

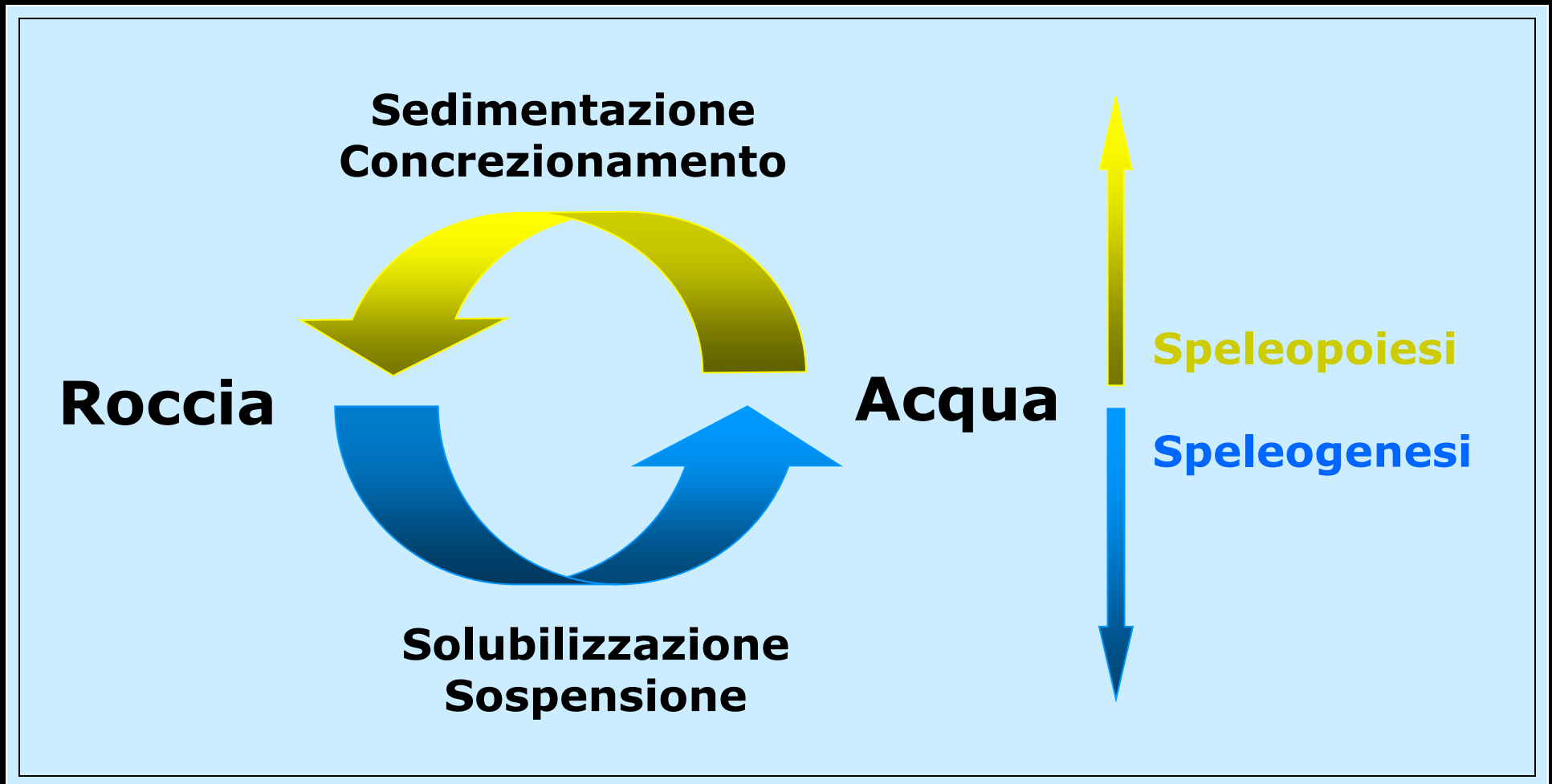
I DEPOSITI CHIMICI DELLE GROTTE

a cura di Paolo Forti
Modificato ed adattato da
A. Mocchiutti



IL CICLO CARSICO

L'evoluzione carsica consiste in una alternanza e/o sovrapposizione di processi che portano all'**aumento** e/o **diminuzione** dei vuoi.



LE GROTTES "TRAPPOLE DI ACCUMULO"

Le grotte sono tra i più longevi componenti del paesaggio.
Durante tutta la loro esistenza si comportano
come **trappole di accumulo** di:

- **SEDIMENTI FISICI**

Fluviali, marini, vulcanici ...
Manufatti

- **SEDIMENTI BIOLOGICI**

Materiale organico
(pezzi di piante, animali ...)
Guano

- **DEPOSITI CHIMICI**

Speleotemi (concrezioni,
mineralizzazioni)



I DEPOSITI CHIMICI

I sedimenti fisici e/o biologici sotterranei **non differiscono** geneticamente e/o morfologicamente da quelli esterni.

I depositi chimici di grotta vengono chiamati genericamente **SPELEOTEMI** (forme di grotta).

Gli speleotemi sono **assolutamente peculiari**, anche se non **esclusivi**, delle grotte.



Grotta del Fico, Sardegna, Italia (foto P. Forti)



Grotta di Castellana, Puglia, Italia (foto P. Forti)

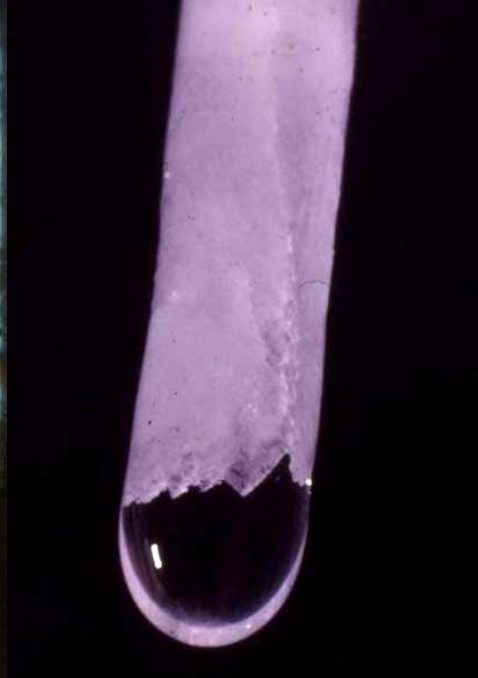


SPELEOTEMI

Gli speleotemi sono sicuramente la **maggior attrazione** delle grotte.
Sono formati normalmente da **CaCO₃** ma anche da **minerali differenti**.



Grotta di Cabrespine, Francia (foto P. Forti)



Grotta di Valdemino, Liguria,
Italia (foto F. Facchinetti,
Arch. GSB/USB)



Jeita Cave, Libano (foto P. Forti)



LE GROTTTE "AMBIENTE MINEROGENETICO"

Le acque di grotta contengono sempre una certa quantità di **sali minerali** (di solito carbonato di calcio, solfato di calcio, silice ... ma a volte anche una grande varietà di ioni non comuni).

Quando affiorano
all'interno
di una cavità
possono divenire
sovrasature
dando luogo
quindi a
SPELEOTEMI



El Soplao, Spagna (foto P. Forti)



CONCREZIONI E MINERALIZZAZIONI

Praticamente da sempre gli speleotemi sono stati suddivisi
in **due categorie**:

CONCREZIONI

MINERALIZZAZIONI

Per **concrezione** si intende una roccia depositata dall'acqua che ha al suo interno, più o meno evidenti, una **serie di lamine** o bande subparallele sovrapposte, che rappresentano i suoi successivi **stadi di accrescimento**.

Per **mineralizzazione** si intende un **deposito chimico** cristallino di aspetto omogeneo e compatto, spesso **macrocristallino**.

MA LE COSE STANNO DAVVERO COSÌ???



CONCREZIONI E MINERALIZZAZIONI

La pretesa differenza tra concrezioni e mineralizzazioni era essenzialmente basata sul "grado di cristallinità".

ALTO nelle mineralizzazioni
BASSO nelle concrezioni



Calcite, Miniera di San Giovanni, Sardegna, Italia
(foto J. De Waele)



Bue Marino, Sardegna, Italia
(foto L. Donini, Arch. GSB/USB)

Questa suddivisione non ha
ALCUN VALORE SCIENTIFICO.

La differenziazione tra concrezioni
e mineralizzazioni ha esclusivamente
un **VALORE MORFOLOGICO.**



MINERALI DI GROTTA

Definizione: un qualsiasi minerale secondario formatosi in una grotta.

