

PAOLO FORTI*, ANTONIO ROSSI**

LE CONCREZIONI POLIMINERALI DELLA GROTTA DI S. NINFA (TRAPANI): UN ESEMPIO EVIDENTE DELL'INFLUENZA DEGLI EQUILIBRI SOLFURI-SOLFATI SULLA MINEROGENESI CARSIKA⁽¹⁾

RIASSUNTO

Durante lo studio multidisciplinare dell'area carsica gessosa di S. Ninfa (Trapani), all'interno dell'omonima grotta, sono stati osservati particolari speleotemi, poi rivelatisi costituiti in buona parte da materiale amorfo, formati principalmente da gesso, opale, ossidi di alluminio e di fosforo e da zolfo.

Nel presente lavoro vengono discussi i risultati delle osservazioni raccolte all'interno della grotta e, quindi, i dati delle analisi effettuate su campioni di concrezione.

L'ipotesi genetica ed evolutiva che viene presentata evidenzia ancora una volta il ruolo fondamentale esercitato dagli equilibri solfuri-solfati non solo nella minerogenesi carsica ma anche in tutti i meccanismi speleogenetici in generale.

ABSTRACT

During the interdisciplinary study of the St. Ninfa karst area (Trapani, Italy), peculiar gypsum, opal, aluminium and phosphorous oxides, and sulphur mainly amorphous speleothems have been observed inside St. Ninfa cave.

In the present paper the results of the observations carried out inside the cave and the analyses done over samples of these speleothems are discussed.

The suggested hypothesis for the genesis and the evolution of these uncommon cave formations makes evident the fundamental role played by the sulphide-sulphates equilibria not only in the field of cave minerals depositions but also in the more general one of speleogenesis.

Introduzione

La Grotta di Santa Ninfa era conosciuta, per il suo primo tratto da molto tempo (MARI-NELLI, 1917), costituendo il tratto ipogeo del percorso delle acque che dalla valle cieca del Biviere (GEMELLARO, 1915), posta ad E-NE dell'abitato di S. Ninfa (TP), dopo aver attraversato una parte della formazione dei locali gessi messiniani, riemergono in una risorgente, posta ad una quota di circa 20 metri inferiore a quella dell'attuale ingresso della cavità.

Solo in epoca molto recente la cavità è stata esplorata completamente, almeno per quel che riguarda il tratto principale (AGNESI e AL., 1985), mentre ulteriori diramazioni laterali sono sta-

* Istituto Italiano di Speleologia - Via Zamboni 67 - 40127 Bologna

** Istituto di Mineralogia e Petrologia - Università - Largo S. Eufemia 19 - 41100 Modena e Gruppo Speleologico Emiliano CAI - Vicolo Caselline 11 - 41100 Modena

(1) Lavoro effettuato nell'ambito della ricerca multidisciplinare sull'area carsica di Santa Ninfa, condotta dalla Sezione Carsismo e Speleologia Fisica del Gruppo Nazionale "Geografia Fisica e Geomorfologia" del C.N.R.

te in seguito rilevate nell'ambito della ricerca multidisciplinare condotta nel 1986 dalla Sezione Carsismo e Speleologia Fisica del Gruppo Nazionale del C.N.R. "Geografia fisica e Gemorfologia", in collaborazione con i Gruppi Speleologici locali e la Federazione Speleologica Regionale dell'Emilia Romagna (AA.VV. 1986, 1988).

Caratteristica di questa grotta è quella di ospitare al suo interno non solo il naturale flusso delle acque meteoriche, provenienti dal rio che scorre nella valle cieca del Biviere, e di quelle convogliate dalle infiltrazioni che attraversano i soprastanti gessi, ma anche, da una certa zona della cavità, anche di acque solfuree che sgorgano da un cunicolo laterale (v. fig. 1) e si mescolano al torrente principale.

In realtà le acque solfuree non hanno un unico punto di emergenza ben determinato ma, praticamente, trasudano in tutta la parte più profonda della cavità dai depositi detritici potenti a volte alcuni metri.

In tali zone della grotta, direttamente sui riempimenti clastici, grossolani o limosi, o sul pavimento sabbioso si possono osservare sottili colate (v. Foto 1) o altre forme concrezionarie (v. Foto 3 e 4) di un colore giallo brillante o giallo rossiccio, talora iridescente, assolutamente particolari e non comuni non solo per le grotte nei gessi, ma anche per l'ambiente carsico ipogeo in generale.

Si è pertanto proceduto allo studio di tali speleotemi, al fine di determinarne la composizione mineralogica e definire, possibilmente, i meccanismi genetici che hanno portato alla loro formazione all'interno di questa cavità.

Nel presente lavoro, dopo aver esposto le osservazioni sperimentali effettuate in grotta, utilizzando i dati analitici di laboratorio, si giunge a proporre un modello genetico evolutivo per tali concrezioni nel quale hanno un ruolo fondamentale le reazioni di ossidazione dell'acido solfidrico a solforico.



Foto 1 — Tipica concrezione poliminerale (la più ampia) della Grotta di Santa Ninfa (Foto P. Forti).

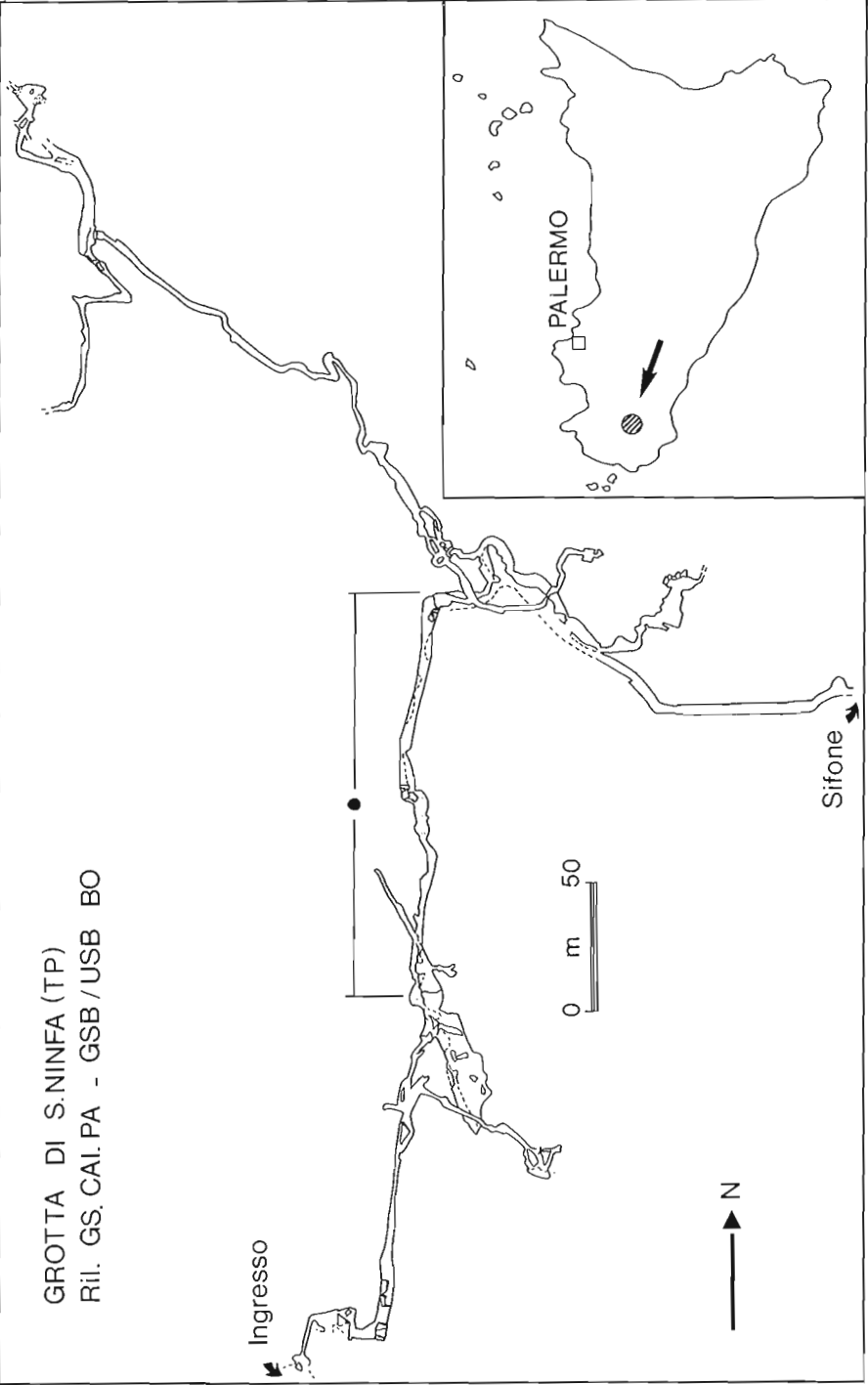


Fig. 1 — Pianta della Grotta di S. Ninfa con evidenziato (—••—) il tratto della cavità in cui affiora l'acqua solfurea e dove si sviluppano gli speleotemi oggetto del presente studio (Disegno P. Ferraresi).

