

FRANCESCO BALENZANO, LUIGI DELL'ANNA, MICHELE DI PIERRO (\*)

RICERCHE MINERALOGICHE SU ALCUNI FOSFATI  
RINVENUTI NELLE GROTTI DI CASTELLANA (BARI):  
STRENGITE ALLUMINIFERA, VIVIANITE, TARANAKITE,  
BRUSHITE E IDROSSIAPATITE (\*\*)

RIASSUNTO. — Strengite, vivianite e taranakite sono state individuate in piccoli depositi di « terra rossa » presenti in più punti delle Grotte di Castellana, mentre brushite e idrossiapatite si trovano, al contatto fra calcare e sostanza organica, in accumuli di guano localizzati in una parte delle Grotte non aperte ai visitatori.

Per la strengite alluminifera  $(\text{Fe, Al})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e per la vivianite  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , a causa dell'esigua quantità di materiale a disposizione, la ricerca è stata limitata alle osservazioni morfologiche ed ottiche. Per la taranakite  $\text{H}_6\text{K}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , la brushite  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e l'idrossiapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , relativamente più rappresentate, lo studio mineralogico comprende anche ricerche chimiche, roentgenografiche e di DTA e TG (viene riportata e discussa per la prima volta la curva termoponderale della taranakite).

I risultati hanno messo in evidenza, fra l'altro, che la taranakite ha formula chimica molto prossima a quella stechiometrica, con piccole quantità di Na ed Fe in sostituzione di K e Al rispettivamente, e che l'idrossiapatite contiene quantità non trascurabili di Zn ( $\sim 2,80\%$  in peso di ZnO).

Si ipotizza che strengite, vivianite e taranakite si siano formate per azione di soluzioni fosfatice, derivanti dal guano di Chiroterri, su minerali della « terra rossa »; brushite e idrossiapatite per azione delle stesse soluzioni su materiali calcarei.

ABSTRACT. — Aluminian strengite  $(\text{Fe, Al})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , vivianite  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and taranakite  $\text{H}_6\text{K}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  have been found in the « Grotte di Castellana », near Bari (Southern Italy). These minerals occur embedded in small « terra rossa » deposits, near the contact with superimposed layers of bat guano.

(\*) Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bari.

(\*\*) Lavoro eseguito con il contributo finanziario del C.N.R. nell'ambito di contratti per ricerche su sedimenti della zona pugliese-lucana.

Brushite  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and hydroxylapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  also occur in the Castellana caves, in the guano deposits near the contact with calcareous rock.

Optical data are given for all these minerals; for taranakite, brushite and hydroxylapatite also the results of chemical, diffractometric, TG and DT analyses are reported and discussed.

The chemical composition of taranakite strictly corresponds to the ideal formula quoted above, with small amounts of Na and Fe for K and Al respectively. Of particular interest it seems the presence of significant amounts of Zn ( $\sim 2,80\%$  as ZnO) as substituent of Ca in hydroxylapatite.

It is suggested that strengite, vivianite and taranakite formed as the result of reactions between bat guano and «terra rossa», while brushite and hydroxylapatite between bat guano and calcareous rocks.

### Introduzione.

Nelle Grotte di Castellana (Bari) sono presenti, come del resto in gran parte delle cavità naturali dovute a carsismo, piccoli depositi di «terra rossa» e discreti accumuli di guano (F. ANELLI, 1971) che sono stati già oggetto di interessanti ricerche a carattere scientifico.

La «terra rossa» si trova in piccole sacche ubicate di preferenza ai giunti di stratificazione dei calcari del Cretaceo, specialmente lungo il cosiddetto «*Corridoio del Deserto*» (fig. 1). Si tratta di depositi di materiale molto fine, in parte rielaborato dalle acque che scorrevano nell'antica canalizzazione sotterranea, ed in parte arricchito da apporti esterni attraverso antiche e recenti fratture esistenti sulla volta delle Grotte (L. DELL'ANNA, M. DI PIERRO e F. QUAGLIARELLA-ASCIANO, 1973).

Gli accumuli di guano, che localmente possono formare depositi di una certa consistenza, si trovano in più punti delle diramazioni secondarie delle Grotte, specialmente in quelle di non facile accesso e non aperte ai visitatori (per esempio «*Angolo Incantato*», fig. 1). Però tracce di antichi depositi di guano, sfruttati in passato come fertilizzanti (L. E. LISANTI, 1953), sono presenti anche nelle diramazioni principali e sono facilmente riconoscibili sulle pareti della «*Caverna della Fonte*», della «*Caverna della Cascata*», del «*Corridoio del Deserto*» e della «*Sala del Trono*». Si tratta di depositi organici, intensamente bruni e ricchi di  $\text{P}_2\text{O}_5$  (L. E. LISANTI, 1953), dovuti all'attività biologica di Chiroteri.

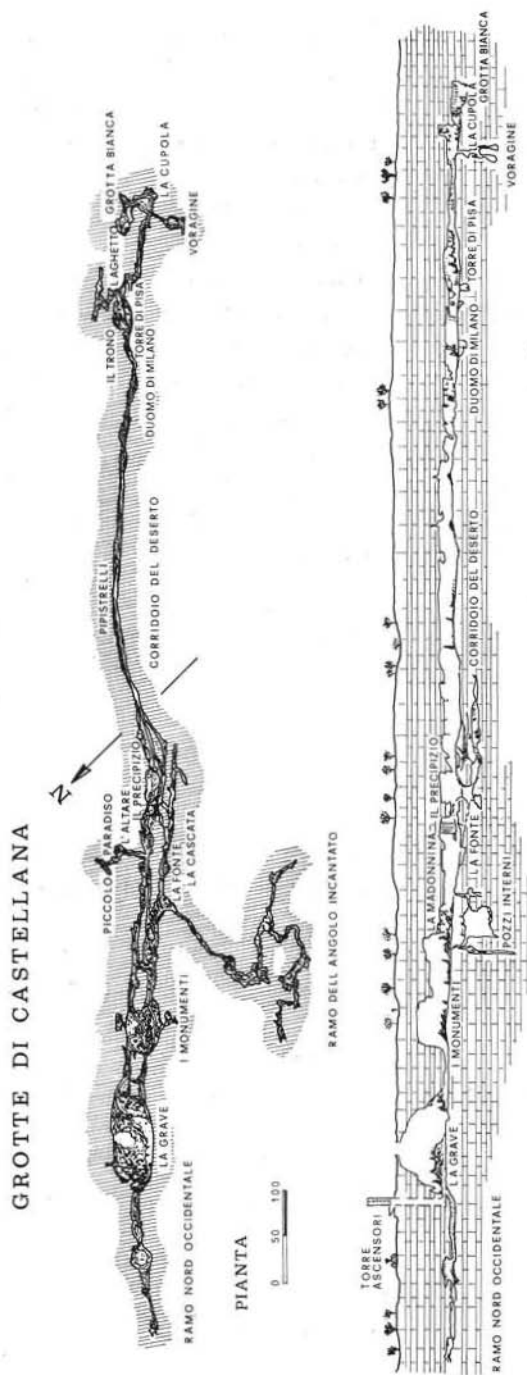


Fig. 1. — Schizzo planimetrico e spaccato delle Grotte di Castellana.

In una nota precedente sulla « terra rossa » delle Grotte di Castellana (L. DELL'ANNA, M. DI PIERRO e F. QUAGLIARELLA-ASCIANO, 1973), era stata segnalata, in alcuni dei campioni studiati, la presenza di strengite alluminifera, vivianite e taranakite, cioè di minerali fosfatici non noti in simile giacitura.

Ulteriori ricerche, eseguite nei corridoi laterali delle Grotte non aperte ai visitatori, hanno permesso di individuare, al contatto fra calcare e accumuli di guano di Chiroteri, la presenza di altri due non comuni fosfati: idrossiapatite zincifera e brushite.

Si tratta di minerali poco abbondanti in natura, la cui genesi è legata alla presenza del guano; di essi la taranakite è la più scarsamente rappresentata e la meno nota dal punto di vista mineralogico.

In base alle ricerche bibliografiche effettuate, ci sembra di poter affermare che per i primi tre fosfati la presente è la prima segnalazione in simile giacitura, e che per gli altri due si tratta di una delle poche segnalazioni fatte in Italia.

E' indubbio pertanto l'interesse naturalistico del rinvenimento e quello scientifico di uno studio su di essi eseguito e del quale, in questa nota, si riportano e discutono i risultati ottenuti.

### Strengite alluminifera.

Questo minerale  $(\text{Fe}, \text{Al})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  è stato trovato, allo stato di tracce, in alcuni campioni di « terra rossa » del « *Corridoio del Deserto* » (fig. 1), sotto forma di aggregati sferici e, soprattutto, botrioidali, di colore verde bluastrò, talora tendente al violetto. Gli aggregati hanno superficie rugosa e lucentezza sericea; per debole pressione si riducono facilmente in una polvere di colore blu-violetto.

Al microscopio si risolvono in minuti frammenti quasi incolori, birifrangenti biassici negativi, con indici di rifrazione leggermente variabili da frammento a frammento, anche nell'ambito dello stesso aggregato.

Misure effettuate su diversi granuli hanno dato i seguenti intervalli di variazione degli indici di rifrazione principali:

$$n_x = 1,635 - 1,645$$

$$n_y = 1,650 - 1,660$$

$$n_z = 1,665 - 1,670.$$

La misura dell'angolo degli assi ottici, eseguita su pochissimi frammenti a causa delle dimensioni piuttosto limitate, ha dato valori di  $2V_x$  intorno a  $70^\circ$ .

