

Graziano Cancian, Clarissa Brun, Antonella Miani

Noduli di todorokite nell'Abisso Skerk (Carso Triestino)

Riassunto - Nell'Abisso Skerk (Carso Triestino) sono stati raccolti tre noduli scuri e teneri, alla profondità di circa 100 metri. L'esame tramite la diffrattometria a raggi x, integrata da una prova chimica, ha dimostrato che il minerale principale è la todorokite, un ossido idrato di manganese ancora poco conosciuto nelle grotte della nostra Regione. Sono presenti anche quarzo, inclusioni argillose e probabili sostanze organiche carboniose. La struttura interna è generalmente stratificata, con strati di spessore submillimetrico. Tutte queste caratteristiche sembrano indicare che il materiale manganifero è stato trasportato in profondità dalle acque di percolazione e poi depositato, con successivi fenomeni di rimaneggiamento, che hanno dato luogo alla formazione di qualche nodulo. L'origine del manganese sembra duplice: può essere un prodotto residuale della dissoluzione delle rocce carbonatiche e quindi presente anche nella "terra rossa" di superficie, ma la sua concentrazione può avere anche un'origine biologica. La todorokite è un indicatore di condizioni ossidanti.

Abstract - We collected three dark and soft nodules inside the Skerk Abyss (Abisso Skerk - Trieste Karst), at a depth about 100 m. The examination by x-ray diffraction, integrated by a chemical test, showed that the mainly mineral is todorokite, a manganese oxide hydrate, still little known in the caves of our Region. There are also quartz, clay inclusions and likely organic carbonaceous substance. The internal structure is generally stratified, with submillimetric layers. All of these features seem to indicate that the manganiferous material was transported by deep percolation waters and then deposited, with subsequent remodelling phenomena, which have led to the formation of some nodules. The origin of manganese seem twofold: it can be a residual product of the dissolution of carbonate rocks and then also present in the "terra rossa" of the surface, but its concentration can also have a biological origin. todorokite is an indicator of oxidizing environments.

Premessa

L'Abisso Skerk 6328/6138 VG si apre nel Carso Triestino (Prepotto), alla quota di 240 m slm ed è tuttora in corso di esplorazione. Al momento è stata

1) Club Alpinistico Triestino, Gruppo Grotte - Trieste

2) Società di Studi Carsici "A. F. Lindner" - Ronchi dei Legionari (Go)

raggiunta la profondità di circa 150 metri. Si sviluppa entro litotipi carbonatici del Cretacico superiore, costituiti da calcari, dolomie e dai vari termini intermedi.

Alla profondità di circa 100 metri, a terra, tra i detriti, sono stati raccolti tre piccoli noduli scuri. Si trovavano in una sala, dove lungo tutte le pareti, a circa mezzo metro dal pavimento e per un'altezza di circa un metro, è ben visibile una fascia di fossili, principalmente rudiste. Il pavimento è formato da detriti ed è fitizio, nel senso che è sospeso sopra al "vecchio fondo" posto circa 15 metri più in basso.

La morfologia di questa parte di grotta dà l'idea dell'inghiottitoio che doveva essere stato ed è la "vera grotta", nel senso che l'Abisso Skerk è un troncone di un collettore principale o comunque di un'arteria importante che convogliava e

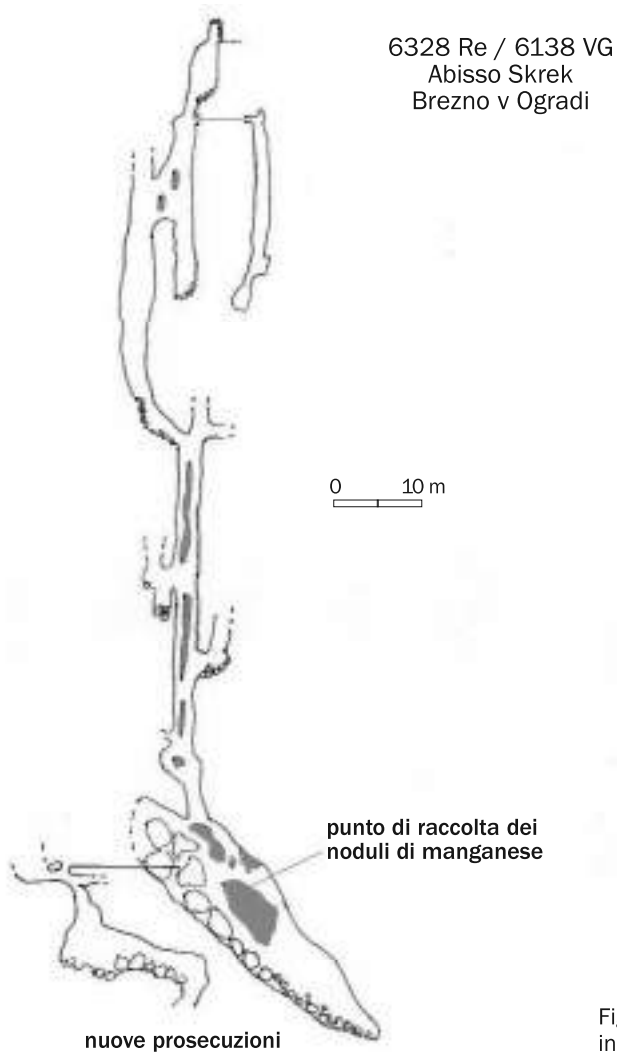


Fig. 1 - Rilievo dell'Abisso Skerk con indicato il punto di raccolta dei noduli.