Osservazioni sperimentali

Le concrezioni oggetto del presente studio possono presentarsi sotto svariate forme: le più comuni risultano essere le colate, che si dipartono da sottili livelli detritici di sabbia o, meno sovente, da piccole fratture della roccia gessosa. Raramente raggiungono estensioni più che decimetriche e spessori superiori ai pochi millimetri: solo la maggiore (Foto 1) ha uno sviluppo superiore al metro e uno spessore che in alcuni punti è quasi di un centimetro.

Lo stillicidio, a sua volta, modella sui depositi sabbioso-argillosi della cavità alcune belle conuliti (HILL & FORTI, 1986) (Foto 3), mentre il flusso di acque affioranti per capillarità alla sommità di pareti sabbiose molto inclinate, dà luogo talora a localizzate morfologie a “zampa di gallina” (BINI & CAPPÀ, 1980) (Foto 4).

Il colore delle concrezioni, all'interno della grotta, è di un bel giallo arancio più o meno intenso e sovente iridescente.

Prima di procedere al campionamento di piccoli frammenti di alcune concrezioni, si è provveduto ad analizzare “in loco” su quella di maggior ampiezza alcuni parametri chimico-fisici dell'acqua di percolazione.

La conducibilità misurata alla sommità della colata (3380 mS) era praticamente analoga a quella determinata per le acque solfuree interne (3400-3500 mS), mentre il pH risultava essere invece abbastanza inferiore (con un valore di 6.65 contro uno di 7.74 relativo alle acque solfuree). Il dato relativo alla temperatura (17.5 °C) era intermedio tra quello delle normali acque di infiltrazione meteorica e quello delle solfuree; tuttavia tale valore numerico non può esser ritenuto molto significativo, per il fatto che i piccoli volumi di liquido interessato e la loro dispersione, sotto forma di sottili veli percolanti sulla concrezione stessa, tendono certamente ad equiparare il loro valore termometrico a quello generale di equilibrio dell'ambiente della grotta.

Continuando le stesse misure dalla parte alta verso quella inferiore della stessa concrezione, il pH delle acque assumeva valori sempre più marcatamente acidi, raggiungendo 3.5 verso la base.

Analisi di laboratorio

Al fine di definire l'aspetto morfologico e la composizione chimica e mineralogica degli speleotemi campionati (3 colate e 2 conuliti), si è proceduto ad una serie di indagini specifiche utilizzando uno stereomicroscopio ed un microscopio da mineralogia ad elevati ingrandimenti, un microscopio elettronico a riflessione e apparecchiature a Raggi X (diffrattometro e fluorescenza).

Alcuni dati composizionali sono stati poi verificati mediante determinazioni chimiche, parte delle quali hanno anche richiesto la messa a punto di metodologie specifiche, con le quali è stato possibile discriminare, ad esempio, le percentuali di S, legato alla presenza di gesso, da quelle provenienti invece dallo stesso elemento presente sotto forma amorfa; a tale scopo è stato utilizzato un densimetro opportunamente tarato per le finalità previste.

Altri elementi, soprattutto se presenti in basse concentrazioni, sono stati ulteriormente accertati mediante Spettrofotometria in Assorbimento Atomico.

I tenori di CO₂ e di H₂O⁺ sono stati a loro volta determinati rispettivamente con l'uso di un calcimetro, o mediante metodo ponderale e con la perdita al fuoco totale, relativa a temperature superiori a 50 °C.

L'analisi con lo stereomicroscopio ha permesso di evidenziare come il supporto su cui si sono formate tutte le concrezioni analizzate (colate e conuliti) è costituito in gran parte da frammenti o di singoli cristalli o di roccia gessosa, la cui granulometria è quella tipica di una sabbia medio-fine, talora includente anche qualche piccolo ciottolo. Associati a questi materiali si riconoscono anche frammenti, dai contorni non arrotondati, di conchiglie di gasteropodi terrestri attuali.

Le colate hanno uno spessore che varia dai 5 mm del campione SNC31 ai 2 mm del campione SNC36 e presentano una morfologia blandamente ondulata, con leggeri avvallamenti che si allungano secondo la direzione di deflusso dell'acqua di percolazione. Le conuliti hanno uno spessore della fascia concrezionaria normalmente superiore (6-8 mm), mentre la loro morfologia è quella caratteristica di questi speleotemi.

In maniera maggiore le colate, ma anche le conuliti, hanno evidenziato una progressiva perdita della lucentezza e brillantezza originaria dopo la loro rimozione.

L'intorbidimento e l'opacizzazione dei colori è da mettere in relazione con il progressivo essiccamento degli speleotemi stessi.

Alcune delle colate presentano al loro esterno una fitta rete di "microgours" di dimensione millimetrica, il cui interno risulta esser tappezzato da microcristalli di gesso di colore ambrato.

Le colate sono costituite dalla sovrapposizione di sottili veli di colore giallo limone o ambrato, ricchi al loro interno di forme infiorescenti di gesso, a volte globulari, altre volte formate da singoli individui cristallini, prismatico-tabulari.

Le conuliti si sono rivelate più ricche di elementi cristallini gessosi, alcuni di chiaro carattere residuale, mentre altri, di deposizione secondaria, presentano in genere abito cristallino perfetto. Sulla superficie esterna poi non sono infrequenti strutture tubulari filiformi di gesso, a volte anche contorte, quasi a simulare le morfologie tipiche delle eccentriche.

Le bande concrezionarie più superficiali di tutti gli speleotemi sono intensamente frammentate da fratture dagli orli netti, chiaramente imputabili a recenti fenomeni di disseccamento e contrazione. Tali fratture sono risultate evidentissime all'analisi delle sezioni sottili in luce trasmesse (v. Foto 5), studio che ha inoltre evidenziato come la formazione della concrezione deve aver subito dei periodici arresti, durante i quali avveniva soltanto la deposizione di minuscoli cristalli di gesso sulla sua superficie, che poi rimanevano inglobati negli speleotemi stessi quando riiniziava il normale ciclo concrezionario. In altri casi, invece, i cristalli di gesso sembrano essersi sviluppati all'interno della concrezione già depositata con parziale modifica delle soprastanti bande di accrescimento che risultano deformate e fratturate proprio in corrispondenza delle infiorescenze gessose.

Al di sotto delle fratture di disseccamento sono osservabili vacuoli o microtasche, in alcuni casi correlabili a microgours sepolti, che contenevano con ogni probabilità acqua. Le nette fratture superficiali potrebbero pertanto essere state causate dal disseccamento e svuotamento per evaporazione di dette "gocce" incluse.

