

**CONCREZIONI MUCOLITICHE DI SILICE AMORFA
CON CARBONATO DI CALCIO AMORFO
E MONOHYDROCALCITE IN UNA CANTINA VINICOLA
REALIZZATA ENTRO LA ROCCIA NEL CARSO TRIESTINO
(PREPOTTO DI SAN PELAGIO,
PROV. DI TRIESTE)**

GRAZIANO CANCIAN* FRANCESCO PRINCIVALLE**

* Società di Studi Carsici "A. F. Lindner", Ronchi dei Legionari (GO)

** Dipartimento di Matematica e Geoscienze, Università di Trieste.

Riassunto – La cantina vinicola Skerk si trova a Prepotto di San Pelagio (Carso Triestino) ed è stata scavata entro i litotipi carbonatici del Cretaceo superiore. In alcune cavernosità, dovute a carsismo, si trovano delle concrezioni gelatinose, denominate mucoliti, formate da un'altissima quantità d'acqua (~ 95 %) e da silice amorfa con subordinati carbonati di calcio amorfi. La deposizione del materiale gelatinoso, con successivo essiccamento, provoca la trasformazione graduale delle sostanze dallo stato amorfo a quello cristallino, però è importante il fattore "tempo". Sperimentalmente, infatti, si è dimostrato che le prime fasi cristalline compaiono dopo circa quattro mesi dalla deposizione e dopo dieci la trasformazione non è ancora completa.

In questi casi, la silice amorfa, prima assume le caratteristiche di "opal-C/CT" e poi si trasforma in quarzo. Tra i carbonati, invece, è stata riconosciuta una fase iniziale, il carbonato di calcio amorfo (ACC) e una fase intermedia, la monohydrocalcite - $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Entrambi sono precursori della calcite.

Il materiale siliceo che costituisce le mucoliti potrebbe derivare, almeno in parte, dall'alterazione di qualche straterello, dallo spessore di pochi centimetri, formato da quarzo criptocristallino e calcite.

In considerazione del fatto che questi minerali sono stati trovati entro delle cavernosità della roccia, possono essere considerati "minerali di grotta".

Abstract – The winery Skerk is located in Prepotto of St. Pelagius (Triest Karst) and was excavated within the upper Cretaceous carbonate lithotypes. In some hollows, due to karstic phenomena, there are gelatinous speleothems called "mucolites", formed by a high amount of water (~ 95 %) and by amorphous silica with subordinated amorphous calcium carbonates. The deposition of gelatinous material, with subsequent drying, causes the gradual transformation of the substances from the amorphous to the crystalline state, however the "time" factor is important. Experimentally, in fact, it is shown that the first crystalline phases occur after about four months from the deposition and after ten the processing is not yet complete.

In these cases the amorphous silica, first assumes the characteristics of "opal-C/CT" and then turns into quartz. Among the carbonates, however, it has been recognized, as an initial step, the amorphous calcium carbonate (ACC) and an intermediate phase, the monohydrocalcite - $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Both are precursors of calcite.

The siliceous material which constitutes the mucolites could result, at least in part, by the alteration of some little layers, with thickness of few centimetres, formed by cryptocrystalline quartz and calcite.

In view of the fact that these minerals were found within the hollowness of the rock, they can be considered "cave minerals".

1. - Premessa

La cantina Skerk, costruita circa una quindicina di anni fa, si trova nel Carso Triestino in località Prepotto (coordinate WGS84: 45,76140 - 13,69398). È stata sca-

vata nella roccia e durante i lavori si aprì l'ingresso di una grotta (Brezno v Ogradi o Abisso Skerk 6328/6138 VG), al momento esplorata fino a circa 150 m di profondità.

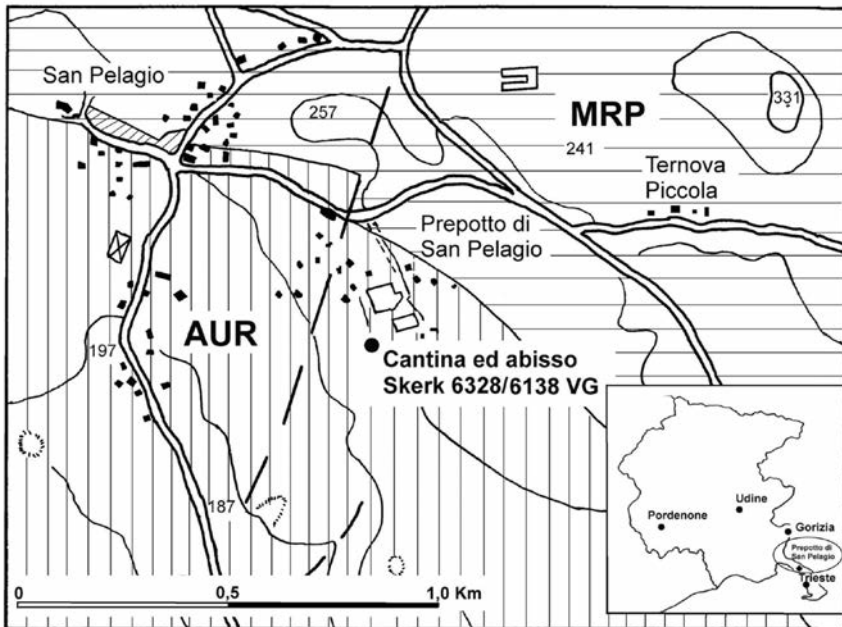


Fig. 1: Schizzo geologico della zona. MRP: Formazione di Monrupino. AUR: Calcari di Aurisina (tratto dalla Carta geologica del Carso Classico - Progetto GEO-CGT).

L'importanza della scoperta distolse l'attenzione da altre peculiarità della cantina, perciò, solo in seguito, si esaminarono delle concrezioni ricoperte da una strana sostanza molle e biancastra, oppure formate solo da questa sostanza, che si trovano in alcune cavernosità naturali, dovute a carsismo.

Si tratta di "mucoliti", termine che si usa per definire certe concrezioni di aspetto gelatinoso. Questa parola (in inglese compare anche quello di "snottites") è entrata in uso da parte degli speleologi nel 1987, ma di solito era riferita a concrezioni di origine organica, legate alla produzione di acido solforico e quindi con pH acido e formazione di cristalli di gesso.

Se nella classificazione delle concrezioni si considera l'aspetto morfologico e non quello genetico, l'uso del termine "mucolite" è giustificato anche nel nostro caso.



Fig. 2: Particolare di una parete della cantina dove avviene una fuoriuscita di sostanza gelatinosa.



Fig. 3: Piccole concrezioni mucolitiche.

