerale di neoforazione (LONGINELLI & DEGANELLO 1999). Ciò può succedere quando vi è presenza di H_2CO_3 e acqua, come accade nelle cavità carsiche.



La gibbsite, comunque, pur essendo diffusa nelle grotte, è stata trovata sempre in quantità modeste, soprattutto nei depositi argillosi (CANCIAN & PRINCIVALLE 1999, 2002) o in sottili incrostazioni o patine. PREDEBON (2001), descrivendo la Grotta di Borianò o Grotta dell'Acqua 125/135 VG, cita, ad esempio, una sottile patina che ricopriva alcune stalattiti e che era costituita da minerali argillosi e scarsa gibbsite.

Minerali alluminiferi sono stati trovati anche in alcuni particolari depositi di ghiaie e sabbie quarzose, presenti in grotte e relitti di cavità del Carso Goriziano, dove compaiono con l'aspetto di granuli arrotondati e subarrotondati. Uno di questi depositi fu studiato nell'Antro di Casali Neri 326/450 VG e, in quell'occasione, furono isolati alcuni piccoli grani scuri di diasporo, boehmite e ossidi di ferro (BRUZZECHESSA et al. 1991). L'origine di questo materiale è chiaramente esterna. Va osservato, tuttavia, che il colore scuro dei granuli alluminiferi sembra dovuto all'inclusione di goethite, come dimostrato anche da alcune analisi successive. Non si può escludere, pertanto, che ci sia stata un'evoluzione mineralogica di questi materiali in ambiente sotterraneo.



Fig. 10- Piccoli granuli discoidali di nordstrandite. Provenienza: Grotta a N del Monte Ursich 5430/2996 Fr (Monte Canin).
- Small disc-shaped granules of nordstrandite. From Grotta N of Monte Ursich 5430/2996 Fr (Monte Canin).

Nella Caverna Pocala 173/91 VG (Carso Triestino), invece, la gibbsite è stata trovata nel livello delle "sabbie quarzose gialle" (CUCCHI et al. 1992). Sempre in queste sabbie, che compaiono in molte grotte suborizzontali del Carso, lo stesso minerale, è stato segnalato più volte, anche in associazione a boehmite e diasporo. In tutti questi casi, però, non si può dire con sicurezza se questi idrossidi di alluminio sono, almeno in parte, minerali di grotta o minerali alloctoni (CANCIAN & PRINCIVALLE 2000; CANCIAN 2001).

La nordstrandite, infine, è stata identificata solo due volte: nelle sabbie della Grotta a N del Monte Ursich 5430/2996 Fr (CANCIAN 1999; PARONUZZI et al. 2005), dove si presenta con l'aspetto di granuli discoidali, di dimensioni più frequenti tra 0,3 e 2,0 mm e colore marrone chiaro, con sfumature verso l'arancio (fig. 10) e poi entro le sabbie del primo tratto della Ciase de lis Aganis 229/115 Fr (Vito d'Asio).

d) Ossidi di manganese

AMORFI

In diversi casi le analisi, effettuate tramite la diffrattometria a raggi X su polveri e patine di manganese, hanno dimostrato che si trattava di materiale amorfo o con un grado estremamente basso di cristallizzazione, perciò non è stato possibile giungere a una precisa classificazione. Inoltre, in queste circostanze, anche le analisi chimiche non potrebbero servire per determinare le singole specie, causa la difficoltà di reperire dei campioni puri.

CRIPOTOMELANO

Diffusione nelle grotte del FVG: raro. Formula chimica: $K(Mn^{4+}, Mn^{2+})_8O_{16}$. Colore: da grigio acciaio a



Fig. 11 - Ghiaie e ghiaiette di ossidi/idrossidi di ferro e alluminio, cementate da materiali argillosi e calcite. Provenienza: relitto di cavità nel Carso Monfalconese. In questi campioni sono stati riconosciuti: goethite, ematite, maghemite, diasporo, boehmite.

- Gravels and tiny gravel of oxides/hydroxides of iron and aluminum, cemented by clay and calcite material. From a relict cave in Monfalcone Karst. In these samples goethite, hematite, maghemite, diasporo, boehmite have been recognized.

grigio bluastrò se fresco, marrone chiaro grigio in luce riflessa. Lucentezza: da metallica a terrosa. Opacità: opaca. Striscio: marrone scuro. Fluorescenza: n.d. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 2,39 (100), 6,90 (90), 4,90 (80) 3,10 (80).

PIROLUSITE

Diffusione nelle grotte del FVG: rara. Formula chimica: MnO_2 . Colore: grigio acciaio, grigio ferro, grigio bluastrò. Lucentezza: submetallica. Opacità: opaca. Striscio: nero. Fluorescenza: non fluorescente. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 3,14 (100), 1,63 (50), 2,41 (50).

RAMSDELLITE

Diffusione nelle grotte del FVG: rara. Formula chimica: $Mn^{4+}O_2$. Colore: grigio acciaio, grigio ferro, bianco giallastro in luce riflessa. Lucentezza: metallica. Opacità: opaca. Striscio: nero, marrone nerastro. Fluorescenza: n.d. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 4,08 (100), 2,53 (80), 1,60 (70).

TODOROKITE

Diffusione nelle grotte del FVG: rara. Formula chimica: $(Mn^{2+}, Ca, Na, K)(Mn^{4+}, Mn^{2+}, Mg)_6O_{12} \cdot 3H_2O$. Colore: da marrone al nero, grigio violaceo, grigio scuro. Marrone in luce trasmessa, grigio chiaro in luce riflessa. Lucentezza: da metallica a terrosa. Opacità: opaca. Striscio: nero, marrone scuro. Fluorescenza: n.d. Solubilità: solubile in acidi. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 9,68 (100), 4,8 (80), 2,39 (40).

Nelle grotte della Regione, gli ossidi/idrossidi di manganese si presentano generalmente con l'aspetto di



Fig. 12 - Noduli di todorokite. Provenienza: Abisso Skerk (Brezno v Ogradi) 6328/6138 VG.
- Nodules of todorokite. From the Abisso Skerk (Brezno v Ogradi) 6328/6138 VG.

patine, polveri e sottili incrostazioni sulle pareti, mentre in altri casi formano piccoli granuli, lenti o masserelle disperse nei sedimenti.

Sono frequenti ma difficili da classificare e per questo motivo, in passato, queste sostanze sono state segnalate più volte, ma senza specificare di quali minerali si trattava. Le prime classificazioni, effettuate tramite la diffrazione a raggi X, riguardano le grotte del Carso, anche se, all'inizio, non fu possibile eseguire studi più approfonditi a causa della scarsità del materiale e perché spesso si trattava di mescolanze di più fasi, non facilmente separabili.

Nella Grotta dell'Artiglieria 1625/4505 VG, MANTOANI & MIRIFICO (1994) segnalano polveri e granuli scuri di pirolusite e criptomelano, entro una fessura della roccia della galleria iniziale. La ramsdellite, invece, fu identificata dallo scrivente, entro alcuni strati di argilla calcarea compatta, presso l'imboccatura della Grotta Azzurra di Samatorza 34/257 VG (1998). Questa scoperta fu riportata in un articolo, senza firma, sulla Gazzetta dello Speleologo (marzo 1998).

L'unico minerale di manganese cui è stato dedicato uno studio completo è la todorokite. Questa fase era stata riconosciuta, per la prima volta, nella Grotta Due Piani 1166/425 3VG, entro uno scavo nella galleria inferiore, però, anche in questo caso era scarsa e mescolata ad altri sedimenti, il che rese impossibile altre indagini (CANCIAN & PRINCIVALLE 1997). Una seconda segnalazione riguarda la cava presso la Grotta Azzurra di Samatorza 34/257 VG, ma, pur trattandosi di un probabile antico riempimento di grotta, il materiale si trovava in superficie (CANCIAN 1999).

Nell'Abisso Skerk (Brezno v Ogradi) 6328/6138 VG, invece, alla profondità di circa 100 metri, si è avuta la fortuna di trovare qualche nodulo, facilmente isolabile, perciò è stato eseguito uno studio mirato (fig. 12). In particolare si è visto che i noduli erano costituiti da todorokite, con quantità subordinate di quarzo e tracce di argilla. Si ritiene che il manganese sia stato trasportato in profondità dalle acque di percolazione e poi depositato, con successivi fenomeni di rimaneggiamento. Non si esclude, però, che la sua concentrazione possa avere anche un'origine biologica, infatti, in un campione, studiato al microscopio, è stato osservato qualche filamento di probabile natura organica (CANCIAN et al. 2015).

Carbonati

Come abbondanza, questo gruppo è il più rappresentato nelle grotte, infatti, si stima che rappresenti addirittura il 97% dei depositi chimici. Il motivo di quest'abbondanza è semplice: la maggior parte delle cavità naturali si apre in rocce carbonatiche, perciò è scontato che anche diversi minerali di grotta siano dei

carbonati. Sono tutti caratterizzati dall'aver l'anione $(\text{CO}_3)^{2-}$ come elemento essenziale. I più comuni sono la calcite e l'aragonite, mentre gli altri sono piuttosto rari.

Il meccanismo più frequente della deposizione dei carbonati in grotta è dovuto al noto equilibrio:



Si tratta di una reazione che si può svolgere sia da sinistra verso destra (trasformando il carbonato di Ca in bicarbonato di Ca, che è molto solubile) sia da destra verso sinistra (deposizione del carbonato di Ca).

In particolare, le acque di percolazione, contenenti gli ioni Ca^{2+} e $(\text{HCO}_3)^-$, scorrono entro le discontinuità della roccia, ma quando arrivano nel vuoto di una grotta, possono perdere CO_2 e depositare i carbonati.

Anche se molto meno frequentemente, la precipitazione, però, può avvenire per altri motivi, ad esempio per evaporazione o per dissoluzione incongruente.

Ovviamente le cose non sono così semplici, perché la reazione sopra riportata è influenzata da vari fattori: caratteristiche mineralogiche della roccia, situazione morfologica, temperatura, pressione, pH, miscela-

zione con altre acque, presenza di altri sali e di altre sostanze disciolte, microorganismi, ecc. Sono proprio queste variabili che permettono la deposizione o meno della calcite oppure di altri carbonati, nelle forme più svariate.

Per quanto riguarda il Friuli, qualche prima notizia mineralogica sulle concrezioni è stata data ancora parecchi anni fa. Ad esempio, nel libro "Grotte e voragini del Friuli", G.B. DE GASPERI (1916) dedica un interessante capitolo ai "depositi di incrostazione". Va osservato, però, che nella maggior parte degli studi e delle relazioni riguardanti le concrezioni (speleotemi), di solito, più che soffermarsi sulle caratteristiche mineralogiche, gli autori si sono occupati soprattutto degli aspetti morfologici. Per questo motivo, per parecchi anni, gli unici carbonati di grotta conosciuti e documentati erano, in sostanza, solo la calcite (fig. 13) e l'aragonite. L'avvento delle nuove indagini, tuttavia, ha permesso di portare a 9 il numero di carbonati conosciuti nelle grotte della Regione: ankerite, calcite, aragonite, dolomite, huntite, hydromagnesite, kutnohorite, magnesite, monohydrocalcite, carbonato di calcio amorfo ACC.



Fig. 13- Cristalli di calcite "a dente di cane" nella Grotta dei Cristalli (Timau, Alpi Carniche, foto A. D'Andrea).
- "Dogtooth" spar crystals in the Grotta di Mersino (Timau, Carnic Alps, photo by A. D'Andrea).

ANKERITE

Diffusione nelle grotte del FVG: molto rara. Formula chimica: $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn}^{2+})(\text{CO}_3)_2$. Colore: grigio, giallo, bianco. Lucentezza: da vitrea a perlacea. Opacità: da trasparente a translucida. Striscio: bianco. Fluorescenza: non fluorescente. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 2,899 (100), 2,199 (6), 1,812 (6).

È un minerale del gruppo della dolomite. Se ne differenzia perché parte del magnesio può essere sostituita dal ferro e/o dal manganese. Il suo spettro, ai raggi X, è molto simile a quello della dolomite, infatti, i riflessi sono gli stessi ma spostati solo leggermente verso gli angoli più bassi. Ad esempio, il riflesso principale dell'ankerite è $d = 2,899 \text{ \AA}$ mentre quello della dolomite è $d = 2,886 \text{ \AA}$. Per questo motivo, il riconoscimento sicuro richiede analisi accurate.

Al momento, in Regione, non sono stati eseguiti studi mirati su questo minerale. Di solito la sua presenza è stata accennata sporadicamente, oppure è stata segnalata in maniera dubitativa, poiché il minerale era molto scarso e associato ad altri sedimenti. Una nostra ricerca ha permesso di identificarla entro una cavernosità della roccia presso il Rifugio Gilberti (Monte Canin), dove si presentava con l'aspetto di un materiale giallastro, un po' alterato, intercalato nel calcare.

In definitiva, lo studio dell'ankerite, come "minerale di grotta", richiede ulteriori ricerche e approfondimenti.

ARAGONITE

Diffusione nelle grotte del FVG: diffusa, ma spesso in ridotte quantità. Formula chimica: CaCO_3 . Colore: incolore, bianca, altri colori se contiene impurità. Lucentezza: vitrea. Opacità: da trasparente a translucida. Striscio: bianco. Fluorescenza: verde, giallo, blu chiaro.

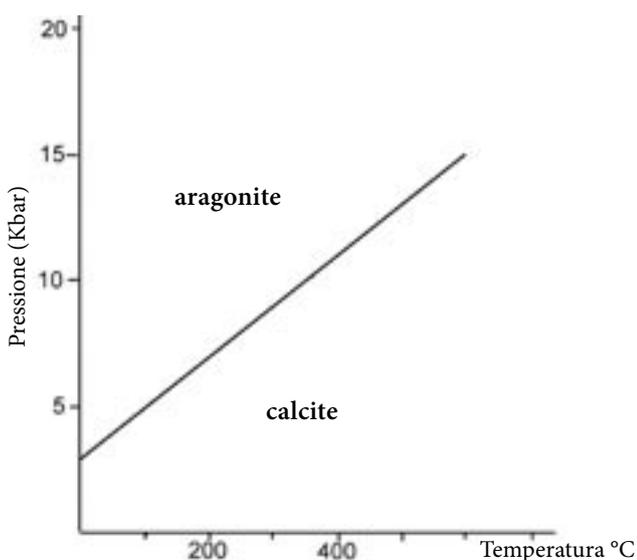


Fig. 14 - Campo di stabilità pressione/temperatura della calcite e dell'aragonite. L'aragonite è la fase stabile ad alta pressione.

- Stability range Pressure /Temperature of calcite and aragonite. The aragonite is the stable phase at high pressure.