All'interno di alcuni dei vacuoli degli speleotemi è possibile osservare, disperse sotto forma di grumi bianco-rosati o giallastri, masserelle sufficientemente dure e dai bassissimi indici di rifrazione. Uno di essi, provenienti dalla conulite SNC11, osservato a luce polarizzata ha fornito valori degli indici di rifrazione estremamente bassi (molto inferiori a 1,46), è apparso incolore e attraversato da deboli fratture sinuose; a nicol incrociati oltre ad una irrilevante birifrangenza, sono stati osservati caratteri di estinzione tipici del vetro. Pur senza assoluta certezza, quindi, tutti questi dati suggeriscono trattarsi di silice amorfa (tipo "opale") (RAMAN & JAYARAMAN, 1953). Della stessa natura mineralogica potrebbero essere alcune pellicole iridescenti, delimitate a ristrette zone superficiali.

Sono sempre presenti anche numerosi corpi puntiformi bruno scuro o neri, a volte traslucidi che, in due casi (SNC80 e SNC35), sembrano addirittura concentrarsi a formare sottilissime pellicole interlaminari: tali masserelle potrebbero morfologicamente essere riferibili al materiale organico, di cui sono state rinvenute tracce in tutti i campioni.

In alcuni speleotemi è stato possibile notare la presenza di finissimo materiale pulverulento giallastro, riferibile con ogni probabilità a zolfo amorfo, ma che non è stato però possibile accertare per via analitica diretta, stante l'estrema dispersione della polvere.

Soprattutto nella colata SNC80 è presente una diffusa pigmentazione rossastra, in certi punti anche molto intensa, legata chiaramente alla dispersione di ossidi-idrossidi idrati di ferro

Tabella 1

Composizione chimica percentuale per gli elementi principali dei campioni delle concrezioni della Grotta di Santa Ninfa

	Colate			Conuliti	
	SNC31	SNC36	SNC80	SNC11	SNC35
SiO ₂	6.90	10.77	13.16	13.34	7.80
TiO ₂	0.10	0.16	0.18	0.18	0.12
Al ₂ O ₃	8.38	13.71	8.35	6.59	4.60
Fe ₂ O ₃	2.34	2.36	16.93	6.95	4.36
MnO	0.06	0.13	0.11	0.09	0.07
MgO	0.14	0.00	0.03	0.02	0.08
CaO	20.46	23.48	19.96	25.23	26.28
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K ₂ O	0.35	0.30	0.42	0.36	0.21
P ₂ O ₅	6.48	8.18	7.67	0.40	3.20
SO ₃	12.40	11.70	6.30	23.73	28.37
S	1.00	1.50	0.80	0.50	0.55
CO ₂	1.89	1.74	3.01	4.11	0.67
H ₂ O ⁺	39.47	25.97	23.05	18.47	23.69

Tabella 2

Composizione chimica per gli elementi minori dei campioni delle concrezioni della Grotta di Santa Ninfa: le concentrazioni sono espresse in ppm

	Colate			Conuliti	
	SNC31	SNC36	SNC80	SNC11	SNC35
Ba	163	270	177	334	250
Ce	17	31	25	44	28
Co	7	11	10	15	10
Cr	47	53	177	110	92
Cu	51	32	46	45	130
La	8	8	0	27	15
Nb	3	27	5	5	5
Ni	6	24	26	44	17
Pb	9	9	14	21	13
Rb	9	10	11	17	11
Sn	7	14	20	10	10
Sr	2805	2550	2540	4500	2510
V	46	25	87	40	65
Y	10	14	10	11	11
Zn	47	111	65	67	65
Zr	0	0	0	0	0

amorfi che, talora, sembrano concentrarsi in piccole tasche assumendo l'aspetto di materiale pulverulento di colore rosso cupo, il quale, spesso, sembra coagularsi in sottili laminette più scure e traslucide.

Al microscopio elettronico potevano esser messe in evidenza sia le strutture globulari caratteristiche dell'opale (Foto 2) sia alcune forme tubolari e granulose, metamerizzate, attribuibili (FORTI & ROSSI, 1987; PECK, 1986) alla presenza di strutture organiche all'interno della concrezione (v. Foto 6, 7 e 8).

Le determinazioni diffrattometriche effettuate su tutti gli speleotemi hanno evidenziato una limitata varietà nei loro componenti cristallini: domina sempre il gesso, con medio-bassi tenori di quarzo, scarse le quantità di calcite (solo nei campioni SNC11, 31, 36, 80) e tracce di feldspati (solo nel campione SNC80) e di clorite (solo nel campione SNC35).

Il quarzo, i feldspati e la clorite debbono ritenersi residuali, come del resto parte del gesso, il quale è tuttavia per una percentuale predominante di origine secondaria come, del resto, la calcite.

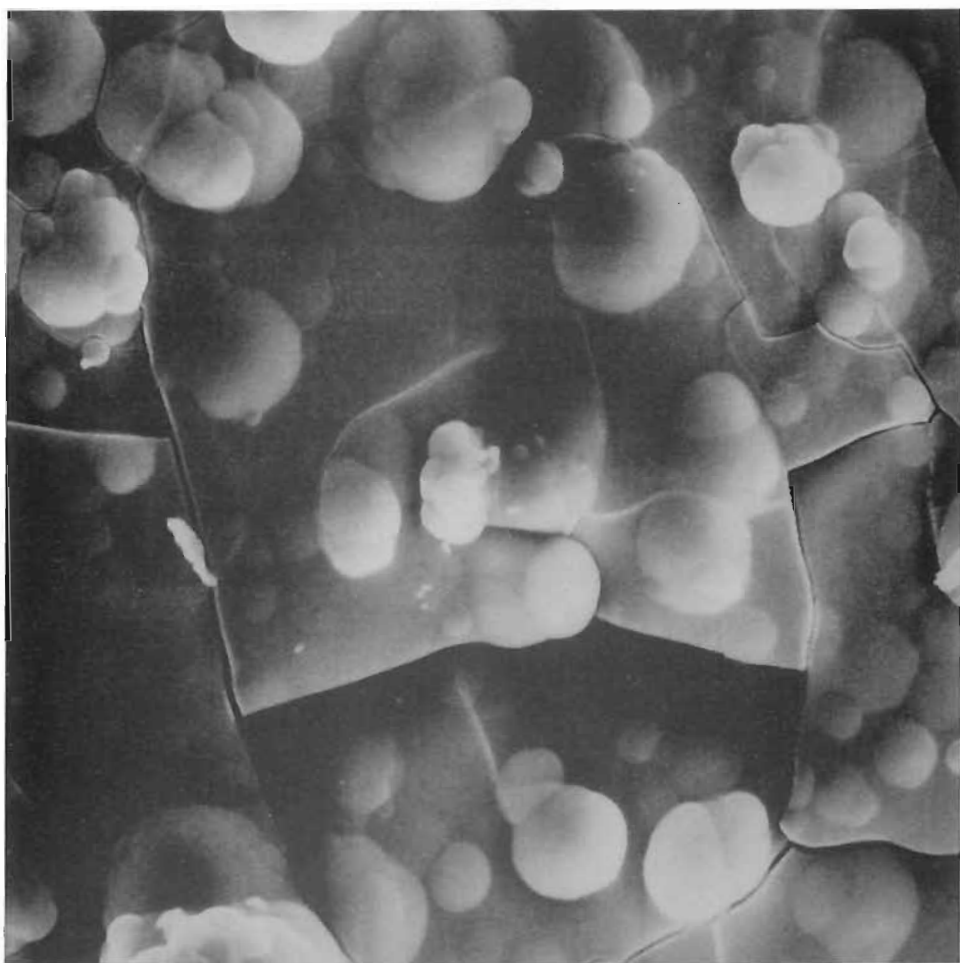


Foto 2 — Particolare al microscopio elettronico di una lamina di accrescimento delle concrezioni: sono evidenti le fratture di disseccamento ($\times 2000$, Foto P. Ferrieri).



Foto 3 — Una conulite polimineralè sul pavimento sabbioso della Grotta di S. Ninfa (Foto P. Forti).