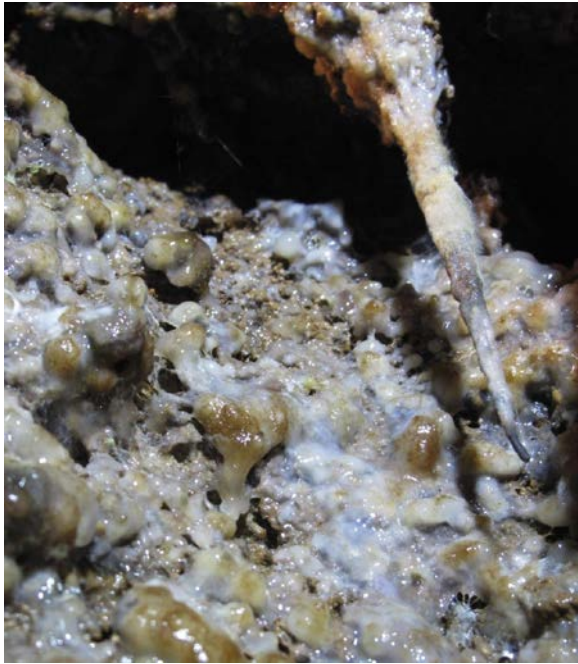


Fig. 4: Stalattite ricoperta da sostanza gelatinosa (foto di Andrea Colus).

2. - Inquadramento geologico e concrezioni mucolitiche nella cantina

La “carta geologica del Carso Classico” (Regione F.V.G. – Progetto GEO-CGT) indica che, subito a Nord di Prepotto affiora la “Formazione di Monrupino” (Cenomaniano medio/sup.), caratterizzata da litotipi calcarei e dolomitici. Più a Sud, invece, compaiono i “Calcari di Aurisina” (Cenomaniano sup. – Turoniano pp. – Senoniano inf.), compatti, di colore grigio chiaro o grigio scuro, talvolta fossiliferi a radioliti. Nella cantina, la roccia carbonatica è stata tagliata per realizzare le pareti, perciò si ha l’opportunità di vedere una buona sezione stratigrafica, pur limitata ai due piani dell’edificio. Gli strati hanno spessori più frequenti tra gli 80 e i 150 cm ma sono possibili spessori maggiori. In qualche caso è presente anche qualche straterello di spessore centimetrico che, come si vedrà più avanti, è importante per la genesi delle mucoliti.

È interessante notare, inoltre, che le pareti rocciose presentano qualche locale variazione di colore dovute a macchie marrone chiaro o grigie. Lungo gli interstrati e le fratture, infatti, esce una sostanza molle, di aspetto gelatinoso, di colore biancastro o marrone quando contiene anche una certa percentuale di argilla.

In alcuni tratti si trovano anche delle cavernosità, dovute al carsismo sotterraneo, in parte parzialmente riempite da terra rossa, frammenti calcarei e depositi concrezionari di calcite. Anche in questo caso compare un ricoprimento gelatinoso, molle, di colore biancastro.

Alcune misure speditive di pH, tramite strisciette reattive, hanno dimostrato che la superficie della sostanza gelatinosa ha valori attorno a 8. Alla luce UV, invece, tal-

volta si nota una leggera fluorescenza sul verde mela molto chiaro.

3. - Difrattometria a Raggi X

Le indagini tramite la diffrattometria a raggi x sono state effettuate nel Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università di Trieste e si sono svolte in tre tempi:

- a) Analisi del materiale gelatinoso allo stato naturale e variamente trattato.
- b) Analisi di campioni di roccia, incrostazioni e terra rossa nella cantina e nel primo tratto dell'Abisso Skerk.
- c) Analisi di incrostazioni derivanti da materiale mucolitico lasciato asciugare naturalmente fino a dieci mesi, a temperatura ambiente.

3a. Campioni di mucoliti

All'inizio sono stati studiati alcuni campioni spalmati su vetrino, allo stato naturale, e si è visto che si tratta di materiale amorfo. Spesso, infatti, si forma solo una banda di diffrazione compresa 14 e 28 gradi (2 theta) (opal A?) oppure tra 27 e 31 gradi con un debole riflesso attorno a 4,08 Å (opal C?).

In qualche altro caso si forma una banda di diffrazione più ampia, tra 19 e 30 gradi (2 theta), con un evidente riflesso a 3,03 Å, attribuibile a calcite, però, la mancanza o l'intensità molto ridotta degli altri riflessi tipici fanno supporre la coesistenza col carbonato di calcio amorfo (ACC – amorphous calcium carbonate), che è una fase metastabile. Altri riflessi minori, invece, indicano la presenza subordinata di monohydrocalcite – $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5,30 – 4,37 – 3,91 – 3,48 – 3,14 – 3,07 – 3,03 – 2,85 – 2,49 – 2,38 – 2,17 Å).

Se il campione viene lasciato asciugare a temperatura ambiente, per alcuni giorni, permane sostanzialmente la stessa situazione, poiché si nota solo qualche lieve variazione nell'intensità dei riflessi.

Sono state eseguite poi varie prove di riscaldamento, con l'intento di vedere se ciò portava ad un aumento del grado di cristallinità dei minerali presenti nelle mucoliti.

All'inizio un campione è stato riscaldato a temperatura moderata (50° C per 35 minuti), in maniera da eliminare almeno una parte dell'acqua in eccesso e di far aderire meglio la sostanza al vetrino. In questo caso la banda di diffrazione è tra 19° e 28° (2 theta), persiste l'evidente riflesso a 3,03 Å, però compare anche qualche riflesso a ~ 4,07 – 4,08 Å, che potrebbe essere attribuibile a materiale simile a "opal C".

Sono state eseguite poi delle analisi su un altro campione riscaldato progressivamente a 80° C per 65 minuti, a 300° C per ulteriori 60 minuti e a 450° C per altri 60 minuti, osservando in pratica sempre la stessa situazione, ossia una banda di diffrazione tra 18 e 30 gradi (2 theta), un evidente riflesso a 3,03 Å al quale si associa qualche altro riflesso della calcite, ma d'intensità molto debole e un riflesso a 4,08 – 4,09 Å. In definitiva, pare che la sola perdita d'acqua per riscaldamento non porti su-

bito a sostanziali incrementi del grado di cristallinità del materiale esaminato.

