

LUCIANO VIGHI

Sulle concrezioni limonitiche che si rinvengono entro talune stalattiti della grotta di Castellana (Bari).

Presso il paese di Castellana, in provincia di Bari, nei calcari cretaci, esiste una magnifica grotta naturale ricca delle multiformi e suggestive incrostazioni calcitiche che frequentemente si riscontrano in queste formazioni.

Le stalattiti calcitiche esistenti in questa grotta, costituite da calcite bianca in cristalli più o meno ben sviluppati, talvolta a disposizione raggiata, sono fondamentalmente di tre tipi, e precisamente:

a) alcune presentano all'interno una cavità cilindrica più o meno regolare, vuota (v. fig. 1);

b) altre presentano la stessa cavità, quasi completamente riempita da cristalli di calcite color ruggine, separati dalla calcite bianca che costituisce la restante parte della stalattite da un sottile involucro *limonitico* (v. fig. 2);

c) altre ancora presentano all'interno una concrezione *limonitica* tubolare, a pareti più o meno spesse, in genere regolare e di spessore uniforme, nella quale si notano cristalli di calcite color ruggine (v. fig. 3 e 4).

Il tipo cavo all'interno è comunissimo e prende origine a seguito del ben noto meccanismo di formazione delle stalattiti calcitiche. Il secondo ed il terzo tipo praticamente si equivalgono, poichè in effetti essi differiscono soltanto per lo spessore del deposito *limonitico*.

La osservazione in sezione sottile ed in sezione lucida e le prove chimiche e fisiche effettuate sul materiale che costituisce il deposito *limonitico* hanno permesso di accertare che esso è costituito da goetite colloidale ($\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Il deposito limonitico ed i cristalli di calcite color ruggine al suo interno, si sono certamente formati quale riempimento della cavità interna esistente nella stalattite che li ospita; ciò è mostrato sia dalla forma molto regolare della incrostazione limonitica

delle stalattiti di tipo *c* (cf. fig. 4), sia dalla estrema sottigliezza della incrostazione limonitica delle stalattiti di tipo *b*: queste due osservazioni permettono infatti di escludere che si sia avuta la formazione di stalattiti limonitiche sulle quali si siano poi formate le stalattiti calcitiche. È perciò accertato che la limonite ed i cristalli di calcite color ruggine, si sono formati dopo la stalattite che li ospita. Inoltre, poichè in sezione (cf. fig. 4) si nota che la incrostazione tubolare limonitica è chiusa verso il basso, ove inoltre presenta spessore maggiore, è chiaro che essa si è formata dopo che la cavità cilindrica esistente nella stalattite si era chiusa. Ciò permette di asserire che la incrostazione limonitica ed i cristalli di calcite al suo interno si sono depositati da soluzioni che hanno riempito la cavità cilindrica dopo che essa si chiuse. La quantità di materiale che si trova nella cavità interna delle stalattiti è però tale che si può senz'altro escludere che esso possa essersi depositato dall'acqua che riempì la cavità delle stalattiti. Si deve perciò ammettere una circolazione delle soluzioni che davano origine al deposito; ciò avveniva certamente, dato che la calcite cristallina che costituisce le stalattiti è permeabile, seppure in misura ridotta.

Ciò premesso, vediamo come è possibile spiegare la tessitura mostrata in fig. 3 e 4. Sulla calcite che costituisce la parete della cavità interna della stalattite si è avuta per un certo tempo deposizione di goethite; bruscamente la deposizione della goethite s'è interrotta ed ha avuto inizio la formazione della calcite cristallina color ruggine. La presenza del ferro necessario alla formazione della goethite si spiega facilmente, considerando che le acque che restano in contatto con i calcari contengono certamente percentuali di ferro più o meno elevate; è ben noto infatti che nelle formazioni cretache della zona interessata si rinvengono molto frequentemente, tra gli strati calcarei, straterelli di *terra rossa* ed inoltre spesso si riscontrano accumuli locali, di entità più o meno notevole, di bauxiti ad alto tenore in ferro.

Resta a spiegare perchè la formazione della goethite si è bruscamente interrotta. Le cause di questo fatto, tenuto conto che le condizioni di temperatura e pressione ambiente durante lo svolgersi del fenomeno studiato, si mantengono praticamente costanti, si debbono ascrivere a variazioni della natura delle soluzioni. Queste variazioni possono riguardare o la percentuale di ferro nelle so-

luzioni o la natura e la quantità degli elementi accessori in esse presenti, che possono influenzare il valore del loro pH. Lo spessore della incrostazione limonitica non si può invocare come causa determinante la cessazione della deposizione di questo minerale, dato che si hanno spessori di goethite molto variabili nelle varie stalattiti (v. fig. 2 e 3).