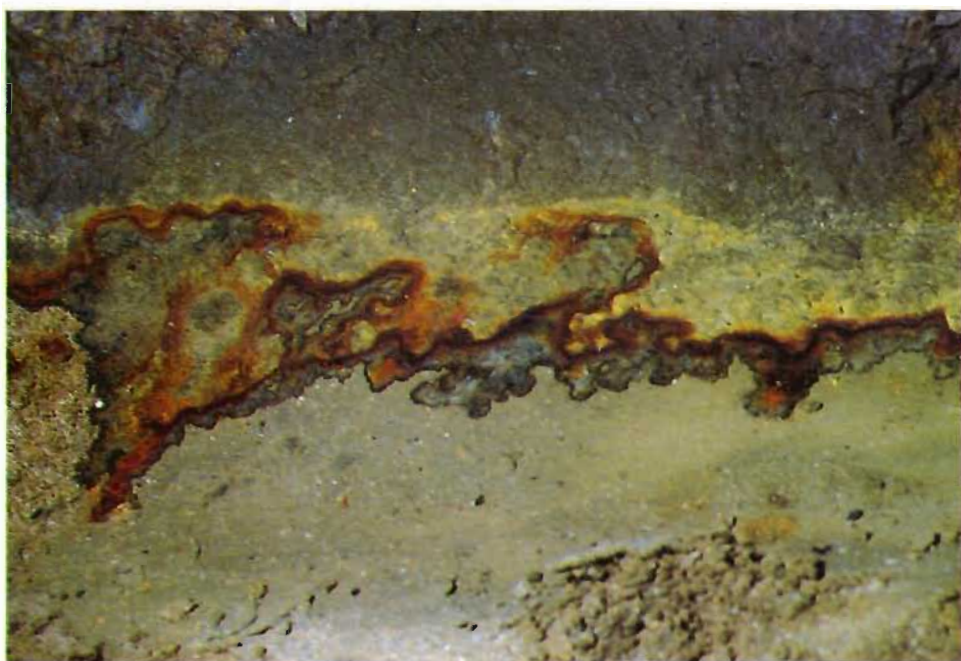


Foto 4 — Tipica morfologia a “zampa di gallina” sul pavimento sabbioso della Grotta di S. Ninfa (Foto P. Forti).

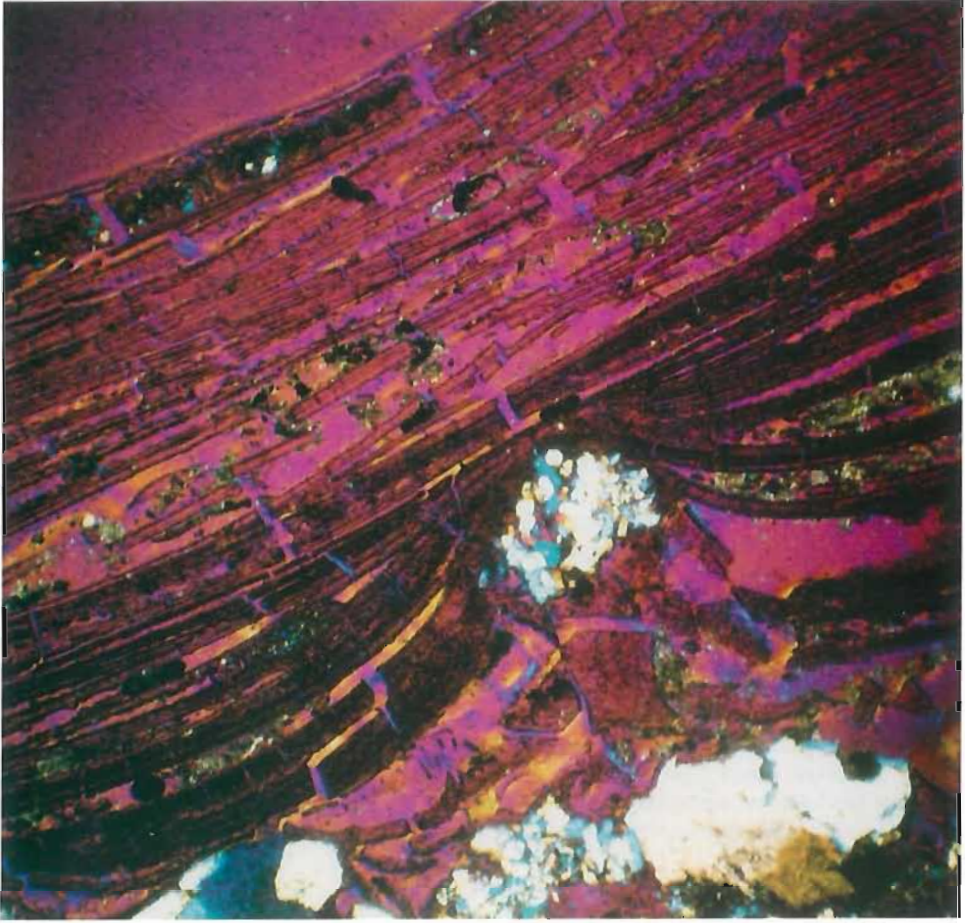


Foto 5 — Foto a nicols incrociati e lamine di quarzo di una sezione sottile delle concrezioni della Grotta di S. Ninfa: sono evidenti i cristalli di gesso inclusi all'interno della concrezione, le deformazioni nelle bande sovrastanti legate alla loro blastesi e le fratture dovute a disseccamento e contrazione ($\times 50$, Foto P. Ferrieri).

Il tracciato diffrattometrico, con la sua particolare forma e posizione, ha anche indicato, in particolare per il campione SNC80, una notevole presenza di composti amorfi di ferro.

Le composizioni chimiche degli speleotemi analizzati sono riportate rispettivamente in Tab. 1, per gli elementi maggiori, e in Tab. 2 per quelli minori.

In generale si osserva che i tenori ottenuti per il CaO e l' SO_3 debbono essere ritenuti probabilmente in eccesso dato che il campionamento del materiale da analizzare ha comportato spesso un certo raschiamento del substrato che è essenzialmente gessoso.

Inoltre la quantità di calcio presente è di gran lunga superiore a quella stechiometricamente richiesta per la formazione di gesso (legato alla SO_3) e di calcite (legato a CO_2). L'eccedenza di questo elemento e quella contemporanea di H_2O^+ , comunque, possono essere quasi completamente bilanciate dalla P_2O_5 , che evidentemente è qua presente in forma di fosfati non cristallini dato che in nessuno dei tracciati diffrattometrici è stato possibile osservare alcun specifico picco caratteristico.

Analogamente la percentuale di Al_2O_3 , non è ricollegabile ad alcuna presenza cristallina, e quindi deve trattarsi di un ossido o idrossido amorfo, non riconosciuto al microscopio in quanto probabilmente incluso, in forma dispersa, tra i veli di concrezione e proveniente dalla distruzione dei minerali silicatici, sensibili ai particolari effetti del pH delle acque solfuree o solfate che hanno percolato all'interno dei riempimenti interni.

La percentuale di SiO_2 determinata chimicamente sembra essere sempre superiore alla quantità di quarzo dedotta per via diffrattometrica, essendo nel valore numerico compresa anche la frazione presente come opale. Risulta difficile comunque valutare quantitativamente per i singoli speleotemi il rapporto percentuale tra il quarzo residuale e l'opale di deposizione secondaria.

Da ultimo, anche se non quantitativamente, l'analisi chimica ha sempre evidenziato all'interno degli speleotemi una piccola presenza di materiale organico, correlabile almeno in parte alle forme nerastre traslucide, puntiformi o pellicolari, osservate allo stereoscopio.

L'analisi chimica complessivamente evidenzia, sia nelle colate che, in modo leggermente inferiore, nelle conuliti una notevole costanza nella loro composizione.

Anche i tenori degli elementi minori mettono in evidenza una loro notevole uniformità distributiva nei diversi speleotemi, che può addirittura diventare costante all'interno degli specifici tipi di concrezione analizzati.