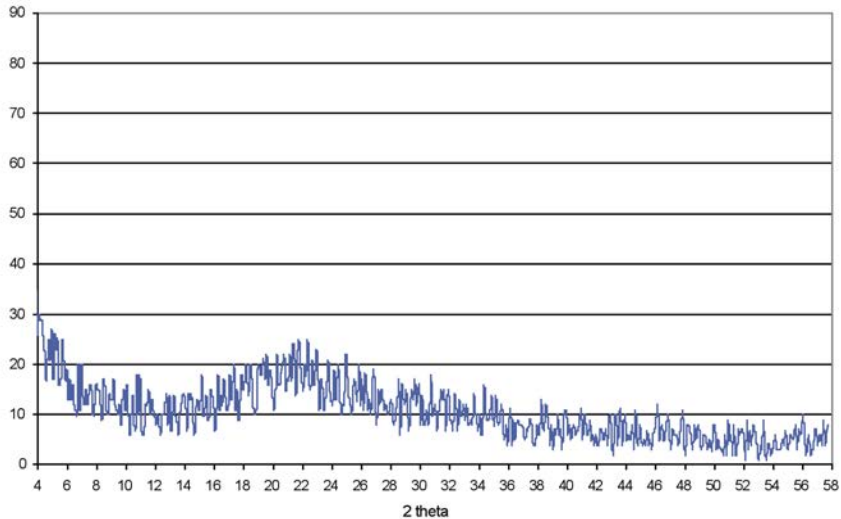


Fig. 5: Diffratogramma della sostanza gelatinosa allo stato naturale.

È stata eseguita, infine, un'altra sequenza di analisi.

La sostanza gelatinosa è stata immersa in acqua distillata, lasciata a riposo per alcune ore e poi mescolata a lungo. Col contagocce si è raccolto del liquido torbido, che è stato depositato su vetrino e lasciato asciugare, esattamente con la stessa procedura che si usa per l'analisi dei campioni orientati delle argille.

Il diffratogramma mostra ancora una banda di diffrazione compresa tra 20 e 26 gradi (2 theta) e l'evidente riflesso a 3,03 Å, attribuibile a calcite. Anche in questo caso, la mancanza o l'intensità molto ridotta degli altri riflessi tipici della calcite fanno supporre la coesistenza col carbonato di calcio amorfo (ACC). Infine, altri riflessi minori confermano la presenza subordinata di monohydrocalcite – $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3b. Campioni di roccia, incrostazioni e terra rossa

Dopo aver constatato, in via preliminare, che le mucoliti sono formate essenzialmente da acqua, silice amorfa e subordinati carbonati di calcio, si è voluto esaminare l'ambiente circostante per avere un quadro più completo della situazione.

La roccia della cantina è costituita essenzialmente da calcari, come confermato da alcune analisi diffrattometriche, però, è stato notato anche qualche straterello biancastro, dello spessore di pochi centimetri. Uno di essi era addirittura tenero e si poteva rompere con le dita. Le analisi di tre campioni di questi straterelli hanno dimostrato che sono costituiti da quarzo e calcite.

I campioni sono stati trattati, poi, con HCl allo scopo di eliminare tutta la parte

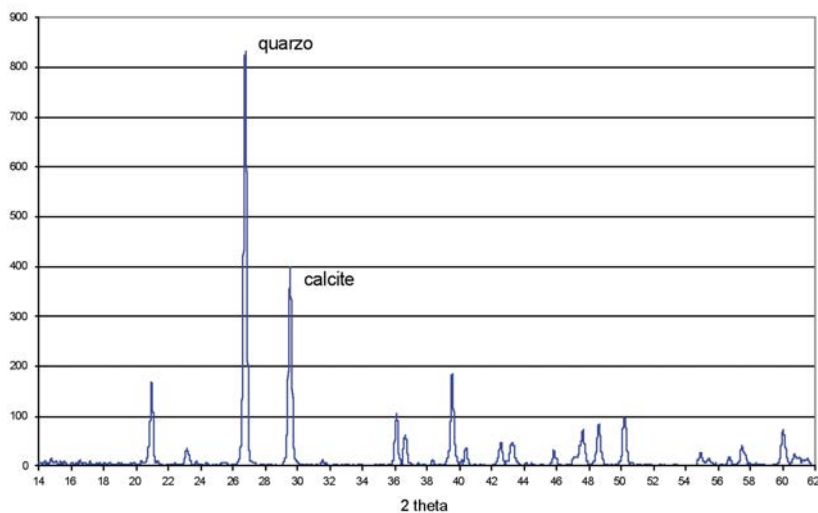


Fig. 6: Diffattogramma di un campione di roccia (strato dello spessore di pochi centimetri). È formato da quarzo e calcite.

carbonatica e il residuo quarzoso è stato osservato al microscopio binoculare, fino a un ingrandimento di 100 x. Si è visto che le dimensioni dei granuli non sono apprezzabili e quindi si tratta di quarzo criptocristallino.

In seguito sono state prese in considerazione le cavernosità dove si trovano le mucoliti. Qui, alcuni tratti sono ricoperti da sottili incrostazioni dallo spessore di pochi decimi di millimetro. Il loro colore è scuro nel lato esterno e più chiaro in quello interno. Si è ritenuto importante analizzarle perché sembrano essersi formate per deposizione e successivo essiccamento del materiale mucolitico.

L'analisi diffrattometrica ha permesso di stimare quest'associazione mineralogica: fillosilicati (~ 60%), quarzo (~ 30%), calcite (~ 10%). Tra i fillosilicati prevale l'illite e la clorite. Sono state notate anche tracce di dolomite, diasporo e goethite.

Altre incrostazioni, invece, sono più dure, di colore nerastro e dallo spessore di alcuni millimetri. In una di esse è stata stimata questa associazione mineralogica: fillosilicati (~ 89 %), calcite (~ 7%), dolomite (~ 2%), quarzo (~ 2%), tracce di gibbsite e di goethite.

Sono stati analizzati, infine, tre campioni di terra rossa, raccolti rispettivamente in una cavernosità della cantina, dove si trovano le mucoliti e nel tratto iniziale dell'abisso Skerk, a circa 8 e 21 metri di profondità. Si è visto che sono costituiti da abbondanti fillosilicati, quarzo, calcite, dolomite e tracce di ossidi e idrossidi di Al e Fe. È importante segnalare, tuttavia, che non è stato possibile determinare le percentuali dei singoli fillosilicati perché nei diffrattogrammi non sono apparsi i riflessi principali che normalmente sono utilizzati per il loro riconoscimento. Si tratta, pertanto, di materiale parzialmente amorfo o degradato.

n° camp.	descrizione	risultati xrd
1 – 2 – 3	Roccia. Straterelli biancastri dello spessore di pochi centimetri. Il campione 3 era tenero.	<i>Quarzo e calcite.</i>
4	Sottili pellicole di colore marrone o grigio scuro sopra la roccia	<i>Fillosilicati (~ 60%), quarzo (~ 30%), calcite (~ 10%). Tracce di dolomite, diasporo e goethite.</i>
5	Incrostazioni dure, di colore grigio scuro e nerastre in superficie	<i>Fillosilicati (~ 89 %), calcite (~ 7%), dolomite (~ 2%), quarzo (~ 2%), tracce di gibbsite e di goethite.</i>
6	Terra rossa. Nicchia nella roccia della cantina	<i>Fillosilicati (~ 82%), quarzo (~ 12 %), calcite (~ 4%), gibbsite (~ 2%). Materiale in parte amorfo.</i>
7	Terra rossa. Abisso Skerk, profondità circa 8 m.	<i>Fillosilicati (~ 51%), quarzo (~ 6%), calcite (~ 25%), dolomite (~ 16%) . Materiale in parte amorfo.</i>
8	Terra rossa. Abisso Skerk, profondità circa 21 m.	<i>Fillosilicati (~ 38%), quarzo (~ 10%), calcite (~ 38%) e dolomite (~ 22%). Materiale in parte amorfo.</i>

Tab. 1: Descrizione e risultati delle analisi di campioni di roccia, incrostazioni e terra rossa.