Per *secondario* si intende un minerale derivato, attraverso una reazione chimica, da un minerale primario esistente nella roccia o nel sedimento.

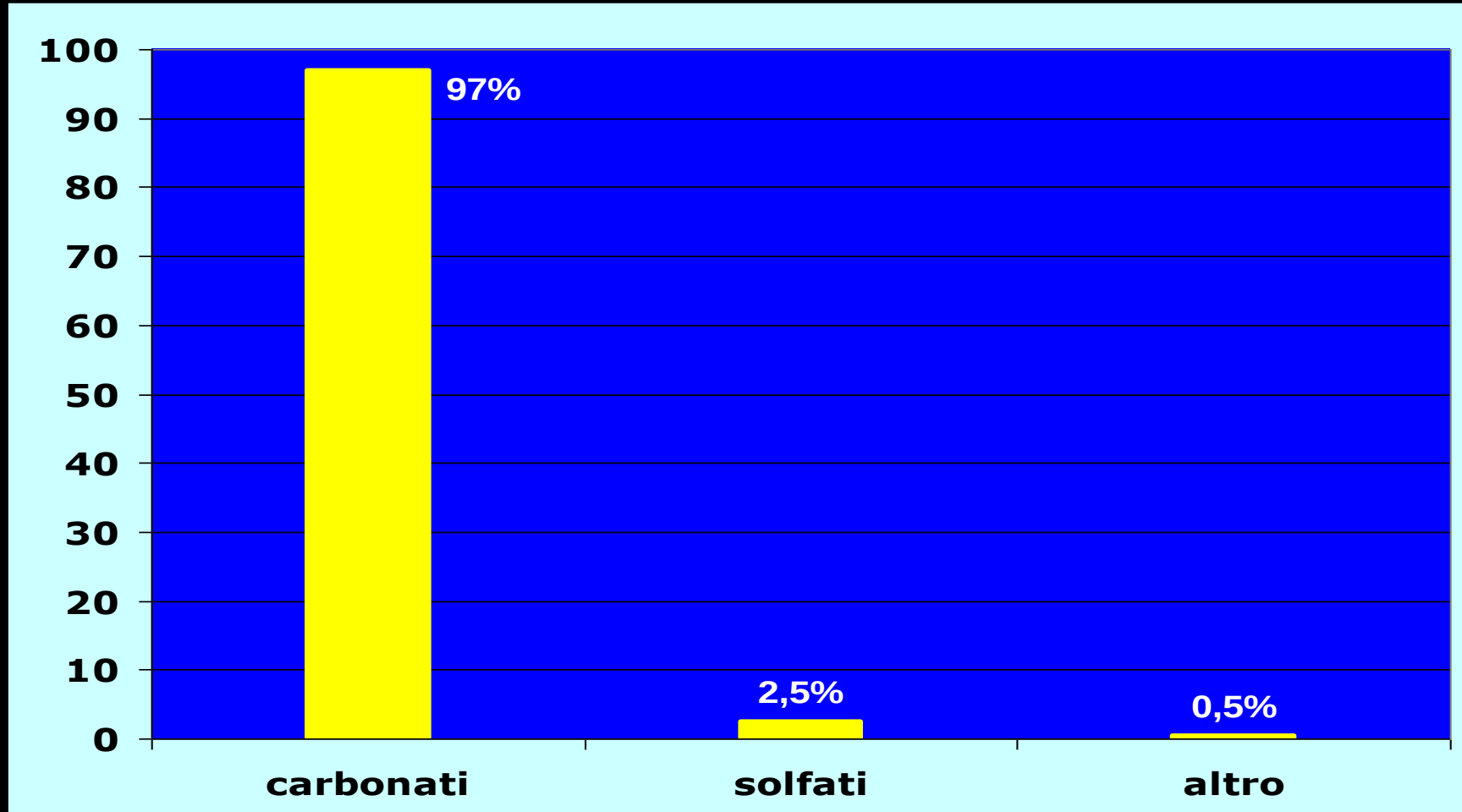
Per *grotta* si intende ogni cavità naturale di dimensioni sufficienti all'esplorazione diretta da parte dell'uomo e che si estende oltre il limite di illuminazione naturale.

Questi limiti rigorosi sono necessari per impedire che tutti i minerali del mondo siano considerati minerali di grotta.



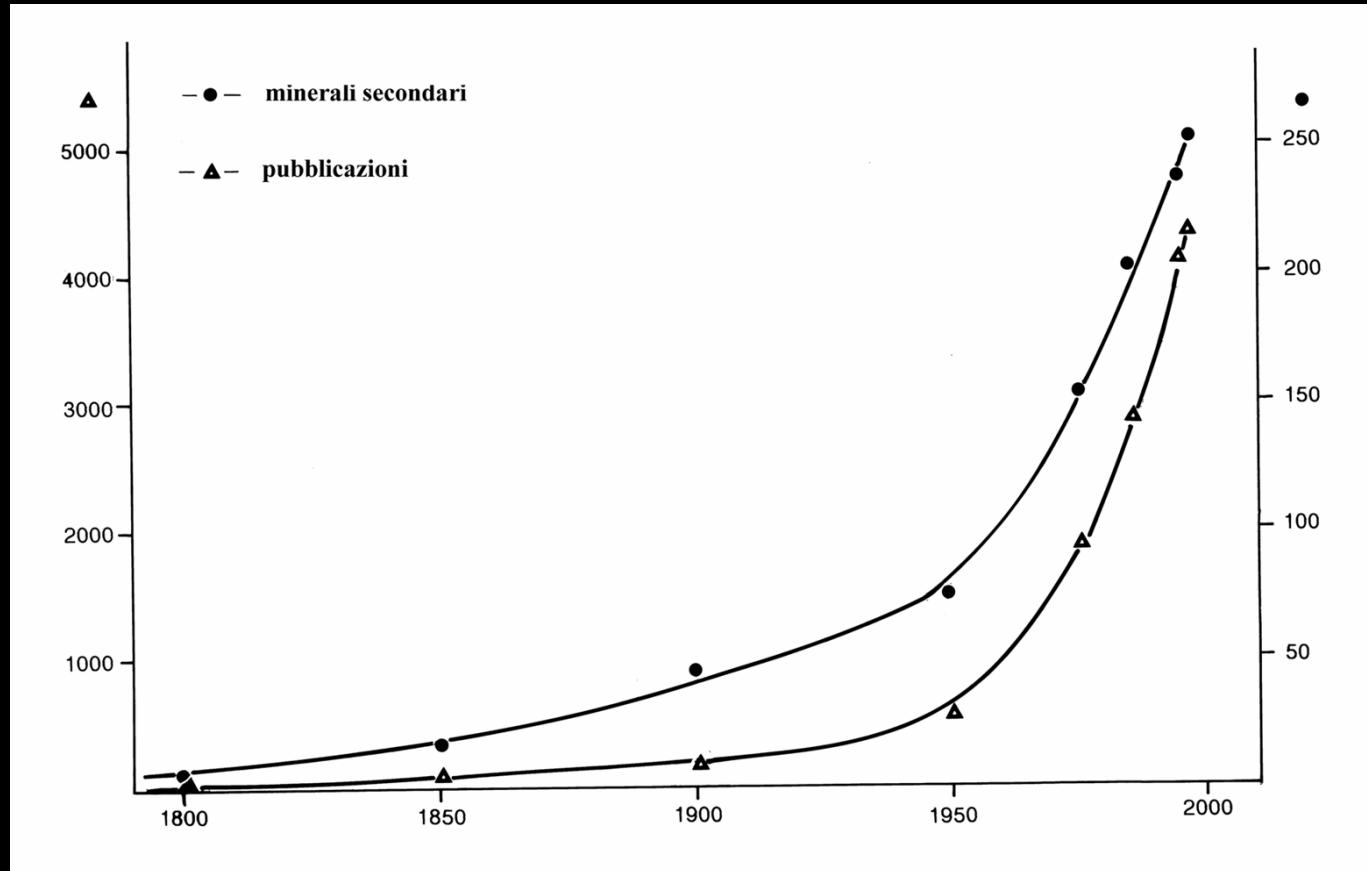
CHE MINERALI SI FORMANO IN GROTTA?

Per molto tempo si è ritenuto che l'ambiente di grotta fosse **poco interessante** minerogeneticamente data la sua sostanziale **monotonia dei depositi**, quasi totalmente formati da carbonato di calcio.