Consideriamo l'ipotesi che la deposizione di goethite abbia luogo solo quando la percentuale di ferro nell'acqua da cui essa si deposita superi un certo valore. Poichè non si può ammettere che le acque che giungono nella cavità interna delle stalattiti e quelle che scorrono sulla loro superficie esterna abbiano una composizione differente, dato che si tratta di acque che hanno percorso un medesimo cammino in condizioni ambienti identiche, si può asserire che la percentuale di ferro nelle acque non è certamente la causa, o per lo meno non la sola, che dà luogo alla deposizione di goethite. In effetti, se così fosse, si dovrebbe avere la formazione di goethite, isolata o frammista alla calcite, sia all'interno delle stalattiti che nelle zone esterne, nelle quali si dovrebbero riscontrare una o più zone concentriche scure, mentre invece il corpo delle stalattiti è uniformemente costituito da calcite cristallina bianca.

Consideriamo invece quale è l'influenza di variazioni del pH. Variazioni del pH si possono avere, per esempio, in dipendenza della temperatura esterna, in funzione della quale le acque superficiali, che poi percolano nei calcari, possono essere più o meno areate e quindi più o meno ricche di O₂, N e CO₂. Abbondanza di CO₂ può impartire reazione acida alle soluzioni ambienti; ciò favorirebbe la formazione della goethite, che si forma appunto in ambiente acido o neutro (1).

Ammissa però una variazione del pH, si deve anche adesso tener conto del fatto che le stesse variazioni che si verificano nelle soluzioni che penetrano all'interno delle stalattiti si verificano anche nelle soluzioni che scorrono all'esterno di esse ove depositano però come detto, soltanto calcite bianca e mai goethite. In proposito si deve però tenere presente che mentre le soluzioni che

(1) Vedi: WELO L. A. e BAUDISCH O., Chem. Rev., 1934, pag. 45; e VIGHI L., *Sulla genesi dei prodotti di alterazione della pirite in ganga di quarzo* (in corso di stampa nel Periodico di Mineralogia).

scorrono come sottilissimo velo all'esterno delle stalattiti perdono con grande facilità il CO_2 in esso contenuto ⁽¹⁾ e prendono reazione alcalina, ciò non avviene invece per le soluzioni contenute nell'interno delle stalattiti, dato che esse sono contenute in un recipiente che permette solo una lenta filtrazione attraverso le sue pareti. Una conferma del fatto che le soluzioni che depositano goethite sono probabilmente acide è data dalla osservazione che mentre le cavità cilindriche, vuote, delle stalattiti hanno diametri di poco più di 5 mm. i diametri delle cavità con incrostazioni limonitiche sono sensibilmente maggiori, e giungono fino ad oltre 1 cm; inoltre si può osservare che i diametri aumentano con l'aumentare dello spessore della incrostazione limonitica; ciò starebbe a dimostrare che le soluzioni acide in arrivo depositano goethite ed attaccano le pareti della cavità interna delle stalattiti.

Prescindendo quindi dalla influenza del contenuto in ferro delle acque, perchè si abbia la deposizione di goethite si debbono verificare condizioni tali da impartire reazione neutra o acida alle acque in arrivo nella stalattite ed inoltre queste acque debbono conservare il pH con il quale arrivano, cosa che si verifica nella cavità cilindrica interna delle stalattiti, ma non sulla loro superficie esterna.

La formazione della goethite isolata cessa quando variazioni in senso basico del pH fanno sì che si possa avere anche la deposizione della calcite; il color ruggine di questa però sta a dimostrare che la formazione della goethite continua accanto alla calcite. Evidentemente la formazione di quest'ultimo minerale è molto veloce, dato le acque in arrivo sono praticamente sature di carbonato di calcio, che si deposita facilmente e velocemente perchè le acque che lo tengono in soluzione, quando vanno a riempire la cavità interna delle stalattiti trovano ivi una pressione più bassa di quella che regna entro le sottili fessure nei calcari che le acque debbono attraversare per giungere alle stalattiti; in tali fessure infatti si stabilisce una pressione piuttosto elevata data la forte resistenza che esse oppongono al moto dell'acqua.

⁽¹⁾ Le soluzioni sono più ricche in CO_2 quando la temperatura esterna è bassa. In tal caso nell'interno della grotta la temperatura è sensibilmente superiore a quella esterna e le soluzioni in arrivo possono facilmente perdere parte del CO_2 disciolto.

La velocità con la quale si deposita il carbonato di calcio fa sì che la goethite che si forma accanto ad esso viene via via fissata entro i cristalli di calcite in via di formazione e comunica loro il color ruggine osservato.