Fig. 7: Incrostazioni grigio scure e nerastre sopra materiale argilloso. Le incrostazioni sembrano essersi formate in seguito a deposizione e lento essiccamento della sostanza gelatinosa con impurità argillose.



Fig. 8: Cavernosità nella roccia calcarea con riempimento di terra rossa e detriti rocciosi.

3c. Campioni di materiale mucolitico essiccato

Dopo questa prima fase di analisi e in particolare, dopo aver esaminato le incrostazioni delle cavernosità, si è rafforzata la convinzione che la silice amorfa, presente nel materiale mucolitico, tenda a trasformarsi gradualmente in una fase cristallina (quarzo) non solo con l'essiccamento ma soprattutto col tempo.

Per avere la conferma, si è spalmata altra sostanza gelatinosa amorfa su un vetrino e altra ancora è stata depositata entro un apposito contenitore di vetro. Il tutto è stato lasciato asciugare ed essiccare a temperatura ambiente (da 14 a 20 gradi C) per 10 mesi. Con la progressiva perdita d'acqua, si è notato che il colore muta verso il marrone scuro e il grigio scuro, del tutto simile a quello che si vede nelle incrostazioni sopra la roccia.

Sono state eseguite, poi, due scansioni al diffrattometro, rispettivamente dopo quattro e dopo dieci mesi. In questo caso, sono apparsi i riflessi del quarzo e subordinatamente quelli della calcite. Riflessi di minore intensità sono attribuibili, con tutta probabilità, a fasi argillose. I riflessi del quarzo erano più intensi nella scansione effettuata al decimo mese.

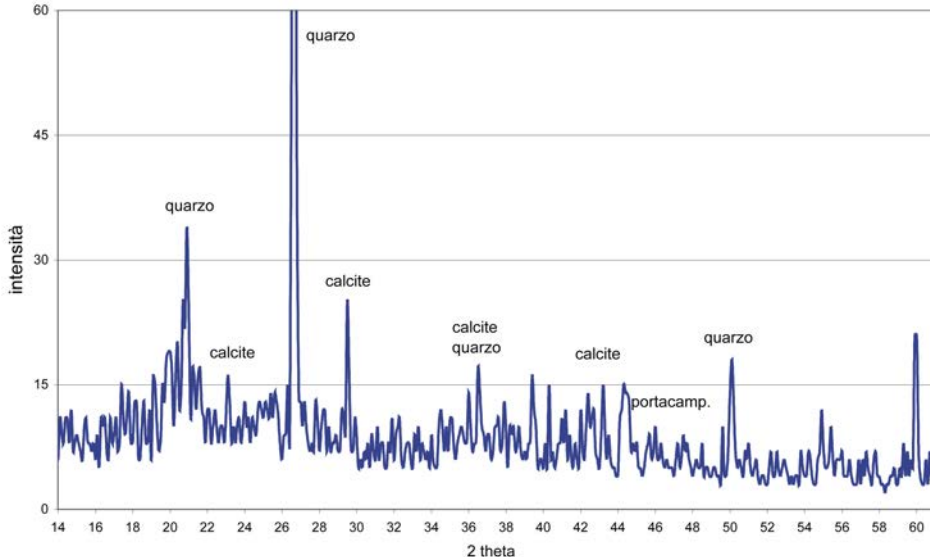


Fig. 9: Diffattogramma di un campione di materiale mucolitico lasciato asciugare a temperatura ambiente per dieci mesi. Nella figura sono evidenziati i primi quattro riflessi principali del quarzo e della calcite, oltre a quello del portacampioni.

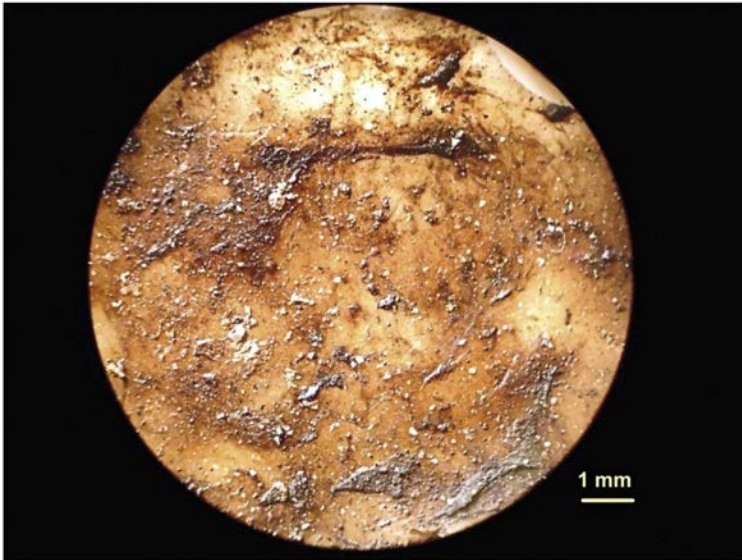


Fig. 10: Visione al microscopio della superficie di una sottile incrostazione formata da essiccamento della sostanza gelatinosa.

4. - Analisi chimiche

4a) Calcolo della percentuale d'acqua nella sostanza gelatinosa

Due campioni sono stati riscaldati rispettivamente a 60°C ed a 120°C , misurando gradualmente la perdita di peso, fino ad eliminare tutta l'acqua. Si è visto così che la perdita è graduale e arriva addirittura al 94,1 % nel primo caso e al 94,3 % nel secondo.