Queste caratteristiche ottiche, anche se non complete, sono sufficienti per identificare un minerale tipo strengite  $FePO_4 \cdot 2H_2O$  con una certa quantità di Al in sostituzione di Fe. Di questo minerale non è possibile precisare, almeno per ora, il rapporto Fe/Al in quanto, malgrado l'abbondante campionatura di « terra rossa », esso è risultato così raro da non permettere determinazioni ulteriori.

### Vivianite.

Anche questo minerale  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  è molto raro nelle Grotte di Castellana. Come la strengite, è stato trovato in alcuni campioni di « terra rossa » del « *Corridoio del Deserto* » (fig. 1), di regola non associato ad altri fosfati.

Si presenta in concrezioni reniformi e globulari, a superficie rugosa e lucentezza sericea, che, appena separate dalla « terra rossa », appaiono di colore verde opaco uniforme.

Dopo pochi giorni compaiono tuttavia punteggiature brunastre che, col tempo, si allargano a formare delle macchie, verosimilmente per ossidazione del minerale. In seguito il colore verde scompare del tutto; allora le concrezioni appaiono completamente di colore bruno con qualche iridescenza bluastra e assumono, nel complesso, un aspetto terroso.

Al microscopio si risolvono in un insieme di minutissime lamelle, biassiche positive, quasi incolori, oppure verdi ovvero addirittura blu, a seconda del grado di ossidazione del minerale.

Gli indici di rifrazione risultano molto variabili, sempre a seconda del grado di ossidazione. Le misure effettuate su lamelle verdoline, quasi incolori, riferibili presumibilmente al minerale integro od al più in uno stato di ossidazione appena incipiente, hanno dato i seguenti valori degli indici di rifrazione principali:

$$n_x = 1,580 \pm 0,001$$

$$n_y = 1,600 \pm 0,002$$

$$n_z = 1,630 \pm 0,001$$

ed un angolo degli assi ottici  $2V_z$  pari a  $\approx 79^\circ$ .

Le caratteristiche morfologiche e ottiche, nonché il comportamento del minerale all'aria, sono tipiche della vivianite, la cui presenza risulta così accertata nella «terra rossa» delle Grotte di Castellana.

Purtroppo anche per la vivianite, a causa dell'esigua quantità di materiale a disposizione, non è stato possibile ottenere altri dati per meglio caratterizzare il minerale.

### Taranakite.

Questo minerale risulta abbastanza scarso in natura e incompletamente conosciuto dal punto di vista mineralogico. Riteniamo pertanto utile premettere alcune brevi notizie ricavate dalla letteratura.

La taranakite è un fosfato acido idrato di Al e di K, segnalato per la prima volta da J. HECTOR e W. SKEY (1865) a Taranaki (coste dell'Isola Settentrionale della Nuova Zelanda) in un deposito di guano di uccelli.

E' stato indicato anche col nome di minervite (A. CARNOT, 1895) e di palmerite (E. CASORIA, 1904), fino a quando (F. A. BANNISTER e G. E. HUTCHINSON, 1947) non è stata dimostrata l'identità dei tre minerali.

Come prodotto naturale si ritiene originato per azione di soluzioni fosfatiche su rocce argillose o ricche di alluminio. Di regola si trova in cavità superficiali oppure in grotte, a formare depositi di scarsa consistenza, in vicinanza di locali accumuli di guano.

Come prodotto artificiale è stato, in più ricerche, ottenuto sia per precipitazione mediante KOH da una soluzione di fosfato di alluminio e sia per azione di soluzioni fosfatiche, di diversa natura e concentrazione, su minerali argillosi o di alluminio (J. F. HASEMAN, E. H. BROWN e C. D. WHITT, 1950; J. F. HASEMAN, J. R. LEHR e J. P. SMITH, 1951; W. L. LINDSAY, A. W. FRAZIER e H. F. STEPHENSON, 1962).

Al microscopio può presentarsi in lamine perfettamente trasparenti, a contorno esagonale, uniassiche negative, morfologicamente simili a quelle della caolinite. I dati chimici e roentgenografici su prodotti naturali sono piuttosto scarsi e frammentari; si rileva tra l'altro che a prodotti naturali con spettro di polvere simile corrispondono

materiali a composizione chimica sensibilmente differente. I dati che si riferiscono ai prodotti artificiali sono invece più completi e relativamente più coerenti.

Facendo riferimento a questi ultimi ed in particolare a quelli ottenuti da J. P. SMITH e W. E. BROWN (1959) ci sembra che, allo stato attuale delle conoscenze, alla taranakite spettino le seguenti caratteristiche mineralogiche. Formula chimica:  $H_6K_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$ ; sistema: esagonale; gruppo spaziale:  $R\bar{3}c$  o  $R\bar{3}c$ ; costanti:  $a_0 = 8,71$  e  $c_0 = 96,1 \text{ \AA}$ ; densità roentgenografica:  $2,11 \text{ g. cm}^{-3}$ ; densità sperimentale:  $2,09 \text{ g. cm}^{-3}$ .

La taranakite avrebbe una struttura a strati (?), ciascuno contenente (?) Al, K e  $PO_4$ , separati da molecole di acqua; il periodo di ripetizione secondo  $c$  corrisponderebbe a sei di questi strati.

\* \* \*

Il materiale qui descritto è stato raccolto sia nella zona del « *Corridoio del Deserto* » (all'altezza della « *Caverna dei Pipistrelli* ») e della « *Caverna del Precipizio* », sia in un piccolo diverticolo laterale dell'« *Angolo Incantato* » (fig. 1). Si trovava disperso entro alcuni modesti accumuli di « terra rossa » mista a guano di Chirotteri.

Si presenta in piccoli aggregati informi, di aspetto argilloso e di colore bianco giallastro, piuttosto teneri e che, per debole pressione, si riducono in polvere molto fine, di colore biancastro.

Al microscopio gli aggregati si risolvono generalmente in masse grumose di colore giallastro e solo raramente in laminette o in frammenti di lamine, a contorno pseudoesagonale, perfettamente trasparenti.

Misure di indici di rifrazione hanno dato i seguenti valori:

$$n_o = 1,507 \pm 0,002$$

$$n_E = 1,502 \pm 0,002.$$

Si ha quindi birifrangenza molto bassa e segno ottico negativo.

Su due campioni, accuratamente separati dalla « terra rossa » della « *Caverna del Precipizio* » e dell'« *Angolo Incantato* » rispettivamente, sono state condotte ricerche chimiche e roentgenografiche.

I risultati dell'analisi chimica <sup>(1)</sup> sono riportati nella Tabella 1, confrontati con quelli relativi a due campioni di taranakite naturale della Pig Hole Cave, Giles County, Virginia (J. W. MURRAY e R. V. DIETRICH, 1956), scelti come i più attendibili, per grado di purezza del materiale analizzato, tra i pochi esistenti in letteratura. Nella successiva Tabella 2 la composizione chimica di tutti i campioni è stata confrontata con quella (J. P. SMITH e W. E. BROWN, 1959) di una taranakite stechiometrica rappresentata dalla formula  $H_6K_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$ .

La taranakite di Castellana e quella della Pig Hole contengono, oltre K, Al, P e  $H_2O$ , anche piccole quantità di Na,  $NH_4$ , Ca e Fe, i primi tre verosimilmente sostituenti del K e, l'ultimo, dell'Al. I campioni di Castellana si presentano, rispetto a quelli della Pig Hole, più ricchi di Na e più poveri di  $NH_4$  e Ca.

Comunque la formula chimica della taranakite di Castellana, calcolata per i due campioni analizzati (Tabella 2), è molto prossima a quella stechiometrica  $H_6K_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$  (J. P. SMITH e W. E. BROWN, 1959), tranne che per un leggero eccesso di  $H_2O$  sicuramente dovuto alla presenza di umidità.

Determinazioni di fluorescenza X eseguite su ambedue i campioni hanno messo in evidenza, oltre agli elementi di cui all'analisi chimica, tracce di Rb, Cu, Zn, Zr, Mn, Sr e Cr, alcuni dei quali (Rb, Cu e Mn) già individuati precedentemente in taranakiti naturali.

Le riprese roentgenografiche sono state eseguite utilizzando un diffrattometro per polveri Philips con radiazione  $CuK\alpha$  filtrata su Ni, mediante scansione automatica ad intervalli di  $0,01^\circ$  in  $2\theta$ , per un tempo di conteggio di  $40''$ . Gli spettri sono riportati nella Tabella 3, a confronto con quello relativo alla taranakite della Pig Hole (J. W. MURRAY e R. V. DIETRICH, 1956) e con quello di un prodotto artificiale (Prodotto A, Gruppo 1; J. F. HASEMAN, J. R. LEHR e J. P. SMITH,

---

<sup>(1)</sup> Per tutte le analisi chimiche del presente lavoro si è utilizzata la seguente metodologia.  $Al_2O_3$  ponderale come  $AlPO_4$  secondo Lundell e Knowles;  $CaO$  ponderale dopo separaz. come ossalato;  $P_2O_5$  ponderale come  $Mg_2P_2O_7$ ;  $Fe_2O_3$  ed  $MnO$  spettrofotometricamente con ortofenantrolina e dopo ossidazione con  $KIO_4$  rispettivamente; metalli alcalini per fotometria di fiamma;  $H_2O$  secondo Penfield. L'attacco dei minerali è stato sempre eseguito con  $HNO_3$  conc.; per le singole determinazioni sono state utilizzate parti aliquote della soluzione madre, nitrica o cloridrica secondo i casi.