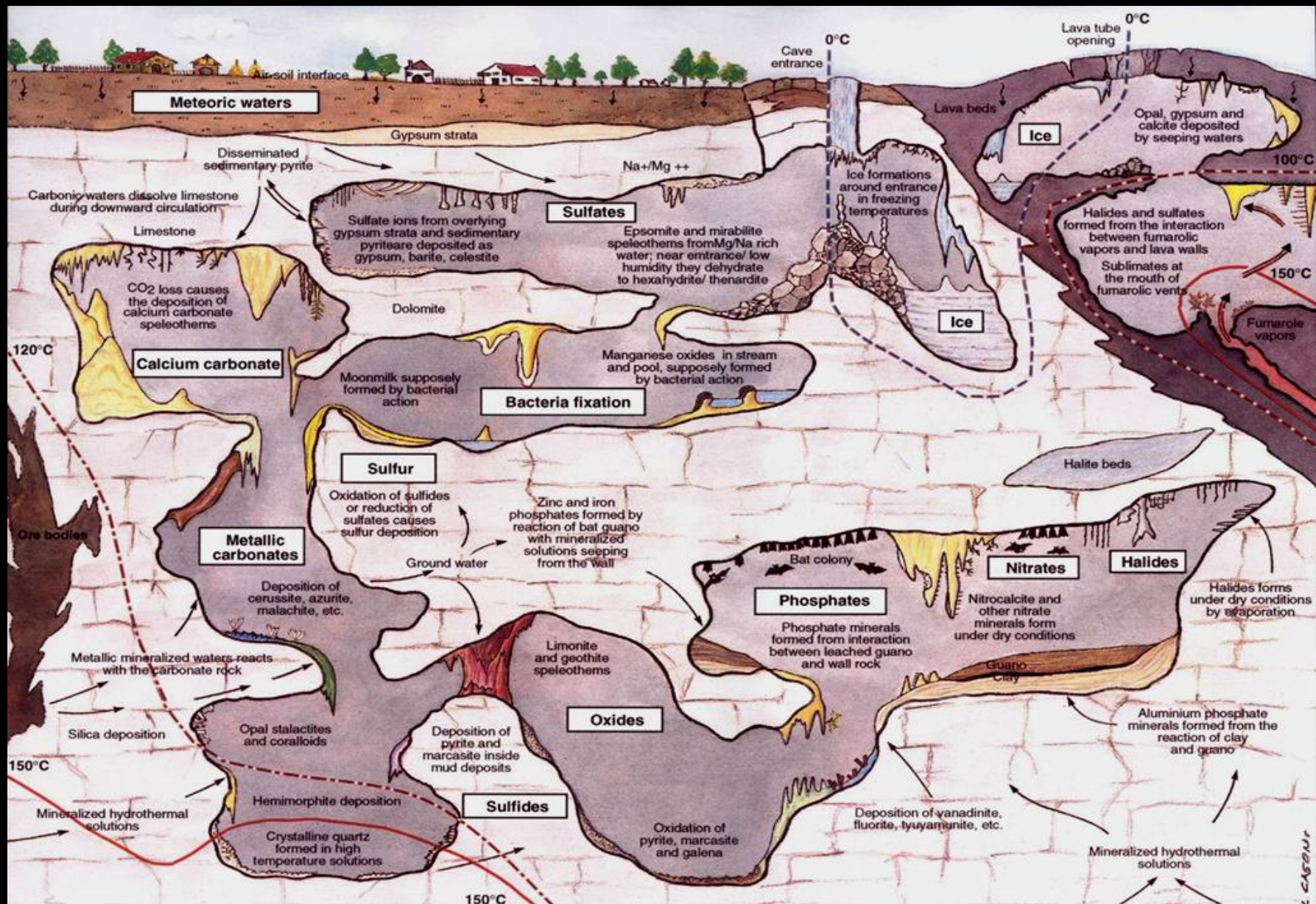
QUANTI MINERALI DI GROTTA CI SONO?

Lo **studio sistematico** dei meccanismi minerogenetici di grotta è iniziato solo **molto di recente**.



Attualmente solo un piccolo numero di grotte è stato studiato, ma oltre **300 minerali di grotta** sono già stati osservati, alcuni del tutto nuovi.

MINEROGENESI IN GROTTA



MECCANISMI MINEROGENETICI IN AMBIENTE DI GROTTA

Processi			Meccanismi	T (°C)	Prodotti
1	A	T alta	Sublimazione	> 100	Solfuri, ossidi, idrossidi
	B	T bassa	Deposizione da aerosol e vapori	100 ÷ 50	Solfati, cloruri
2	Solubilizzazione		Evaporazione	100 ÷ 10	Solfati, cloruri
3	Alterazione		Ossidazione, idratazione- disidratazione, doppio scambio	100 ÷ 0	Si, Al, Fe, ossidi-idrossidi, solfati
4	Precipitazione		Diffusione	40 ÷ 0	Carbonati
5	Attività biologica		A- Digestione, dissoluzione, doppio scambio	40 ÷ 0	Fosfati, solfati, nitrati, cloruri,
			B- Combustione del guano	200 ÷ 400	Minerali organici
6	Cambio di fase		Congelamento, sublimazione	< 0	Ghiaccio

Il processo 1A è **limitato** all'ambiente vulcanico



SPELEOTEMI DI GESSO

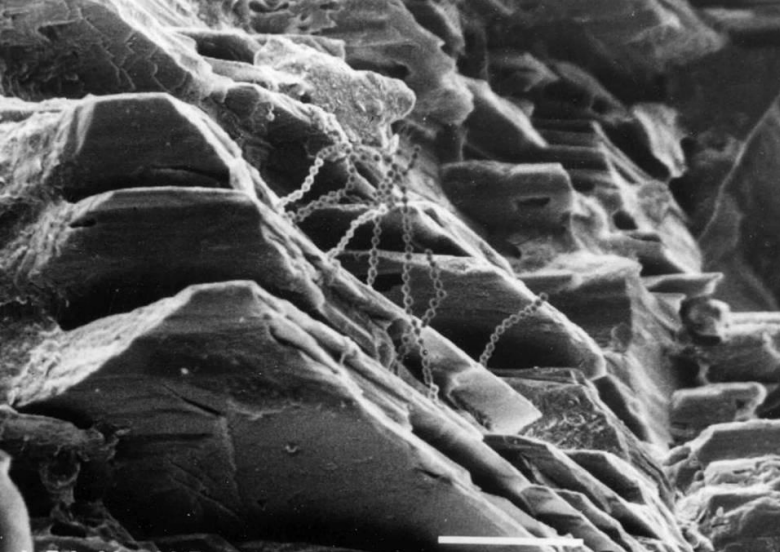


Foto SEM di gessi e batteri, Grotta Calindri, Emilia Romagna, Italia (foto P. Forti)



Gesso in una grotta del Nuovo Messico (foto P. Forti)

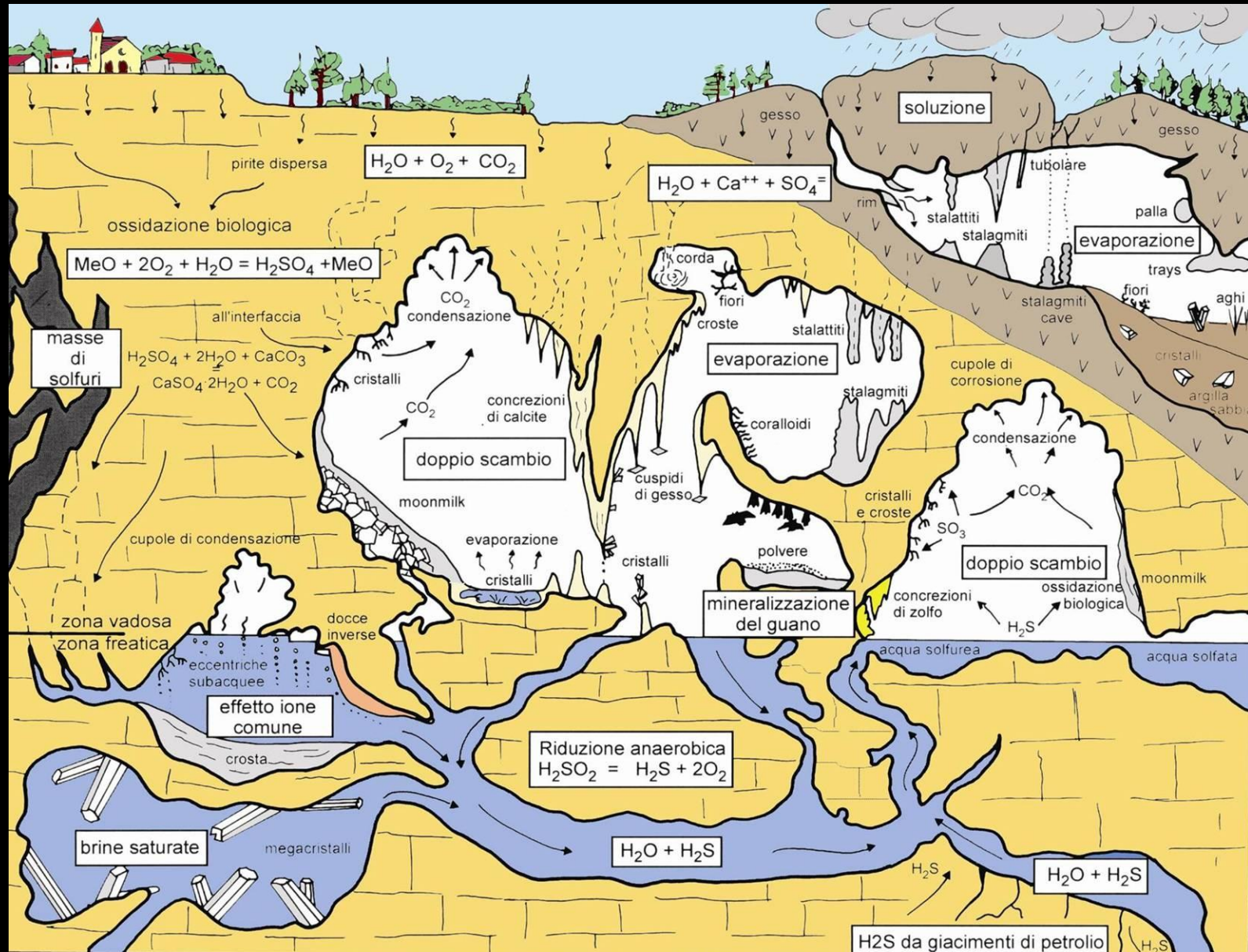
Il **Gesso** è il minerale di grotta più comune dopo la calcite e l'aragonite, questo anche perché può avere genesi differenti.