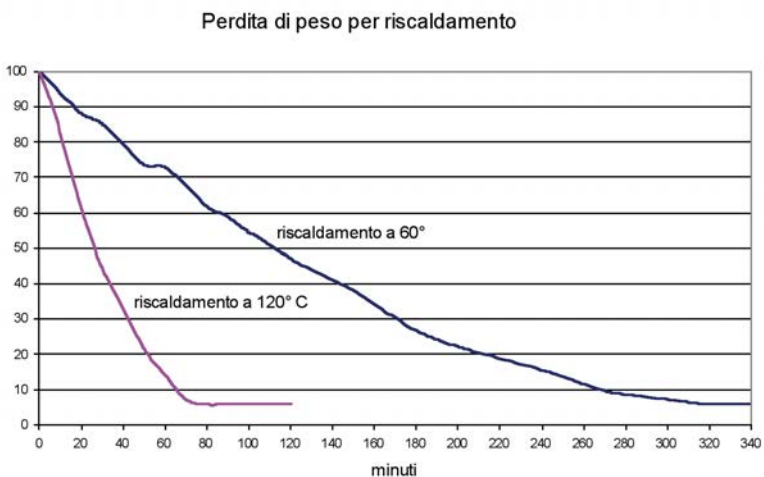


Fig. 11: Grafico della perdita d'acqua per riscaldamento di due campioni della sostanza gelatinosa.

4b) Analisi chimiche della sostanza gelatinosa

Le analisi sono state effettuate dalla Multiproject s.r.l. di Gorizia su un campione di sostanza mucolitica fresca che fuoriusciva dal muro della cantina, tra gli strati della roccia.

Innanzitutto si è confermato che la quantità d'acqua è molto elevata, attorno al 95%. Poi è stato determinato il contenuto di SiO₂ nel secco, risultato pari al 94%, il che conferma la natura silicea delle mucoliti.

Sono stati determinati anche gli elementi in traccia e si è visto che il principale è il calcio.

Questi dati sono in perfetto accordo con la diffrattometria a raggi x che, nel campione secco e lasciato a riposo per alcuni mesi, aveva messo in evidenza le fasi cristalline del quarzo e della calcite. L'alta quantità del sodio, invece, potrebbe avere origine antropica.

I risultati completi dell'analisi sul campione essiccato, espressi in ppm, sono riportati in Tab. 2

Elemento	Ag	Al	As	B	Ba	Be
Concentrazione media in ppm	< 0,15	36,75	< 2,25	> 3709	12,45	< 0,05
Elemento	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe
Concentrazione media in ppm	50050	0,40	1,00	2,10	26,75	72,30
Elemento	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na
Concentrazione media in ppm	3475	0,15	2443	3,15	< 0,20	2524
Elemento	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Sr
Concentrazione media in ppm	4,45	< 1,95	11,35	37,95	12,20	45,75
Elemento	Ti	V	Zn			
Concentrazione media in ppm	< 11,0	1,95	12,30			

Tab. 2: Concentrazione in ppm di 27 elementi nella sostanza gelatinosa essiccata (circa il 94% era acqua).

4c) Alcuni parametri fisico-chimici delle acque di percolazione

Lo stillicidio nella cantina, pur essendo scavata nella roccia, è spesso assente o notevolmente scarso anche dopo periodi piovosi. Per questo motivo, in due date diverse, sono state determinate alcune caratteristiche fisico-chimiche di acqua di percolazione stagnante che si è raccolta in una piccola conchetta della roccia. Sono state possibili solo delle analisi parziali, causa la scarsità d'acqua a disposizione. I risultati

sono esposti in Tab. 3:

Data	3 marzo 2012	24 novembre 2013
Temperatura aria	10,0 °C	13,4 °C
Temperatura roccia	9,7 °C	-
pH	7,4	7,5
conducibilità	367 $\mu\text{S}/\text{cm}$	438 $\mu\text{S}/\text{cm}$
calcio (Ca)	78 mg/l	102 mg/l
magnesio	15,6 mg/l	20 mg/l
silice	-	12 mg/l
solfiti	-	24mg/l
KH (durezza carbonatica)	7,5 gradi tedeschi	-
GH (durezza totale)	9,0 gradi tedeschi	-
CO ₂ libera	17 mg/l	-
Fosfati (PO ₄)	< 0,01 mg/l	-
Nitriti (NO ₂)	< 0,05 mg/l	< 0,05 mg/l
Nitrati (NO ₃)	2,0 mg/l	2,0 mg/l

Tab. 3: Alcune caratteristiche fisico chimiche di acque di percolazione depositate in una piccola conca della roccia.

4d) Osservazioni sul pH

È noto che la solubilità della silice in acqua è correlata al pH. Per questo motivo si è voluto vedere, in via sperimentale, quale valore di pH si può ottenere nelle acque che vengono a contatto con gli straterelli formati da quarzo e calcite (campioni 1 e 2).

Sono stati preparati 7,0 grammi di polvere per ciascuno di essi. Le polveri sono state versate poi in due recipienti di vetro, contenenti 175 ml di acqua.

Nel primo contenitore c'era acqua distillata e nel secondo, con l'intento di avvicinarsi alle caratteristiche di una possibile acqua generica di grotta, ricca di sali, è stata versata acqua dell'acquedotto della zona (pH = 8,0, durezza carbonatica KH = 7,5 gradi tedeschi e conducibilità 386 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Il tutto è stato lasciato a riposo per 43 giorni, a temperature comprese tra i 14° C e i 17° C, fino a quando l'acqua è evaporata per circa l'85% rispetto alla quantità iniziale.

Nel primo caso il pH è salito gradualmente fino a 8,4 – 8,5 e nel secondo fino a 8,3 – 8,4. Si tratta, pertanto, di valori che iniziano a favorire la solubilità della silice.

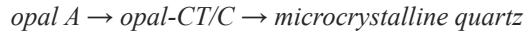
5. - La silice amorfa

Le analisi hanno dimostrato che le concrezioni mucolitiche sono formate da un gel contenente un'elevata quantità d'acqua con silice colloidale e subordinato carbonato di calcio, in buona parte altrettanto amorfo.

La silice – SiO₂ - o biossido di silicio, secondo la nomenclatura IUPAC, si presenta in natura generalmente in forma solida cristallina, come il quarzo e i suoi polimorfi e più raramente in forma amorfa come nell'opale. La forma colloidale, invece, è meno frequente o perlomeno è meno facile distinguerla da quelle solide ed è un composto

polimerico costituito da unità di SiO_2 unite tra di loro.

Dal punto di vista diagenetico, normalmente si ha questa trasformazione:



Opal A mostra il più alto grado di disordine e il maggior contenuto d'acqua, inoltre la presenza di carbonati sembra favorire la formazione di opal-CT (Williams et al 1985).

I dati ricavati dalla letteratura indicano che, alla diffrattometria a raggi X, opal-A produce solo una larga banda di diffrazione tra 19 e 25 gradi (2 theta) con massimo, o con un modesto riflesso, attorno a $\sim 4,09 \text{ \AA}$.