TABELLA 1. — *Taranakite: analisi chimica.*

Ossidi % / Campioni	Castellana 1	Castellana 2	Pig Hole 3	Pig Hole 4
K <sub>2</sub> O	8,94	8,43	5,9	8,9
Na <sub>2</sub> O	0,97	1,28	0,1	tr.
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	tr.	tr.	1,8	0,8
CaO	tr.	tr.	0,6	0,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,58	1,67	1,7	0,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,61	17,48	17,0	19,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	41,38	41,88	38,9	38,4
H <sub>2</sub> O	28,09	28,43	34,9	30,3
Res. ins.	1,28	0,37	1,3	0,6
	99,85	99,54	102,2	99,7

Castellana 1: taranakite della « *Caverna del Precipizio* » (fig. 1).

Castellana 2: taranakite dell'« *Angolo Incantato* » (fig. 1).

Pig Hole 3: taranakite della « voragine » (J. W. MURRAY e R. V. DIETRICH, 1956).

Pig Hole 4: taranakite della « breccia » (J. W. MURRAY e R. V. DIETRICH, 1956).

TABELLA 2. — *Taranakite: risultati analisi chimica, riportati a 100.*

Ossidi % / Campioni	Castellana 1	Castellana 2	Pig Hole 3	Pig Hole 4	Teorica
K <sub>2</sub> O	9,07	8,50	5,85	8,98	10,6
Na <sub>2</sub> O	0,98	1,29	0,10	tr.	/
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	tr.	tr.	1,78	0,81	/
CaO	tr.	tr.	0,59	0,40	/
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,59	1,68	1,68	0,81	/
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,88	17,63	16,85	19,68	19,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	41,98	42,23	38,56	38,75	42,2
H <sub>2</sub> O	28,50	28,67	34,59	30,57	28,2
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0

Formula chimica:

Teorica: H<sub>6</sub>K<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>8</sub> · 18H<sub>2</sub>O

Castellana 1: H<sub>6</sub>(K<sub>2,6</sub> Na<sub>0,4</sub>) (Al<sub>4,0</sub> Fe<sub>0,1</sub>) (PO<sub>4</sub>)<sub>8</sub> · 18,3H<sub>2</sub>O

Castellana 2: H<sub>6</sub>(K<sub>2,4</sub> Na<sub>0,6</sub>) (Al<sub>4,7</sub> Fe<sub>0,3</sub>) (PO<sub>4</sub>)<sub>8</sub> · 18,5H<sub>2</sub>O

TABELLA 3. — *Taranakite: spettri di polvere.*

Castellana 1		Castellana 2		Pig Hole		Prodotto artificiale	
$d$	$I/I_0$	$d$	$I/I_0$	$d$	$I/I_0$	$d$	$I/I_0$
15,84	100	15,89	100	15,49	100	15,7	100
7,92	25	7,94	26	7,82	23	7,88	35
7,58	10	7,62	9				
7,45	26	7,46	30	7,43	17	7,35	68
7,17	6	7,20	7	7,13	5		
5,91	17	5,92	18	5,82	12	5,81	29
5,04	5	5,06	4	5,01	4	5,03	13
4,65	3	4,68	3	4,62	3	4,61	8
4,35	12	4,36	13				
4,31	16	4,32	20	4,27	12	4,30	37
4,19	2	4,19	4	4,15	1	4,14	11
4,02	6	4,03	9	4,00	3	3,99	9
3,81	33	3,82	34	3,79	24	3,79	71
3,75	10	3,76	11	3,72	10		
3,59	21	3,59	22	3,57	15	3,55	41
3,34	23	3,35	26	3,34	9	3,34	22
3,29	13	3,30	14	3,27	9	3,27	25
3,17	9	3,18	12	3,16	9		
3,14	28	3,14	30	3,12	19	3,13	65
3,04	2	3,04	2	3,06	1		
2,952	6	2,957	8	2,94	4	2,93	16
2,925	4	2,929	5				
2,841	15	2,844	15	2,83	12		
2,817	19	2,822	19	2,81	12	2,81	48
2,786	2	2,791	3				
2,734	9	2,739	14	2,73	7	2,72	24
2,701	3	2,709	3	2,70	2		
2,638	10	2,643	11				
2,623	13	2,627	15	2,62	13	2,61	40
2,566	5	2,571	8	2,55	2	2,56	10
2,538	10	2,542	4	2,53	2	2,53	8
2,483	1	2,486	2	2,48	1	2,46	6
2,449	1	2,462	1				
2,393	10	2,398	11	2,38	7	2,39	22
2,345	4	2,348	4	2,34	1	2,34	8
2,265	3	2,267	4	2,26	2		
2,170	2	2,174	3	2,17	1		
2,148	2	2,153	3	2,14	1	2,14	6
2,121	2	2,124	2	2,12	1		
2,089	4	2,090	5	2,09	2	2,08	14
2,066	8	2,068	10	2,06	4	2,05	18

(segue Tab. 3)

Castellana 1		Castellana 2		Pig Hole		Prodotto artificiale	
<i>d</i>	I/I <sub>0</sub>	<i>d</i>	I/I <sub>0</sub>	<i>d</i>	I/I <sub>0</sub>	<i>d</i>	I/I <sub>0</sub>
2,039	2	2,044	1			2,03	8
1,991	1	1,994	3	2,00	1		
		1,982	2				
1,976	2	1,970	2			1,97	10
1,961	4	1,961	3	1,96	1		
				1,92	1		
1,905	5	1,907	5	1,90	1		
1,874	2	1,875	3	1,88	1		
				1,86	1		
1,847	1	1,846	1	1,84	1		
1,822	2	1,825	4	1,83	1		
1,819	5	1,820	5	1,82	1		
1,802	4	1,803	5	1,79	1		
1,781	3	1,781	4	1,77	1		
1,745	2	1,747	3	1,75	1		
				1,74	1		
1,720	5	1,720	7	1,71	1		
1,681	2	1,681	3	1,68	1		
1,658	1	1,659	3	1,65	1		
1,642	4	1,642	4	1,64	1		
1,624	3	1,627	4	1,62	1		
1,611	3	1,610	2	1,61	1		
1,595	2			1,593	1		
				1,588	1		
1,571	2	1,572	2	1,57	1		
1,542	1	1,547	3				
1,518	1	1,518	1	1,52	1		
1,503	2	1,502	3	1,50	1		
1,490	1	1,491	2	1,48	1		
1,470	1	1,470	1	1,47	1		
1,437	1	1,437	1				
1,426	1	1,428	3				
1,421	3			1,42	1		
		1,396	1	1,39	1		
1,362	1	1,362	1	1,35	1		

Castellana 1 e 2: Taranakite della «Caverna del Precipizio» e dell'«Angolo Incantato», rispettivamente.

Pig Hole: Taranakite della Pig Hole Cave, Giles County, Virginia (J. W. MURRAY e R. V. DIETRICH, 1956).

Prodotto Artificiale: Prodotto A, Gruppo 1 (J. F. HASEMAN, J. R. LEHR e J. P. SMITH, 1951).

1951). Si nota che la taranakite delle Grotte di Castellana e quella della Pig Hole presentano spettro di polvere simile, nonostante presentino lievi differenze di composizione. Nei confronti della taranakite artificiale, quella naturale presenta solo un maggior numero di riflessi.

L'elevato valore delle costanti reticolari non ha permesso una sicura indicizzazione degli spettri di polvere. Comunque, utilizzando le costanti riportate da J. P. SMITH e W. E. BROWN (1959) si calcola un volume della cella pari a  $6313,8 \text{ \AA}^3$ , e quindi una densità roentgenografica:

Taranakite della « *Caverna del Precipizio* »  $D_x = 2,12 \text{ g.cm}^{-3}$

Taranakite dell'« *Angolo Incantato* »  $D_x = 2,13 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Entrambi questi valori sono in ottimo accordo con il valore  $2,12 \text{ g.cm}^{-3}$  misurato mediante picnometro.

Lo studio della taranakite di Castellana è stato completato con una DTA ed una TG eseguite contemporaneamente sul materiale proveniente dall'« *Angolo Incantato* », fino alla temperatura di  $950^\circ\text{C}$ . È stato adoperato un termoanalizzatore Mettler TA 1, con forno di tipo LT e termocoppie Pt-Pt/Rh <sup>(2)</sup>.

Le misure sono state eseguite in corrente di aria deumidificata (portata 5 l/h), e con velocità di riscaldamento del forno pari a  $6^\circ\text{C}/\text{min}$ . Sono stati utilizzati 13,7 mg di campione ed è stata impiegata  $\text{Al}_2\text{O}_3$  quale sostanza di riferimento per la DTA.

I risultati sono riportati nella fig. 2. La curva DTA presenta due picchi endotermici, a  $115$  e a  $170^\circ\text{C}$  rispettivamente, e un piccolo esotermico a  $575^\circ\text{C}$ ; il secondo picco endotermico risulta molto più accentuato degli altri due.