Geode di Pulpì, Spagna (foto P. Forti)



I MECCANISMI DI FORMAZIONE DEL GESSO



I PIÙ GRANDI CRISTALLI DI GROTTA

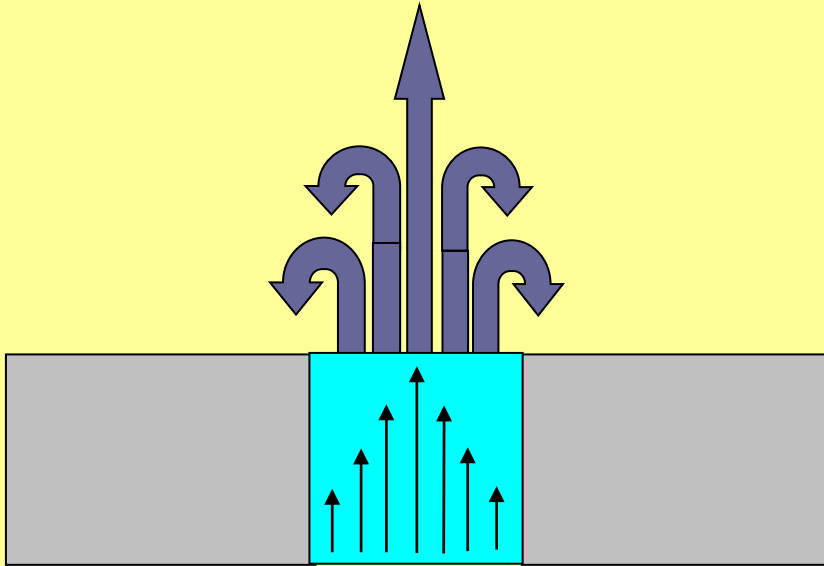


Cueva de los Cristales, Naica, Messico (foto G. Badino, Arch. La Venta)



LA GENESI DEI GYPSUM FLOWERS

L'alimentazione di queste concrezioni avviene **dal basso** e ogni singola fibra gessosa ha **una sua propria velocità** di crescita.



Conseguentemente per restare unite debbono **incurvarsi**.



Grotte de la Cigalière, Pirenei, Francia (foto P. Forti)



ALTERAZIONE DI MINERALI PRIMARI

L'alterazione e/o l'ossidazione
di minerali all'interno della roccia
porta alla deposizione
di ossidi-idrossidi idrati,
solfati, carbonati *etc...*

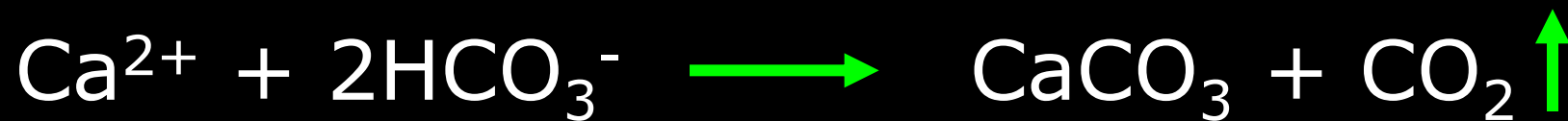
Una tubolare di 3 centimetri
sviluppatasi in 4 anni
in una grotta lavica dell'Etna.



Stalattite di opale, grotta lavica sull'Etna, Sicilia, Italia (foto P. Forti)



IL MECCANISMO CARSICO



Grotta di Cabrespine, Francia (foto P. Forti)

Questo meccanismo è responsabile di oltre il **95%** di tutti i depositi chimici presenti nelle grotte.



Grotta di Santa Barbara, Sardegna, Italia
(foto P. Testi, Arch. GSB/USB)



NON SOLO CALCITE E ARAGONITE

In presenza di altri **ioni metallici**
la reazione carsica può portare alla formazione
di molti altri carbonati.



Fontana dello Zinco, Su Zurfuru, Sardegna, Italia
(foto P. Forti)



Idrozincite, Fontana dello Zinco, Su Zurfuru,
Sardegna, Italia (foto P. Forti)



Idromagnesite, Carlsbad Caverns, USA
(foto A. Hill)



I MECCANISMI BIOGENICI

In grotta i microrganismi possono indurre una mineralizzazione in diversi modi:

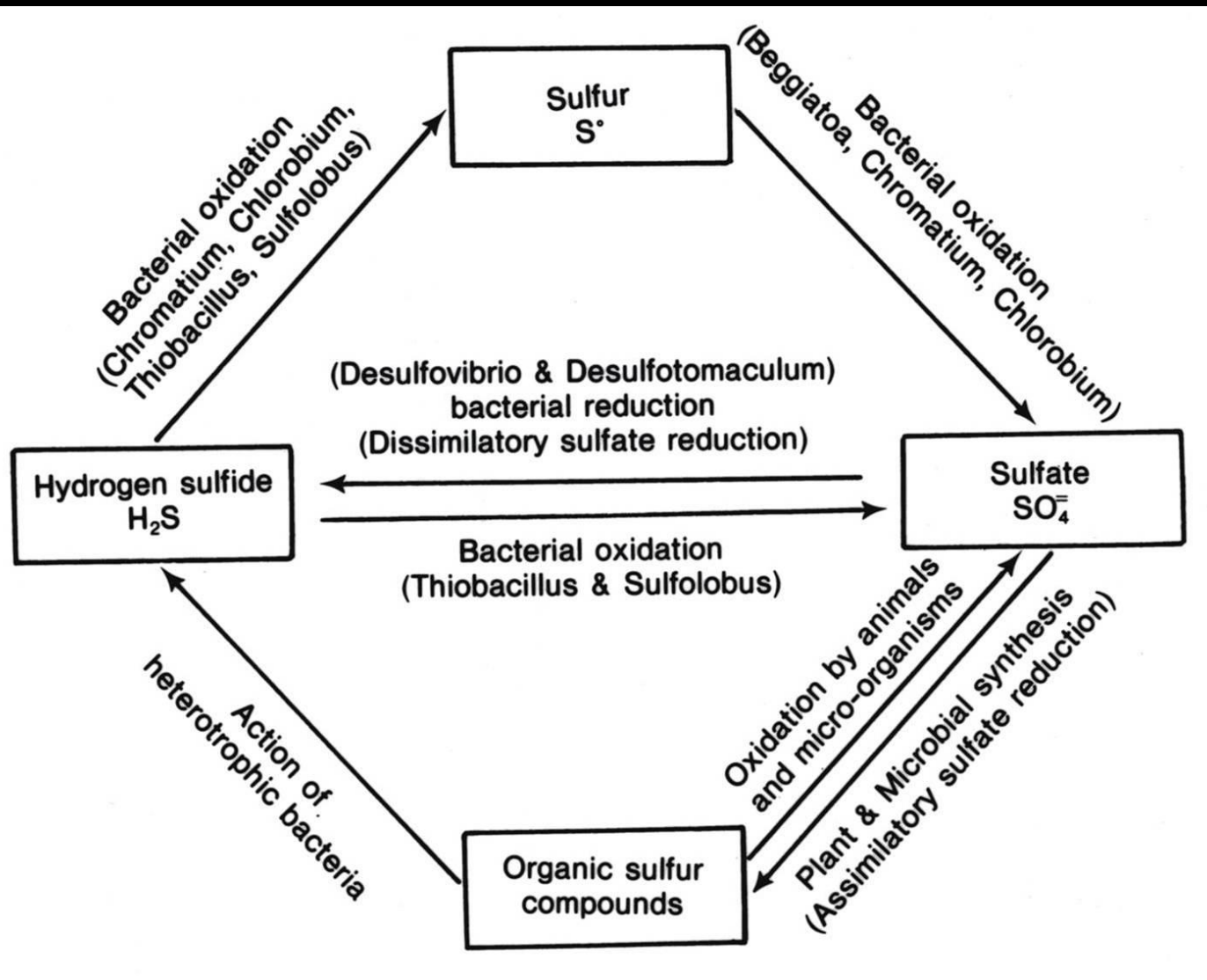
- causando una mineralizzazione diretta attraverso enzimi;
- producendo sostanze che causano la precipitazione di minerali (**abbassamento del pH**);
- servendo da supporto privilegiato per la nucleazione (**ruolo passivo**).