Come si vede nelle fot. 2 e 3, la calcite color ruggine non riempie completamente il vuoto interno alle stalattiti; ciò si spiega facilmente quando si osservi la tessitura di questa calcite. Contrariamente a quanto avviene per i cristalli che costituiscono la parete della stalattite, che si staccano facilmente l'uno dall'altro e che evidentemente costituiscono un insieme permeabile, i cristalli color ruggine sono in tal modo concresciuti da formare un insieme impermeabile a partire da un certo spessore in poi.

Quanto sopra spiega perchè non si abbia la formazione alternata di goethite e calcite e cioè perchè non si trovi mai, sulla calcite color ruggine, un nuovo strato di goethite, formatosi a seguito dell'arrivo di acque che rendano di nuovo acido o neutro l'ambiente. Infatti, mentre la formazione di uno strato di goethite richiede un tempo più o meno lungo, la formazione della calcite color ruggine, una volta iniziata, procede così velocemente che non si ha il tempo necessario perchè le acque possano variare nuovamente il loro pH in senso acido, variazione che, essendo legata a fattori climatici, avviene gradualmente e lentamente.

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA

Fig. 1 — Sezione di una stalattite secondo un piano normale al suo allungamento; vera grandezza; l'area circolare chiara verso il centro è la sezione della cavità cilindrica interna alla stalattite.

Fig. 2 — Sezione di una stalattite secondo un piano normale al suo allungamento; vera grandezza. All'interno della stalattite, nella quale esisteva una cavità cilindrica simile a quella mostrata in fig. 1, si è depositata calcite di color ruggine, che si nota chiaramente per contrasto con la calcite bianca della parete della stalattite. Tra la calcite bianca e la calcite color ruggine esiste un sottilissimo deposito di goethite colloidale. La macchia scura nella calcite color ruggine rappresenta un'area vuota.

Fig. 3 — Sezione di una stalattite secondo un piano normale al suo allungamento; vera grandezza. Nella cavità cilindrica interna quale quella delle fig. precedenti si è depositata goethite colloidale (nera) sulla quale si è poi depositata calcite color ruggine (area grigia punteggiata interna all'anello scuro di goethite).

Fig. 4 — Sezione della medesima stalattite di fig. 3 secondo un piano parallelo al suo allungamento; circa in vera grandezza. Nella cavità interna della stalattite calcitica (bianca) si è formata una concrezione regolare di goethite colloidale (punteggiata) sulla quale si è depositata poi calcite cristallina color ruggine (tratteggiata).

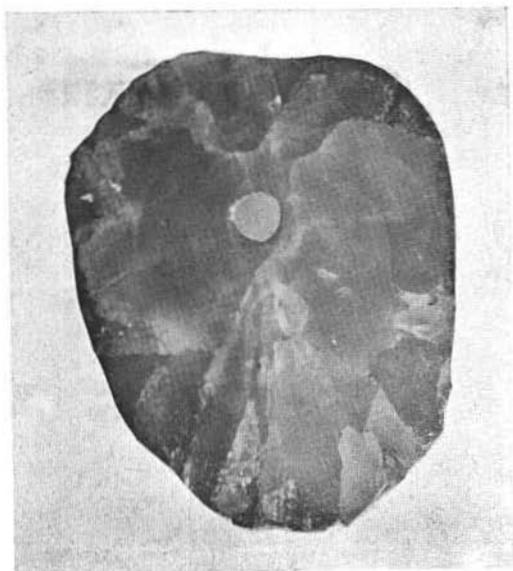


Fig. 1

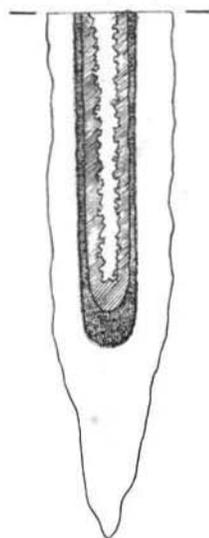


Fig. 4

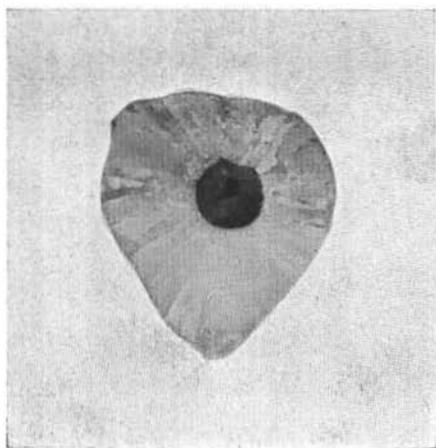


Fig. 2

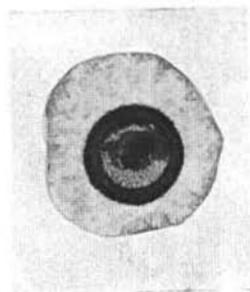


Fig. 3