La curva TG mostra che la taranakite perde peso in un intervallo di temperatura compreso fra  $60$  e  $500^\circ\text{C}$ , temperatura a cui raggiunge un peso costante che mantiene fino al termine della ripresa. La perdita in peso complessiva è di  $28,6\%$ , il che corrisponde alla disidratazione completa della taranakite analizzata (Tabella 2). Però il termogramma indica che praticamente la disidratazione avviene in tre tempi.

---

<sup>(2)</sup> L'apparecchiatura in questione è in dotazione presso l'Istituto di Chimica Applicata della Facoltà d'Ingegneria dell'Università di Bari.

Nell'intervallo di temperatura compreso fra 60 e 140°C la taranakite perde il 6,8% in peso e si trasforma in un prodotto a più basso contenuto di H<sub>2</sub>O il cui spettro di polvere è stato riportato in Tabella 4. Il picco endotermico a 115°C della curva DTA rappresenta l'effetto conseguente a questa trasformazione.

Nell'intervallo di temperatura fra 140 e 230°C, cui corrisponde il picco endotermico più accentuato nella curva DTA, la taranakite continua in maniera più rapida la disidratazione. A 230°C la sua perdita di peso complessiva è del 22,9%; il prodotto formatosi è amorfo ai raggi X.

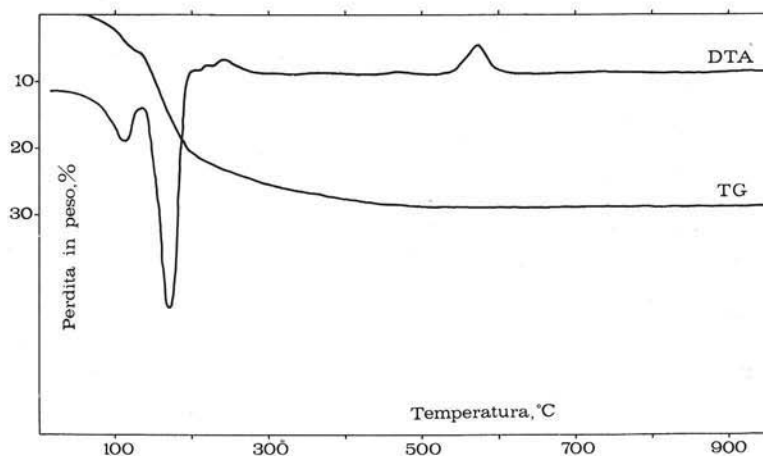


Fig. 2. — Taranakite: curve TG e DTA.

Nell'intervallo compreso fra 230 e 500°C, cui non corrisponde alcun effetto nella curva DTA, il materiale continua a perdere peso fino alla completa disidratazione. Il prodotto così ottenuto risulta anch'esso amorfo ai raggi X.

Sopra la temperatura di 500°C il materiale mantiene peso costante fino al termine della ripresa, anche in corrispondenza del picco esotermico. Però il prodotto riscaldato a 600°C, temperatura immediatamente successiva a quella del picco esotermico, ridiventa cristallino e fornisce uno spettro di polvere i cui riflessi in parte corrispondono perfettamente a quelli del composto AlPO<sub>4</sub> (scheda ASTM 20-45), in

parte sono molto vicini a quelli del composto  $KAl_{0,5}Fe_{0,5}P_2O_7$  (scheda ASTM 20-29) (Tabella 4). Spettri di polvere eseguiti sul materiale riscaldato a temperature superiori a  $600^\circ C$ , hanno mostrato che queste due fasi cristalline permangono inalterate fino a  $950^\circ C$ .

TABELLA 4. — *Taranakite: spettri di polvere dopo riscaldamento.*

Taranakite riscaldata a $140^\circ C$		Taranakite riscaldata a $600^\circ C$		$KAl_{0,5}Fe_{0,5}P_2O_7$		$AlPO_4$	
				ASTM 20-29		ASTM 20-45	
$\bar{d}$	I/I <sub>0</sub>	$\bar{d}$	I	$\bar{d}$	I/I <sub>0</sub>	$\bar{d}$	I/I <sub>0</sub>
13,70	100	5,71	m	5,74	55		
7,40	33	5,21	d	5,24	14		
6,83	41	4,37	f			4,37	100
6,08	14	4,18	d	4,19	16		
5,55	34	4,14	f			4,13	100
4,34	22	3,91	m	3,92	45		
4,29	28	3,87	m			3,86	75
4,14	30	3,61	dd	3,64	10		
3,91	4	3,51	dd	3,52	10		
3,67	18	3,38	d	3,38	25		
3,61	13	3,37	dd			3,37	10
3,53	14	3,27	d			3,28	30
3,41	57	3,24	dd	3,24	6		
3,15	25	3,20	dd			3,20	10
3,03	27	3,08	d	3,08	25		
2,907	33	3,04	d	3,04	14		
2,840	13	3,00	m	2,99	35	3,00	30
2,805	26	2,954	d	2,95	40		
2,775	26	2,917	f	2,92	100		
2,739	16	2,901	d			2,88	30
2,692	16	2,608	d	2,61	16		
2,659	16	2,542	m			2,55	50
2,565	10	2,476	dd	2,47	8		
2,491	8	2,411	d	2,41	8	2,41	30
2,468	10	2,336	m			2,33	50
2,354	12	2,278	dd	2,28	10		
2,299	11	2,262	dd	2,26	10		
2,227	14	2,178	dd	2,19	10		
2,165	8	2,156	d			2,15	30
2,115	6	2,129	dd	2,13	10		

(segue Tab. 4)

Taranakite riscaldata a 140°C		Taranakite riscaldata a 600°C		KAl <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		AlPO <sub>4</sub>	
<i>d</i>	I/I <sub>0</sub>	<i>d</i>	I	ASTM 20-29		ASTM 20-45	
<i>d</i>	I/I <sub>0</sub>	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I/I <sub>0</sub>	<i>d</i>	I/I <sub>0</sub>
2,085	14	2,110	d			2,11	50
2,057	9	2,092	dd	2,09	16		
2,018	14	2,064	d			2,06	30
1,979	8	2,025	dd	2,03	10		
1,956	11	1,963	dd	1,96	12		
1,872	10	1,895	dd			1,897	10
1,836	10	1,869	dd			1,869	10
1,809	9	1,717	dd	1,72	16		
1,781	8	1,710	d			1,709	30
1,748	9	1,653	dd			1,649	10
1,721	11	1,619	d			1,617	30
1,671	10	1,546	dd			1,547	30
1,641	12	1,528	dd			1,529	10
1,614	7	1,452	dd			1,453	10
1,594	8	1,418	dd			1,415	30
1,502	9						
1,447	8						

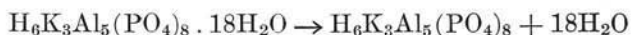
In definitiva, la taranakite si disidrata secondo il seguente schema :

1. A 140°C perde 5 molecole di H<sub>2</sub>O secondo la reazione:



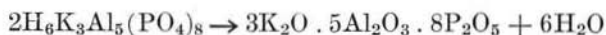
cui corrisponde una diminuzione teorica di peso del 6,7%. Il prodotto che si ottiene ha uno spettro di polvere il cui riflesso più intenso è a 13,7 Å.

2. A 230°C risultano complessivamente perdute 18 molecole di H<sub>2</sub>O secondo la reazione:



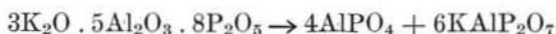
cui corrisponde una perdita teorica complessiva del 24,2%. Il prodotto che si ottiene è amorfo ai raggi X.

3. Fra 230 e 500°C si disidrata gradualmente e completamente secondo la reazione:



e la perdita teorica complessiva sale al 28,2%. Anche il prodotto totalmente deidratato è amorfo ai raggi X.

4. A 575°C poi il materiale amorfo si riorganizza nelle due fasi cristalline  $\text{AlPO}_4$  e  $\text{KAIP}_2\text{O}_7$  secondo la reazione:



Dai risultati conseguiti risulta dunque accertata la presenza di taranakite nella « terra rossa » delle Grotte di Castellana. Il minerale ha formula chimica  $\text{H}_6\text{K}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , con piccole quantità di Na e di Fe in sostituzione di K e di Al rispettivamente e presenta caratteristiche mineralogiche molto simili a quelle dei prodotti artificiali.

#### Brushite.

La brushite  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  è, tra i fosfati delle Grotte di Castellana, quello che si rinviene in quantità relativamente più abbondanti. Infatti costituisce uno strato, spesso alcuni centimetri, di un materiale colore giallo-avorio, molto fine e untuoso al tatto, che si trova al contatto fra calcare e sostanza organica in diversi accumuli di guano dell'« *Angolo Incantato* ».

Il materiale può contenere anche noduletti di idrossiapatite, di cui si dirà in seguito.

Al microscopio binoculare il minerale appare costituito essenzialmente da una polvere opaca con granuli di dimensioni microscopiche e, subordinatamente, da minutissimi aghetti a lucentezza vitrea, facilmente sfaldabili in laminette perfettamente trasparenti.

Al microscopio polarizzante si osservano essenzialmente laminette di sfaldatura, limpide e trasparenti, ad estinzione obliqua e talvolta parallela, birifrangenti biassiche positive, con angolo degli assi ottici  $2V_z = 89^\circ$  ed indici di rifrazione principali:

$$\begin{aligned} n_x &= 1,540 \pm 0,001 \\ n_y &= 1,546 \text{ (calcolato)} \\ n_z &= 1,553 \pm 0,001. \end{aligned}$$



Su due campioni, prelevati da due accumuli diversi di guano, è stata eseguita l'analisi chimica. I risultati sono riportati nella Tabella 5.