Grotta di Fiume Coperto, Latina, Lazio, Italia (foto S. Galdenzi)



IL CICLO DELLO ZOLFO



Il **Ciclo dello zolfo** è il miglior esempio di meccanismi *redox* controllati da microrganismi.

MUCOLITI

La grande quantità
di materiale organico
prodotta
dal “Ciclo dello zolfo”
può far sviluppare
speleotemi
(pseudo-stalattiti) di muco,
conosciuti col nome
di “MUCOLITI”.



Miniera Regina, Lombardia, Italia (foto P. Forti)



SPELEOTEMI DI ZOLFO



Grotta di Cala Fetente, Campania, Italia (foto P. Forti)



Grotta di Cala Fetente, Campania, Italia
(foto P. Forti)

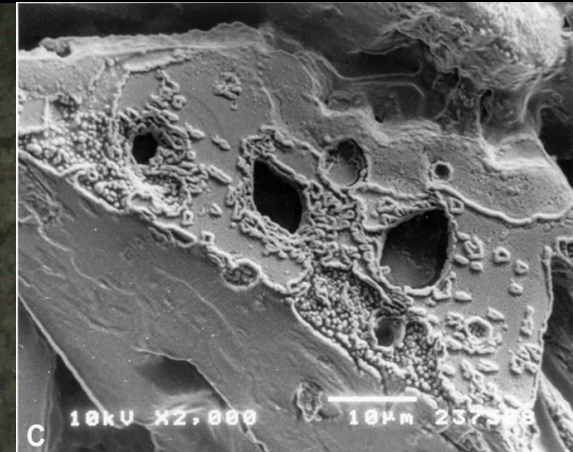


Immagine SEM di zolfo con batteri
(foto P. Forti)

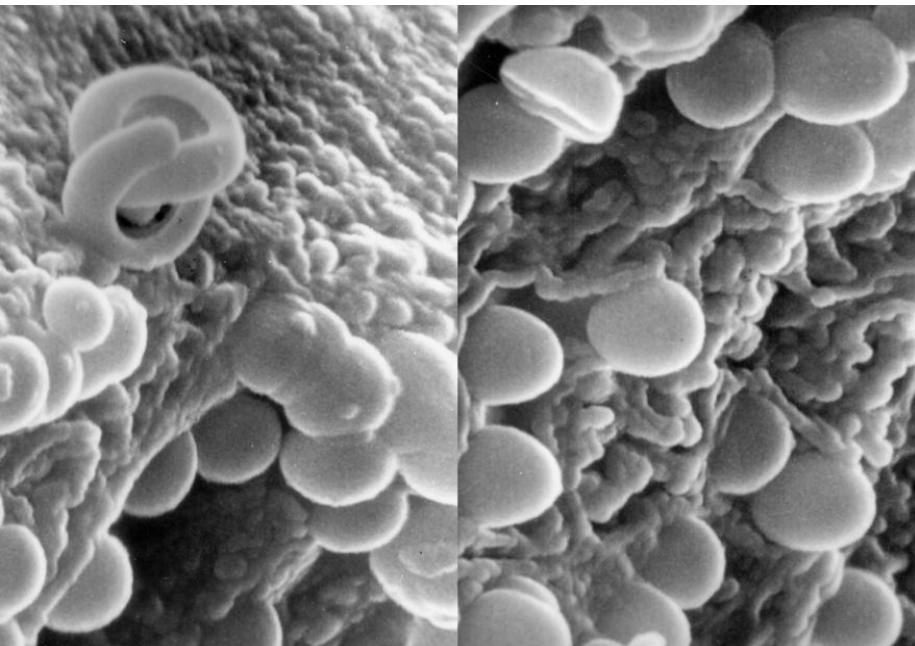


Immagine SEM di batteri su zolfo (foto P. Forti)

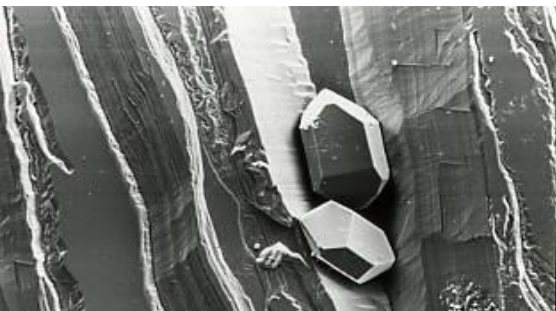
Nella grotta
di **Cala Fetente**
(Capo Palinuro)
si sviluppano
grandi stalattiti
di zolfo
con l'anima
di gesso
sotto **controllo
batterico**.



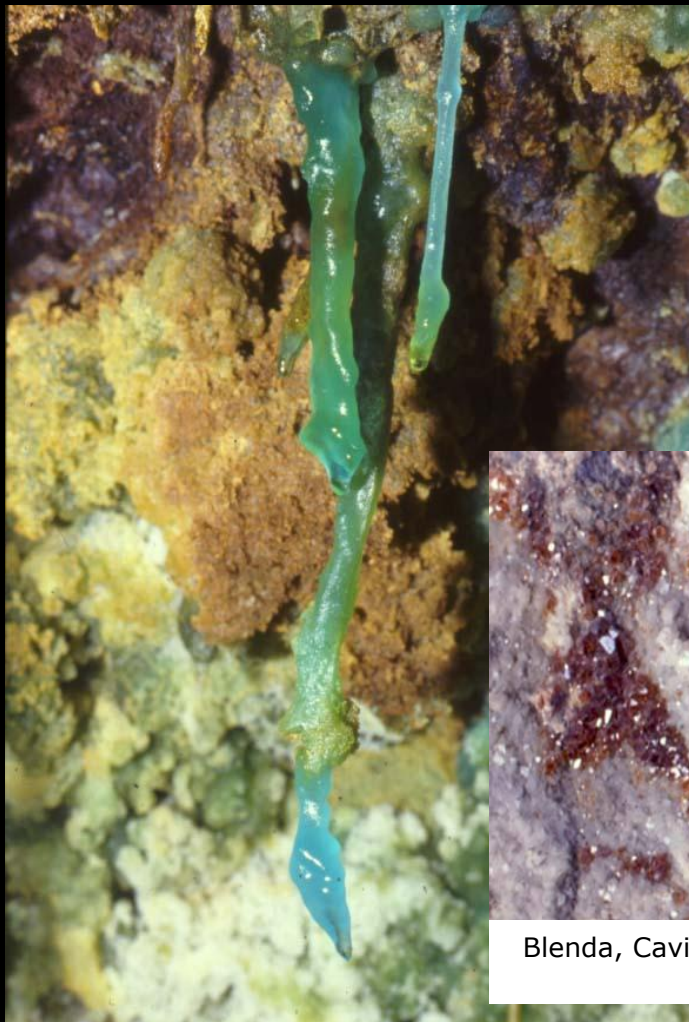
ALTRI MINERALI LEGATI AL CICLO DELLO ZOLFO