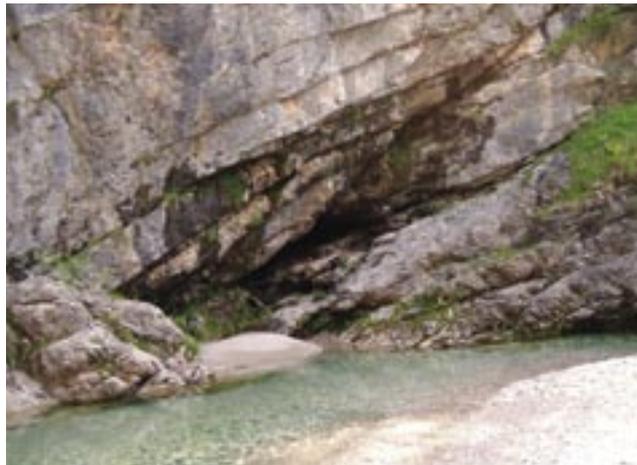


Fig. 15 - Ingresso della Cavernetta del Torrente Comugna 5962/3400 Fr che si apre nella Dolomia Principale del Trias sup. Quando le acque di percolazione, oltre al calcio, contengono percentuali elevate di magnesio, come accade nelle rocce dolomitiche, spesso si deposita anche l'aragonite.

- The entrance of the Cavernetta del Torrente Comugna 5962/3400 Fr opens in the upper Triassic Main Dolomite. When the water percolation, in addition to calcium, contain high percentages of magnesium, as happens in the dolomitic rocks, often also it is deposited aragonite.

Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 3,396 (100), 1,977 (65), 3,273 (52).

L'aragonite è una fase stabile ad alta pressione, anche a temperatura ordinaria (fig. 14). Nonostante ciò è ben nota nelle grotte ed è stata trovata parecchie volte nel Carso e nel Friuli.

È opinione diffusa tra diversi speleologi che le concrezioni aciculari o variamente ramificate siano costituite da aragonite. In realtà, le analisi di laboratorio hanno dimostrato che spesso si tratta di associazioni aragonite/calcite in proporzioni assai variabili. Ciò è dovuto al fatto che, a temperatura ambiente, l'aragonite è metastabile e col tempo tende a trasformarsi in calcite, pur mantenendo la sua forma iniziale.

Le nostre ricerche, inoltre, hanno dimostrato che è presente soprattutto quando, nell'ambiente circostante, ci sono degli "ioni estranei". Ad esempio è stata identificata in associazione a fosfati, oppure in grotte che si aprono entro litotipi dolomitici e quindi con acque di percolazione contenenti una discreta quantità di magnesio.

Nel Carso è stata segnalata nel deposito di riempimento della Caverna Pocala 173/91VG (CANCIAN & PRINCIVALLE 1991). Qui furono prelevati diversi campioni in otto punti della grotta e l'aragonite risultò presente nei primi quattro, localizzati nel primo tratto, a breve distanza dalla parete destra, rispetto a chi entra. Si trovarono queste associazioni:

camp. 1 (sottili incrostazioni): abbondante calcite, scarsa aragonite, quarzo.
camp. 2 (strato grigio chiaro dallo spessore di 5-8 cm,

parte superiore): sostanza organica, calcite, quarzo, idrossiapatite, scarsa kutnohorite, scarsa aragonite.

camp. 3: tenere incrostazioni bianche: abbondante calcite e scarsa aragonite.

camp. 4: tenero straterello grigio scuro: calcite abbondante, quarzo, idrossiapatite, kutnohorite, aragonite, rari feldspati e illite.

L'aragonite è stata trovata anche nella Grotta dell'Otto 4782/5582 VG che si apre in comune di Duino-Aurisina entro litotipi dolomitici e calcarei. In questo caso furono analizzate quattro tenere incrostazioni bianche e l'aragonite risultò presente in due. Nella prima era associata a huntite (prevalente) e magnesite mentre nella seconda era associata ad abbondante calcite (CANCIAN & TRICARICO 1990).

Per quanto riguarda il Friuli, invece, un'interessante ricerca è stata effettuata, negli anni successivi, nella Grotta del Teschio di Mucca 6000/3420 Fr che si apre nel Monte Mia (Valli del Natisone). Anche in questo caso furono analizzate delle piccole e tenere concrezioni biancastre e una di queste risultò formata da idromagnesite e aragonite (MOCCHIUTTI & CANCIAN 1998).

È stata identificata anche in diversi campioni raccolti in più grotte del Carso e del Friuli, sia nel suolo sia nelle concrezioni ma sempre associata ad altri minerali e in quantità scarsa. Un'eccezione è stata data da una piccola e tozza concrezione stalattitica, lunga circa cinque centimetri, proveniente dalla Cavernetta del Torrente Comugna 5962/3400 Fr. Questa cavità si apre lungo il torrente omonimo, che è il principale affluente dell'Arzino e si sviluppa interamente entro la Dolomia Principale del Triassico superiore (fig. 15). In questo caso, l'aragonite (60%) prevaleva sulla calcite (40%).

CALCITE

Diffusione nelle grotte del FVG: praticamente ubiquitaria. Formula chimica: CaCO_3 . Colore: incolore, bianca, altri colori se contiene impurità. Lucentezza: vitrea. Opacità: da trasparente a translucida. Striscio: bianco. Fluorescenza: giallo, rosso, blu. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 3,035 (100), 2,286 (18), 2,095 (18).

La calcite è il minerale di grotta più diffuso e forma le più svariate concrezioni (speleotemi): stalattiti, stalagmiti, colonne, colate, coralloidi, eccentriche, pisoliti, ecc. In definitiva è ubiquitaria nelle cavità carsiche. La sua deposizione è regolata da vari fattori e soprattutto dalla differenza di pressione tra la CO_2 contenuta nella goccia d'acqua che arriva alla grotta e la CO_2 contenuta nell'aria. Il fenomeno è controllato anche dalla temperatura, infatti, le concrezioni calcitiche sono molto frequenti nelle grotte temperate e scarse, o quasi assenti, in quelle fredde.

I cristalli possono avere dimensioni che di solito sono comprese tra le microcristalline, tipiche, ad esempio, del latte di monte (mondmilch) e le macrocristalline

(fig. 16). In quest'ultimo caso possono raggiungere dimensioni di alcuni centimetri, ma anche di più. Ad esempio, PIEMONTESE (1965), in un'ampia descrizione della Grotta della Fornace 731/3913 VG (Carso Triestino), cita testualmente la presenza di "druse di romboedri di calcite, anche di notevoli dimensioni (8-10cm), rivestite da un velo di concrezione opaca". MOCCHIUTTI (2004), invece, segnala cristalli scalenoedrici che raggiungevano i 20 cm di lunghezza in due cavità della catena carnica (fig. 13).

Nelle grotte, inoltre, si possono trovare pure monocristalli di calcite, talora bene sviluppati.

Il colore delle concrezioni, infine, dipende dalle eventuali impurità. Solitamente, se pure, sono bianche, ma se contengono impurità argillose, come accade spesso, i colori mutano nelle varie sfumature del marrone. Quelli scuri, grigi nerastri e nerastri, possono dipendere, invece, da impurità di manganese.

CARBONATO DI CALCIO AMORFO (ACC)

Diffusione nelle grotte del FVG: molto raro. Formula chimica: $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Si tratta di carbonato di calcio idrato, metastabile, amorfo, precursore della calcite. Sono ancora pochi i dati nella letteratura mondiale riguardo questa sostanza, come naturalmente presente in natura. È stata studiata, infatti, soprattutto in ricerche di laboratorio e in campo biologico (AIZENBERG 2003; BECKER et al. 2003; CARTWRIGHT et al. 2012; GAL et al. 2012; RADHA et al. 2010; RAZ C. 2002; RODRIGUEZ-BLANCO 2008, 2012; ecc.)

Il suo riscaldamento porta alla perdita di molecole d'acqua e si trasforma in calcite.

Al momento, in Regione, il carbonato di calcio amorfo è stato identificato, in scarse quantità, come minerale accessorio di alcune concrezioni mucolitiche di silice amorfa con alte quantità d'acqua. Questo materiale gelatinoso compare in alcune cavernosità della roccia (fig. 17) entro la quale si è approfondita una cantina vinicola presso Prepotto di San Pelagio, nel Carso Triestino (CANCIAN & PRINCIVALE 2016).



Fig. 16 - Cristalli romboedrici di calcite.
- *Rhombohedral crystals of calcite.*

Per altre informazioni si rimanda a quanto detto anche per la silice amorfa e la monohydrocalcite.

DOLOMITE

Diffusione nelle grotte del FVG: scarsa o ancora poco conosciuta (come minerale di grotta). Formula chimica: $MgCa(CO_3)_2$. Colore: bianco, grigio, rosa. Lucentezza: da vitrea a perlacea. Opacità: da trasparente a translucida. Striscio: bianco. Fluorescenza: generalmente non fluorescente; solo talvolta fluorescente sull'azzurro biancastro o sul rosa. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 2,886 (100), 2,192 (30), 1,783 (30).

È frequente nelle grotte che si aprono entro litotipi dolomitici o nelle loro immediate vicinanze, però, in genere, si tratta di frammenti staccati dalla roccia o di sedimenti provenienti dall'esterno. È ancora poco conosciuta, invece, come minerale realmente formatosi in grotta. È stata segnalata come costituente di alcune tenere incrostazioni parietali della Grotta dell'Otto 4782/5582 VG (Carso Triestino, fig. 18), in associazione a magnesite

e huntite (CANCIAN & TRICARICO 1990). Nella Grotta dell'Artiglieria 1625/4505, invece, è stata identificata solo in tracce entro alcune incrostazioni di idrossiapatite e calcite (MANTOANI & MIRIFICO 1994). Compare, inoltre, nei sedimenti limosi-sabbiosi della Grotta del Gesso in località Duroni 6257/3610 Fr (Treppo Carnico).

HUNTITE

Diffusione nelle grotte del FVG: rara. Formula chimica: $CaMg_3(CO_3)_4$. Colore: bianco, bianco giallastro, incolore in luce trasmessa. Lucentezza: terrosa (assente). Opacità: translucida. Striscio: bianco. Fluorescenza: non fluorescente. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 2,833 (100), 2,972 (30), 2,888 (20).

L'huntite è stata trovata soltanto nella Grotta dell'Otto 4782/5582 VG (Carso Triestino) assieme ad altri carbonati, come costituente di due sottili e tenere incrostazioni bianche che rivestivano delle concrezioni calcitiche. Nella prima era il minerale prevalente, associato a magnesite e scarsa aragonite; nella seconda,



Fig. 17 - Concrezioni mucolitiche di silice amorfa con elevata quantità d'acqua. In questo materiale sono stati identificati, in scarse quantità, anche il carbonato di calcio amorfo (ACC) e la monohydrocalcite. Probabilmente, entrambi sono precursori della calcite. Cavernosità entro litotipi carbonatici presso Prepotto di San Pelagio (Carso Triestino, foto Andrea Colus).

- *Mucolytic concretions of amorphous silica with high amounts of water. In this material it has been identified, in low quantities, even the amorphous calcium carbonate (ACC) and the monohydrocalcite. Probably, both are precursors of calcite. Hollowness within carbonate lithologies at Prepotto di San Pelagio (Trieste Karst, photo by Andrea Colus).*

invece, prevaleva la magnesite, seguita da dolomite e huntite. Per altre notizie si veda anche quanto detto per l'aragonite e per la dolomite.

L'identificazione è avvenuta tramite la diffrattometria a raggi X (fig. 19). La buona intensità dei riflessi, con profilo netto e regolare, indica un buon grado di cristallinità del minerale (CANCIAN & TRICARICO 1990).

È nostra impressione che l'huntite possa trovarsi anche in altre grotte della Regione. La sua scarsità, infatti, potrebbe dipendere dal fatto che non sono state eseguite indagini specifiche in grotte che si aprono entro litotipi dolomitici.

HYDROMAGNESITE

Diffusione nelle grotte del FVG: raro. Formula chimica: $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$. Colore: incolore, bianco. Lucentezza: da vitrea a sericea. Opacità: trasparente. Striscio: bianco. Fluorescenza: verde (UV onda corta), bianco bluastrò (UV onda lunga). Riflessi principali alla diffrattometria a raggi X: 5,79 (100), 2,899 (82), 9,20 (39).

È stata trovata solo nella Grotta del Teschio di Mucca 6000/3420 Fr che si apre nel Monte Mia (Valli del Natissone). Si trattava di una tenera incrostazione biancastra, formata da hydromagnesite associata ad aragonite (MOCCHIUTTI & CANCIAN 1998).

KUTNOHORITE

Diffusione nelle grotte del FVG: raro. Formula chimica: $Ca(Mn^{2+}, Mg, Fe^{2+})(CO_3)_2$. Colore: bianco, rosa pallido, giallo pallido. Lucentezza: da vitrea a opaca.

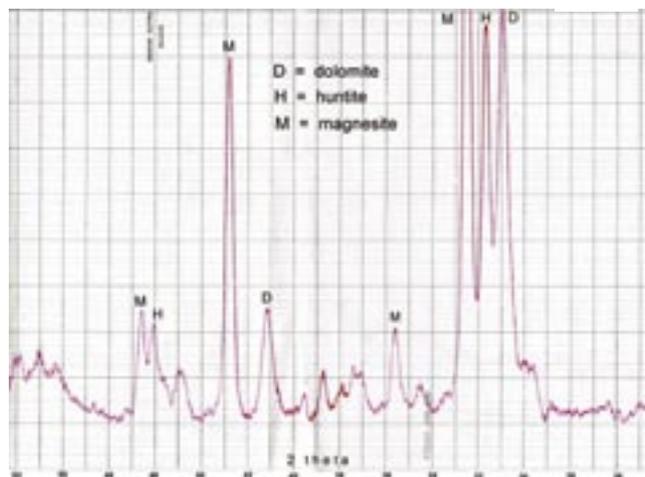


Fig. 18 - Parte centrale del diffrattogramma (raggi X), eseguito nel 1990, riguardante una tenera incrostazione della Grotta dell'Otto 4782/5582 VG (Carso Triestino). Si tratta di un'associazione di dolomite (D), huntite (H) e magnesite (M). Nella figura sono evidenziati, con le rispettive lettere, i riflessi principali dei tre minerali.
- Central part of the diffractogram (X rays), executed in 1990, concerning a soft encrustation in Grotta dell'Otto 4782/5582 VG (Trieste Karst). It is an association of dolomite (D), huntite (H) and magnesite (M). In the figure are shown, with the respective letters, the main reflections of the three minerals.

Opacità: trasparente. Striscio: bianco. Fluorescenza: non ci sono dati a disposizione. Riflessi principali alla diffrattometria a raggi X: 2,935 (100), 1,814 (31), 1,837 (27).