Si tratta di un materiale notevolmente puro, la cui composizione coincide praticamente con quella stechiometrica  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Anche la ricerca degli elementi in tracce mediante fluorescenza X, ha mostrato solo la presenza di tracce di S, K, Zn e Mn.

I contenuti di  $\text{H}_2\text{O}$ , pari a 26,51 e a 25,89% rispettivamente, rappresentano la perdita in peso a circa  $500^\circ\text{C}$ , temperatura a cui si può considerare completa la disidratazione del minerale. Ciò è stato verificato mediante l'esecuzione di una curva termoponderale, eseguita su 14,1 mg del camp. 2, utilizzando la stessa apparecchiatura di cui alla taranakite, nelle stesse condizioni di lavoro.

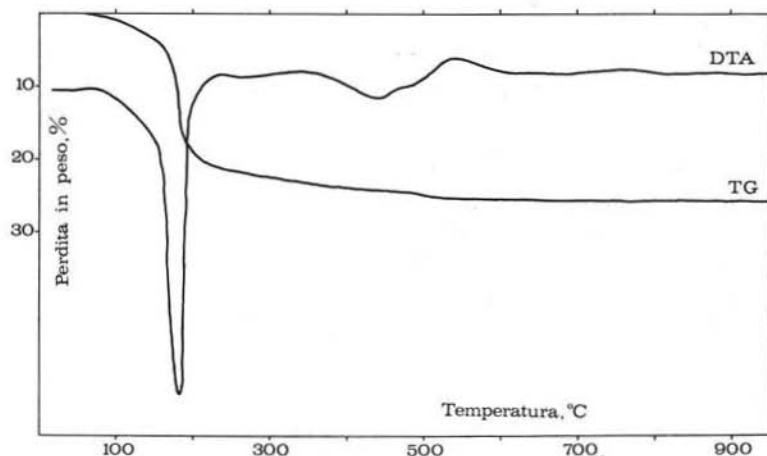


Fig. 3. — Brushite: curve TG e DTA.

La curva TG, riportata in fig. 3, è perfettamente identica a quelle reperibili in letteratura (G. BELLUOMINI, 1969).

L'acqua viene praticamente perduta in due tempi: circa il 21% corrisponde alla trasformazione del monofosfato idrato ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) in monofosfato anidro  $\text{CaHPO}_4$  in un intervallo di temperatura compreso fra  $55$  e  $220^\circ\text{C}$ , ed il rimanente 5%, conseguente alla trasformazione del monofosfato anidro ( $\text{CaHPO}_4$ ) nel corrispondente pirofo-

sfato ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), in un intervallo fra 220 e 500°C. Mentre il materiale riscaldato a 220°C presenta uno spettro di polvere simile a quello della monetite ( $\text{CaHPO}_4$ ) (Tabella 6), il materiale riscaldato a 500°C risulta invece amorfo.

TABELLA 5. — *Brushite: analisi chimica.*

Ossidi % / Campioni	« Angolo Incantato »		Teorica
	Camp. 1	Camp. 2	
CaO	32,53	34,25	32,59
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40,80	39,56	41,24
H <sub>2</sub> O	26,51	25,89	26,17
	99,84	99,70	100,00

Formula chimica:  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

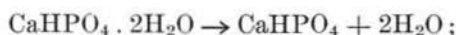
TABELLA 6. — *Brushite: spettri di polvere dopo riscaldamento.*

Monetite ASTM 4-0513		Brushite Cast. riscaldata a 220°C		hkl	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ASTM 9-346		Brushite Cast. riscaldata a 600°C	
d	I/I <sub>0</sub>	d	I/I <sub>0</sub>		d	I/I <sub>0</sub>	d	I/I <sub>0</sub>
3,72	10	3,71	5	004	6,03	7	6,07	5
3,48	10	3,48	10	102	5,84	3	5,87	3
3,38	100	3,36	100	110	4,72	11	4,75	5
3,13	30	3,12	25	104	4,48	3	4,50	7
2,99	90	2,97	80	112	4,40	9	4,41	3
2,76	80	2,75	40	113	4,08	5	4,08	4
2,50	50	2,49	10	114	3,72	3		
2,32	10	2,32	5	007	3,45	3	3,46	12
2,26	60	2,25	10	106				
2,21	20	2,20	10	115	3,38	9	3,39	7
2,16	20	2,15	10	200	3,34	35	3,34	25
2,10	20	2,09	10	201	3,31	35	3,31	7
2,04	10	2,04	5	202	3,22	50	3,22	20
2,00	20	2,00	10	203	3,09	45	3,09	40
1,93	40	1,92	10	107	3,07	3	3,05	5
1,86	60	1,85	20	116				
1,80	20	1,80	10	008	3,02	100	3,02	100
1,73	70	1,73	20	210	2,989	20	2,99	60

(segue Tab. 6)

Monetite		Brushite Cast.		hkl	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		Brushite Cast.	
ASTM 4-0513	riscaldata a 200°C	riscaldata a 200°C	riscaldata a 600°C		ASTM 9-346	riscaldata a 600°C	ASTM 9-346	riscaldata a 600°C
<i>d</i>	I/I <sub>0</sub>	<i>d</i>	I/I <sub>0</sub>		<i>d</i>	I/I <sub>0</sub>	<i>d</i>	I/I <sub>0</sub>
1,69	30	1,70	10	211	2,966	30	2,97	10
1,65	20	1,65	10	204	2,925	15	2,92	50
				212	2,903	30	2,88	25
				213	2,805	25	2,809	10
				117	2,788	20	2,787	15
				205	2,749	45	2,755	20
				214	2,680	15	2,686	17
				206	2,572	7	2,579	10
				215	2,543	20	2,546	10
				109	2,493	1		
				207				
				216	2,402	11	2,407	7
				221	2,353	5	2,355	4
				119	2,335	20		
				222	2,320	3		
				223	2,270	9	2,274	3
				217	2,260	5	2,262	5
				208	2,241	15	2,240	8
				310	2,229	7	2,225	10
				301	2,220	15	2,220	8
				224	2,203	5	2,209	7
				303	2,149	9	2,150	8
				218				
				225	2,125	9	2,130	7
				310	2,115	3		
				311	2,108	9	2,108	5
				209				
				304	2,093	13	2,092	8
				1.0.11	2,087	5	2,082	6

La DTA, eseguita contemporaneamente alla TG, ha dato una curva (fig. 3) che presenta essenzialmente due picchi endo- ed un picco esotermico, rispettivamente a 185, 435 e 540°C. Il primo, molto più accentuato degli altri, è conseguente alla trasformazione:



il secondo corrisponde invece a quella:



TABELLA 7. — *Brushite: spettri di polvere.*

hkl	Brushite « <i>Angolo Incantato</i> »						Brushite sintetica		Brushite naturale	
	Camp. 1			Camp. 2			ASTM 9-77		ASTM 11-293	
	$\bar{d}_{\text{calc.}}$	$\bar{d}_{\text{oss.}}$	I/I <sub>0</sub>	$\bar{d}_{\text{calc.}}$	$\bar{d}_{\text{oss.}}$	I/I <sub>0</sub>	$\bar{d}$	I/I <sub>0</sub> (*)	$\bar{d}$	I/I <sub>0</sub>
020	7,59	7,60	100	7,60	7,60	100	7,57	100	7,62	100
11I	4,93	4,94	2	4,93	4,93	3	4,93	1		
02I	4,24	4,24	50	4,24	4,24	65	4,24	100	4,27	2
040	3,80	3,80	12	3,80	3,80	18	3,80	7	3,80	30
130	3,75	3,73	1				3,75	<1		
13I	3,63	3,63	3	3,63	3,63	1	3,63	1		
11I	3,05	3,05	60	3,05	3,05	68	3,05	75	3,06	8
04I										
22I	2,927	2,928	25	2,927	2,929	30	2,928	50	2,93	1
11E	2,858	2,858	5	2,856	2,855	8	2,855	9	2,86	<1
200	2,795	2,799	1				2,797	3	2,80	<1
150	2,669	2,673	5	2,670	2,672	5	2,670	5	2,67	1
131	2,647	2,646	4	2,648	2,646	4	2,648	3		
220	2,623	2,623	20	2,625	2,624	30	2,623	50	2,63	1
15I										
20E	2,606	2,606	15	2,605	2,606	18	2,603	30		
002	2,557	2,554	2	2,557	2,556	3	2,554	5		
060	2,532	2,534	3	2,533	2,533	3	2,532	1	2,53	6
13E	2,523	2,520	5	2,522	2,523	3	2,520	5		
24I	2,435	2,435	10	2,435	2,436	3	2,434	15	2,47	<1
022	2,423	2,423	7	2,423	2,423	10	2,421	15		
061	2,269	2,270	5	2,270	2,269	5	2,268	5	2,27	1
240	2,251	2,250	1				2,252	1		
151	2,172	2,173	10	2,173	2,173	18	2,172	20	2,17	1
24E	2,149	2,147	9	2,148	2,147	13	2,148	17	2,15	<1
042	2,121	2,122	1				2,120	3		
15E	2,101	2,101	5	2,101	2,101	5	2,100	7	2,10	<1
31I	2,084	2,084	4	2,084	2,086	5	2,084	9	2,09	<1
170	2,022	2,022	3	2,023	2,023	3	2,022	5	2,03	<1
31E										

(\*) Le differenze che si possono rilevare nelle intensità di riflessi analoghi sono da attribuirsi ai diversi metodi impiegati nell'esecuzione degli spettri e nella lettura delle stesse intensità (cfr. G. BELLUOMINI, 1969).