Si tratta in prevalenza di quantità molto basse e poco indicative: soltanto lo stronzio e, in misura molto inferiore, il bario raggiungono valori percentuali non trascurabili. Sono due elementi facilmente vicarianti col calcio, soprattutto se questi è un componente di minerali carbonati o solfati. La loro presenza nelle concrezioni può pertanto esser imputabile alla evaporazione totale di acque che abbiano dilavato e disciolto rocce con componenti cristallini di siffatta natura. La loro distribuzione all'interno degli speleotemi può avvenire in siti specifici nelle strutture reticolari dei carbonati e solfati presenti oppure in modo disordinato sotto forma di impurezze incluse.

Tenendo presente quanto emerso dagli spettri a Rx, ove gli unici minerali cristallini riconoscibili risultavano essere il gesso e in modeste quantità i carbonati e il quarzo, quest'ultimo chiaramente residuale, la composizione mineralogica percentuale delle concrezioni della Grotta di S. Ninfa, relativa solamente ai componenti principali, risulta essere quella di Tab. 3.

Tabella 3

Composizione mineralogica media, relativa ai soli costituenti principali, espressa in moli %, delle concrezioni della Grotta di Santa Ninfa

Minerali	Colate % in moli	Conuliti % in moli
Opale + Quarzo	16 - 31	12 - 31
Ossidi di Al	12 - 18	6 - 9
Gesso	11 - 22	39 - 47
Fosfati di Ca	13 - 16	6 - 13
Zolfo metallico	4 - 6	2
Ossidi di Fe	2.5 - 14*	4 - 6

* Il valore 14% è riferito ad una sola concrezione in cui è stato analizzato uno strato particolarmente rosso. Gli altri valori sono costanti a 2.5%

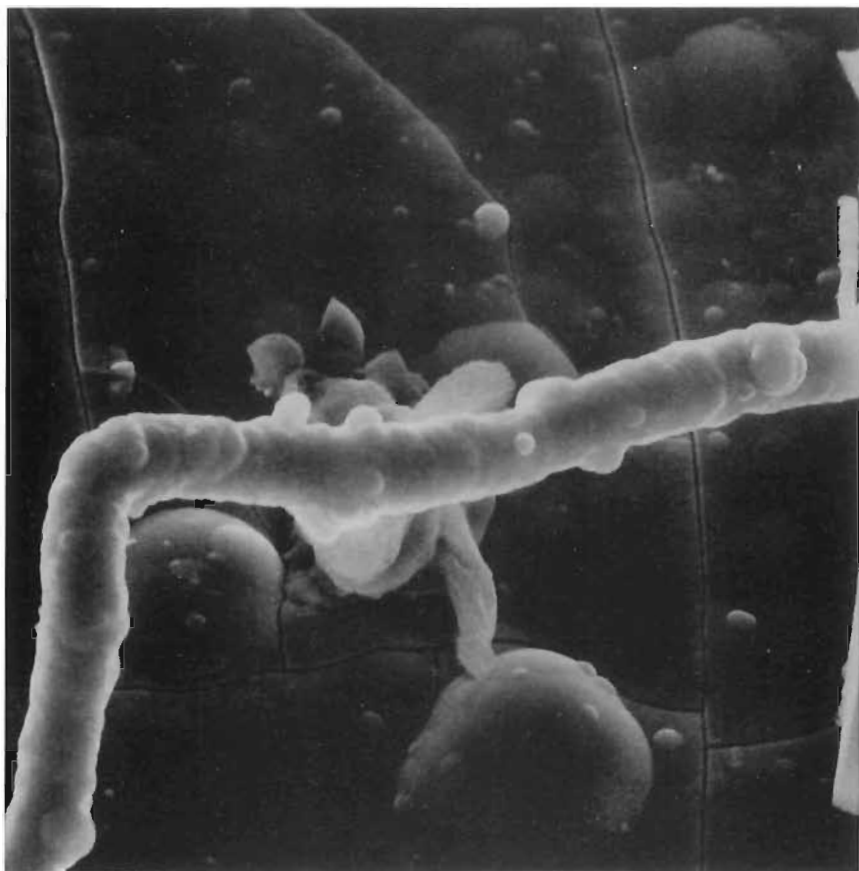


Foto 6 — Particolare al microscopio elettronico di una lamina di concrezione: filamento di chiara origine biologica inglobato ($\times 2000$, Foto P. Ferrieri).

Discussione

L'esistenza diffusa di speleotemi di ossidi di alluminio e ferro, fosfati, opale e zolfo, tutti colloidali, e gesso cristallino nei tratti della grotta di S. Ninfa interessati dal flusso di acque sulfuree, indica, come fattore fondamentale per l'evoluzione di queste particolari concrezioni, la presenza dell'acido solfidrico e la sua ossidazione in ambiente areato ad acido solforico.

Questa ipotesi è poi avvalorata dalle misure di pH, effettuate lungo la superficie di alcune colate, che hanno evidenziato un rapido abbassamento dei loro valori dalla sommità alla base, fino a raggiungere condizioni di notevole acidità, caratteristiche della presenza di un acido forte, quale quello solforico, il quale, non trovandosi a contatto con roccia calcarea, non ha potuto essere neutralizzato, come normalmente accade in ambiente carsico.

Il bassissimo contenuto in carbonati sia delle colate che delle conuliti (v. Tab. 1) è un'ulteriore conferma del fatto che la deposizione di questi speleotemi deve essere avvenuta in ambiente sufficientemente acido.

L'altro elemento, che ha permesso la genesi nella grotta di S. Ninfa di questi particolari speleotemi, è rappresentato dalla presenza di potenti depositi clastici a matrice prevalentemente grossolana, dentro i quali le acque solfuree hanno potuto muoversi per capillarità ed in condizioni non aeree, tranne che in prossimità dell'interfaccia parete-vano della cavità. In questo modo all'interno della massa detritica le acque solfuree hanno la possibilità di demolire in modo quasi totale la struttura cristallina di gran parte dei silicati detritici, portando così in soluzione i loro elementi costituenti tra i quali quantitativamente dominano la silice e l'allumina. Una volta che queste acque raggiungono per capillarità l'interfaccia tra i materiali clastici e l'ambiente aereato della grotta, possono iniziare le reazioni di ossidazione dell'acido solfidrico ad acido solforico ed in parte a zolfo, catalizzate da batteri specifici (FORTI & PERNA, 1986; FORTI, 1985), che comportano un brusco abbassamento del pH con conseguente precipitazione del silicio sotto forma di opale e dell'alluminio sotto forma di idrossidi idrati. Tale precipitazione probabilmente è facilitata dalla presenza dello zolfo colloidale, che può aver fornito, in questo modo, dei nuclei attorno ai quali può esser avvenuta la flocculazione stessa.

Questo meccanismo genetico, che è schematizzato anche in Fig. 2 può quindi non solo spiegare la composizione chimica delle concrezioni, ma anche giustificare l'intima commistione di questi tre minerali amorfi ed il fatto che lo zolfo sia rimasto essenzialmente in forma pulveru-