Questo raro minerale è stato segnalato soltanto nella Caverna Pocala 173/91 VG nel Carso Triestino (fig. 20), molto nota come sito archeologico e per i ritrovamenti di *Ursus Spelaeus* (CANCIAN & PRINCIVALLE 1991). Sembra che questo sia stato anche il primo ritrovamento di kutnohorite in una grotta italiana (HILL & FORTI 1997).

La storia di questo minerale è piuttosto singolare, infatti, il suo nome deriva dalla città di Kutna Hora, che si trova nella Repubblica Ceca, però è chiamato sia "kutnahorite" sia "kutnohorite". Il secondo termine deriva da una svista tipografica risalente addirittura al 1903, ma, pur essendo frutto di un errore, è stato approvato dall'Associazione Mineralogica Internazionale.



Fig. 19 - Polvere di huntite preparata per l'esame diffrattometrico.
- Powder of huntite prepared for the diffractometric examination.



Fig. 20 - Parte dello straterello dove fu identificata la kutnohorite (o kutnohorite) associata a calcite, aragonite e idrossiapatite. Provenienza: Caverna Pocala 173/91 VG (Carso Triestino).
- Part of the thin level where was identified the kutnohorite (or kutnohorite) associated with calcite, aragonite and hydroxyapatite. From Caverna Pocala 173/91 VG (Trieste Karst).

In definitiva si tratta di un carbonato di calcio, dove una parte del calcio è sostituita dal manganese, o anche dal magnesio o dal ferro bivalente.

Durante le ricerche nella Caverna Pocala, furono raccolti diversi campioni di suolo in otto punti e la kutnohorite/kutnohorite fu identificata in due. Nel primo caso si trattava di un piccolo scavo preesistente, probabilmente eseguito a scopo di ricerche archeologiche, che metteva in vista uno straterello grigio dallo spessore di 5-8 cm. Le analisi dimostrarono la presenza di sostanza organica, abbondante Ca-kutnohorite, calcite, quarzo e minori quantità di aragonite, idrossiapatite, kutnohorite e scarsi ossidi di Fe e diasporo.

Anche nel secondo punto si trattava di un sottile strato grigio, però più scuro. Fu riscontrata quest'associazione: abbondante calcite e quarzo con minori quantità di idrossiapatite, Ca-kutnohorite, kutnohorite, aragonite e scarsi feldspati e fillosilicati.

È bene precisare che la Ca-kutnohorite è una specie caratterizzata da una maggiore quantità di calcio, genericamente indicata con formula $\text{Ca}_{0,74}(\text{Mn,Mg})_{0,26}(\text{CO}_3)$. Questa fase, però, non è stata riconosciuta come minerale a sé stante. Noi preferiamo segnalare ugualmente, sia per dare informazioni più complete sia perché esiste il cartellino JCPDS 19-234 denominato "kutnohorite calcian" che permette di distinguerla dalla kutnohorite.

MAGNESITE

Diffusione nelle grotte del FVG: rara. Formula chimica: MgCO_3 . Colore: incolore, bianco, grigio chiaro, giallo chiaro, ecc. Lucentezza: vitrea. Opacità: trasparente, translucida, opaca. Striscio: bianco. Fluorescenza: giallo chiaro (onda lunga), blu chiaro (onda corta), verde pallido. Altre proprietà: può essere triboluminescente. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 2,742 (100), 1,700 (35), 2,503 (18).

È un carbonato di magnesio ancora poco conosciuto nelle grotte della Regione. È stato trovato, spesso assieme ad altri carbonati, in alcune tenere incrostazioni entro grotte che si aprono in litotipi dolomitici o nelle immediate vicinanze. In particolare, la magnesite è stata segnalata in due incrostazioni raccolte nella Grotta dell'Otto 4782/5582VG (Carso Triestino). Nella prima era associata a huntite (prevalente) e aragonite (scarsa); nella seconda, invece, era il minerale più abbondante, assieme a dolomite e huntite (CANCIAN & TRICARICO 1990).

Alcune analisi hanno permesso di identificarla anche nella Grotta del gesso in Località Duroni 6257/3610 Fr (Treppo Carnico; fig. 21). In modeste quantità era presente nelle incrostazioni gessose e nelle patine scure presenti nelle pareti. Era abbondante, invece, nelle sabbie limose, assieme ad anidrite e - in certi campioni - anche a dolomite, gesso, quarzo e minerali argillosi.

MONOHYDROCALCITE

Diffusione nelle grotte del FVG: molto raro. Formula chimica: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Colore: incolore, bianco (specialmente se disidratato), grigio, bianco grigio, azzurro, verde chiaro. Lucentezza: da vitrea a sericea. Opacità: da trasparente a opaco. Striscio: bianco. Fluorescenza: verde. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 4,327 (100), 3,072 (77), 1,9275 (54).

Al momento questo minerale è scarsamente conosciuto e finora non c'erano studi che documentassero, con dati analitici, la sua presenza nelle grotte della Regione. Una recente ricerca, però, ha permesso di trovare tracce di monohydrocalcite in alcune concrezioni mucolitiche di silice amorfa presenti in alcune cavernosità della roccia carbonatica nel Carso Triestino (CANCIAN & PRINCIVALLE 2016).

Col riscaldamento la monohydrocalcite perde acqua e si trasforma in calcite. Questa trasformazione è stata riscontrata anche nei nostri campioni, lasciati asciugare spontaneamente, a temperatura ambiente (da 14° a 20° C), per alcuni mesi.

Per altre informazioni, si rimanda a quanto detto per il carbonato di calcio amorfo ACC e per la silice amorfa.

Solfati

A livello generale, dopo i carbonati, i solfati sono la classe più abbondante nelle grotte, dove state riconosciute diverse specie. Nel Friuli Venezia Giulia, però, la situazione è diversa, infatti, sono stati segnalati più volte ma sempre in quantità modeste e le specie, finora identificate, sono solo tre: anidrite, gesso, bassalumite.

Tutto ciò è dovuto al fatto che, per formarsi, hanno bisogno dell'anione $(\text{SO}_4)^{2-}$, che di solito è scarso nelle grotte che si aprono in rocce carbonatiche.

Tra di essi, il più comune è il gesso, che è un solfato idrato di calcio $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Di solito, la sua origine è dovuta a due motivi: decomposizione di sostanza organica oppure presenza di solfuri entro la roccia. Il primo caso è più frequente nel Carso e il secondo nei monti del Friuli. Un'eccezione è rappresentata dalla già citata grotta in comune di Treppo Carnico (UD), dove il gesso deriva direttamente dalla roccia in cui si è formata.

Nel Carso, il gesso è stato identificato accanto o sopra i cumuli di guano di pipistrelli, in associazione a fosfati. È stato trovato anche in grotte d'interesse preistorico, dove si è svolta una certa attività biologica. Nelle zone prealpine e alpine, invece, la sua origine è legata alla presenza di solfuri dispersi nella roccia.

Ad esempio, l'ossidazione della pirite (FeS_2) dà luogo ad acido solforico (H_2SO_4), il quale reagisce poi con la calcite, producendo il gesso:

2FeS_2 (pirite)+ 7O_2 + $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{FeSO}_4+2\text{H}_2\text{SO}_4$ (acido solforico)
 $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{CaCO}_3$ (calcite)+ $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gesso)+ CO_2

Le prime segnalazioni di questo minerale riguardano le Prealpi Giulie. Ancora nel 1916 G.B. DE GASPERI descrisse la presenza di “concrezioni di gesso” nella “Grotta di Villanova” con queste parole: “piccoli, ma bei cristalli, fibrosi, aderenti alle pareti in gruppi ravvicinati alla base e aperti e rovesciati verso l'esterno come le linguette di un fiore di crisantemo.” Aggiunse, poi: “Credo che la loro presenza si possa connettere con l'esistenza di nuclei di pirite nella brecciola calcarea nella quale è scavata la roccia”

È molto interessante notare, che già allora, si formularono quelle ipotesi genetiche che poi furono confermate dalle successive e più recenti ricerche.

ANIDRITE

Diffusione nelle grotte del FVG: rara. Formula chimica: CaSO_4 . Colore: da incolore a blu pallido se puro, altrimenti bianco, grigio, rosa, marrone chiaro, ecc. se contiene impurità. Lucentezza: vitrea, perlacea, grassa. Opacità: da trasparente a translucida. Striscio: bianco o grigio chiaro. Fluorescenza: non fluorescente. Riflessi

principali alla diffrazione a raggi X: 3,499 (100), 2,849 (29), 2,3282 (20).

L'anidrite è un solfato di calcio anidro e si può ottenere anche riscaldando il gesso.

È un minerale raro nelle grotte, perché questi ambienti perennemente molto umidi e freschi favoriscono la formazione e la stabilità del gesso, che è un minerale idrato, piuttosto che dell'anidrite. Quest'ultima, tuttavia, è stata trovata nelle sabbie limose della Grotta in Località Duroni 6257/3610 Fr (Treppo Carnico; fig. 21) assieme a gesso e altri minerali. Probabilmente deriva dalla roccia, rappresentata dalla Formazione a Belleophon del Permiano sup. Per ulteriori informazioni si veda il successivo paragrafo sul gesso.

GESSO

Diffusione nelle grotte del FVG: moderatamente diffuso, ma di solito in scarse quantità, tranne poche eccezioni. Formula chimica: $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Colore: incolore se puro, altrimenti bianco, rosa, marrone, giallo, ecc. a seconda delle impurità. Lucentezza: da vitrea a perlacea. Opacità: da trasparente a translucida. Striscio: bianco. Fluorescenza: giallo arancio. Riflessi

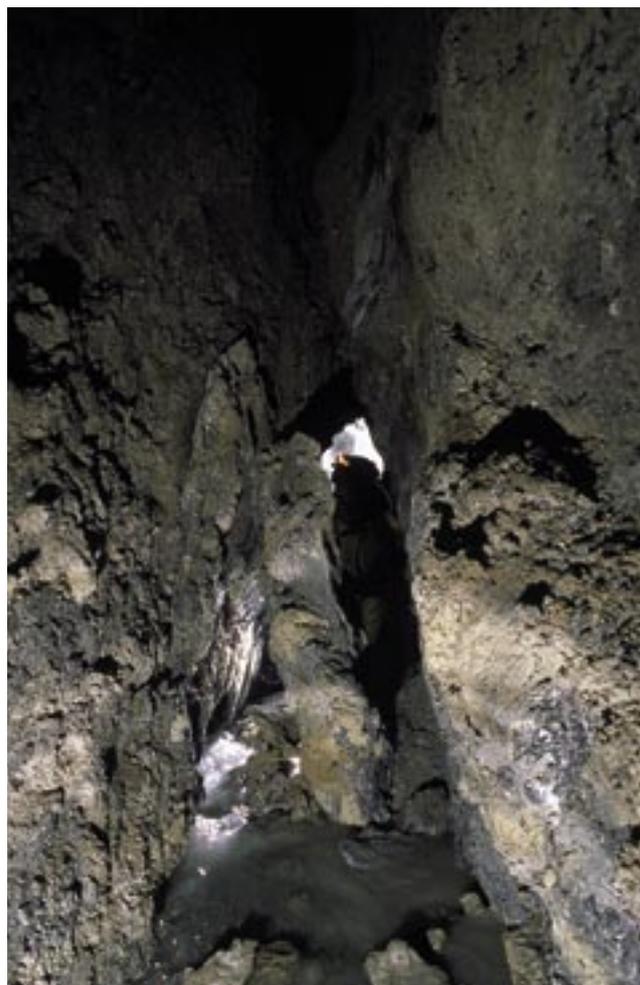


Fig. 21 - La Grotta in località Duroni (Treppo Carnico, Alpi Carniche), scavata nei gessi del Permiano (foto A. D'Andrea).

- The Grotta in località Duroni (Treppo Carnico, Carnic Alps), excavated in the Permian gypsum (photo by A. D'Andrea).

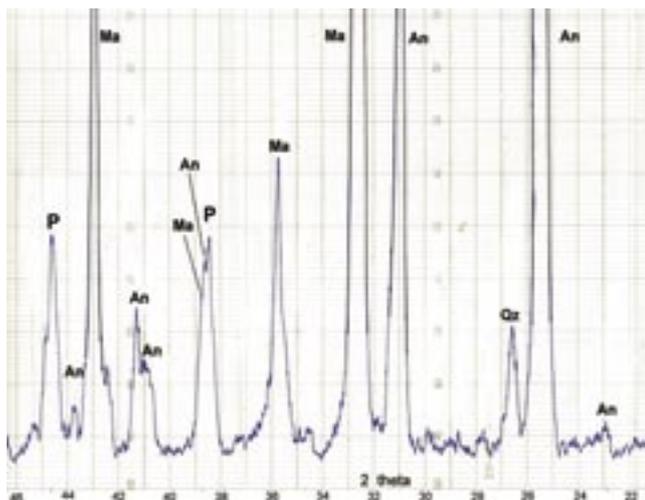


Fig. 22 - Parte centrale del diffrattogramma originale (anno 1999) dove era stata identificata l'anidrite, in un campione di sabbia limosa raccolto da A. Mocchiutti nella Grotta in Località Duroni 6257/3610 Fr. An = anidrite; Ma = magnesite; Qz = quarzo; P = riflesso del portacampioni. Come si può notare, anche la magnesite era abbondante, infatti, i riflessi principali dei due minerali andavano fuori scala.

- Central part of the original diffractogram (1999) where it was identified as anhydrite, in a sandy loam sample collected by A. Mocchiutti in the Grotta in Località Duroni 6257/3610 Fr. An = anhydrite; Ma = magnesite; Qz = quartz; P = reflection of the sample holder. As you can see, even the magnesite was plentiful, in fact, the main highlights of the two minerals were off the charts.

principali alla diffrattometria a raggi X: 7,63 (100), 4,283 (100), 3,065 (75).

Come è stato osservato in precedenza, il gesso era stato segnalato, ancora nel 1916 da G.B. DE GASPERI nella "Grotta di Villanova", ora conosciuta come Grotta Doviza 13/70 Fr (Monti La Bernadia, Lusevera, fig. 23). Poi, nel 1953, anche Feruglio parlò della sua presenza nella stessa grotta e in anni più recenti fu confermato dalle ricerche di MOCCHIUTTI (1991), MOCCHIUTTI & FORTI (1996) e da alcune analisi dei sedimenti eseguite da CANCIAN (1996). In particolare, MOCCHIUTTI & FORTI (1996) descrissero delle mineralizzazioni formate da incrostazioni cristalline di spessore fino a 2-5cm composte da cristalli millimetrici e dai tipici "fiori" di



Fig. 23 - Cristalli di gesso nella Grotta Dovizia (Lusevera, Prealpi Giulie, foto A. D'Andrea).