(segue Tab. 7)

hkl	Brushite « <i>Angolo Incantato</i> »						Brushite sintetica		Brushite naturale	
	Camp. 1			Camp. 2			ASTM 9-77		ASTM 11-293	
	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{oss.}}$	I/I <sub>0</sub>	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{oss.}}$	I/I <sub>0</sub>	$d$	1/l <sub>0</sub> (*)	$d$	I/I <sub>0</sub>
221	2,003	2,002	8	2,004	2,003	13	2,001	9	2,01	2
171										
261										
112	1,976	1,976	2	1,976	1,976	5	1,976	5	1,98	<1
331	1,943	1,945	1	1,943	1,941	1	1,943	1	1,94	<1
080	1,899	1,899	4	1,900	1,901	8	1,899	3	1,90	10
113	1,889	1,894	2				1,888	3		
260	1,876	1,879	8	1,877	1,879	13	1,878	13		
223	1,860	1,859	5	1,859	1,860	5	1,858	9	1,86	1
132	1,854	1,851	1				1,855	<1		
241	1,818	1,817	12	1,819	1,816	18	1,819	20	1,82	<1
062	1,799	1,799	7	1,799	1,799	8	1,799	9	1,80	<1
081	1,780	1,780	4	1,781	1,782	5	1,780	3	1,78	<1
171										
330										
	1,749	1,747	1				1,748	1	1,71	<1

Il picco esotermico, che non ha corrispondenza nella curva TG, rappresenta in effetti la trasformazione di  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  da amorfo a cristallino. Il materiale riscaldato a 600°C mostra infatti uno spettro di polvere (Tabella 6) simile a quello del pirofosfato  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (scheda ASTM 9-346).

TABELLA 8. — *Brushite*: costanti reticolari (in Å) (\*) e densità ( $\text{g.cm}^{-3}$ ).

Brushite « <i>Angolo Incantato</i> »		Brushite sintetica	Brushite naturale
Camp. 1	Camp. 2	ASTM 9-77	ASTM 11-293
$a_0 = 6,364 \pm 0,001$	$a_0 = 6,364 \pm 0,001$	$a_0 = 6,363$	$a_0 = 6,376$
$b_0 = 15,189 \pm 0,005$	$b_0 = 15,196 \pm 0,004$	$b_0 = 15,19$	$b_0 = 15,199$
$c_0 = 5,822 \pm 0,001$	$c_0 = 5,818 \pm 0,001$	$c_0 = 5,815$	$c_0 = 5,824$
$\beta = 118^\circ 32' \pm 1'$	$\beta = 118^\circ 30' \pm 2'$	$\beta = 118^\circ 29'$	$\beta = 118^\circ 28'$
$D_{\text{calc.}} = 2,31$	$D_{\text{calc.}} = 2,31$	$D_{\text{calc.}} = 2,32$	$D_{\text{calc.}} = 2,257$
$D_{\text{sper.}} = 2,30$	$D_{\text{sper.}} = 2,30$	$D_{\text{sper.}} = 2,306$	$D_{\text{sper.}} = 2,30$

(\*) Nel gruppo spaz. C2/c.

Su i due campioni utilizzati per l'analisi chimica è stata eseguita una ripresa diffrattometrica con la stessa tecnica di cui alla taranakite; gli spettri ottenuti sono riportati in Tabella 7, a confronto con quelli relativi ad una brushite sintetica (ASTM 9-77) e ad una brushite naturale (ASTM 11-293).

Dai valori dei  $d_{hkl}$  sono state ricavate le costanti reticolari del minerale, applicando il metodo dei minimi quadrati a circa 40 riflessi indicizzati.

Nella Tabella 8, le costanti ottenute vengono confrontate con quelle della brushite sintetica e della brushite naturale di cui alla Tabella 7. Vengono anche riportati i valori delle densità, roentgenografica e sperimentale.

### Idrossiapatite.

Il fosfato  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  si trova, nelle Grotte di Castellana, quasi sempre associato a brushite, ma in quantità del tutto subordinate rispetto ad essa.

Infatti tracce di idrossiapatite, intimamente mescolata a calcite ed a brushite, e per le quali non è stato possibile condurre alcuna ricerca, si rinvenivano in alcuni accumuli di « terra rossa » mista a guano del « *Corridoio del Deserto* ». Idrossiapatite, in quantità relativamente più abbondanti, si trova invece sotto forma di rari aggregati nodulari entro alcuni dei modesti depositi di brushite localizzati al contatto fra calcare e guano, nel cosiddetto « *Angolo Incantato* ».

Questi aggregati nodulari hanno dimensioni lineari intorno a 1-2 mm e appaiono di colore avorio scuro; osservati al binoculare risultano a loro volta costituiti da un insieme di aggregati ancora più piccoli, cementati da brushite. Liberati completamente da quest'ultima presentano dimensioni piuttosto ridotte (0,2-0,5 mm), forma irregolare o vagamente tondeggiante, aspetto terroso e colore passante dal marrone chiaro al marrone crema.

Al microscopio polarizzante si risolvono in un insieme di piccolissime lamelle irregolari, con un leggerissimo e quasi impercettibile pleocroismo che va dal bruno marrone (O) al bruno scuro (E), e con indici di rifrazione principali intorno a 1,650 e 1,645 per  $n_o$  ed  $n_E$  rispettivamente.

Su due campioni, separati da due diversi accumuli di brushite dell'« *Angolo Incantato* », è stata eseguita una analisi chimica. I risultati, riportati nella Tabella 9 unitamente al numero degli ioni calcolati sulla base di 13 (O, OH, F, Cl), indicano trattarsi di idrossiapatite con formula assai prossima a quella stechiometrica e, fatto piuttosto insolito, con contenuti non trascurabili di Zn (3).

Non si conoscono in natura, per quanto ci consta, idrossiapatiti il cui tenore di Zn sia superiore al livello di tracce. Sono state invece preparate idrossiapatiti sintetiche a contenuti variabili di ZnO (R. KLEMENT e H. HASELBECK, 1965), comunque non superiori al 15% in peso. Sembra infatti che la struttura di questo minerale possa al massimo tollerare 2 atomi di Zn per cella elementare (D. MC CONNELL, 1973).

Pertanto dal punto di vista cristallografico, le idrossiapatiti esaminate, con contenuti di ZnO pari a 2,85 e a 2,80% in peso, sono da considerarsi dei prodotti stabili, rappresentando i primi esempi di idrossiapatiti naturali con contenuti di Zn in quantità non trascurabili. Siamo in grado anche di affermare che la presenza di Zn rappresenta una caratteristica comune a tutta la idrossiapatite, associata a brushite, dell'« *Angolo Incantato* ». Infatti gli spettri di fluorescenza X eseguiti su molti altri campioni, ancorchè non perfettamente purificati, separati da diversi accumuli di brushite presenti in questa parte delle Grotte di Castellana hanno rivelato sempre la presenza di Zn e, il più delle volte, in quantità piuttosto sensibili (4).

Ovviamente lo Zn sostituisce il Ca. Nella struttura della idrossiapatite, lo ione  $\text{Ca}^{2+}$  occupa due serie non equivalenti di posizioni: nella prima, a molteplicità 4, coordina 9 O appartenenti a gruppi tetraedrici  $\text{PO}_4$ , mentre nella seconda, a molteplicità 6, lo ione  $\text{Ca}^{2+}$  coordina 7 O, 6 da 5 gruppi  $\text{PO}_4$  ed uno da un ossidrile. Riteniamo che questa seconda posizione possa essere quella capace di ospitare lo Zn nella nostra idrossiapatite. Infatti  $\text{Zn}^{2+}$ , sebbene più piccolo di

---

(3) Lo Zn è stato dosato mediante fluorescenza X confrontando l'intensità della riga Zn  $K\alpha$  dei campioni in esame con quella di miscele a composizione analoga e con aggiunta di quantità note di Zn.

(4) Recentemente il Prof. F. Anelli, Direttore delle Grotte di Castellana, ha rinvenuto nella « *Grotta Bianca* » (fig. 1), alcune stalattiti con inrostazioni che, da nostre ricerche in corso, risultano costituite da idrossiapatite abbastanza pura. Anche questa idrossiapatite, come quella dell'« *Angolo Incantato* », contiene quantità non trascurabili di Zn.

$\text{Ca}^{2+}$  (raggio ionico 0,74 contro 0,99 Å), potrebbe, quale sostituito di quest'ultimo, assumere coordinazione 7, non lontana dalla sua normale coordinazione ottaedrica, senza portare sensibili scompensi nell'impalcatura strutturale dell'idrossiapatite.