Fig. 2 - I tre noduli raccolti nell'Abisso Skerk.

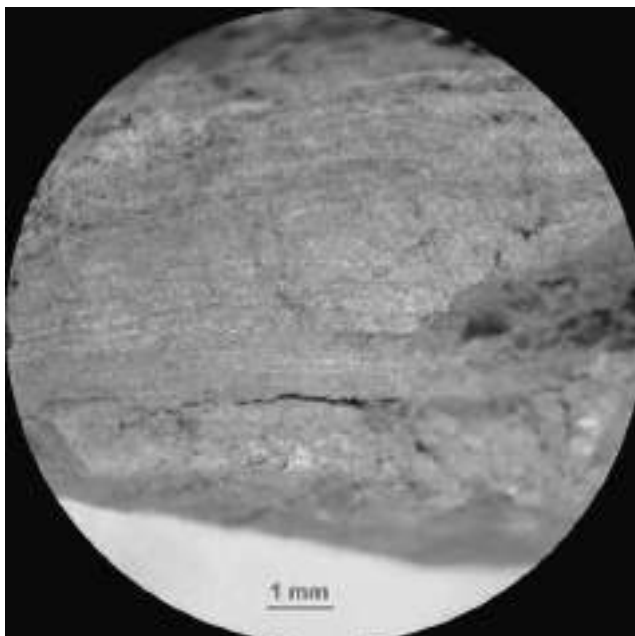


Fig. 3 - La struttura interna di un nodulo, vista al microscopio, mostra una sequenza di piccoli strati sub millimetrici.

portava le acque. I pozzi sovrastanti questa sala, nei quali si scende per arrivare fino a questo punto, sono dei fusi formati in seguito, lungo una frattura principale, mentre l'ultima grande verticale dopo una finestra orizzontale, è un tipico pozzo a cascata e da qui la grotta assume la morfologia di una forra discendente.

I noduli raccolti per le analisi sono stati tre, di colore nero e bruno scuro ed hanno la caratteristica di essere molto teneri, infatti, si rompono facilmente con le dita. Il più grande pesa 6,95 grammi ed ha queste dimensioni: 30x20x14 mm. La polvere asciutta sporca facilmente le mani di nero, caratteristica tipica dei minerali manganesiferi.

Diffrazione a raggi X, test chimico e osservazioni al microscopio binoculare

Dai campioni è stata ricavata una quantità di materiale, destinata alle analisi, che è stata lasciata asciugare a temperatura ambiente (19°-20°C) per alcuni giorni. Si è ottenuta una polvere nerastra che è stata poi analizzata, tramite la diffrazione a raggi x, nel Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università di Trieste.

Si è visto così che questo materiale era costituito da todorokite e quarzo.

I riflessi della todorokite, che in realtà è il minerale più abbondante, sono piuttosto bassi, il che è indicativo di un mediocre grado di cristallinità.

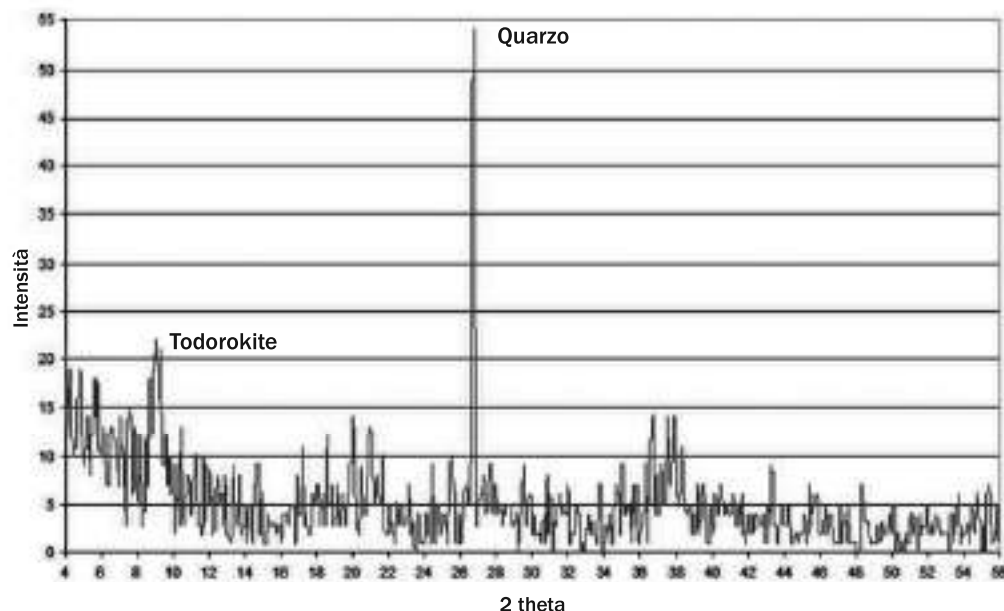


Fig. 4 - Diffattogramma di un nodulo. Sono evidenziati i riflessi principali della todorokite e del quarzo.