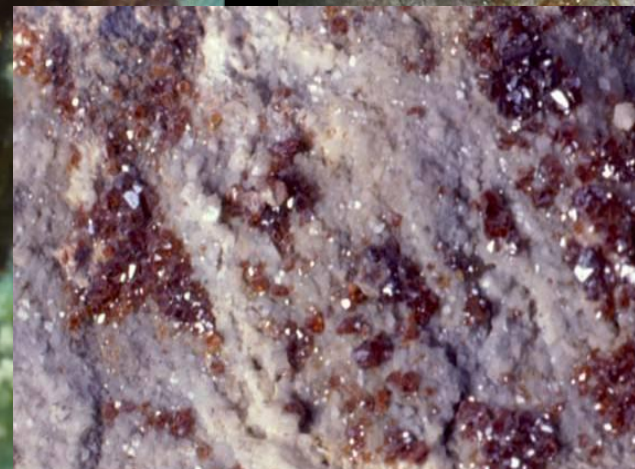
Grotta lavica nelle Azzorre, Spagna
(foto P. Forti)



Quarzo, grotta nei gessi romagnoli,
Italia (foto P. Forti)



Melanterite, Montevecchio, Sardegna, Italia
(foto P. Forti)



Blenda, Cavità di Campo Pisano, Sardegna,
Italia (foto P. Forti)



Opale e zolfo, Grave Grubbo, Calabria, Italia
(foto P. Forti)



ALTRE REAZIONI CONTROLLATE DA MICRORGANISMI

In grotta, oltre al “Ciclo dello zolfo”, esistono molti altri meccanismi di biomineralizzazione.

I più importanti sono quelli che portano alla:

- formazione di nitrati;
- deposizione di fosfati;
- mineralizzazione del guano.



LA FORMAZIONE DEI NITRATI

I nitrati derivano essenzialmente dal **dilavamento** delle sostanze azotate del **suolo** che vengono trasportate all'interno delle grotte dall'acqua di percolazione.



Nitrati, Pulo di Molfetta, Puglia, Italia (foto P. Forti)

Derivano anche
dalla mineralizzazione
di:

- **urina;**
- **guano.**



LA DEPOSIZIONE DEI FOSFATI

La sorgente del fosforo è generalmente rappresentata da:

- ossa;
- guano.

L'acido fosforico è un acido molto forte e quindi in grado di formare composti praticamente con tutti i sali con cui giunge in contatto.

I fosfati sono generalmente sostanze assolutamente **insolubili**; la loro mobilità è quindi minima.

I fosfati si trovano quindi nelle **immediate vicinanze** del punto in cui viene prodotto l'acido fosforico.



Cranio di renna, Grotta di Trassanel, Francia (foto P. Forti)



LA MINERALIZZAZIONE DEL GUANO

La mineralizzazione del guano
è uno dei processi
più complessi tra quelli
che si possono svolgere in grotta.

I processi minerogenetici
sono quasi totalmente controllati
da microrganismi specifici.

I minerali depositati
possono variare moltissimo
al variare dell'umidità
e/o della temperatura.

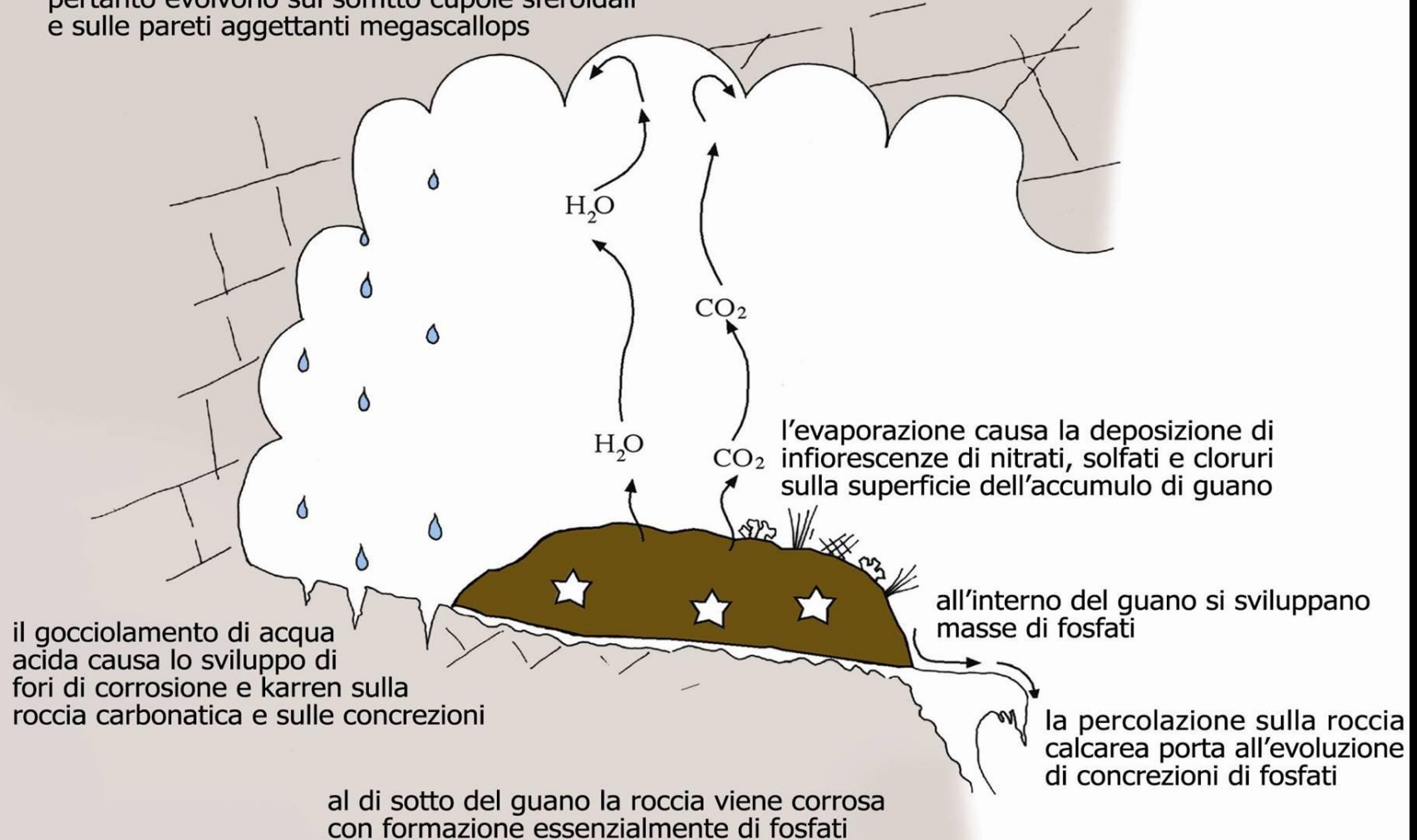


Cueva Rosillo, Cuatrociénegas, Messico (foto Arch. La Venta)



SCHEMA DEGLI EFFETTI SPELEOGENETICI DI ACCUMULI DI GUANO

i moti convettivi fanno condensare l'acqua ricca di anidride carbonica
pertanto evolvono sul soffitto cupole sferoidali
e sulle pareti aggettanti megascallops



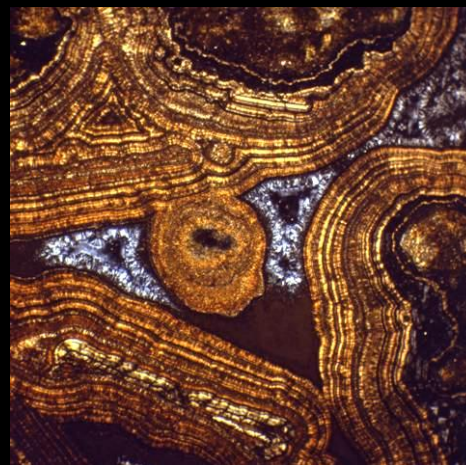
LA SEQUENZA DEPOSIZIONALE

I composti **più solubili** sono i primi a formarsi, quando il guano è ancora molto fresco e imbevuto d'acqua, mentre i sali via via meno solubili si depositano successivamente.



Cueva Rosillo, Messico (foto P. Forti)

1. **sostanze organiche;**
2. **nitrati & cloruri;**
3. **solfati;**
4. **ossidi & idrossidi;**
5. **fosfati.**



CONGELAMENTO & SUBLIMAZIONE



Grotta in gesso di Pinega, Russia (foto P. Forti)

Ghiaccio stagionale
e/o perenne può formarsi
all'interno delle grotte
la cui temperatura scende
al di sotto degli 0°C .