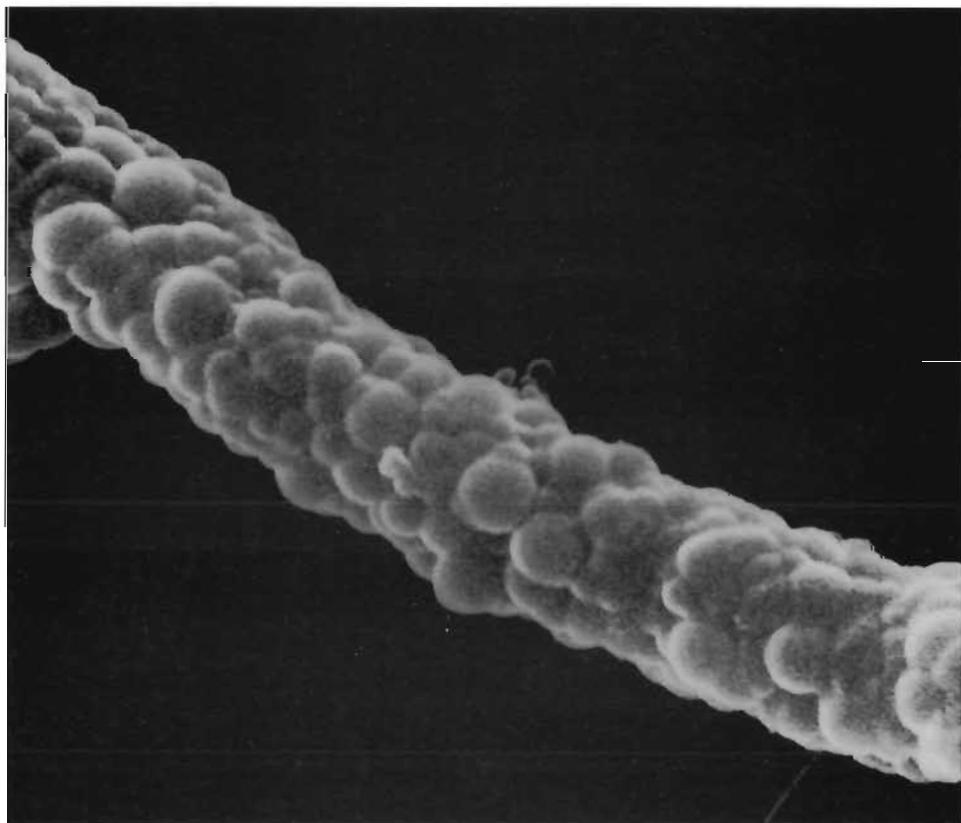


Foto 7 — Particolare della Foto 6 ulteriormente ingrandito per evidenziarne le strutture globulari incrostanti ($\times 20000$, Foto P. Ferrieri).

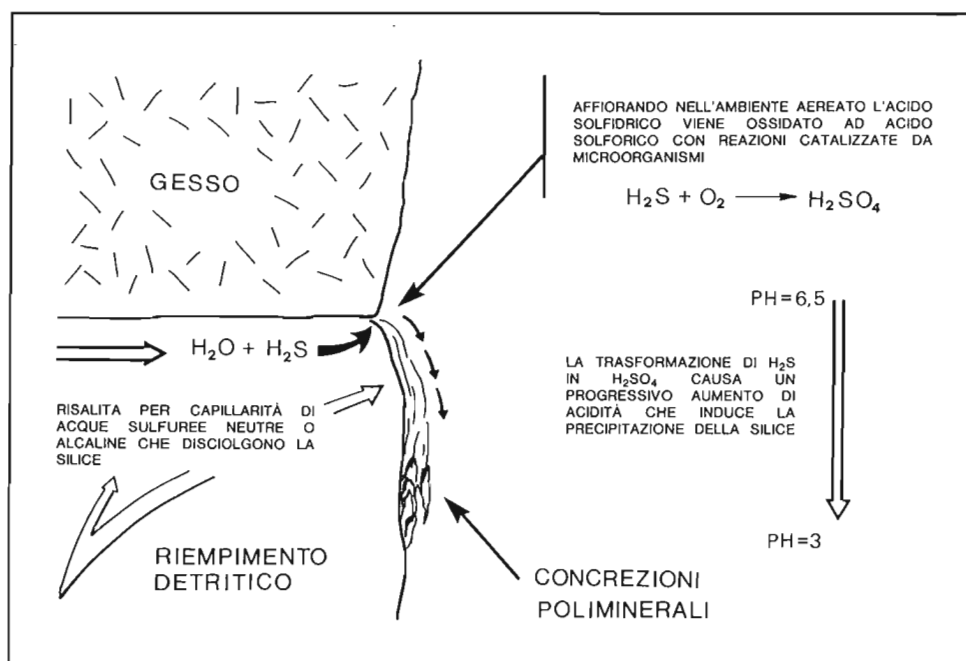


Fig. 2 — Schema genetico per le concrezioni poliminerali della grotta di S. Ninfa (Disegno P. Ferraresi).

lenta allo stato colloidale, non avendo avuto il tempo di organizzarsi in struttura cristallina, prima di esser inglobato.

Le quantità di opale presenti in tutti gli speleotemi analizzati risultano esser analoghe, mentre sia lo zolfo che l'allumina sono in concentrazioni nettamente superiori nelle colate rispetto alle conuliti (v. Tab. 3).

La netta differenza riscontrata nella concentrazione degli ossidi di alluminio tra le colate e le conuliti indica come la precipitazione di questi idrossidi sia avvenuta con una maggiore velocità che non per l'opale, quasi esaurendosi prima che l'acqua di alimentazione potesse raggiungere il terreno.

Per lo zolfo il motivo può esser stato il medesimo, ma potrebbe anche aver influito il fatto che allontanandosi dal punto di emergenza le acque divengono sempre più acide per ossidazione dell'acido solfidrico a solforico e questa reazione probabilmente inibisce la possibilità di ossidazione dell'acido solfidrico a zolfo elementare.

Le minute cristallizzazioni di gesso che sono state osservate all'interno della struttura a bande delle concrezioni mostrano la morfologia tipica delle infiorescenze che crescono per capillarità ed evaporazione al di sopra di alcune concrezioni calcaree nelle grotte in gesso del bolognese (FORTI et al., 1983). Per esse quindi si può supporre una genesi del tutto analoga: evidentemente a periodi in cui l'alimentazione proveniva essenzialmente dagli interstrati argillosi ed era costituita da acqua sulfurea, ne seguivano altri in cui l'acqua che defluiva sugli speleotemi risentiva maggiormente dall'apporto meteorico o di condensazione, e quindi era più ricca in solfati, che avevano pertanto modo di precipitare sotto forma di gesso, allorché l'evaporazione creava condizioni di sovrassaturazione.

Una conferma indiretta di questa variazione periodica nel chimismo delle acque di alimentazione ci è fornita dall'alta concentrazione di ossidi di ferro osservata soprattutto in una delle

concrezioni analizzate: è evidente infatti che in condizioni di pH molto acide, analoghe a quelle da noi osservate in corrispondenza degli speleotemi attivi, non sarebbe stata possibile la precipitazione di idrossidi di ferro. Per lo stesso motivo la concentrazione di analoghi ossidi risulta superiore nelle conuliti rispetto alle colate, ciò evidentemente perchè nei sedimenti entro i quali si sono modellati siffatti speleotemi, l'acidità delle acque di alimentazione ha potuto esser neutralizzata più facilmente per la presenza di molti frammenti calcarei di conchiglie di gasteropodi o di qualche ciottolo carbonatico.

È interessante anche notare che alcune delle infiorescenze di gesso potrebbero essersi accresciute direttamente all'interno della concrezione. Questa possibilità sarebbe avvalorata dalla distorsione e fratturazione delle bande concrezionarie attorno ad esse. Il meccanismo genetico in questo caso contemplerebbe la possibilità di presenza di acqua lungo la superficie di discontinuità esistente tra le bande interne delle concrezioni: l'acqua potrebbe o essere imprigionata in microvaschette oppure fluire lentamente lungo i piani beanti e le microfratture. Laddove