- Crystals of gypsum in the Grotta Doviza (Lusevera, Julian Pre-Alps, photo by A. D'Andrea).

gesso (fig. 23), che, nel caso più singolare, raggiungono i 7 cm di diametro.

MOCCHIUTTI (1995, 1996) si occupò anche delle mineralizzazioni gessose nella Grotta Nuova di Villanova 939/323 Fr e in seguito segnalò altri interessanti ritrovamenti nella Grotta di Canebola 2370/1080 Fr (Faedis), che è una risorgiva a sviluppo sub-orizzontale, lunga 1400 metri. Qui, il minerale compare nella "Galleria del sale", così chiamata per la presenza di una miriade di piccoli cristalli lungo le pareti e talvolta nel soffitto. Anche in queste circostanze è stato ipotizzato che lo zolfo, costituente essenziale per la formazione del gesso, derivi dall'evoluzione e alterazione dei minerali ferrosi presenti nella roccia.



Fig. 24- Incrostazione di gesso (Grotta a N del Monte Cavallo di Pontebba 4984/2754 Fr).

- *Gypsum encrustation* (Grotta a N del Monte Cavallo di Pontebba 4984/2754 Fr).



Fig. 25- Piccole concrezioni formate da calcite rivestita da gesso, che si è accumulato soprattutto sulla punta, formando una specie di cappuccio (Grotta a N del Monte Cavallo di Pontebba 4984/2754 Fr).

- *Small concretions formed by calcite covered by gypsum, which has accumulated above the tip, forming a kind of cap* (Grotta a N del Monte Cavallo di Pontebba 4984/2754 Fr).

Meno frequenti, invece, sono le segnalazioni, corredate da documentazioni, nel settore occidentale delle Prealpi Carniche. Tra queste, si ricorda una piccola e tozza stalattite della Grotta "The Flintstones" 6440/3737 Fr, costituita da calcite nella parte interna e da gesso come rivestimento esterno (CANCIAN 2002). Anni dopo, un secondo ritrovamento è stato fatto nella galleria iniziale della Ciase de lis Aganis 229/115 Fr (Vito d'Asio). In questo caso, però, si trattava di una masserella molto modesta di gesso, intimamente associato a brushite, che è un fosfato di calcio, ma, questa volta, l'origine di entrambi i minerali è da ricollegarsi alla presenza di guano.

Nei monti del Friuli, il gesso è stato trovato anche a quote più alte. Ad esempio, uno studio mineralogico prese in esame la Grotta a N del Monte Cavallo di Pontebba 4984/2754 Fr (fig. 24), che si apre a 1950 m di quota nei calcari del Devoniano (CANCIAN 1994). Qui fu identificato, da solo o associato ad altri minerali, nel pavimento e in diversi tipi di concrezioni: incrostazioni parietali, coralloidi, eccentriche, latte di monte. Particolarmente curiose furono alcune piccole stalattiti eccentriche o ramificate, dalle dimensioni di qualche centimetro o poco più, infatti, erano costituite da calcite, col tratto terminale ricoperto da una specie di cappuccio gessoso (fig. 25). È interessante ricordare che, durante le ricognizioni si trovarono dei cristalli di pirite, in parte alterata, entro la roccia calcarea, perciò è logico supporre che questa sia la fonte dello zolfo necessario per la formazione del gesso.

Sempre nelle zone d'alta quota, le analisi hanno dimostrato la presenza di questo minerale in un campione di limo sabbioso dell'Abisso Procopio 7480/4507 Fr (Monte Canin), che si apre ad una quota di 1908 m. Anche in questo caso, la sua genesi è legata alla presenza di piccoli cristalli di pirite nella roccia, che effettivamente furono osservati e analizzati (CANCIAN et al. 1997).

Alcune segnalazioni della presenza del gesso in grotte delle Alpi Carniche sono state date anche da MOCCHIUTTI (2004).

Per quanto riguarda la zona alpina, ma a quote più basse, è interessante ricordare che l'unica cavità naturale della Regione, che si sviluppa totalmente entro litotipi gessosi, è la Grotta in Località Duroni 6257/3610 Fr, che si apre alla quota di 785 m nel territorio di Treppo Carnico (fig. 21), per uno sviluppo di 33 m (MOCCHIUTTI 1999). Più precisamente si sviluppa nella Formazione a Bellerophon del Permiano superiore, costituita da gessi saccaroidi e intercalazioni di dolomie scure.

In questa cavità furono osservate e analizzate delle incrostazioni chiare formate prevalentemente da gesso. Questo minerale, molto solubile, è stato trasportato in soluzione dalle acque di percolazione e poi depositato, perciò può essere considerato un "minerale di grotta". Altre analisi hanno riguardato le patine scure e i sedimenti limosi argillosi del suolo, dove, oltre al gesso



Fig. 26- Visione al microscopio di un nodulo di leucofosfite (parte marrone con sfumature violacee), raccolto nell'Abisso di Ferneti 74/88 VG alla profondità di 165 m. La superficie è ricoperta da cristalli di gesso e taranakite molto soffice.

- Vision under the microscope of a nodule of leucophosphate (part brown with shades of violet), collected in the Abisso di Ferneti 74/88 VG at a depth of 165 m. The surface is covered with gypsum crystals and very soft taranakite.



Fig. 27 - I minerali di grotta non si presentano sempre in maniera attraente e bene cristallizzati. In questo caso, ad esempio, consistono in straterelli irregolari e masserelle tenere, microcristalline e criptocristalline, nel riempimento argilloso della Grotta Azzurra di Samatorza 34/257 VG. La parti bianche sono costituite da calcite e da gesso. Sono presenti anche crosticine di idrossiapatite e sostanza organica (parte nerastra).

- The minerals of the cave does not always occur in an attractive and well crystallized form. In this case, for example, they consist of irregular thin levels and small masses hold, microcrystalline and cryptocrystalline, in the clay filling the Grotta Azzurra di Samatorza 34/257 VG. The white parts are constituted by calcite and gypsum. There are also scabs of hydroxyapatite and organic matter (blackish part).

sono stati identificati: anidrite, dolomite, magnesite, fillosilicati, feldspati.

Nelle grotte del Carso, invece, il gesso compare quasi sempre associato a fosfati, dove vi è presenza di sostanza organica, come il guano dei pipistrelli. Un buon esempio è stato descritto nell'Abisso di Ferneti 74/88 VG (CANCIAN & PRINCIVALLE 1995).

Un'altra segnalazione riguarda uno scavo nel deposito di riempimento della Grotta Due Piani 1166/4253 VG (Carso Goriziano), lungo il quale si trovarono vari minerali e tra questi: gesso, taranakite, gibbsite, goethite, todorokite, calcite, allofane. Il gesso aveva l'aspetto di tenere masserelle biancastre ed era presente poco sotto la superficie e alla profondità di 3,5 metri (CANCIAN & PRINCIVALLE 1997).

È stato rinvenuto, sempre in modeste quantità, anche in grotte frequentate dall'uomo preistorico, come nella Caverna Pocala 173/91 VG (CANCIAN & PRINCIVALLE 1991) e nella Grotta Azzurra 34/257 VG (CANCIAN & PRINCIVALLE 2009).

IDROBASALUMITE

Diffusione nelle grotte del FVG: raro, per ora trovata solo in tracce. Formula chimica: $Al_4(SO_4)(OH)_{10} \cdot 12-36H_2O$. Colore: incolore, giallo pallido, bianco. Lucentezza: terrosa. Opacità: da trasparente a translucida. Striscio: bianco. Fluorescenza: n.d. Riflessi principali alla diffrattometria a raggi X: 12,6 (100), 6,18 (70), 5,29 (70), 4,70 (70).

Si tratta di un solfato idrato di alluminio. Per parziale disidratazione si trasforma irreversibilmente in basalumite. Nelle grotte della Regione, questo minerale è stato identificato molto raramente e sempre in scarse quantità. In particolare è stato segnalato, solo in tracce, in un campione di limo sabbioso dell'Abisso Procopio 7480/4507 Fr (Massiccio del Monte Canin) in associazione a gesso (CANCIAN et al. 1997). Con tutta probabilità è un prodotto di reazioni chimiche tra acido solforico e minerali argillosi. L'acido solforico, a sua volta, deriva dall'ossidazione di piccoli cristalli di pirite dispersi nella roccia carbonatica, che furono effettivamente trovati.

Fosfati

È noto che i fosfati si rinvencono soprattutto dove esistono dei depositi di guano e ciò accade facilmente nelle grotte frequentate dai pipistrelli. Nelle cavità del Friuli, la presenza di minerali diversi dalla calcite, entro o in prossimità del guano, era stata osservata già parecchio tempo fa, però, di solito, la loro precisa catalogazione non fu eseguita, probabilmente a causa della mancanza di strumentazioni analitiche adatte, che si sono diffuse solo più tardi. Ad esempio, ancora nel 1899, A. TELLINI, occupandosi della Grotta di Robic, ora in Slovenia, così

scrive: “ In quest’ultima ci sono due discreti depositi di guano di pipistrelli. Ha questo l’aspetto di una massa spugnosa, soffice, di colore bruno, con scagliette azzurrine, metalliche; disseminato di concrezioni biancastre; offre una certa resistenza ad essere rotto per i caratteristici peli dei pipistrelli che lo collegano, e tramanda odore urinario penetrante, specie dalle rotture recenti, Al microscopio si scorge che la massa principale è costituita da pezzetti di dermascheletro di insetti mangiati dai pipistrelli e da peli. I pezzetti bianchi sono costituiti di cristallini incolori, diafani, insolubili nell’acqua, che pare siano di ossalato di calcio. Questa sostanza manca nel guano di San Giovanni d’Antro ed attesterebbe la maggiore antichità del deposito di Robic.”

Come si vede, già allora ci si accorse che nel guano si possono formare dei minerali interessanti, anche se i fosfati non furono citati. La presenza del fosforo nelle grotte, però, era nota da tempo. Ad esempio, nel libro *Theoretische Speläologie* di G. KYRLE, edito nel 1923, si trova addirittura un capitolo intitolato “Höhlenphosphate”, mentre, nel 1928 C. BORGHI segnalò la presenza di P_2O_5 nel deposito della Caverna Pocala (Carso Triestino).

Le prime ricerche sistematiche nelle grotte del Friuli Venezia Giulia, finalizzate all’identificazione dei singoli



Fig. 28 - Galleria inferiore della Grotta Due Piani 1166/4253 VG. La foto risale al 1977: in quegli anni, non ci si era ancora accorti della presenza di fosfati, nonostante comparissero in alcuni piccoli scavi, eseguiti probabilmente a scopo di ricerche archeologiche. La freccia indica uno degli scavi. Questi materiali, formati da masserelle e straterelli biancastri, di consistenza pastosa, furono analizzati nel 1984. Da questa data e da questo luogo, iniziò, poi, una lunga serie di ricerche sui fosfati di grotta.

- Lower gallery of the Grotta Due Piani 1166/4253 VG. The photo dates back to 1977: in those years, he had not noticed the presence of phosphates, despite burst into some small excavations, probably carried out for the purpose of archaeological research. The arrow indicates one of the excavations. These materials consist of small masses and thin levels whitish, pasty, and were analyzed in 1984. From this date, and from this place, it began, then, a long series of research on cave phosphate.

fosfati, tuttavia, hanno una data precisa. Iniziano, infatti, nel 1984, nella Grotta Due Piani o Grotta a Est di San Martino 1166/4253 VG nel Carso goriziano, quando il prof. Silvio Chiorboli dell’Università di Ferrara, coadiuvato dallo scrivente e dagli speleologi del Centro Ricerche Carsiche “Seppenhofer”, eseguì una meticolosa raccolta di campioni, che poi furono analizzati tramite la diffrattometria a raggi X. In quell’occasione si ebbe la sorpresa di scoprire quest’associazione: brushite, idrossiapatite, taranakite e francoanellite.

La scoperta fece scaturire immediatamente una semplice considerazione: poiché il guano è presente in diverse altre cavità della Regione, allora, in questi luoghi, ci devono essere sicuramente altri fosfati. Sulla scorta di questo semplice ragionamento, furono eseguite diverse ricerche in varie grotte frequentate dai pipistrelli ed effettivamente si trovarono altri minerali, alcuni già noti e altri nuovi e persino molto rari. Tutte le analisi, successive alla prima campionatura nella Grotta Due Piani, proseguirono nell’Università di Trieste per oltre trent’anni.

Al momento sono note 8 specie: fosfati amorfi, brushite, crandallite, francoanellite, idrossiapatite, leucofosfite, fosfato octacalcico OCP, taranakite.

BRUSHITE

Diffusione nelle grotte del FVG: diffusa nelle grotte dove ci sono depositi di guano. Formula chimica: $Ca(HPO_4) \cdot 2H_2O$. Colore: incolore, bianco, bianco giallastro, giallo avorio. Lucentezza: da vitrea a perlacea. Opacità: da trasparente a translucida. Striscio: bianco. Fluorescenza: giallo. Altre caratteristiche: piezoelettrica. Riflessi principali alla diffrattometria a raggi X: 7,62 (100), 3,80 (31), 1,90 (10).

È un fosfato molto comune nelle grotte dove vi è presenza di guano. Dalla decomposizione di questo materiale, infatti, si originano delle soluzioni fosfatiche che reagiscono chimicamente con i calcari, che forniscono il calcio.

Normalmente si presenta con l’aspetto di tenere masserelle, lenti o incrostazioni di materiale biancastro o giallo avorio. Spesso la brushite è associata ad altri minerali, che hanno un aspetto simile, perciò il suo riconoscimento sicuro è possibile tramite la diffrattometria a raggi X. In questo caso, bisogna fare attenzione perché i suoi riflessi sono uguali a quelli del gesso. A complicare la situazione, anche quest’ultimo minerale è frequente nei depositi di guano e può addirittura coesistere con la brushite.

Per questi motivi, per distinguere con sicurezza i materiali esaminati, dopo una prima scansione al diffrattometro, sono stati eseguiti dei riscaldamenti a 220°C. In questa maniera si elimina l’acqua e si formano nuovi minerali. Se compaiono i riflessi della monetite - $CaHPO_4$ - allora, il campione di partenza era la brushite; se, invece, compaiono i riflessi dell’anidrite - $CaSO_4$ - il minerale di partenza era il gesso.