TABELLA 9. — *Idrossiapatite: analisi chimica.*

Ossidi % /	Campioni	Idrossiapatite « <i>Angolo Incantato</i> »		
		Camp. 1	Camp. 2	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$		0,86	0,88	tr.
ZnO		2,72	2,80	2,85
MnO		0,19	0,19	tr.
CaO		50,77	52,24	53,17
$\text{P}_2\text{O}_5$		41,33	42,52	41,90
$\text{CO}_2$		tr.	tr.	tr.
F		tr.	tr.	tr.
Cl		tr.	tr.	tr.
$\text{H}_2\text{O}^+$		1,78	1,84	1,80
Sost. organica		2,82	/	tr.
		100,47	100,47	99,72

Formula chimica:

Teorica:  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

Castellana 1:  $(\text{Ca}_{4,7}\text{Fe}_{0,08}\text{Mn}_{0,01}\text{Zn}_{0,2})(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

Castellana 2:  $(\text{Ca}_{4,8}\text{Zn}_{0,2})(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

L'analisi per fluorescenza X ha messo in evidenza, oltre agli elementi di cui all'analisi chimica, la presenza in tracce di Na, Cu, Sr, S e V.

Sr e Cu sostituiscono Ca, mentre S e V sostituiscono P.

La sostituzione di  $\text{P}^{5+}$  con  $\text{S}^{6+}$  provoca uno scompenso di carica che potrebbe venir bilanciato dalla contemporanea sostituzione di  $\text{Ca}^{2+}$  con  $\text{Na}^+$ .



Gli spettri di polvere dei due campioni, ripresi mediante scansione automatica, sono riportati in Tabella 10, a confronto con i dati della scheda ASTM 9-432. Applicando il metodo dei minimi quadrati a circa 30 riflessi indicizzati sono state ricavate le costanti reticolari riportate nella Tabella 11 e, come al solito, messe a confronto con quelle note per altri materiali naturali o sintetici. Le costanti del minerale di Castellana sono fra le più basse di quelle confrontate, verosimilmente in relazione con la presenza di Zn.

TABELLA 10. — *Idrossiapatite: spettri di polvere.*

hkl	Idrossiapatite « <i>Angolo Incantato</i> »						Idrossiapatite ASTM 9-432	
	Camp. 1			Camp. 2			<i>d</i>	I/I <sub>0</sub>
	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>d</i> <sub>oss.</sub>	I/I <sub>0</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>d</i> <sub>oss.</sub>	I/I <sub>0</sub>		
100	8,15	8,15	13	8,14	8,15	11	8,17	11
101	5,26	5,26	6	5,25	5,25	4	5,26	5
110							4,72	3
200	4,08	4,08	5	4,07	4,07	3	4,07	9
111	3,88	3,88	11	3,88	3,88	8	3,88	9
201							3,51	1
002	3,44	3,44	55	3,44	3,43	45	3,44	40
102	3,17	3,16	13	3,17	3,16	13	3,17	11
210	3,08	3,08	20	3,08	3,08	15	3,08	17
211	2,809	2,812	100	2,809	2,813	100	2,814	100
112	2,777	2,778	79	2,774	2,777	80	2,778	60
300	2,718	2,718	58	2,715	2,718	53	2,720	60
202	2,628	2,630	29	2,626	2,623	30	2,631	25
301	2,525	2,527	4	2,525	2,527	5	2,528	5
212	2,294	2,296	8				2,296	7
310	2,258	2,262	25	2,259	2,265	23	2,262	20
221							2,228	1
311	2,145	2,149	7	2,146	2,145	14	2,148	9
302				2,130	2,132	6	2,134	3
113	2,062	2,063	5	2,059	2,060	6	2,065	7
400	2,038	2,037	3	2,036	2,045	9	2,040	1
203	1,999	1,998	5	1,996	2,000	6	2,000	5
222	1,941	1,942	35	1,940	1,946	40	1,943	30
312	1,888	1,888	19	1,887	1,887	23	1,890	15

(segue Tab. 10)

hkl	Idrossiapatite « <i>Angolo Incantato</i> »						Idrossiapatite ASTM 9-432	
	Camp. 1			Camp. 2			<i>d</i>	I/I <sub>0</sub>
	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>d</i> <sub>oss.</sub>	I/I <sub>0</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>d</i> <sub>oss.</sub>	I/I <sub>0</sub>		
320				1,869	1,868	14	1,871	5
213	1,839	1,839	38	1,838	1,840	45	1,841	40
321	1,803	1,806	18	1,803	1,807	20	1,806	20
410	1,777	1,777	15	1,777	1,779	19	1,780	11
402	1,752	1,754	13	1,752	1,754	20	1,754	15
303								
004	1,719	1,719	22	1,718	1,716	24	1,722	20
104				1,681	1,677	5	1,684	3
322	1,642	1,643	15	1,641	1,637	13	1,644	9
223								
313				1,608	1,609	13	1,611	7
501				1,585	1,586	5	1,587	3
204								
420				1,539	1,539	2	1,542	5
331				1,528	1,528	2	1,530	5
214				1,500	1,501	11	1,503	9
421								
502				1,472	1,472	11	1,474	11
510				1,462	1,456	9	1,465	3

TABELLA 11. — *Idrossiapatite: costanti reticolari.*

Idrossiapatiti da:	<i>a</i> <sub>0</sub> (Å)	<i>c</i> <sub>0</sub> (Å)
ASTM 9-432	9,418	6,884
D. MC CONNELL e D. W. FOREMAN (1966)	9,416 ± 0,002	6,883 ± 0,002
R. L. COLLIN (1950)	9,418 ± 0,003	6,883 ± 0,003
O. R. TRAUTZ (1955)	9,421 ± 0,003	6,881 ± 0,003
C. LAGERGREN e D. CARLOSTRÖM (1957)	9,423	6,884
H. NEWESELEY (1963)	9,410 ± 0,005	6,867 ± 0,005
L. WINAND (1963)	9,41 ± 0,01	6,874 ± 0,008
« <i>Angolo Incantato</i> »:		
Camp. 1	9,414 ± 0,002	6,877 ± 0,002
Camp. 2	9,404 ± 0,002	6,871 ± 0,002

E' forse per la stessa ragione che le densità, calcolata e sperimentale:

	Camp. 1	Camp. 2
$D_{\text{calc.}}$	3,18 g.cm <sup>-3</sup>	3,20 g.cm <sup>-3</sup>
$D_{\text{sper.}}$	3,20	3,20

sono più alte di quelle (2,9-3,1 g.cm<sup>-3</sup>) normalmente spettanti all'idrossiapatite.

Come per gli altri fosfati, anche su questo minerale è stato eseguito uno studio termodifferenziale e termogravimetrico.

Le curve corrispondenti, ottenute da 18,5 mg del camp. 2, sono riportate nella fig. 4.

La curva DTA presenta un solo, largo picco endotermico, assai appiattito e senza culminazione ben definita, compreso in un intervallo di temperatura fra 60 e 450°C.

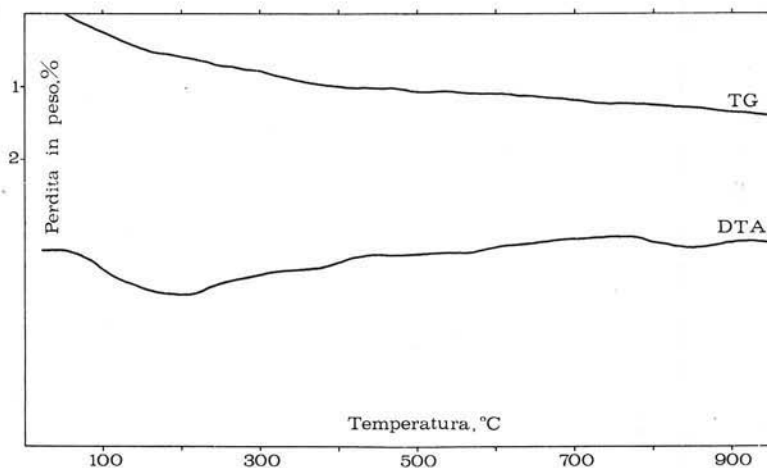


Fig. 4. — Idrossiapatite: curve TG e DTA.

La curva TG mostra una graduale perdita di peso, forse relativamente più accentuata fra 100 e 450°C, per tutto l'arco del riscaldamento. A 950°C, cioè alla fine della ripresa, la perdita in peso complessiva è di 1,4%, leggermente inferiore a quella corrispondente a tutta l'H<sub>2</sub>O presente nel camp. 2 (Tabella 9).

Riprese diffrattometriche eseguite sul materiale riscaldato a diverse temperature hanno dato spettri di polvere perfettamente identici a quello del materiale di partenza.

Pertanto la idrossiapatite delle Grotte di Castellana si differenzia da quelle note solo per il suo notevole contenuto di Zn.

### Genesi.

J. F. HASEMAN, E. H. BROWN e C. D. WHITT (1950) hanno precipitato in laboratorio tutta una serie di minerali fosfatici, facendo reagire soluzioni fosfatiche di  $\text{NH}_4$ , K, Na e Mg, a diversa concentrazione, con minerali argillosi (tipo caolinite, illite e montmorillonite) e con idrossidi (gibbsite e goethite), a temperatura e pH variabili. Gli AA. suddetti, a conclusione di ricerche condotte sulla insolubilizzazione dei fosfati fertilizzanti entro i terreni agrari, tra l'altro così concludono «... *phosphate may become fixed in the soil as substituted palmerites and as compounds in the variscite - barrandite - strengite isomorphous series* ». Lo stesso J. F. HASEMAN, in collaborazione con J. R. LEHR e J. P. SMITH (1951) conferma i risultati di tale ricerca e definisce anche i caratteri mineralogici di alcune fasi, tra cui taranakite, variscite e strengite, che si formano nei terreni per azione di soluzioni fosfatiche.