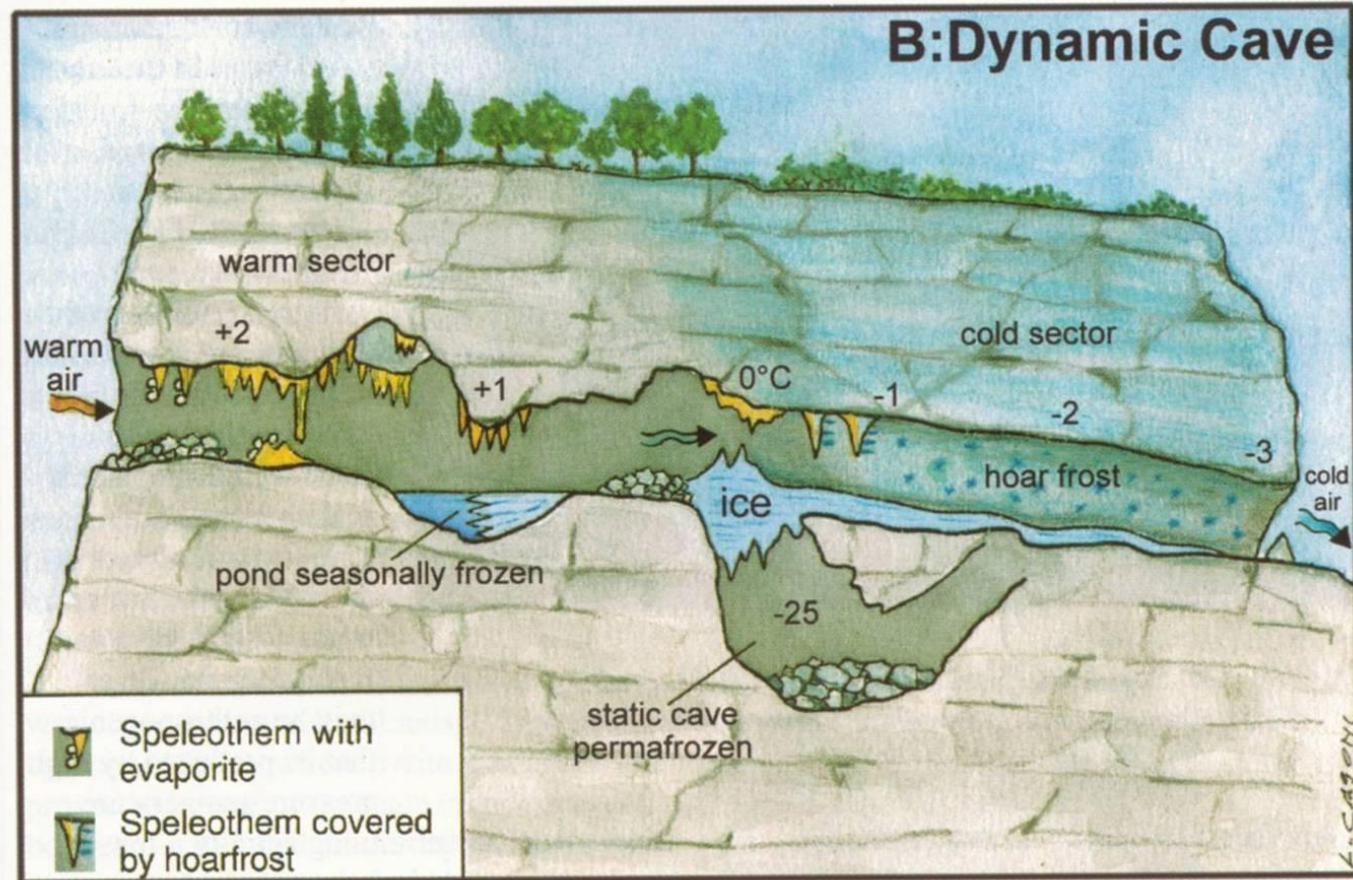
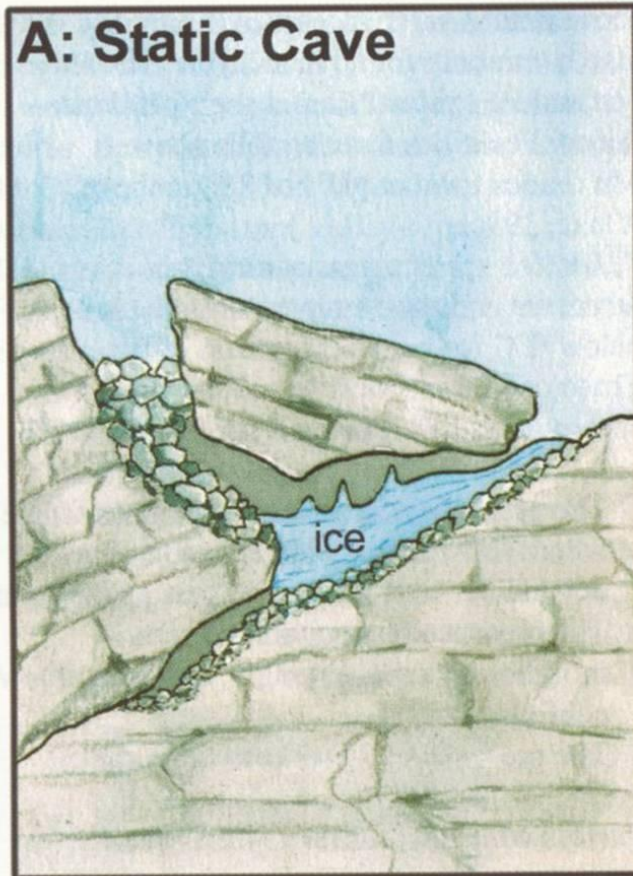


Grotta di Kungur, Russia (foto P. Forti)



I DEPOSITI DI GHIACCIO

I depositi di ghiaccio si formano sia in grotte a **una sola entrata** (statiche) sia in grotte con **due o più ingressi** (dinamiche).



Da Hill & Forti, 1997

IL FENOMENO DELLA SEGREGAZIONE

Il congelamento dell'acqua comporta anche l'**espulsione** dal suo reticolo cristallino di **tutte le sostanze** che si trovavano in soluzione, sia sotto forma molecolare che ionica.

Questo fenomeno fa sì che la soluzione residua divenga sempre più concentrata.

Al termine del processo di **segregazione**, i vari composti danno luogo a una polvere finissima che si accumula sulla superficie del ghiaccio.



Grotta in gesso di Pinega, Russia (foto P. Forti)



SVILUPPI FUTURI

➤ **Ricerche estensive per nuovi minerali**

Grandi possibilità di trovare nuovi minerali non solo di grotta, ma anche per la scienza.

Aumento della conoscenza sui meccanismi che controllano la formazione e la rimobilizzazione dei giacimenti minerari.

➤ **Studi sul ruolo dei microrganismi**

È un campo di grandissime potenzialità, poco studiato sino a oggi. Il ruolo dei microrganismi nella formazione dei depositi chimici e dei cristalli aumenta di giorno in giorno.

➤ **Studi cinetici sulle reazioni di bassa entalpia**

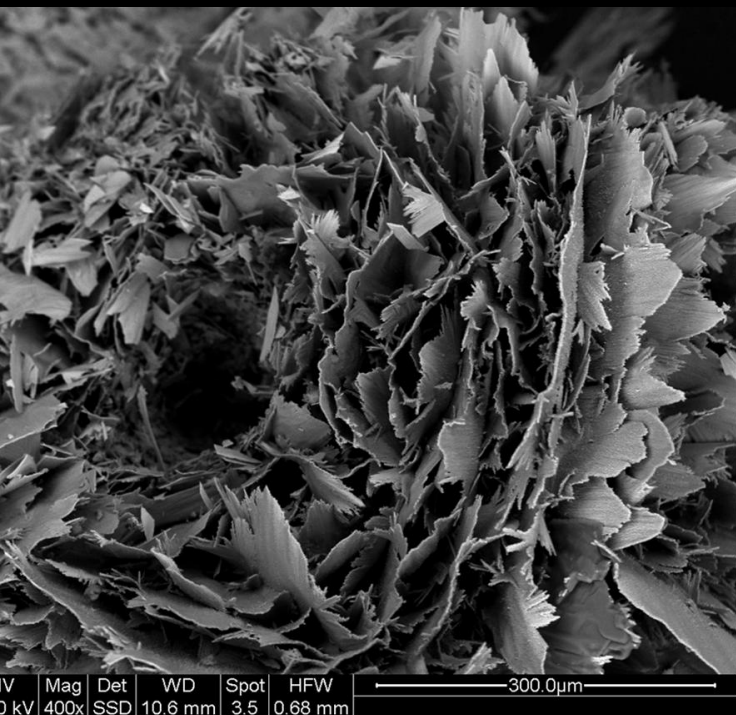
Di rilevante interesse economico, servendo a comprendere meglio i meccanismi naturali di rimobilizzazione dei giacimenti minerari.