Nelle grotte della Regione, la brushite è stata segnalata, per la prima volta, nella Grotta Due Piani 1166/4253 VG (Carso Goriziano, fig. 28; CANCIAN 1985). In seguito, sempre nel Carso, è stata identificata nella Grotta delle Gallerie 290/420 VG (CANCIAN 1985), nella Grotta Azzurra 34/257 VG (CANCIAN 1985; CANCIAN & PRINCIVALLE 2009), nell'Abisso Bonetti 393/765VG (CANCIAN et al. 1992), nella Grotta dell'Artiglieria 1625/4505 VG (MANTOANI & MIRIFICO 1994), nell'Abisso di Ferneti 74/88 VG (CANCIAN & PRINCIVALLE 1995) e in varie altre ancora. Più scarse, invece, sono le segnalazioni nelle zone alpine e prealpine. Tra queste, di particolare interesse è una segnalazione nel Foran des Aganis 122/48 Fr (Prentento di Torreano). Qui la brushite si presenta come incrostazioni o piccolissimi coralloidi. Inoltre, in una nicchia sono state segnalate due piccole stalattiti di questo minerale, lunghe tre centimetri, di colore giallo-arancio, con superficie rugosa e irregolare. L'interesse del ritrovamento deriva dal fatto che si è potuto verificare che questo minerale può essere trasportato in soluzione dalle acque di percolazione, nonostante la sua bassa solubilità e dare origine a speleotemi. Anche in questo caso, tuttavia, l'origine della brushite è posta in relazione alla presenza di guano di pipistrelli (FORTI & MOCCHIUTTI 1994; MOCCHIUTTI 1997).

Tenere e piccole masserelle di brushite sono state trovate dallo scrivente anche nel primo tratto della Ciase di Aganis 229/115 Fr (Vito d'Asio), assieme a gesso.

CRANDALLITE

Diffusione nelle grotte del FVG: molto rara. Formula chimica: $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (talvolta la formula chimica è scritta anche in altre maniere). Colore: incolore, da bianco a grigio chiaro, a volte giallo o giallo chiaro. Lucentezza: opaca, vitrea, perlacea. Opacità: da trasparente a translucida, ma anche opaca. Striscio: bianco. Fluorescenza: non fluorescente o bianco azzurro. Altre caratteristiche: piezoelettrica. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 2,97 (100), 2,18 (45), 5,75 (35). Sono riportati anche altri valori, ad esempio JCPDS 25-119: 2,93 (100), 5,70 (80), 1,89 (80).

È stata trovata soltanto nell'Abisso Bonetti 393/765 VG, con altri fosfati, in prossimità di accumuli di guano presenti nella grande sala interna, alla profondità di circa 40 metri. Sulla scorta dei dati riportati nel libro *Cave Minerals of the World* (HILL & FORTI 1997), sembra che questa sia stata la prima segnalazione in una grotta italiana.

Nell'Abisso Bonetti compariva in tre aspetti diversi: patine grigie sopra un fosfato amorfo di Ca e Al, piccole incrostazioni disperse nel guano e masserelle tenere, grigio scure, talvolta granulose, entro i sedimenti argillosi.

Un'analisi chimica aveva dimostrato una concentrazione di P_2O_5 pari al 56%, cioè in eccesso rispetto a quanto contenuto normalmente nella crandallite (da

d	I/I0	d	I/I0
5,67	30	2,155	29
4,84	17	1,996	2
3,493	48	1,894	31
2,971	74	1,838	5
2,931	100	1,794	5
2,838	6	1,752	33
2,691	12	1,684	6
2,430	8	1,662	1
2,268	2	1,644	1
2,203	22	1,598	4

Tab. III- Spettri di polveri (diffrazione raggi X) della crandallite proveniente dall'Abisso Bonetti 393/765 VG.
- *Powders spectra (X-ray diffraction) of crandallite coming from the Abisso Bonetti 393/765 VG.*

27,09% a 34,28%). Ciò potrebbe essere spiegato con la presenza di qualche fase amorfa che, in effetti, poi è stata identificata (CANCIAN et al. 1992).

FOSFATI AMORFI

Durante le ricerche nell'Abisso Bonetti 393/765 VG fu isolato un fosfato amorfo, quindi non identificabile tramite la diffrazione a raggi X. Per questo motivo, venne eseguita un'analisi chimica, che diede questi risultati, espressi in %.

SiO ₂	1,8	MgO	0,1
Al ₂ O ₃	22,0	K ₂ O	0,2
FeO _(tot) *	0,2	P ₂ O ₅	26,8
CaO	13,3	H ₂ O	35,6

* il ferro è espresso come ferro totale.

In definitiva si tratta di un fosfato di calcio e alluminio che, con tutta probabilità, è un precursore della crandallite (CANCIAN et al. 1992).

Una fase amorfa di fosfati è stata osservata anche nel primo tratto del Fontanon di Goriuda 20/1 Fr dove, sulla parete, si notò qualche masserella di latte di monte (mondmilch), molle, biancastra, formata prevalentemente da calcite. In alcuni casi, queste masserelle erano ricoperte da una sostanza verde scuro e bruna, che, alla diffrazione a raggi X, risultò amorfa. Quando il materiale fu lasciato asciugare naturalmente, per oltre un mese, comparvero i riflessi molto deboli dell'idrossipatite, che risultarono più intensi dopo riscaldamento a 350 gradi (CANCIAN et al. 2009).

FRANCOANELLITE

Diffusione nelle grotte del FVG: molto rara. Formula chimica: $\text{H}_6(\text{K}, \text{Na})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ oppure $(\text{K}, \text{Na})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_5(\text{PO}_5)_2(\text{PO}_3\text{OH})_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Colore: bianco giallastro. Lucentezza: non ci sono dati. Opacità: semitrasparente. Striscio: bianco. Fluorescenza: non ci sono dati. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 13,83 (100), 3,40 (65), 2,799 (62).

È un fosfato raro e curiosamente si può dire che è "tipicamente italiano e speleologico", infatti, è stato

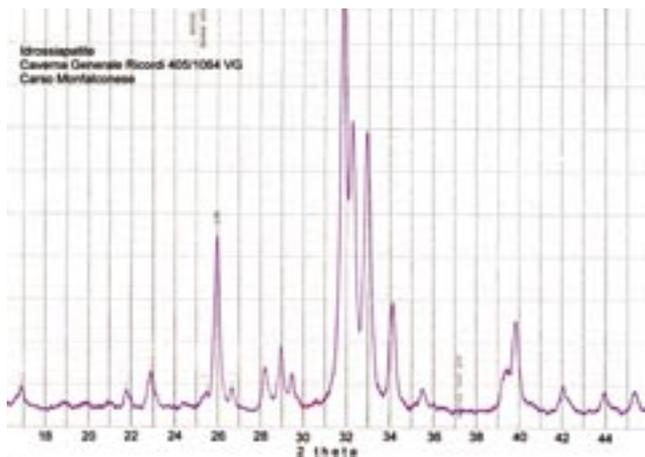


Fig. 29 - Parte di un diffrattogramma (raggi x) di un'incrostazione di idrossiapatite. Questo fosfato ha la caratteristica di produrre tre riflessi molto vicini, tra 31,5° e 33,5° (2 theta). Se il minerale è bene cristallizzato, come in questo caso, i tre riflessi sono bene distinti.

- Part of a diffractogram (x-ray) of an inlay of hydroxyapatite. This phosphate has the characteristic to produce three very close reflections, between 31.5° and 33.5° (2 theta). If the mineral is well crystallized, as in this case, the three reflections are well distinct.



Fig. 30 - Una concrezione di idrossiapatite proveniente dalla Grotta Due Piani 1166/4253 VG nel Carso Isontino.

- A concretion of hydroxyapatite from the Grotta Due Piani 1166/4253 VG in Isonzo Karst.



Fig. 31 - Noduli di idrossiapatite trovati nel fondo della Grotta Azzurra di Samatorza 34/257 VG.

- Nodules of hydroxyapatite found in the bottom of the Grotta Azzurra di Samatorza 34/257VG.

segnalato per la prima volta nel 1976 nelle Grotte di Castellana (BALENZANO et al. 1976) e poi nella Grotta della Rondinella, sempre in Puglia (BALENZANO et al. 1979). Quando fu riconosciuto anche nella Grotta Due Piani 1166/4253 VG (Carso goriziano) si trattò della terza segnalazione in assoluto (CHIORBOLI 1984). In questo caso, la francoanellite compariva, assieme ad altri fosfati, in un piccolo scavo nella galleria inferiore, con l'aspetto di crosticine bianco giallastre che si riducevano facilmente in polvere con la sola pressione delle dita. I principali riflessi alla diffrattometria a raggi X furono: 13,81 (100), 3,414 (100), 2,805 (86), 7,406 (63), 4,301 (63), 5,556 (58), 3,040 (57), 3,153 (50), 6,070 (49), 4,152 (45).

Questo fosfato è molto simile alla taranakite, infatti, se ne differenzia solo per avere un minor contenuto d'acqua. È stato ottenuto anche artificialmente in laboratorio, per riscaldamento della taranakite a 95°C (HASEMAN et al. 1951) o a 140°C (BALENZANO et al. 1974).

IDROSSIAPATITE

Diffusione nelle grotte del FVG: diffusa dove ci sono depositi di guano o dove vi è presenza di ossa. Formula chimica: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Colore: incolore, bianco, grigio, giallo, giallo verastro. Lucentezza: da vitrea a sub resinosa, ma anche cerea e terrosa. Opacità: da trasparente a translucida, ma anche opaca. Striscio: bianco. Fluorescenza: giallo. Riflessi principali alla diffrattometria a raggi X: 2,814 (100), 2,778 (60), 2,720 (60).

Tra i vari fosfati di grotta, questo è il più comune e il più stabile in varie condizioni ambientali.

Si tratta di un fosfato di calcio che contiene il gruppo (OH) ed è il principale componente delle ossa. In certi casi, una parte del gruppo PO_4 può essere sostituita da CO_3 e allora il minerale prende il nome di carbonato-idrossiapatite, che fino al 2008 era considerata una specie a sé stante. La composizione, però, può subire altre variazioni: ad esempio il gruppo (OH) può essere sostituito dal fluoro (F) e allora si tratta di fluorapatite, oppure dal cloro (Cl) e allora si tratta di clorapatite.

Nelle grotte, questo minerale compare in diversi aspetti. È facilmente individuabile nelle cavità abitate dai pipistrelli perché forma delle tipiche incrostazioni marrone, marrone-giallastre, nerastre, nella volta, nelle

pareti e nei massi sul pavimento. Talvolta si tratta solo di sottili pellicole ma, altre volte, si tratta di incrostazioni dure o di vere e proprie concrezioni.

L'idrossiapatite è presente anche nei depositi di riempimento limosi-argillosi sotto forma di masserelle, crosticine e noduletti.

È un minerale molto facile da distinguere tramite la diffrazione a raggi X perché i tre riflessi principali ($d = 2,81 - 2,78 - 2,72 \text{ \AA}$) sono molto vicini tra di loro e formano una caratteristica tripletta, che serve anche per stimare il grado di cristallinità. Quando il minerale è bene cristallizzato, infatti, i tre riflessi sono bene separati, mentre quando il grado di cristallinità è basso, i tre riflessi non sono bene separabili o addirittura può succedere che si fondano tra di loro (CANCIAN et al. 1989).

L'idrossiapatite è stata segnalata in diverse grotte del Carso, dove vi è presenza di guano o in quelle che sono state frequentate dall'uomo primitivo, come nella Caverna Pocala 173/91VG (CANCIAN & PRINCIVALLE 1991), nella Grotta di Pogrize 3698/5175 VG (CANCIAN 1995) e nella Grotta Azzurra di Samatorza 34/257 VG (fig. 31, CANCIAN & PRINCIVALLE 2009).

Un po' più scarse, invece, sono le segnalazioni nelle zone alpine e prealpine. Alcune incrostazioni di questo minerale sono state esaminate dallo scrivente nella Grotticella di Arpide 4106/2328 Fr (Pulfero), nella Velika Jama 164/13 Fr (Savogna; CANCIAN & PRINCIVALLE 1997), nella Grotta di Monteprato 139/59 Fr (Nimis), nella Ciase de lis Aganis 229/115 Fr (Vito d'Asio) e nella



Fig. 32 - Nodulo cavo proveniente dall'Abisso di Ferneti 74/88 VG, alla profondità di 165 m. L'incrostazione esterna, di colore marrone, visibile soprattutto nel lato sinistro della foto, è costituita da leucosfite. Sulla superficie si sono depositati il gesso e la taranakite. L'interno del nodulo contiene argilla.

- Drilled nodule coming from the Abisso di Ferneti 74/88 VG, at a depth of 165 m. The external fouling, brown in color, especially visible in the left side of the picture, is constituted by leucosfite. On the surface there are deposits of gypsum and taranakite. The interior of the nodule contains clay.

Grotta Ma Che Liberazione (Monte Ciaurlec; CANCIAN & CONCINA 2016).

Un campione di idrossiapatite, formato da una masserella biancastra, è stato identificato anche nell'Abisso 3° del Monte Picut 3261/1964 Fr (Massiccio del Monte Canin), alla profondità di 135-140 metri (CANCIAN & PRINCIVALLE 2011). In questo caso, la sua genesi è ancora oscura, poiché è difficile pensare a decomposizione di sostanze organiche a quelle temperature così basse (pochi gradi sopra lo zero).

LEUCOFOSFITE

Diffusione nelle grotte del FVG: molto rara. Formula chimica: $\text{KFe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Colore: da bianco a verdastro, marrone chiaro, giallo marrone, marrone arancio, brunastro viola. Lucentezza: vetrosa fosca. Opacità: da trasparente a translucida. Striscio: bianco. Fluorescenza: non ci sono dati a disposizione. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 6,79 (100), 5,99(70) 3,061 (70).

Si tratta di un fosfato idrato di potassio e ferro, trovato soltanto nell'Abisso di Ferneti 74/88 VG (Carso

campione 1		campione 2	
d	I/I0	d	I/I0
7,64	35	7,56	35
6,81	88	6,76	84
6,06	84	6,03	82
6,00	100	5,97	100
4,77	33	4,74	28
4,26	21	4,28	19
4,22	20	4,22	20
4,10	14	4,08	11
3,808	10	3,784	11
3,642	7	3,644	8
3,530	8	3,532	6
3,380	18	3,370	12
3,242	4	3,234	3
3,223	5	3,214	3
3,064	48	3,055	38
3,012	38	3,012	32
2,990	36	2,988	39
2,962	13	2,953	20
2,910	30	2,898	25
2,834	47	2,823	40
2,690	25	2,687	14
2,666	29	2,658	26
2,590	12	2,574	10
2,550	7	2,540	10
2,482	5	2,486	6
2,460	14	2,445	12

Tab. IV - Spettri di polveri (diffrazione a raggi X) di due campioni di leucosfite provenienti dall'Abisso di Ferneti 74/88 VG.