Con la diminuzione del grado di disordine e del contenuto d'acqua (opal-CT e opal-C) il riflesso attorno a $4,07\text{-}4,10 \text{ \AA}$ diventa più intenso e più regolare, inoltre compare un'inflessione a $4,23 \text{ \AA}$ e un riflesso secondario a $\sim 2,50 \text{ \AA}$ (Elzea et al 1994, Guthrie et al. 1995).

Ciò è stato notato anche nel materiale gelatinoso della cantina Skerk.

La solubilità della silice a temperatura ambiente, invece, è stata studiata da diversi Autori (Aquilano et al 1955, Alexander et al 1954, Gunnarsson et al. 2000, Krauskopf 1956, Rimstid 1997, Van Lier et al. 1960, ecc.), inoltre, un interessante lavoro che riguarda proprio il Carso Triestino è stato pubblicato recentemente da Merlak (2014).

Da molto tempo è ribadito che essa è indipendente dal pH fino a valori attorno a 8,5, poi per valori superiori, la solubilità aumenta rapidamente. E' altrettanto noto che la solubilità della forma amorfa (116 mg/litro) è notevolmente più elevata della forma cristallina (10,8 mg/litro) (Rimstid 1997). Ovviamente queste quantità possono variare in funzione delle caratteristiche chimiche dell'acqua e della temperatura. Questa regola, pertanto, non deve ritenersi semplice e applicabile in ogni situazione, infatti, sono state riportate varie eccezioni. Ad esempio Meyers (1999) segnala acque a temperatura ambiente e pH neutro, con concentrazioni di silice che superano addirittura 300 ppm!

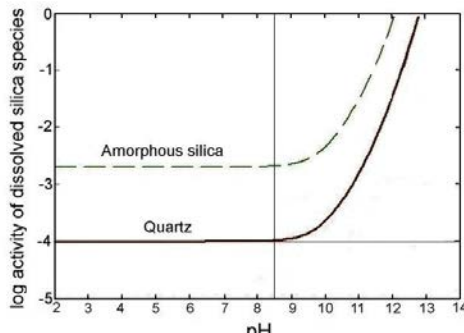


Fig. 12 : Grafico classico della solubilità della silice amorfa e del quarzo in funzione del pH.

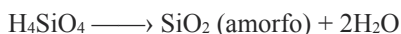
Sospendendo in acqua la silice amorfa si realizza un equilibrio d'idratazione con formazione di una soluzione satura di acido ortosilicico - H_4SiO_4 .



Si tratta di un acido molto debole con tendenza a polimerizzare con facilità, dando prodotti di aspetto gelatinoso. Per essiccazione si forma poi l'acido metasilicico H_2SiO_3 , che si presenta come una polvere bianca, amorfa, insolubile in acqua.

Per meglio interpretare il fenomeno osservato nella cantina Skerk è utile ricordare anche gli esperimenti fatti da Krauskopf ancora nel 1955. Secondo quest'Autore, quando viene preparata una soluzione supersatura di silice, inizialmente non si ha precipitazione ma formazione di un colloide che, in soluzioni concentrate, può eventualmente precipitare sotto forma di masse fiocose (floculent masses). In soluzioni diluite, invece, il colloide non ha colore, è simile a un sol trasparente ed è straordinariamente stabile rispetto alla durata, ai cambi di temperatura e ai disturbi meccanici.

Per quanto riguarda le grotte, secondo Hill et al. (1997), la silice opalina (silice amorfa) può precipitare in seguito ad evaporazione dell'acqua, secondo questa reazione:



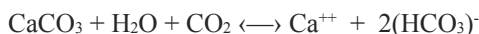
Subito dopo, però, avvengono altre trasformazioni importanti. Ad esempio, nelle grotte calcaree, l'acqua di percolazione è spesso ricca di bicarbonati in soluzione. La perdita di CO_2 dovuta all'arrivo nella cavità, porta a un innalzamento del pH ma, dato che la solubilità della silice dipende proprio da questo fattore, si verifica un aumento della quantità di silice disciolta. In definitiva, prima si deposita la calcite e poi, eventualmente, si può depositare la silice.

A completezza di questi dati, bisogna aggiungere che questi fenomeni non sono così semplici come potrebbe apparire a una prima osservazione. Ad esempio, in litotipi calcareo-dolomitici, le acque circolanti contengono anche Mg^{++} ma, secondo Meyers (1999) questo ione favorisce la precipitazione della silice amorfa. Ciò potrebbe accadere proprio nella cantina Skerk, poiché nelle acque di percolazione sono state trovate concentrazioni fino a 20 mg/l di Mg, sicuramente non trascurabili. La sua presenza è dovuta ai locali litotipi dolomitici, intercalati a quelli calcarei, infatti, alte percentuali di dolomite - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ sono state riscontrate anche in due campioni di sedimenti argillosi, raccolti nel primo tratto dell'abisso Skerk.

A completezza d'informazioni, va aggiunto, poi, che anche la presenza di altri ioni diminuisce la solubilità della silice, stimolano la nucleazione e ne favoriscono la deposizione (Stankovic N. J. Et al. 2011).

6. - Carbonato di calcio amorfo e monohydrocalcite

Negli studi di carsismo, è ben nota la reazione reversibile del calcare, che si trasforma in bicarbonato di calcio solubile, il quale, poi, per perdita di acqua e CO_2 si può ridepositare come calcite:



Le grotte del Carso, infatti, sono ricche di concrezioni calcitiche, per cui non ci soffermiamo su questo fenomeno. E' importante, invece, ricordare che in natura, il carbonato di calcio si presenta in queste forme:

- calcite CaCO_3
- aragonite CaCO_3
- vaterite CaCO_3
- monohydrocalcite $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- ikaite $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- carbonato di calcio amorfo - ACC

Finora, nelle cavità del Carso triestino, oltre alla calcite e all'aragonite, non erano mai stati evidenziati con sicurezza altri carbonati di calcio. In questo caso, però, nelle concrezioni mucolitiche sono presenti il carbonato di calcio amorfo (ACC) e scarsa monohydrocalcite.

Riguardo ad ACC si hanno ancora pochi dati in letteratura ed è stato studiato soprattutto in campo biologico e in ricerche di laboratorio (Aizenberg 2003, Becker et al. 2003, Cartwright and al. 2012, Gal et al. 2012, Radha et al. 2010, Raz C. 2002, Rodriguez-Blanco 2008, 2012 ecc.), inoltre è considerata una fase metastabile e un precursore della calcite.