J. W. MURRAY e R. V. DIETRICH (1956), rifacendosi anche alle indicazioni riportate da A. GAUTHIER (1913) (secondo il quale la maggior parte del fosforo contenuto nel guano si trova come  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  che può reagire con i minerali argillosi e con le rocce calcaree per dare fosfati di Ca e di Al), hanno dimostrato che la taranakite della Pig Hole Cave si è formata per azione di soluzioni fosfatiche derivanti dal guano dei pipistrelli sulla caolinite presente nel materiale argilloso associato alla taranakite.

Le ricerche di cui sopra sono sufficienti a far ritenere che anche la taranakite di Castellana si sia formata ad opera di soluzioni fosfatiche, derivanti dal guano, che hanno agito sui minerali argillosi (caolinite e subordinatamente illite) presenti nella « terra rossa ».

Evidentemente le stesse soluzioni fosfatiche hanno potuto localmente reagire con goethite, molto abbondante nelle « terre rosse », e con gibbsite, anch'essa presente in piccole quantità nelle stesse, ovvero con i minerali argillosi, per formare strengite alluminifera.

Per quanto riguarda la vivianite, sono ben noti i ritrovamenti del minerale in sedimenti argillosi ricchi in ferro. La sua genesi viene attribuita all'azione, in ambiente riducente, di soluzioni fosfatiche derivanti da resti organici. Perciò, anche nei confronti della vivianite, dobbiamo ritenere che la sua presenza, in realtà molto scarsa, entro le « terre rosse » di Castellana, possa ritenersi dovuta in ultima analisi all'azione del guano su minerali della « terra rossa » medesima, laddove locali condizioni riducenti abbiano favorito la formazione e la conservazione del minerale. E' significativo al riguardo il fatto che nella « terra rossa » in cui è stata individuata la vivianite sono stati trovati anche granuletti di carbone, probabilmente di origine vegetale.

Sulle possibilità di formazione di brushite, ovvero di idrossiapatite, ovvero di entrambe, per azione di soluzioni fosfatiche su calcite, esiste una abbondante letteratura al riguardo (R. IRVINE e W. S. ANDERSON, 1891; L. L. AMES, 1959; J. S. ELLIOT, R. F. SHARP e L. LEWIS, 1959; D. R. SIMPSON, 1964). D'altra parte non mancano in natura rinvenimenti di brushite, associata o no a idrossiapatite (F. FRONDEL, 1943), la cui formazione è dovuta proprio all'azione sui calcari di soluzioni fosfatiche provenienti da depositi di guano.

Pertanto si può ritenere che nelle Grotte di Castellana l'interazione fra soluzioni fosfatiche del guano dei Chirotteri e calcite abbia condotto alla formazione di brushite e, localmente, quando le condizioni di pH e del rapporto Ca/P lo hanno permesso (J. S. ELLIOT, R. F. SHARP e L. LEWIS, 1959; D. R. SIMPSON, 1964), anche a quella di idrossiapatite.

L'intervento indiretto del guano può dar conto anche dello Zn e del Cu presenti nella idrossiapatite. Infatti il guano in questione può essere arricchito di questi due elementi <sup>(5)</sup>, in quanto i Chirotteri si cibano d'insetti i quali, com'è noto, assimilano Zn e Cu, concentrandoli nei loro tessuti chitinosi. Questi elementi, passati poi nelle soluzioni fosfatiche circolanti e nell'impossibilità, probabilmente, di formare minerali propri, si sono concentrati nel minerale (idrossiapatite) la cui struttura era più idonea ad ospitarli senza subire scompensi.

---

(<sup>5</sup>) Sono attualmente in corso i dosaggi di Zn nel guano (e nelle « terre rosse » miste a guano) delle Grotte di Castellana.

In definitiva si può dunque affermare che i minerali fosfatici delle Grotte di Castellana si sono formati per azione di soluzioni fosfatice derivanti dal guano di Chiroterri su minerali alluminiferi e feriferi della « terra rossa » e sulla calcite del calcare. Nel primo caso si sarebbero formati strengite alluminifera, vivianite e taranakite; nel secondo brushite e idrossiapatite zincifera.

### Ringraziamenti.

Gli autori desiderano ringraziare anzitutto il Prof. C. L. Garavelli, Direttore dell'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bari, per i consigli e per la lettura critica del manoscritto. Essi sono grati anche al Direttore dell'Istituto di Chimica Applicata della Facoltà d'Ingegneria di Bari per aver consentito l'uso del termoanalizzatore e al Dr. G. Baldassarre per la collaborazione fornita durante l'effettuazione delle misure.

Ringraziano infine il Prof. F. Anelli, Direttore delle Grotte di Castellana, per la cordiale ospitalità e il Dr. F. Orofino, dell'Istituto Italiano di Speleologia, per la collaborazione durante le operazioni di campionamento.

### BIBLIOGRAFIA

- AMES L. L. (1959) - *The genesis of carbonate apatites*. Econ. Geol., 54, 829-841.
- ANELLI F. (1971) - *Castellana*. VII Ediz., a cura del comune di Castellana Grotte.
- BANNISTER F. A. e HUTCHINSON G. E. (1947) - *The identity of minervite and palmerite with taranakite*. Mineral. Mag., 28, 31-35.
- BELLUOMINI G. (1969) - *Brushite in efflorescenze su frammenti ossei umani d'età romana*. Periodico Mineral. Roma, 38, 21-29.
- CARNOT A. (1895) - *Minervite*. Ann. des Mines, Ser. IX, 8, 319.
- CASORIA E. (1904) - *Palmerite del M. Alburno (Salerno)*. Atti R. Accad. Geografici, Ser. V, 1, 293.
- COLLIN R. L. (1950) - *Strontium-calcium hydroxyapatite solid solutions: preparation and lattice constant measurements*. J. Am. Chem. Soc., 81, 5275-5278.
- DELL'ANNA L., DI PIERRO M. e QUAGLIARELLA-ASCIANO F. (1973) - *Le « terre rosse » delle Grotte di Castellana (Bari)*. Periodico Mineral. Roma, 42, 23-67.
- ELLIOT J. S., SHARP R. F. e LEWIS L. (1959) - *The effect of the molar Ca/P ratio upon the crystallization of brushite and apatite*. J. Phys. Chem., 63, 725-726.
- FRONDEL C. (1943) - *Mineralogy of the calcium phosphates in insular phosphate rock*. Am. Mineralogist, 28, 215-232.
- GAUTHIER A. (1913) - *Minervite and the gneisses phosphorite*. Bull. Soc. Chim., 15, 533-540.

- HASEMAN J. F., BROWN E. H. e WHITT C. D. (1950) - *Some reactions of phosphate with clay and hydrous oxides of iron and aluminum*. Soil Sci., 70, 257-271.
- HASEMAN J. F., LEHR J. R. e SMITH J. P. (1951) - *Mineralogical character of some iron and aluminum phosphates containing potassium and ammonium*. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 15, 76-84.
- HECTOR J. e SKEY W. (1865) - *Reports of the Jurors, New Zealand Expedition*, 423.
- IRVINE R. e ANDERSON W. S. (1891) - *On the action of metallic and other salts on carbonate of lime*. Roy. Soc. Edinburgh Proc., 17, 42-52.
- KLEMENT R. e HASELBECK H. (1965) - *Apatite und Wagnerite zweiseitiger Metalle*. Zeits. anorg. allg. Chem., 336, 113-128.
- LAGERGREN C. e CARLSTRÖM D. (1957) - *Crystallographic studies of calcium and strontium hydroxyapatite*. Acta Chem. Scand., 11, 545-550.
- LINDSAY W. L., FRAZIER A. W. e STEPHENSON H. F. (1962) - *Identification of reaction products from phosphate fertilizers in soils*. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 26, 446-452.
- LISANTI L. E. (1953) - *Ricerche su alcuni guani pugliesi*. Ann. Facoltà agrar. Bari, 8, 71-76.
- MC CONNELL D. (1973) - *Apatite*. Wien e New York: Springer-Verlag.
- MC CONNELL D. e FOREMAN D. W. (1966) - *The properties and structure of  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ; its relation to tin (II) apatite*. Canadian Mineralogist, 8, 431-436.
- MURRAY J. W. e DIETRICH R. V. (1956) - *Brushite and taranakite from Pig Hole Cave, Giles County, Virginia*. Am. Mineralogist, 41, 616-626.
- NEWESELEY H. (1963) - *Kristallchemische und mikromorphologische Untersuchungen an Carbonat-Apatiten*. Monatsh. f. Chem., 94, 270-280.
- PALACHE C., BERMAN H. e FRONDEL C. (1951) - *The Dana's system of mineralogy*, Vol. II, New York: John Wiley.
- SIMPSON D. R. (1964) - *The nature of alkali carbonate apatites*. Am. Mineralogist, 49, 363-376.
- SMITH J. P. e BROWN W. E. (1959) - *X-ray studies of aluminum and iron phosphates containing potassium or ammonium*. Am. Mineralogist, 44, 138-142.
- TRAUTZ O. R. (1955) - *X-ray diffraction of biological and synthetic apatites*. Ann. New York Acad. Sci., 60, 696-712.
- WINAND L. (1963) - *Étude physico-chimique de diverses carbonatapatites*. Bull. Soc. Roy. Sci. Liège, 32, 575-596.