- Powders spectra (X-ray diffraction) of two samples of leucosfite coming from the Abisso di Ferneti 74/88 VG.

Triestino), alla ragguardevole profondità di 165 metri (CANCIAN & PRINCIVALLE 1995). Pare, infatti, che, per ora, questa sia la maggiore profondità dove sono stati trovati e studiati dei fosfati in Friuli Venezia Giulia (fig. 32). Dalla bibliografia a disposizione, sembra, inoltre, che questo ritrovamento sia stato il primo in una grotta italiana (HILL & FORTI 1997).

Anche in questo caso, la sua genesi è legata all'azione del guano dei pipistrelli con i sedimenti argillosi che hanno fornito il ferro e il potassio. Si presenta con l'aspetto di crosticine di colore marrone con sfumature violacee e con curiosi noduli cavi, dello stesso colore, lunghi alcuni centimetri, contenenti argilla. È stata trovata in associazione a gesso, minerali argillosi e subordinatamente anche a taranakite e scarsa brushite.

L'analisi chimica, invece, ha dato i seguenti risultati, espressi in %:

SiO ₂	17,53	Na ₂ O	0,22
Al ₂ O ₃	7,87	(NH ₄) ₂ O	7,20
FeO _(tot) *	17,78	TiO ₂	0,59
CaO	0,43	P ₂ O ₅	24,28
MgO	0,51	H ₂ O ⁻	5,25
K ₂ O	1,38	H ₂ O ⁺	14,85

* il ferro è espresso come ferro totale.

Tra gli elementi in traccia, particolarmente interessanti sono: bario (703 ppm), cromo (339 ppm), zirconio (172 ppm) e rubidio (107 ppm).

L'argilla contenuta entro le concrezioni cave di leucofosfite era costituita in netta prevalenza da illite e da quarzo. L'analisi diffrattometrica dimostrò che si trattava di "illite aperta" perché il riflesso era asimmetrico, inoltre mancavano, o erano appena accennati, i riflessi degli altri fillosilicati che normalmente si trovano nelle "terre rosse" del Carso (clorite, caolinite, smectite).

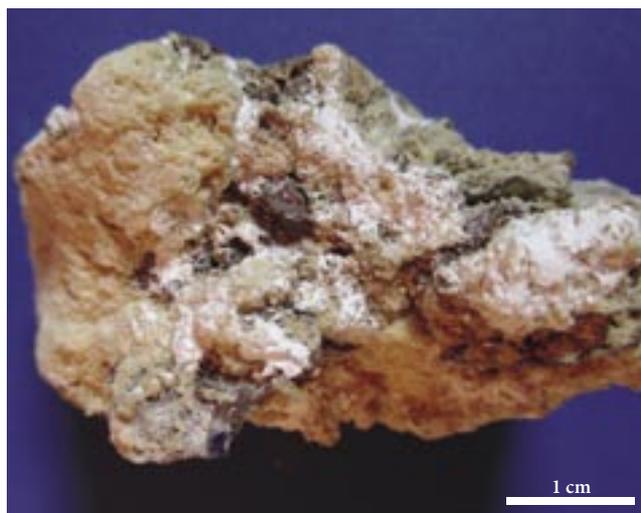


Fig. 33 - Campione proveniente dall'Abisso Bonetti 393/765 VG. Concrezione formata da un'associazione di idrossiapatite, crandallite e fosfato octacalcico (OCP).
- Specimen derived from the Abisso Bonetti 393/765 VG. Concretion formed by an association of hydroxyapatite, crandallite and octacalcic phosphate (OCP).

OCP - FOSFATO OCTACALCICO (CALCIUM HYDROGEN PHOSPHATE IDRATE)

Diffusione nelle grotte: molto raro. Formula chimica: Ca₈H₂(PO₄)₆·5H₂O. Colore: bianco, bianco giallastro, grigio chiaro.

È una sostanza ben conosciuta in chimica, biologia e medicina, soprattutto negli studi che riguardano le ossa e i denti. Non è considerata, però, un minerale ed è stata identificata soltanto nell'Abisso Bonetti 393/765 VG (CANCIAN et al. 1992). Riteniamo doveroso segnalarla ugualmente poiché si è formata in grotta.

In questo caso, il fosfato octacalcico - OCP - è stato trovato in prossimità di cumuli di guano e altri fosfati e aveva l'aspetto di fragili crosticine, piccole, bianche o grigio chiaro oppure di un materiale tenero, bianco giallastro, talora di aspetto grumoso. Al microscopio sono stati osservati anche dei granuli opachi, bianchi e numerosi aghetti di lucentezza vitrea.

Nei campioni, analizzati tramite la diffrattometria a raggi X, era sempre associato a idrossiapatite, spesso in proporzioni quasi uguali. È facilmente identificabile poiché dà luogo a un forte riflesso a 18,7 Å, di intensità stabilita a 300 dal cartellino JCPDS 26-1056. Quando il campione è stato riscaldato a 250° C la struttura è collassata e i suoi riflessi sono scomparsi.

Si ritiene che sia un precursore metastabile dell'idrossiapatite, considerato, tra l'altro, che entrambi sono dei fosfati di calcio e che, nell'Abisso Bonetti (fig. 33) sono sempre associati. Anche secondo NANCHOLLAS (1984) l'OCP è un precursore dell'idrossiapatite e la sua esistenza è regolata da vari fattori, tra cui il grado di supersaturazione delle soluzioni, il pH e l'eventuale presenza di ioni estranei.

TARANAKITE

Diffusione nelle grotte del FVG: diffusa nelle grotte dove sono presenti depositi di guano. Formula chimica: K₃Al₅(HPO₄)₆(PO₄)₂·18(H₂O). Colore: incolore, bianco, bianco giallastro, grigio chiaro. Opacità: trasparente. Striscio: bianco. Fluorescenza: non fluorescente. Riflessi principali alla diffrattometria a raggi X: 15,82 (100), 3,82 (40), 3,14 (31).

Nel Friuli Venezia Giulia la taranakite è stata identificata, per la prima volta, nella Grotta Due Piani 1166/4253 VG (CANCIAN 1985). A quel tempo era considerata molto rara in ambiente speleologico, poi, le successive ricerche, hanno dimostrato, in realtà, una discreta diffusione nelle grotte frequentate, ora o in passato, dai pipistrelli. Ad esempio, è stata segnalata nella Grotta dell'Artiglieria 1625/4505 VG (MANTOANI & MIRIFICO 1994), nell'Abisso Bonetti 393/765 VG (CANCIAN et al. 1992), nell'Abisso di Ferneti 74/88 VG (CANCIAN & PRINCIVALLE 1995), nella Grotta Azzurra 34/257 VG (CANCIAN & PRINCIVALLE 2009) e in altre ancora. È curioso osservare che questo minerale, identificato più volte nelle grotte del Carso, per ora,

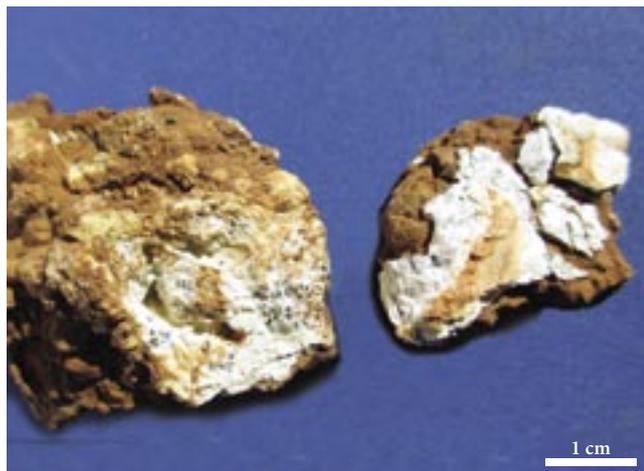


Fig. 34- Allofane (parte bianca) su sedimenti argillosi (parte marrone). Provenienza: Grotta Due Piani 1166/4253 VG (Carso Goriziano).
- *Allophane (white part) on clayey sediments (brown part). From Grotta Due Piani 1166/4253 VG (Gorizia Karst).*

non è stato segnalato nelle grotte alpine e prealpine del Friuli.

La taranakite si forma per reazioni tra le soluzioni fosfatiche, dovute alla decomposizione del guano e i sedimenti argillosi, che forniscono il potassio e l'alluminio.

Normalmente compare con l'aspetto di masserelle o straterelli molto teneri, pastosi, biancastri o giallo avorio. A causa di quest'aspetto, in passato, quando ancora non si studiavano i fosfati di grotta, era stata scambiata dagli speleologi per qualche particolare "argilla bianca".

Silicati

I silicati sono una classe molto numerosa in mineralogia, però, nel Friuli Venezia Giulia sono poco conosciuti come "minerali di grotta", infatti, oltre al quarzo e alla silice amorfa, già descritti nel capitolo degli ossidi e idrossidi, si possono aggiungere solo l'alfofane e alcuni fillosilicati.

ALLOFANE (ALLOFANITE)

Diffusione nelle grotte del FVG: raro. Formula chimica: $Al_2O_3 \cdot (SiO_2)_{1,3-2} \cdot (H_2O)_{2,5-3}$. Colore: generalmente bianco ma anche blu pallido, marrone, verde, giallo. Lucentezza: da vitrea a terrosa, cerea. Opacità: traslucido e talvolta opaco. Striscio: bianco. Fluorescenza: blu (UV onda corta). Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: poiché è un minerale amorfo, generalmente non provoca riflessi. In caso di una certa organizzazione cristallina, in letteratura sono riportati questi riflessi: 3,3 (100), 2,25 (20), 1,4 (10).

Questo minerale è stato identificato soltanto nella galleria inferiore della Grotta Due Piani 1166/4253 VG

(Carso Goriziano) dove, in precedenza, erano già state eseguite altre ricerche mineralogiche (fig. 34; CANCIAN & PRINCIVALLE 1994).

L'alfofane compariva lungo uno scavo nel deposito argilloso, a partire da circa un metro di profondità, contenente, nella parte alta, anche guano, fosfati e gesso. Si presentava con l'aspetto di masserelle biancastre che, una volta asciugate, diventavano fragilissime, infatti, si rompevano al solo contatto delle dita. Alcune incrostazioni avevano una struttura sottilmente lamellare e al microscopio, si contarono fino a 15-18 lamelle per millimetro di spessore.

Furono eseguiti otto tracciati diffrattometrici, che evidenziarono delle bande irregolari di diffrazione e un solo evidente riflesso a $\sim 3,35 \text{ \AA}$. Un'analisi chimica diede, poi, questi risultati:

SiO ₂	27,8 %	Na ₂ O	0,1 %
Al ₂ O ₃	26,3 %	K ₂ O	0,3 %
Fe ₂ O ₃	0,2 %	P ₂ O ₅	3,3 %
CaO	4,4 %	L.O.I.	37,6 %

L.O.I = loss of ignition

La genesi del minerale sembra correlata all'acidità del terreno. Nei punti di raccolta, infatti, il pH era compreso tra 4,0 e 6,2, con una temperatura di 12,0°C.

Fillosilicati

Sono i principali costituenti dei depositi argillosi presenti delle grotte. Si riportano, qui di seguito, quelli che possono essersi formati, o aver subito delle trasformazioni, in ambiente ipogeo.

CAOLINITE

Diffusione nelle grotte del FVG: molto frequente nei sedimenti argillosi come materiale alloctono, ma scarso o ancora poco studiato come minerale di grotta. Formula chimica: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Colore: bianco, giallastro, grigio chiaro, ma anche altri colori a seconda delle impurità. Lucentezza: da opaca a madreperlacea. Opacità: da traslucido a opaca. Striscio: bianco. Fluorescenza: non fluorescente. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 7,17 (100), 1,49 (90), 3,58 (80). Altre proprietà: polimorfa con dickite, halloysite e nacrite. L'halloysite presenta delle molecole d'acqua d'interstrato.

HALLOYSITE

Altro nome: endellite. Diffusione nelle grotte del FVG: rara o ancora poco studiata come minerale di grotta. Formula chimica: $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$. Colore: bianco verdastro, ecc. Lucentezza: priva di lucentezza, grassa. Opacità: da traslucida a opaca. Striscio: bianco. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 10,0 (100), 4,36 (70), 3,35 (40) (per halloysite 10Å). Altre proprietà: l'halloysite presenta delle molecole d'acqua d'interstrato ed è polimorfa con dickite, caolinite e na-

crite. Riscaldata a circa 80° perde l'acqua molecolare e si trasforma, irreversibilmente, in halloysite 7 Å, detta anche meta-halloysite.

ILLITE

Diffusione nelle grotte del FVG: molto frequente nei sedimenti argillosi, ma raro o ancora poco studiato come minerale di grotta. Formula chimica: $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$. Colore: bianco, bianco grigio ma anche altri colori a seconda delle impurità. Lucentezza: perlacea. Opacità: translucida. Striscio: bianco. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 10,02 (100), 3,34 (100), 5,02 (50) (per il politipo 2M1). Presenta più politipi, ma è sempre caratterizzata da un riflesso principale attorno a 10 Å. Altre proprietà: la struttura è simile a quella della muscovite, ma è più irregolare. Inoltre, spesso si presenta in strati misti con montmorillonite.

MONTMORILLONITE

Diffusione nelle grotte del FVG: molto frequente nei sedimenti argillosi, ma ancora poco studiato come minerale di grotta. Formula chimica: $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot n(H_2O)$. Colore: bianco, bianco grigio, giallo chiaro, giallo marroncino, rosa pallido ma anche altri colori a seconda delle impurità. Lucentezza: leggera, terrosa. Opacità: da translucida a opaca. Striscio: bianco. Fluorescenza: non fluorescente. Riflessi principali alla diffrazione a raggi X: 15,0 (100), 4,50 (80), 5,01 (60), 3,02 (60). Altre proprietà: può fare interstrati con illite, caolinite, clorite. Fa parte del gruppo delle smectiti.

I fanghi di grotta sono costituiti da fillosilicati, quarzo, scarsi feldspati ed eventuali carbonati e sostanze

amorfe. In quest'associazione, i fillosilicati hanno percentuali alte, mediamente tra il 40% e il 75%, ma, in certi casi, raggiungono o superano il 90%. Tra essi, l'illite è il più abbondante, seguita da clorite, caolinite e montmorillonite in proporzioni variabili (CANCIAN & PRINCIVALLE 2002; LENAZ et al. 2004). Solo raramente e in circostanze particolari, sono state riconosciute halloysite e palygorskite (CANCIAN & PRINCIVALLE 2000). È curioso osservare che palygorskite e meta-halloysite sono state identificate anche nei sedimenti trasportati dalle cosiddette "piogge di sabbia", perciò questi fillosilicati, di origine lontana, possono arrivare e depositarsi nelle zone carsiche della Regione (CANCIAN & PRINCIVALLE 2009).