SVILUPPI FUTURI 1

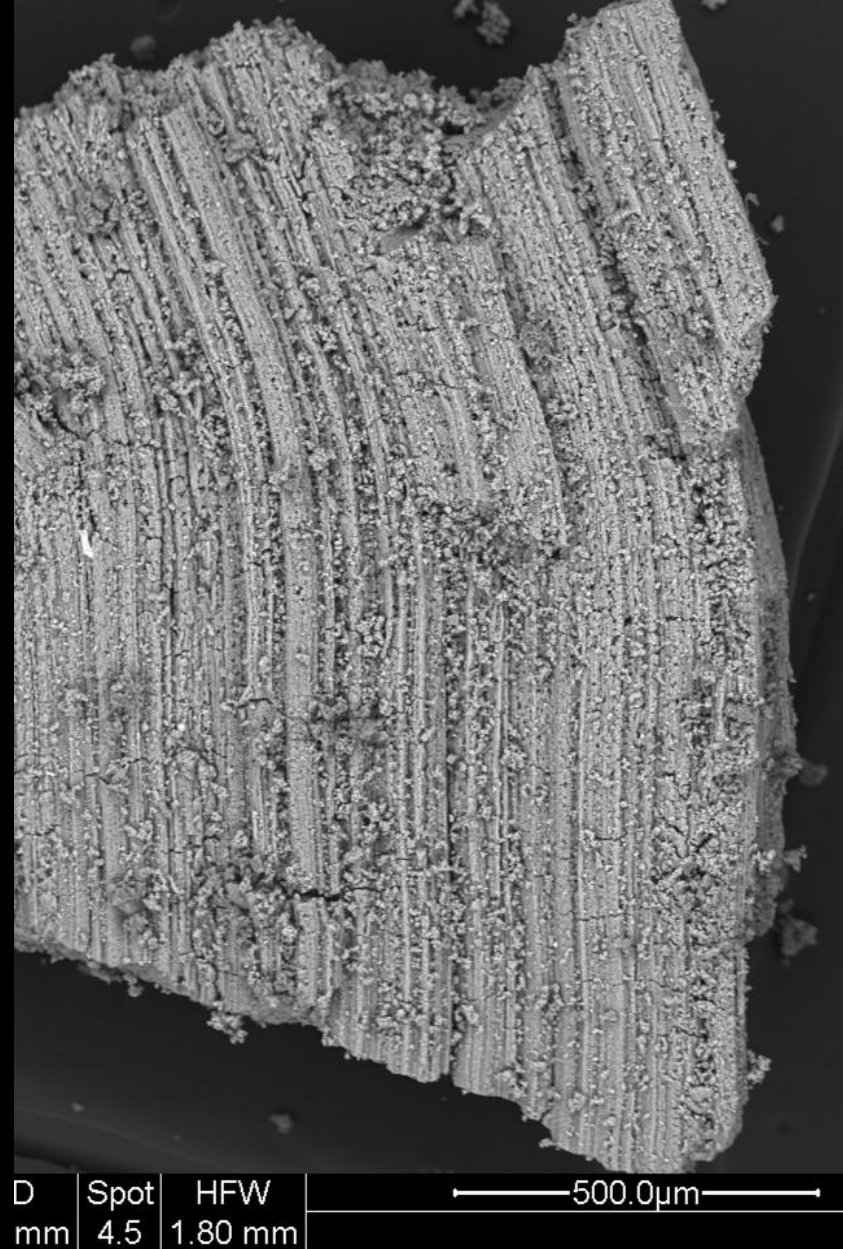
➤ Ricerche estensive per nuovi minerali

Grandi possibilità di trovare
nuovi minerali non solo di grotta,
ma anche per la scienza.



Coronadite (Laboratorio Grandi Strumenti
dell'Università di Modena)

Aumento della
conoscenza
sui meccanismi
che controllano
la formazione
e la
rimobilizzazione
dei giacimenti
minerari.



Rozenite & Starkeyite (Laboratorio Grandi Strumenti
dell'Università di Modena)

SVILUPPI FUTURI 2

➤ Studi sul ruolo dei microrganismi



Opale, grotta in lava di Rapa Nui, Cile (foto P. Forti)



Opale, grotta in lava di Rapa Nui, Cile (foto P. Forti)

È un campo di grandissime potenzialità, poco studiato sino a oggi. Il ruolo dei microrganismi nella formazione dei depositi chimici e dei cristalli aumenta di giorno in giorno.













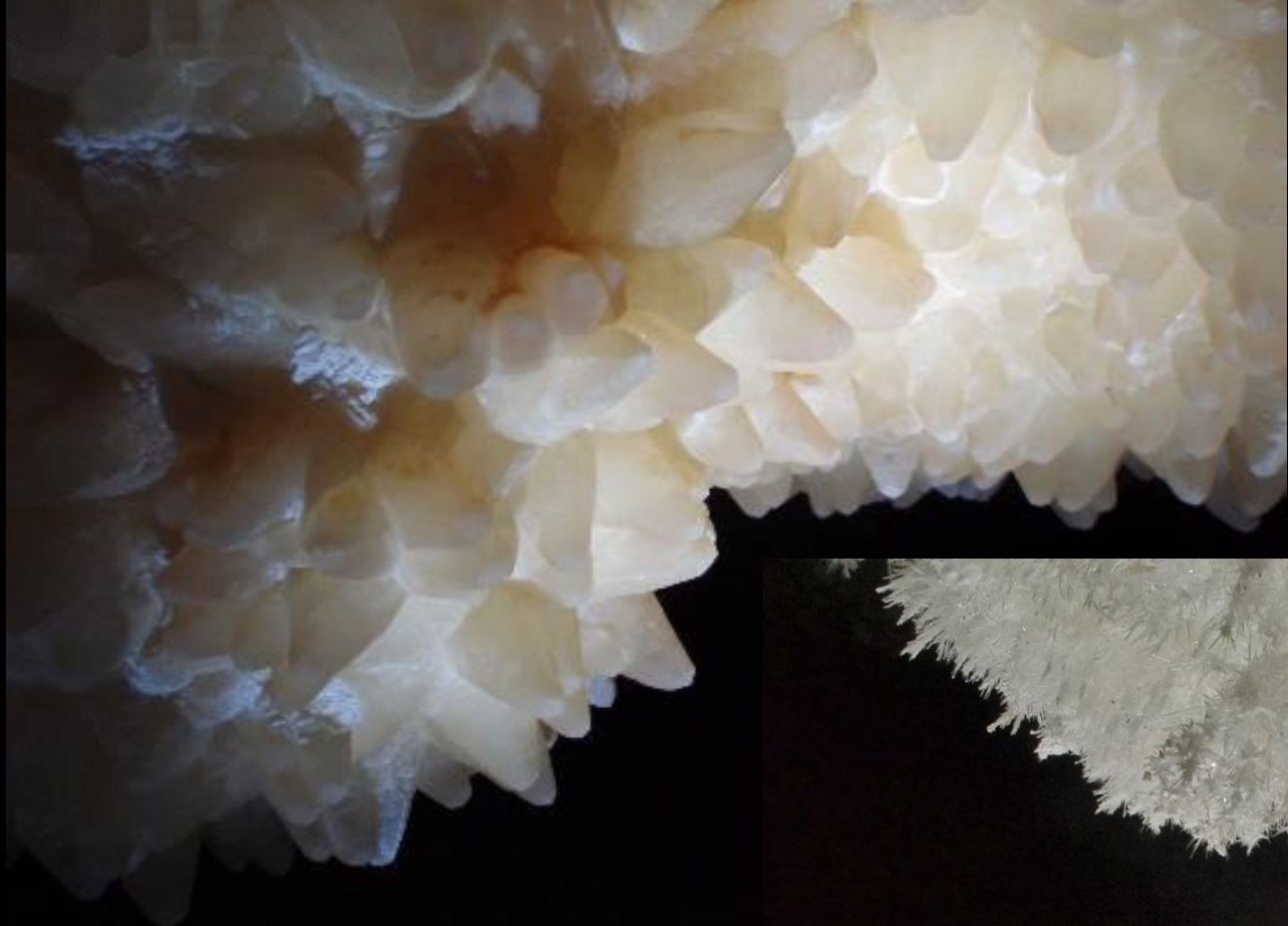
NPS Photo by Gavin Newman















Siam proprio
Fortunati ad
Esser nati
Speleologi !