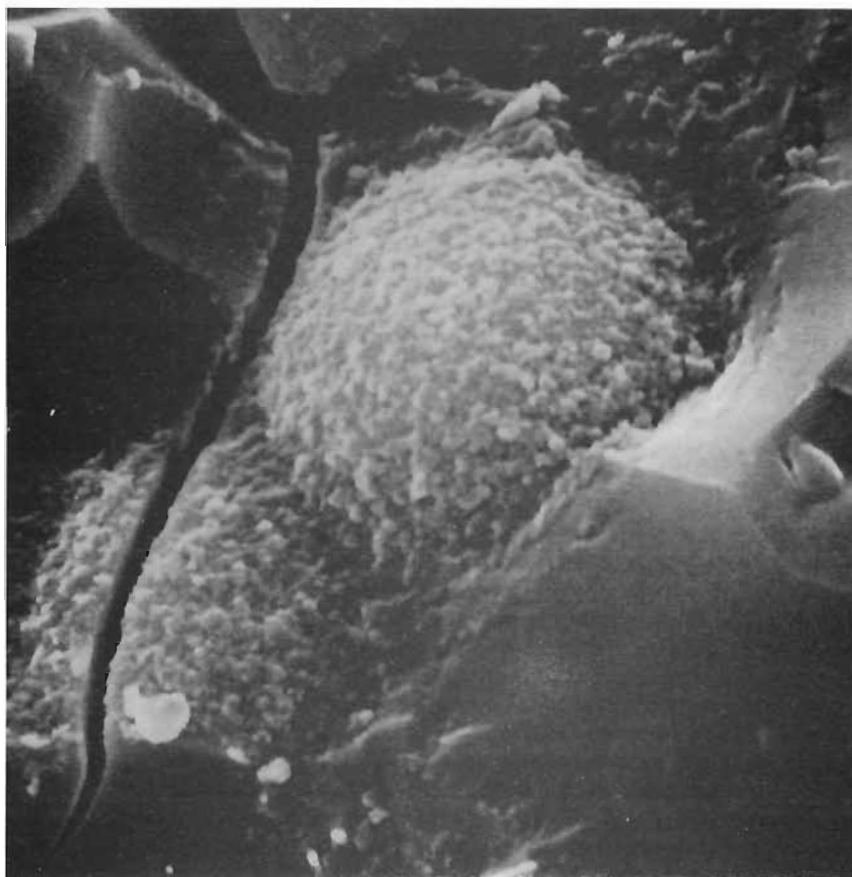


Foto 8 — Particolare di una lamina di concrezione in cui si notano delle strutture globulari granulose, probabilmente di origine biologica ($\times 15000$, Foto P. Ferrieri).

poi si instauravano condizioni di sovrasaturazione per evaporazione si potevano formare infiorescenze gessose che, sviluppandosi deformavano e fratturavano i veli concrezionari sovrastanti (v. Foto 5).

È inoltre da notare che la maggior concentrazione di gesso, osservata nelle conuliti rispetto alle colate (v. Tab. 3), non dipende da un diverso meccanismo genetico ma è da imputare a frammenti di questo minerale presenti in grande quantità nel deposito clastico entro cui le conuliti stesse si sono sviluppate. Queste, infatti, ampliandosi, tendono ad inglobare parte del sedimento incoerente che fa da loro supporto e che contiene un elevatissimo componente di frammenti di roccia e di cristalli di gesso.

I fosfati amorfi di calcio sono in quantità maggiore nelle colate che nelle conuliti, seguendo quindi un "trend" inverso rispetto a quello dei solfati: ciò può dipendere dalla loro minore solubilità nei confronti del gesso. Infatti appena le acque di infiltrazione ricche in P fuoriescono nell'ambiente aereato di grotta, esse vengono a contatto con le pareti di roccia gessosa, la quale sciogliendosi, aumenta di conseguenza la concentrazione di ioni Ca^{++} in soluzione, che, a loro volta, favoriscono la precipitazione di fosfati di calcio idrati e amorfi. A questa reazione è imputabile la maggior quantità di tali sali nelle colate rispetto alle conuliti.

La fonte originaria del fosforo è sicuramente la grande quantità di materiale organico presente nella grotta: infatti non solo vi sono, in più punti, potenti depositi di guano, ma le stesse acque di infiltrazione e quelle provenienti dalla valle del Biviere portano all'interno ogni tipo di residuo organico, sia vegetale che animale. Non va inoltre dimenticato che tutta la zona di alimentazione, sovrastante la grotta, è intensamente coltivata e quindi soggetta a costanti e massicce concimazioni.

Considerazioni conclusive

Lo studio dei particolari speleotemi poliminerali osservati all'interno della Grotta di Santa Ninfa ha permesso di stabilire che la loro genesi ed evoluzione, nonché la loro complessa composizione chimica e mineralogica, sono da attribuire alle particolari condizioni chimico-fisiche esistenti nella cavità a seguito della ossidazione dell'acido solfidrico a solforico e, parzialmente, a zolfo.

Da questo studio, quindi, risulta ulteriormente confermata l'enorme importanza del complesso sistema degli equilibri chimici delle reazioni di ossidoriduzione solfuri-solfati nella minero-genesi carsica. Infatti, in questi ultimi anni, intensificatesi le ricerche sistematiche di nuovi minerali secondari di grotta, il numero dei solfati è andato sempre più aumentando, sino a costituire attualmente, con gli oltre 50 termini, la famiglia più numerosa (v. Tab. 4) ed anche la più "varia" fra tutte quelle identificate in questo ambiente: infatti l'acido solforico essendo un acido molto forte può reagire non solo con le pareti calcaree della grotta, ma, di volta in volta anche con i depositi di guano, con i silicati, o con masse mineralizzate di natura diversa.

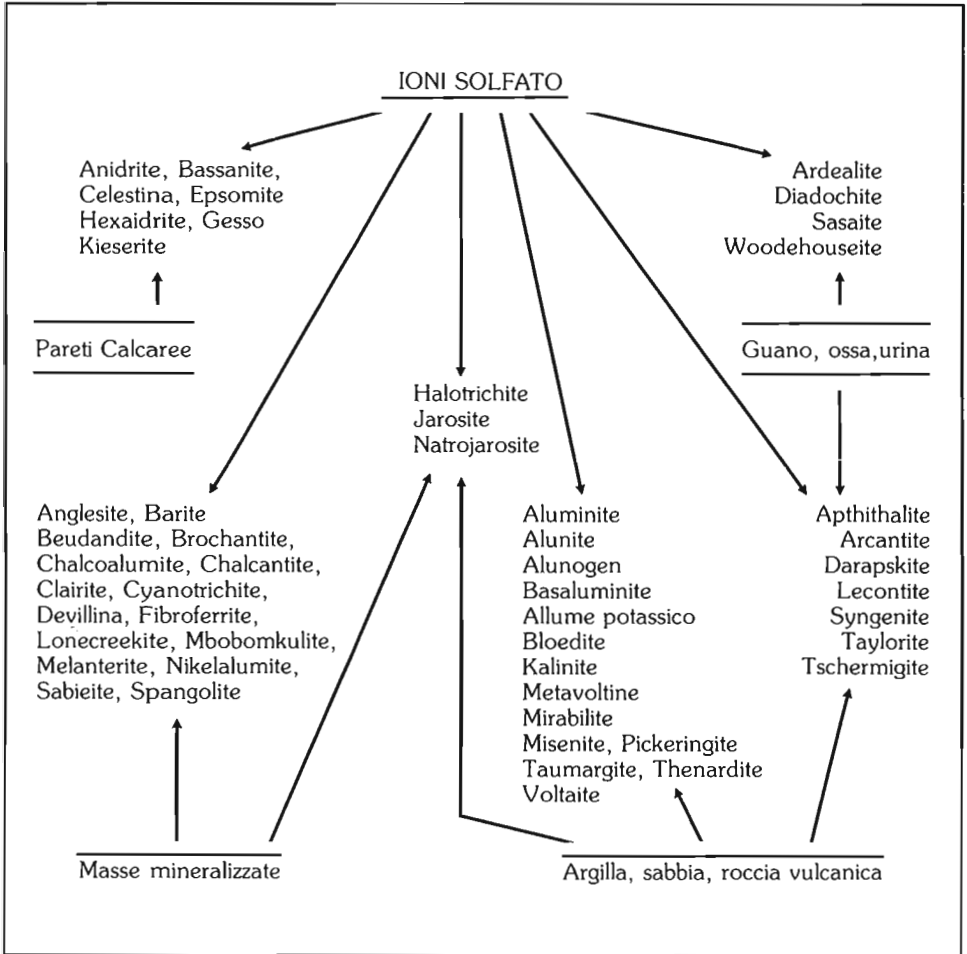
Ma agli equilibri solfuri-solfati non è da collegare soltanto la genesi dei minerali solfatici di grotta: infatti la loro presenza, come abbiamo constatato anche nel caso degli speleotemi di Santa Ninfa, può causare la precipitazione di numerosi altri minerali, la cui esistenza in ambiente carsico è possibile solamente se presenti le particolari condizioni create da questi equilibri.