La maggior parte dei sedimenti argillosi ha un'origine esterna, però un'altra parte, più limitata, può derivare anche dalla roccia in cui si è formata la grotta. Se ciò avviene nelle cavità che si sviluppano entro litotipi carbonatici, questa frazione è generalmente molto scarsa, però, se si sviluppano nel flysch, allora può essere più abbondante.

Per quanto riguarda le grotte del Carso Triestino e Goriziano, sono stati distinti tre tipi di sedimenti argillosi (CANCIAN & PRINCIVALLE 1999):

- tipo A: ha lo stesso colore e le stesse caratteristiche mineralogiche della "terra rossa" di superficie.
- tipo B: argille e limi giallastri, generalmente associati al livello delle sabbie quarzose. Spesso hanno un contenuto in caolinite superiore rispetto al tipo A;
- tipo C: argille formate da altissime quantità di fillosilicati (di solito > 90%) e scarso quarzo.

In questo caso, il tipo C, che è il più scarso, potrebbe essere il residuo della dissoluzione dei litotipi calcarei.

Dal punto di vista chimico, gli elementi più abbondanti sono la silice e l'alluminio, seguiti da ferro, calcio,

	%		ppm
SiO ₂	55,8	cromo	415
TiO ₂	1,2	nicel	172
Al ₂ O ₃	23,2	rubidio	169
FeO _{tot}	8,4	niobio	32
MnO	0,3	zirconio	363
MgO	1,6	ittrio	93
CaO	1,2	stronzio	129
Na ₂ O	0,2	lantanio	102
K ₂ O	1,8	cerio	157
P ₂ O ₅	0,2	bario	406
L.O.I.	6,1		

Tab. V - Analisi chimica di un'argilla raccolta nella Grotta Skilan 5070/7720 VG (Carso Triestino). FeO_{tot} è espresso come ferro totale. L.O.I.: perdita al fuoco (loss of ignition).
- Chemical analysis of clay sample collected in the Grotta Skilan 5070/7720 VG (Trieste Karst). FeO_{tot} is expressed as total iron. L.O.I.: loss of ignition.

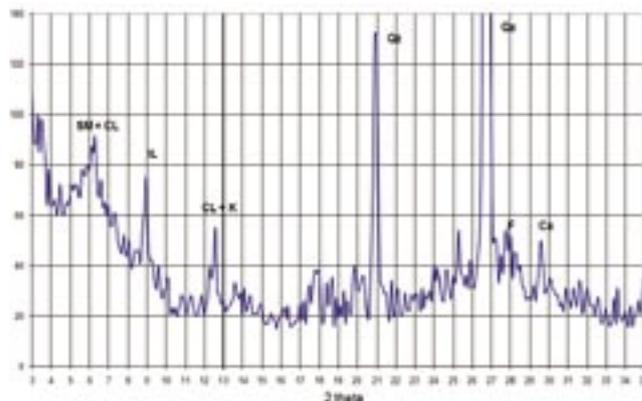


Fig. 35 - Diffattogramma (raggi X) di argilla gialla (campione orientato su vetrino) proveniente dalla Grotta di Montepetrato 139/59 Fr in comune di Nimis. SM = smectite, IL = illite, CL = clorite, Qz = quarzo, F = feldspati, Ca = calcite.

- Diffraction (X-rays) of yellow clay (sample oriented on slide) from the Grotta di Montepetrato 139/59 Fr, Nimis. SM = smectite, IL = illite, CL = chlorite, Qz = quartz, F = feldspars, Ca = calcite.

potassio e da altri elementi più scarsi. A titolo di esempio si riporta (tab. V) l'analisi chimica di un'argilla (tipo A) raccolta nella Grotta Skilan 5070/7720 VG, che al momento, con i suoi 378 metri di profondità e 6400 di sviluppo, è la più grande del Carso Triestino.

Per comprendere le evoluzioni mineralogiche che possono avere i fillosilicati entro le grotte, bisogna ricordare che l'ambiente ipogeo ha tre caratteristiche principali:

- permanente situazione di alta umidità o presenza d'acqua;
- ambiente spesso leggermente alcalino, con alta disponibilità di ioni Ca^{++} e subordinatamente Mg^{++} . Ambiente acido in prossimità di cumuli di guano, oppure in caso di solfuri dispersi nella roccia.
- temperature costanti, generalmente tra pochi gradi sopra lo zero nelle grotte di alta montagna e $11,0^\circ$ - $12,5^\circ$ nelle grotte del Carso;

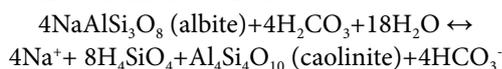
Queste caratteristiche possono favorire i fenomeni d'idrolisi, l'incorporazione di molecole d'acqua nel reticolo cristallino, gli scambi ionici e in definitiva la neoformazione o la rielaborazione di minerali preesistenti.

A questo proposito, anche HILL & FORTI (1997) scrivono che una parte dei fillosilicati può derivare dalla roccia circostante e che il residuo può subire delle elaborazioni, con formazione di minerali argillosi secondari. Tra questi si forma facilmente la montmorillonite, soprattutto se il pH è compreso tra 8 e 9, però, se poi le condizioni ambientali mutano e diventano asciutte oppure acide, questo minerale può trasformarsi rispettivamente in palygorskite o in enclite (hallosite 10 \AA).

Le numerose analisi, eseguite su campioni argillosi delle grotte regionali, hanno permesso di accertare, inoltre, l'esistenza di "strati misti", generalmente del tipo illite/montmorillonite. È molto probabile che questi "interstratificati" si siano formati e si formino tuttora in grotta. Anche alcuni esperimenti di laboratorio hanno dimostrato che si possono formare interstrati illite/smectite partendo dalla smectite ad alti valori di pH (EBERL et al. 1992).

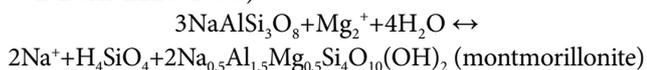
Ne consegue che anche gli "strati misti" potrebbero essere considerati - almeno in certi casi - dei possibili "minerali di grotta".

Montmorillonite e caolinite, inoltre, possono derivare anche dall'alterazione dell'albite:



In questo caso è importante la caratteristica del flusso d'acqua, perché, se è elevato, non si forma più caolinite, ma gibbsite.

Se, invece, il flusso è molto basso, il minerale di neoformazione può essere la montmorillonite (LONGINELLI & DEGANELLO 1999):



La caolinite, infine, può formarsi non solo per alterazione dei feldspati, ma anche dalla muscovite o da altri minerali alluminiferi, quando le condizioni di alterazione sono intense (MURRAY 1988). Ciò può succedere, ad esempio, quando nella roccia sono presenti dei solfuri, come la pirite. In tal caso, si possono produrre soluzioni di acido solforico, con netto abbassamento del pH. Per reazioni col calcare, si formerà anche il gesso. Se effettivamente questi processi sono avvenuti, dunque, accanto alla caolinite di neoformazione dovrebbe trovarsi anche il gesso, o almeno qualche residuo, visto che è molto solubile e può essere allontanato.

Tutto ciò è stato osservato in un punto della Grotta Dobra Picka nel massiccio del Monte Canin. Di conseguenza, è stato possibile ipotizzare che la caolinite, lì studiata, sia, almeno in buona parte, un minerale di grotta (CANCIAN et al. 1997).

Manoscritto pervenuto il 28.IX.2016 e approvato il 15.X.2016.

Ringraziamenti

L'autore ringrazia sentitamente il prof. Francesco Princivale del Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università di Trieste, per aver sempre incoraggiato e sostenuto le ricerche sui minerali di grotta, partecipando alla realizzazione degli studi più impegnativi. Le principali scoperte, riportate in questo studio, sono state rese possibili proprio grazie a questa stretta collaborazione.

Bibliografia

- AIZEMBERG, J., S. WEINER & L. ADDADI. 2003. Coexistence of amorphous and crystalline calcium carbonate in skeletal tissues. *Connective Tissue Research* 44 (suppl. 1): 20-5.
- ANONIMO. 1998. Nuove segnalazioni di minerali sul Carso. *La Gazzetta dello Speleologo, Notiziario della Fed. Spel. Reg. del Friuli Venezia Giulia*. 16 (marzo 1998).
- AVIANI, U., & F. PRINCIVALE. 2008. Noduli ferrosi nelle grotte delle Valli del Natisone (Friuli). *Gortania. Atti del Museo Friulano di Storia Naturale* 30: 31-50.
- BALENZANO, F., L. DELL'ANNA & M. DI PIERRO. 1974. Ricerche mineralogiche su alcuni fosfati rinvenuti nelle Grotte di Castellana (Bari): strengite alluminifera, vivianite, taranakite, brushite e idrossiapatite. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrografia* 30 (2): 543-73.
- BALENZANO, F., L. DELL'ANNA & M. DI PIERRO. 1976. Francoanellite $\text{H}_6\text{K}_3\text{Al}_3\text{PO}_4)_8 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ a new mineral from the caves of Castellana, Apulia, southern Italy. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Mon.* 2: 49-57.
- BALENZANO, F., L. DELL'ANNA & M. DI PIERRO. 1979. Francoanellite from the "Grotta della Rondinella" (Little swallow cave) in Apulia (southern Italy): a new occurrence and new data. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Mon.* 20: 363-72.
- BARDOSSY, G. 1982. *Karsts bauxites. Bauxite deposits on carbonate rocks*. Elsevier Scient. Publ. Company.
- BECKER, A., U. BISMAYER, M. EPPLE, H. FABRITIUS, B. HASSE, J. SHI & A. ZIEGLER. 2003. Structural characterisation of X-ray amorphous calcium carbonate (ACC) in sternal

- deposits of the crustacea *Porcellio scaber*. *The Royal Society of Chemistry, Dalton Transactions* 20: 551-5.
- BORGHI, C. 1928. Le terre del deposito della Caverna Pocala nella loro composizione chimica. *Le Grotte d'Italia* s. 2, 11: 23-6.
- BRIZZECHESE, M., G. CANCIAN & A. MARUSIC. 1991. Ricerche mineralogiche e sedimentologiche sul deposito alluvionale della "Grotta del M. San Michele" 450 VG (Carso Goriziano). *Il Carso* 7: 15-24.
- CANCIAN, G. 1981. Studio sui depositi alluvionali trovati nelle paleocavità e nella superficie del Carso Goriziano. *Le Grotte d'Italia* s. 4, 9: 15-28.
- CANCIAN, G. 1985a. I fosfati della Grotta ad Est di San Martino del Carso (Gorizia): brushite, idrossiapatite, francoanellite, taranakite. *Atti 3° Convegno Triveneto di Speleologia*: 19-26.
- CANCIAN, G. 1985b. Ricerche mineralogiche sui fosfati delle grotte del Carso Goriziano e Triestino. *Atti VII Convegno Regionale di Speleologia del Friuli Venezia Giulia*, nov. 1985: 77-87.
- CANCIAN, G. 1994. Osservazioni su un fenomeno di concrezionamento gessoso-calcitico in una grotta calcarea d'alta quota (M. Cavallo, Alpi Carniche). *Studi e Ricerche* n.u. 1994: 15-27.
- CANCIAN, G. 1995. Ricerche mineralogiche nella Grotta di Pogrizze e nella Grotta Regina (Carso Goriziano). *Mondo Sotterraneo* n.s., 19 (1-2): 23-30.
- CANCIAN, G. 1996a. Primo elenco dei minerali di grotta del Carso Triestino-Goriziano. *Studi e Ricerche* n.u. 1996: 11-23.
- CANCIAN, G. 1996b. Le argille delle grotte che si aprono nel Massiccio dei Monti La Bernadia (Prealpi Giulie). In *Il fenomeno carsico del Massiccio dei Monti La Bernadia (Prealpi Giulie - Friuli)*, cur. G. MUSCIO, 65-70. Udine: Circolo Speleologico e Idrologico Friulano. Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia, s. II, 8.
- CANCIAN, G. 1999a. Il primo livello nei depositi di riempimento delle grotte del Carso Triestino: aspetti mineralogici e geochemici. *Atti VIII Convegno Regionale di Speleologia del Friuli Venezia Giulia*, giugno 1999: 51-60.
- CANCIAN, G. 1999b. Prima segnalazione della Nordstrandite - Al(OH)₃ - nel Massiccio carsico del Monte Canin (Alpi Giulie). *Atti VIII Convegno Regionale di Speleologia del Friuli Venezia Giulia*, giugno 1999: 61-6.
- CANCIAN, G. 2001. The "yellow silty sands" in the cave-fill deposits of the Trieste Karst: granulometry, mineralogy and geochemistry. *Ipogea* 3: 39-55.
- CANCIAN, G. 2002. Concrezionamenti calcitici-gessosi in una grotta dell'altopiano del Monte Ciaurlec (Prealpi Carniche). In *Ciaurlec La Mont di Turié*, 123-27. Sequals: Gruppo Speleologico di Pradis, Grafiche Tielle.
- CANCIAN, G., & D. CANCIAN. 2009. Mineralogia di alcuni speleotemi nel tratto iniziale del Fontanon di Goriuda (Val Raccolana, Friuli). *Studi e Ricerche* n.u. 2009: 177-82.
- CANCIAN, G., & G. CONCINA. 2016. Segnalazione della presenza di idrossiapatite nella Grotta "Ma che Liberazione" (Monte Ciaurlec, Prealpi Carniche). *Pradis, scoperte, esplorazioni e altre storie. Attività e ricerche del Gruppo Speleologico Pradis* 2012-2016: 227-41.
- CANCIAN, G., & R. GEROMETTA. 2002. I noduli ferrosi delle grotte di Pradis (Prealpi Carniche): aspetti mineralogici. In *Ciaurlec La Mont di Turié*, 143-147. Sequals: Gruppo Speleologico di Pradis, Grafiche Tielle.
- CANCIAN, G., & F. PRINCIVALLE. 1989. Caratteristiche mineralogiche delle grotte del Carso Triestino. *International Journal of Speleology* 18 (3-4): 111-5.
- CANCIAN, G., & F. PRINCIVALLE. 1991. Kutnahorite from Caverna Pocala Soil (Trieste Karst, Italy). *Periodico di Mineralogia* 60: 15-20.
- CANCIAN, G., & F. PRINCIVALLE. 1994. L'allofanite della Grotta Due Piani 4253VG (Carso Goriziano). *Studi e Ricerche* n.u. 1994: 28-35.
- CANCIAN, G., & F. PRINCIVALLE. 1995. La leucofosfite nell'Abisso di Ferneti (Carso Triestino). *Bollettino della Società Adriatica di Scienze* 76: 5-15.
- CANCIAN, G., & F. PRINCIVALLE. 1997a. Mineralogia e stratigrafia del deposito di riempimento della Grotta "Due Piani" (Carso Goriziano). *Studi Trentini di Scienze Naturali, Acta Geologica* 71: 79-90.
- CANCIAN, G., & F. PRINCIVALLE. 1997b. Le argille superficiali e sotterranee delle Valli del Natison. In *Il fenomeno carsico delle Valli del Natison (Prealpi Giulie - Friuli)*, cur. G. MUSCIO, 57-64. Udine: Circolo Speleologico e Idrologico Friulano. Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia, s. II, 9.
- CANCIAN, G., & F. PRINCIVALLE. 1999. Caratteristiche mineralogiche delle argille di grotta del Carso Triestino. *Atti e Memorie della Commissione Grotte "E. Boegan"* 36: 75-90.
- CANCIAN, G., & F. PRINCIVALLE. 2000. Le "argille e sabbie gialle" della Grotta Regina (Carso Goriziano). *Atti del Museo Civico di Storia Naturale di Trieste* 48: 59-68.
- CANCIAN, G., & F. PRINCIVALLE. 2002a. Caratteristiche mineralogiche delle argille di grotta nella Valle dello Judrio (Prealpi Giulie sud-occidentali). In *La Valle dello Judrio. Progetto di ricerca speleologica Judrio 2000*, 119-30. Gorizia: Centro Ricerche Carsiche Seppenhofner.
- CANCIAN, G., & F. PRINCIVALLE. 2002b. Caratteristiche mineralogiche delle argille di grotta del Friuli Venezia Giulia (Progetto Clay). *Gortania, Atti del Museo Friulano di Storia Naturale* 24: 5-30.
- CANCIAN, G., & F. PRINCIVALLE. 2004. Ferrous nodules and granules of the caves in Friuli Venezia Giulia. *Ipogea* 4: 11-21.
- CANCIAN, G., & F. PRINCIVALLE. 2009a. Le "piogge di sabbia" a Gorizia: aspetti mineralogici. *Studi e Ricerche* n.u. 2009: 60-9.
- CANCIAN, G., & F. PRINCIVALLE. 2009b. Nuove ricerche mineralogiche nella Grotta Azzurra di Samatorza 34/257 VG (Carso Triestino). *Studi e Ricerche* n.u. 2009: 13-21.
- CANCIAN, G., & F. PRINCIVALLE. 2011. Mineralogia dei sedimenti pelitici nelle grotte del massiccio del Monte Canin. In *Il fenomeno carsico delle Alpi Giulie (Friuli)*, cur. G. MUSCIO, G. CASAGRANDE & F. CUCCHI, 93-8. Udine: Circolo Speleologico e Idrologico Friulano. Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia, s. II, 24.
- CANCIAN, G., & F. PRINCIVALLE. 2016. Concrezioni mucolitiche di silice amorfa e carbonato di calcio amorfo in una cantina vinicola realizzata entro la roccia nel Carso Triestino (Prepotto di San Pelagio, prov. di Trieste). *Atti del Museo Civico di Storia Naturale di Trieste* 58.
- CANCIAN, G., & F. TRICARICO. 1990. Incrostazioni di huntite, magnesite, aragonite, dolomite e calcite in una grotta del Carso Triestino. *Mondo Sotterraneo* n.s., 14 (1-2): 11-22.
- CANCIAN, G., G. BENEDETTI & M. KRAUS. 1997. Fenomeni di solfatazione e caolinizzazione nei suoli di due abissi