Sembra che il processo di trasformazione in calcite avvenga in due fasi: all'inizio le nanoparticelle di ACC si disidratano e cristallizzano formando la vaterite, poi la vaterite si trasforma in calcite attraverso un meccanismo di dissoluzione e di riprecipitazione. Questo secondo stadio è molto più lento del primo. In natura, però, la situazione è più complicata, infatti, queste reazioni dipendono anche dal pH e dalla presenza di Mg. Ad esempio, un pH neutro di partenza favorisce la trasformazione diretta da ACC a calcite. Lo stesso succede in presenza di Mg, che instabilizza la struttura della vaterite e favorisce la stabilità di ACC (Loste et al 2003, Rodriguez Blanco et. al. 2008, 2012).

Riguardo agli spettri di ACC tramite la diffrazione a raggi X, si hanno ancora pochissime informazioni, comunque, data la natura amorfa del materiale, non si ottengono riflessi (Becker et al. 2003) oppure, secondo il grado di disordine, si possono ottenere delle bande di diffrazione tra 26° e 35° (2 theta) e tra 42° e 48° (Radha et al. 2010).

Il riscaldamento porta alla perdita di molecole d'acqua e il carbonato di calcio amorfo si trasforma in calcite.

La monohydrocalcite - $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, invece, è considerato un minerale ancora raro nelle grotte, dove compare in certe incrostazioni e in concrezioni coralloidi, spesso in strati alternati con calcite (Hill et al. 1997). Secondo Fischbeck (1976) la sua formazione è favorita da alcune condizioni, tra cui un rapporto $\text{Mg}/\text{Ca} > 1$ e temperatura $< 20^\circ\text{C}$.

La struttura è bene conosciuta ed alla diffrazione a raggi x, i principali riflessi in Å sono: 4,33 (10), 3,08 (8), 1,931 (6), 2,17 (6), 2,83 (5), 2,38 (4), 2,28 (4), 1,945 (3).

Esistono anche diversi studi che riguardano i meccanismi di deposizione. Ognuno ha sottolineato l'importanza di varie situazioni: supersaturazione della calcite nell'acqua, rapporto Ca/Mg , temperatura, presenza di sostanze organiche, ecc. Come nei casi precedenti, anche in questa situazione la deposizione può essere favorita o ridotta da vari fattori (Curl 1962, Davies et al. 1957, Holland et al 1964, Moore 1964, Pobequin 1955, ecc.).

7. - Conclusioni

Le indagini hanno dimostrato che le concrezioni mucolitiche sono formate da un'alta quantità d'acqua (addirittura il 94-95%), silice colloidale amorfa, subordinati carbonati di calcio in buona parte amorfi e scarsi minerali argillosi.

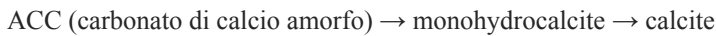
La presenza di più fasi amorfe, può essere considerato un fenomeno di “polymorphism”, come suggerito anche da Cartwright et al. (2012).

Tra i carbonati è stata di particolare interesse l'identificazione del carbonato di calcio amorfo (ACC) e della monohydrocalcite.

Tutto ciò rappresenta la prima segnalazione certa di un simile fenomeno nel Carso Triestino.

Lo stato amorfo delle fasi silicee e carbonatiche sembra dovuto proprio all'alta percentuale d'acqua trattenuta. Infatti, quando la sostanza gelatinosa si deposita e si asciuga, formando sottili incrostazioni, le fasi principali iniziano a cristallizzare e si formano quarzo e subordinata calcite. E' importante, però, il “fattore tempo” infatti, queste trasformazioni sono lente e graduali. Nel nostro caso, studiato in via sperimentale, si è visto che la prima comparsa delle prime fasi cristalline ha richiesto circa 4 mesi, mentre dopo dieci mesi la trasformazione non era ancora completata.

Per quanto riguarda il carbonato di calcio, si suppone che esista questa trasformazione, collegata alla graduale perdita di molecole d'acqua:



La “fonte” di produzione della silice, che costituisce le mucoliti, è rappresentata, invece, dagli straterelli di quarzo e calcite, intercalati nei normali strati carbonatici di maggiore spessore. Però, un'altra fonte di produzione secondaria della sostanza gelatinosa potrebbe essere rappresentata anche dalla “terra rossa” che in parte è allo stato colloidale.

Resta da definire un dettaglio importante, cioè il motivo per cui la silice va così facilmente in soluzione e si trasforma in gel formando le mucoliti. In via preliminare si può affermare che la solubilità è facilitata dal fatto che il quarzo, presente negli straterelli, è criptocristallino e quindi con alta superficie specifica. L'aumento della solubilità potrebbe essere dovuto pure alla presenza di sostanza organica, che, in effetti, è stata notata assieme alle mucoliti. Inoltre bisogna considerare che questo fenomeno avviene sì entro la roccia, ma nell'ambito di un edificio situato in un'area antropizzata, perciò non possono essere esclusi altri effetti chimici, magari con temporanei innalzamenti del pH delle acque circolanti entro la massa rocciosa, dovuti ai materiali usati per le edificazioni o a lavori di altro tipo.

Lavoro consegnato il 04.01.2016

RINGRAZIAMENTI

Gli Autori ringraziano la Multiproject s.r.l. di Gorizia per aver collaborato a questa ricerca tramite l'effettuazione delle analisi chimiche della sostanza mucolitica. Si ringraziano anche i soci della Società di Studi Carsici “Lindner” per il supporto logistico e per il prelievo dei campioni nell'Abisso Skerk.

BIBLIOGRAFIA

AIZENBERG J., WEINER S., ADDADI L. (2003) – COEXISTENCE OF AMORPHOUS AND CRYSTALLINE CALCIUM CARBONATE IN SKELETAL TISSUES. *CONNECTIVE TISSUE RESEARCH*, 44 (SUPPL. 1), pp 20-25.

ALEXANDER G.B., HESTON W.M. ILER R.K. (1954): THE SOLUBILITY OF AMORPHOUS SILICA IN WATER. *J. PHIS. CHEM.*, 58, 453-455.

AQUILANO D., COSTA E. (1955) – STATO AMORFO E CRISTALLINO NEL MONDO MINERALE. GRUPPO. NAZ. DI MINERALOGIA, GIORNATA DI STUDI “STATO AMORFO NEL MONDO MINERALE”, BOLOGNA 2005.

BECKER A., BISMAYER U., EPPLE M., FABRITIUS H., HASSE B., SHI J., ZIEGLER A. (2003) – STRUCTURAL CHARACTERISATION OF X-RAY AMORPHOUS CALCIUM CARBONATE (ACC) IN STERNAL DEPOSITS OF THE CRUSTACEA PORCELLIO SCABER. *THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, DALTON TRANSACTIONS*, pp. 551-555.

CARTWRIGHT J.E., CHECA A.G., GALE J.D., GEBAUER D., SAINZ-DIAZ C.I. (2012) – CALCIUM CARBONATE POLYAMORPHISM AND ITS ROLE IN BIOMINERALISATION: HOW MANY ACC ARE THERE? *ANGEW CHEM. INT. ED.*, 51, 11960-11970.