In Tab. 5 sono raccolti i 28 minerali secondari di grotta la cui genesi può essere considerata, almeno in certi casi con sicurezza, legata alla presenza nelle acque carsiche di ioni solfato o solfuro.

In conclusione, quindi, in ambiente carsico ipogeo, tra minerali direttamente depositati e quelli la cui genesi è solo favorita, quasi una metà deve la sua presenza agli equilibri solfuro-solfato.

Tabella 4

I 51 minerali secondari di grotta, attualmente noti nel mondo, dovuti alla presenza di ioni SO_4^- nelle acque carsiche: i singoli composti sono suddivisi in funzione delle reazioni che portano alla loro formazione



Pertanto la presenza di numerosi e particolari speleotemi e di molte mineralizzazioni può essere considerata la chiara conferma della diffusione in ambiente ipogeo delle reazioni che coinvolgono gli equilibri solfuro-solfato, anche se probabilmente questo non è l'effetto più importante.

Si deve infatti tenere ben presente che quasi tutte le reazioni, che portano alla formazione di minerali solfati secondari in grotta, comportano come ulteriore conseguenza una carsificazione accessoria. Pertanto, anche se spesso non è macroscopicamente evidente, la presenza di una mineralizzazione legata agli equilibri solfuro-solfati è sempre indice di attivi meccanismi ipercarsici di carsificazione (CIGNA, 1983): ciò implica che, sicuramente sino ad oggi, l'importanza degli equilibri solfato-solfuri nella formazione delle cavità carsiche è stata sottovalutata, se non del tutto trascurata. Si dovrà quindi, in un prossimo futuro, rivedere criticamente le ipotesi genetiche ed evolutive sino ad oggi proposte per molte delle maggiori grotte non solo del nostro paese.

Tabella 5

Minerali secondari di grotta direttamente correlati alla presenza di solfati nelle acque carsiche: per ogni minerale o gruppo di minerali viene anche schematicamente indicata la reazione principale di genesi.

Minerale	Processo di formazione prevalente
1 — Zolfo	Riduzione biologica dei solfati o ossidazione biologica dei solfuri
2 — OSSIDI-IDROSSIDI DI FERRO Ematite, Goethite, Magnetite, Maghemite, Lepidocrocite	Prodotti finali della ossidazione della pirite e della marcasite
3 — CARBONATI METALLICI Auricalcite, Azzurrite Cerussite, Idrozincite Malachite, Rosasite, Siderite, Smithsonite	Prodotti finali della ossidazione dei solfuri metallici o della mobilizzazione dei solfati in ambiente carbonatico
4 — FOSFATI METALLICI Hopeite, Parahopeite, Sampleite, Scholzite, Spencerite, Tarbuttite	Prodotti finali della ossidazione dei solfuri metallici o della mobilizzazione dei solfati in presenza di guano e di ossa
5 — Opale	Precipitazione causata dalla diminuzione del valore del pH causata dall'ossidazione di H_2S a H_2SO_4
6 — SOLFURI Pirite, Marcasite	Riduzione in ambiente anaerobico dei solfati (soprattutto organici)
7 — SILICATI Allofane, Endellite	Formazione in ambiente fortemente acido per H_2SO_4
8 — Calcite	Reazione di acque carbonatiche su solfati solubili
9 — Aragonite	Genesi favorita da ambiente fortemente acido per H_2SO_4

Se si tiene poi presente che, alla base di molte delle reazioni di ossidoriduzione che coinvolgono solfati e solfuri, vi sono batteri e microorganismi specifici (FORTI e PERNA, 1986; FORTI e ROSSI, 1987), appare evidente quanto fondamentale sia l'importanza delle reazioni biologiche nella speleogenesi; argomento di studio e di ricerca questo del tutto ignorato, forse perchè richiede conoscenze in ambiti culturali che difficilmente sono familiari a coloro che si occupano di evoluzione carsica.

Nel prossimo futuro, a nostro parere, sarà pertanto necessario dedicarsi, in modo multidisciplinare, a tutti questi aspetti della ricerca carsica, che sono ancora troppo poco noti, ma che potranno rappresentare sicuramente la "nuova frontiera" nelle ricerche carsico-speleologiche.

Ci è gradito ringraziare il Dr. Maurizio Mazzucchelli dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Ferrara per le determinazioni in Spettrometria ai Raggi X e il Sig. Gamberini Remo del Dipartimento di Geologia dell'Università di Bologna per le sezioni sottili.

Bibliografia

- AA.VV., 1978. *Phosphorous*. (cap. 15 A, G, H, I, K, L) Handbook of Geochemistry, Il 2, Springer-Verlag, Berlin.
- AA.VV., 1978. *Sulphur*. (cap. 16 B, D, G, H, L) Handbook of Geochemistry, Il 2, Springer-Verlag Berlin.
- AA.VV., 1986. *Sicilia '86*. Sottoterra n. 75, p. 1-36.
- AA.VV., 1988. *L'area carsica di S. Ninfa (Trapani)*. In stesura.
- AGNESI V., MACALUSO T., MADONIA P., MONTORO M., PANZICA LA MANNA M., PIPITONE G., RAMBERTI L., 1980. *Guidebook to the excursion to Evaporite Karst in Sicily*. Università di Palermo e Sez. di Palermo del C.A.I., p. 1-28.
- BINI A., CAPPÀ G., 1980. *Osservazioni su una formazione sabbiosa della Grotta Masera (2213 Lo Co)*. Grotte d'Italia s. 4, 8, p. 39-46.
- CIGNA A.A., 1983. *A classification of karstic phenomena*. Int. J. of Speleol. 10 (1), p. 3-9.
- FORTI P., GNANI S., CASALI R., 1983. *I cristalli di gesso del bolognese*. Ed. Calderini, Bologna, p. 1-82.
- FORTI P., 1985. *Le mineralizzazioni della Grotta di Cala Fetente (Salerno, Campania)*. Mondo Sotterraneo 9 (1-2), p. 43-50.
- FORTI P., PERNA G., 1986. *L'ipercarsismo con particolare riguardo all'Iglesiente (Sardegna Sud-Occidentale)*. Natura Alpina 36 (2-3), p. 85-100.
- FORTI P., ROSSI A., 1987. *Genesi ed evoluzione delle concrezioni di ossidi di ferro della Grotta Pelagalli al Farneto (Bologna, Italia)*. Atti XV Congr. Naz. di Speleol., Castellana Grotte, in stampa.
- GEMELLARO M., 1915. *Le doline nella formazione gessosa a SE di S. Ninfa (Trapani)*. Giorn. Sc. Nat. Palermo, XXXI, p. 43.
- HILL C., FORTI P., 1986. *Cave minerals of the world*. Nat. Spel. Soc., Huntsville, p. 1-238.
- KASTNER M., 1979. *Silica polymorphs*. in "Marine Minerals", Min. Soc. of America, Short Course Notes, 6, p. 99-109.
- MARINELLI O., 1917. *Fenomeni carsici nelle regioni gessose d'Italia*. Mem. Geogr. a cura di G. Dainelli, p. 134-147.
- MURRAY J.N., 1979. *Iron oxides*. in "Marine Minerals", Min. Soc. of America, Short Course Notes, 6, p. 47-98.
- PECK S.B., 1986. *Bacterial deposition of iron and manganese oxides in North American Caves*. Bull. Nat. Spel. Soc. 48 (1), p. 26-30.
- RAMAN C.V., JAYARAMAN, 1953. *The structure of opal and the origin of its iridescence*. Proc. Indian Acad. Sc., A, 38, p. 101.
- TAGLIAFERRO N.L., 1935. *Some properties of opal and the origin of its iridescenze*. Am. J. Sc., 5, 30, p. 450.