- del Monte Canin (Alpi Giulie). *Mondo Sotterraneo* n.s., 21 (1-2): 33-48.
- CANCIAN, G., C. BRUN & A. MIANI. 2015. Noduli di todorokite nell'Abisso Skerk (Carso Triestino). *Mondo Sotterraneo* n.s., 38 (1-2): 43-53.
- CANCIAN, G., M. COLTORTI & F. PRINCIVALLE. 1989. Mineralogical study on hydroxyl-apatite encrustations in caves of the Gorizia Karst (Italy). *Bollettino della Società Adriatica di Scienze* 71: 21-8.
- CANCIAN, G., G. CONCINA & V. SIMONUTTI. 2016. Noduli e granuli ferrosi nella Grotta "Ma che Liberazione" (Monte Ciaurlec, Prealpi Carniche). *Pradis, scoperte, esplorazioni e altre storie. Attività e ricerche del Gruppo Speleologico Pradis 2012-2016*: 221-6.
- CANCIAN, G., D. MINIUSI & F. PRINCIVALLE. 1992. Crandallite, OCP ed altri fosfati nell'Abisso Bonetti (Carso Goriziano). *Studi e Ricerche* n.u. 1992: 31-43.
- CARTWRIGHT, J.E., A.G. CHECA, J.D. GALE, D. GEBAUER & C.I. SAINZ-DIAZ. 2012. Calcium carbonate polymorphism and its role in biomineralisation: how many ACC are there? *Angew Chem. Int. Ed.* 51: 11960-70.
- CHIORBOLI, S. 1984. *Dati mineralogici preliminari sulla francoanellite $H_6K_3Al_3PO_4 \cdot 8 \cdot 13H_2O$ della "Grotta Due Piani", San Martino del Carso (Gorizia)*. Istituto di Mineralogia dell'Università di Ferrara.
- CUCCHI, F., F. FINOCCHIARO & F. PRINCIVALLE. 1992. Yellow sands with gibbsite in sediments of Pocala Cave: paleoenvironmental consideration. *Acta Carsologica* 21: 157-65.
- DE GASPERI, G.B. 1916. Grotte e voragini del Friuli. *Mondo sotterraneo* 11 (1-6).
- DE WAELE, J., & L. PICCINI. 2008. Speleogenesi e morfologia dei sistemi carsici in rocce carbonatiche. *Atti del 45° Corso CNSS-SSI di III livello "Geomorfologia Carsica"*, cur. M. PARISE, S. INGUSCIO & A. MARANGELLA.
- EBERL, D.D., B. VELDE & T. MCCORMICK. 1992. Synthesis of illite-smectite from smectite at earth surface temperatures and high pH. *Clay Minerals* 28: 49-60.
- ELZEA, J.M., I.E. ODOM & W.J. MILES. 1994. Distinguishing well ordered opal-CT and opal-C from high temperature Cristobalite by x-ray diffraction. *Analytica Chimica Acta* 286 (1-10): 107-16.
- FERUGLIO, E. 1954. *La regione carsica di Villanova del Friuli*. Torino: Pubblicazioni dell'Istituto di Geologia dell'Università, 2.
- FORTI, P. 1987. Studio mineralogico ed evolutivo dei noduli ferrosi della Grotta Pod Lanisce (Friuli). *Mondo Sotterraneo* n.s., 11 (1-2): 15-29.
- FORTI, P., & A. MOCCHIUTTI. 1994. Le concrezioni di brushite ed i caratteri ambientali del Foran des aganis (Prento di Torreano - Udine). *Mondo Sotterraneo* n.s., 18 (1-2): 13-21.
- FRATTA, M., & A. MOCCHIUTTI. 1999. I noduli ferrosi nelle grotte delle Prealpi Friulane. *Atti VIII Convegno Regionale di Speleologia del Friuli Venezia Giulia, giugno 1999*: 143-150.
- GAL, A., A. HIRSCH, S. SIEGEL, C. LI, B. AICHMAYER, Y. POLITI, P. FRATZL, S. WEINER & L. ADDADI. 2012. Plant cystoliths: a complex functional biocomposite of four distinct silica and amorphous calcium carbonate phases. *Chemistry* 18 (33): 10262-70.
- GUTHRIE, G.D., & D.L. BISH. 1995. Modeling the x-ray diffraction pattern of opal-CT. *American Mineralogist* 80: 869-78.
- HASEMAN, J.F., J.R. LEHER & I.P. SMITH. 1951. Mineralogical character of some iron and aluminium phosphates containing potassium and ammonium. *Soil Science, Soc. Amer. Proc.* 15: 76-84.
- HILL, C.A., & P. FORTI. 1997. *Cave minerals of the world*. Huntsville: National Speleological Society.
- KIRLE, G. 1923. *Theoretische speläologie*. Wien: Österreichischen Staatsdruckereien.
- KRAUSKOPE, K.B. 1967. *Introduction to Geochemistry*. New York: McGraw-Hill.
- LENAZ, D., M. POTLECA & L. ZINI. 2004. Caratterizzazione mineralogica delle frazioni argillose nei depositi di riempimento della Grotta Gualtiero Savi (Carso Triestino, Italia). *Atti e Memorie della Commissione Grotte "E. Boegan"* 39: 101-6.
- LONGINELLI, A., & S. DEGANELLO. 1999. Neof ormazione di minerali. In *Introduzione alla Geochemica*, 320-3. Torino: UTET, Scienze della Terra.
- MANTOANI, S., & A. MIRIFICO. 1994. Ricerche mineralogiche nella Grotta dell'Artiglieria (Carso Goriziano). *Studi e Ricerche* n.u. 1994: 36-45.
- MERLAK, E. 2014. Una bibliografia selezionata delle bauxiti carsiche e terre rosse (Carso classico italiano, Slovenia, Croazia, Paesi dell'ex Jugoslavia, Albania, Ungheria, Romania). *Atti del Museo Civico di Storia Naturale di Trieste* 57: 5-20.
- MOCCHIUTTI, A. 1991. Segnalazione di mineralizzazioni gessose e noduli ferrosi all'interno della Grotta Doviza (Monti La Bernadia, Friuli). *Mondo Sotterraneo* n.s., 15 (1-2): 13-21.
- MOCCHIUTTI, A. 1995. Depositi di gesso e neotettonica nella Grotta di Canebola (Friuli Orientale, Italia). *Mondo Sotterraneo* n.s., 19 (1-2): 13-22.
- MOCCHIUTTI, A. 1997. I depositi chimici secondari delle grotte delle Valli del Natisone. In *Il fenomeno carsico delle Valli del Natisone (Prealpi Giulie, Friuli)*, cur. G. MUSCIO, 49-56. Udine: Circolo Speleologico e Idrologico Friulano. Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia, s. II, 9.
- MOCCHIUTTI, A. 1999. Note sulla prima grotta nel gesso del Friuli Venezia Giulia. *Atti VIII Convegno Regionale di Speleologia del Friuli Venezia Giulia, giugno 1999*: 225-8.
- MOCCHIUTTI, A. 2004. I depositi chimici secondari delle grotte delle Alpi Carniche. In *Il fenomeno carsico delle Alpi Carniche (Friuli)*, cur. G. MUSCIO, 65-7. Udine: Circolo Speleologico e Idrologico Friulano. Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia, s. II, 15.
- MOCCHIUTTI, A., & G. CANCIAN. 1998. Segnalazioni di idromagnesite in una grotta del Monte Mia (Valli del Natisone, Friuli, Italia). *Mondo Sotterraneo* n.s., 22 (1-2): 37-42.
- MOCCHIUTTI, A., & P. FORTI. 1996. I depositi chimici secondari delle grotte dei Monti La Bernadia (Prealpi Giulie). In *Il fenomeno carsico del Massiccio dei Monti La Bernadia (Prealpi Giulie, Friuli)*, cur. G. MUSCIO, 55-64. Udine: Circolo Speleologico e Idrologico Friulano. Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia, s. II, 8.
- MOORE, G.W. 1970. Checklist of cave minerals. *National Speleological Society News* 28: 9-10.
- MURRAY, H.H. 1988. Kaolin minerals: their genesis and occurrence. In *Hydrous Phyllosilicates*, 67-89. Review in *Mineralogy* 19.
- NANCHOLLAS, G.H. 1984. The nucleation and growth of phosphate minerals. In *Phosphate minerals*, cur. J.O. NRIAGU & P.B. MOORE. Berlin: Springer Verlag.

- ONAC, B.P. & P. FORTI. 2011. State of the art and challenges in cave minerals studies. *Studia UBB Geologia* 56 (1): 33-42.
- PARONUZZI, P., D. LENAZ & R. SEMERARO. 2005. Filling deposits of an ancient alluvial cave system in the alpine karst on Mt. Canin. *Proceedings 14th International Congress of Speleology* O51: 147.
- PELLIZZARI, G., & A. MARTINCIGH. 1992. Ricerche mineralogiche nella Caverna Generale Ricordi (Carso Goriziano). *Studi e Ricerche* n.u. 1992: 45-54.
- PIEMONTESE, T. 1965. La Grotta della Fornace (3913 V.G.) e l'antico reticolo idrografico del solco di Aurisina. *Atti e Memorie della Commissione Grotte "E. Boegan"* 5: 73-91.
- PONTON, M. 1984. Morfogenesi di una cavità in flysch carbonatico (Grotta Pod Lanisce, Fr. 573 - Friuli Orientale). *Gortania. Atti del Museo Friulano di Storia Naturale* 6: 59-82.
- PREDEBON, E. 2011. La Grotta di Borianò (Grotta dell'Acqua) 125/135VG nel Carso Triestino. *Studi e Ricerche* n.u. 2011: 39-59.
- RADHA, A.V., T.Z. FORBES, C.E. KILLIAN, P.U.P.A. GILBERT & A. NAVROTSKY. 2010. Transformation and crystallization energetics of synthetic and biogenic amorphous calcium carbonate. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107 (38): 16438-43.
- RAZ, S., O. TESTENIERE, A. HECKER, S. WEINER & G. LUQUET. 2002. Stable amorphous calcium carbonate is the main component of the calcium storage structures of the crustacean *Orchestia cavimana*. *Biological Bulletin* 203: 269-74.
- RODRIGUEZ-BLANCO, J.D., S. SHAW & G. BENNING. 2008. How to make "stable" ACC: protocol and preliminary structural characterization. *Mineralogical Magazine* 72 (1): 283-6.
- RODRIGUEZ-BLANCO, J.D., S. SHAW, P. BOTS, T. RONCAL-HERRERO & L.G. BENNING. 2012. The role of pH and Mg on the stability and crystallization of amorphous calcium carbonate. *Journal of Alloys and Compounds* 536: S477-9.
- SRODON, J., & D.D. EBERL. 1987. Illite. *Micas*, 13: 495-544.
- TELLINI, A. 1899. Peregrinazioni speleologiche in Friuli. *In Alto* 10: 5, 18, 36, 52.
- ZUCCHINI, R. 1998. *Miniere e mineralizzazioni nella Provincia di Udine. Aspetti storici e mineralogici*. Udine: Pubblicazioni del Museo Friulano di Storia Naturale 40: 1-148.

Author's address - Indirizzo dell'Autore:

- Graziano CANCIAN
via Monte Calvario 48a, I-34170 GORIZIA
e-mail: gcancian@tin.it