CURL R.L. (1962) – THE ARAGONITE-CALCITE PROBLEM. *BULLETIN OF THE NATIONAL SPELEOLOGICAL SOCIETY* 24(1), 57-73.

DAVIES W.E., MOORE G.W. (1957) – ENDELLITE AND HYDROMAGNESITE FROM CARLSBAD CAVERNS. *NAT. SPELEOL. SOC. BULL.*, n. 19, pp. 24-27.

ELZEA J.M., ODOM I.E., MILES W.J. (1994) – DISTINGUISHING WELL ORDERED OPAL-CT AND OPAL-C FROM HIGH TEMPERATURE CRISTOBALITE BY X-RAY DIFFRACTION. *ANALYTICA CHIMICA ACTA*, v. 286, 1-10. DEB. 1994, pp. 107-116.

FISCHBECK R., MULLER G. (1971) – MONOHYDROCALCITE, HYDROMAGNESITE, NESQUEHONITE, DOLOMITE, ARAGONITE AND CALCITE IN SPELEOTHEMS OF THE FRANKISCHE SCHWEIZ, WESTERN GERMANY. *CONTRIB. MIN. PETROL.*, v. 33, pp. 87-92.

GAL A., HIRSCH A., SIEGEL S., LI C., AICHMAYER B., POLITI Y, FRATZL P., WEINER S., ADDADI L. (2012) – PLANT CYSTOLITHS: A COMPLEX FUNCTIONAL BIOCOMPOSITE OF FOUR DISTINCT SILICA AND AMORPHOUS CALCIUM CARBONATE PHASES. *CHEMISTRY*, 2012 AUG. 13, v. 18(33), pp 10262-70.

GUNNARSSON I, ARNORSSON S. (2000) – AMORPHOUS SILICA SOLUBILITY AND THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF H₄SiO₄ IN THE RANGE OF 0° TO 350° AT PSAT. *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA*, 64, 2295-2307.

GUTHRIE G.D., BISH D.L. (1995) – MODELING THE X-RAY DIFFRACTION PATTERN OF OPAL-CT. *AM. MINERALOGIST*, v. 80. pp. 869-878.

HILL C., FORTI P. (1997) - CAVE MINERALS OF THE WORLD. NATIONAL. SPELEOLOGICAL SOCIETY, UNTSVILLE, USA.

HOLLAND H.D., KIRSIPU T.W., HUEBNER J.S., OXBURG U.M. (1964). ON SOME ASPECTS OF THE CHEMICAL EVOLUTION OF CAVE WATERS. *JOUR. GEOL.*, v. 72, pp. 36-67.

KRAUSKOPF K. B (1956) – DISSOLUTION AND PRECIPITATION OF SILICA AT LOW TEMPERATURES. . *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA*, 10, 1-26.

LOSTE E., WILSON R.M., SESHADRI R., MELDRUM F.C. (2003) – THE ROLE OF MAGNESIUM IN STABILISING

AMORPHOUS CARBONATE AND CONTROLLING CALCITE MORPHOLOGIES. *JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH*, v. 254, 1-2, pp. 206-218.

MERLAK E. (2014) – SOLUBILITÀ DELLA SILICE NELL'INTERAZIONE ACQUA-FLYSCH DEL CARSO TRIESTINO. *ATTI E MEM. COMM. GROTTA E. BOEGAN*, v. 44, pp. 73-89, TRIESTE.

MEYERS P. (1999) – BEHAVIOR OF SILICA IN ION EXCHANGE AND OTHERS SYSTEMS. *INTERNAT. WATER CONF. (IWC 99-64)*. ENGINEERS' SOCIETY OF WESTERN PENNSYLVANIA.

MOORE G.W. (1964) – ARAGONITE GEOLOGIC THERMOMETER-DISCUSSION. *NITTANY GROTTA NEWSL.*, v. 12, 6, pp. 120-121

POBEQUIN T. (1955) – SUR LES CONCRETIONS CALCAIRES OBSERVÉES DANS LA GROTTA DE MOULIS (ARIÉGE). *COMP. REND. SOM. SÉANCES SOC. GÉOL. FRANCE*, v. 241, pp. 1971-1973

RADHA A.V., FORBES T. Z., KILLIAN C. E., P.U.P.A. GILBERT, A. NAVROTSKY (2010) – TRANSFORMATION AND CRYSTALLIZATION ENERGETICS OF SYNTHETIC AND BIOGENIC AMORPHOUS CALCIUM CARBONATE. *PNAS*, SEPT. 21, 2010, v. 107, 38, pp. 16438-16443.

RAZ S., TESTENIERE O., HECKER A., WEINER S., LOQUET G. (2002) – STABLE AMORPHOUS CALCIUM CARBONATE IS THE MAIN COMPONENT OF THE CALCIUM STORAGE STRUCTURES OF THE CRUSTACEAN *ORCHESTIA CAVIMANA*. *BIOL. BULL.*, 203, pp. 269-274.

RIMSTIDT J.D. (1997) – QUARTZ SOLUBILITY AT LOW TEMPERATURES. *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA*, 61, 2553-2558.

RODRIGUEZ-BLANCO J.D., SHAW S., BENNING G. (2008) – HOW TO MAKE "STABLE" ACC: PROTOCOL AND PRELIMINARY STRUCTURAL CHARACTERIZATION. *MINERALOGICAL MAGAZINE*, FEBRUARY 2008, v. 72(1), pp. 283-286.

RODRIGUEZ-BLANCO J.D., BOTS P., RONCAL-HERRERO T., SHAW S., BENNING L.G. (2012) – THE ROLE OF pH AND Mg ON THE STABILITY AND CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS CALCIUM CARBONATE. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, v. 536, SUPPL. 1, pp 477-479.

STANKOVIC N.J., PURENOVIC M.M., RANDELOVIC M.S., PURENOVIC J.M. (2011) – THE EFFECTS OF COLLOIDAL SiO₂ AND INHIBITOR OF THE SOLID DEPOSIT FORMATION IN GEOTHERMAL WATER OF LOW HARDNESS. *HEM. IND.*, v. 65(1), pp. 43-51.

VAN LIER J.A., DE BRUIN P.L., OVERBEEK J. TH. G. (1960) – THE SOLUBILITY OF QUARTZ. *J. PHYS. CHEM.*, 64 (11), 1675-1682).

WILLIAMS L.A., CRERAR D.A. (1985) – SILICA DIAGENESIS, II. GENERAL MECHANISM, *JOURNAL OF SEDIMENTARY PETROLOGY*, 55, 3, 312-321.