Il suo riflesso principale si trova a $d = 9,65 \text{ \AA}$.

Tramite il software CellCalc (by H. Miura) sono stati calcolati i parametri di cella, che sono stati confrontati con quelli della todorokite di riferimento JCPDS 18-1411.

A questo proposito si precisa che il minerale appartiene al sistema monoclinico, però, il cartellino JCPDS 18-1411 riporta un sistema "pseudo-rombico" poiché l'angolo β è molto vicino a 90° . Come si può notare in tab. 2, i parametri di cella sono risultati molto simili.

Altri studi, tuttavia, riportano dati diversi (MIURA, 1987, POST et al., 1988, 2003) e in particolare l'angolo β risulta attorno a 94° .

nodulo Abisso Skerk		Quarzo JCPDS 5 - 0490		Todorokite JCPDS 18-1411	
d	I/10	d	I/10	d	I/10
9,65	37			9,65	100
7,13	4			7,02	40
4,78	16			4,82	70
4,45	19			4,48	70
4,25	18	4,26	35		
3,34	100	3,343	100		
3,20	8			3,20	10
3,03	10			3,07	40
2,756	8			2,75	10
2,450	23	2,458	12		
2,475				2,46	40
2,417	21			2,42	10
2,350	14			2,35	40
2,285	9	2,282	12	2,28	10
2,230	9	2,237	6		
2,191	5			2,20	5
2,130	4	2,128	9	2,13	10
1,996	9			1,98	10
1,981	7	1,980	6		
1,910	6			1,91	5
1,819	6	1,817	7		
		1,801	< 1		
1,758	7			1,77	10
1,677	9	1,672	7	1,67	10
1,657	9	1,659	3		
1,644	6			1,64	10
1,542	9	1,541	15		
1,539	9			1,54	10

Tab. 1 - Risultati della diffrazione a raggi x. Spettro di polveri del nodulo proveniente dall'Abisso Skerk confrontato con quello del quarzo e della todorokite ICPDS 18-1411.

	Todorokite JCPDS 18-1411	Todorokite Abisso Skerk
a0	9,65	9,656
b0	10,29	10,298
c0	2,84	2,844
â	~ 90°	89,04°
volume	-	282,83

Tab. 2 - Parametri di cella (lati e volume in Å) della todorokite dell'Abisso Skerk confrontati con quelli della todorokite di riferimento.

Dopo la diffrattometria a raggi x, è stata eseguita anche una semplice prova chimica per confermare la presenza della todorokite. Foshag (1935), infatti, riferisce che questo minerale è solubile in acido solforico concentrato con formazione di una soluzione rosso-violetta.

Alcuni grammi di sostanza, pertanto, sono stati immersi in acido solforico. Inizialmente si è ottenuta una soluzione di colore bruno scuro, forse anche per la presenza di sostanza organica o per la presenza di altri stati di ossidazione del manganese. Poi, dopo alcune ore, il colore ha iniziato a virare verso il violetto e il rosa.

A completezza d'informazione è utile aggiungere che si sono avuti altri indizi di presenza, anche se molto scarsa, di sostanza organica. Ad esempio, quando la polvere è stata versata in acqua, alcuni elementi galleggiavano. Portati alla fiamma, bruciavano o carbonizzavano.

La conferma della presenza di scarsa sostanza organica è stata data anche dalle osservazioni al microscopio binoculare, infatti, in un nodulo sono stati osservati dei sottili elementi allungati (alcuni millimetri), di colore marrone chiaro, simili a resti vegetali e qualche filamento.

Le osservazioni al microscopio, però, hanno portato ad altri risultati, infatti, è stato possibile studiare la struttura interna. In particolare si è visto che è sottil-



Fig. 5 - La presenza della todorokite è confermata anche dalla colorazione violetta assunta dalla soluzione di acido solforico concentrato in cui è stata immersa la polvere in esame.

mente stratificata, con strati di spessore submillimetrico, che è la situazione prevalente, oppure irregolare con inclusioni di argille.

Principali caratteristiche della todorokite

La todorokite è un ossido idrato di manganese dalla formula chimica variabile e piuttosto complessa, poiché alcuni elementi possono essere presenti o meno o sostituirsi a vicenda. Gli elementi essenziali sono: calcio (Ca), idrogeno (H), manganese (Mn) e ossigeno (O). Possono essere presenti, però, anche: alluminio (Al), bario (Ba), potassio (K), magnesio (Mg), sodio (Na), stronzio (Sr).

Il nome di questo minerale deriva dalla miniera di Todoroki (Giappone), dove, nel 1934, è stato identificato per la prima volta. Successivamente è stato trovato in diverse altre località di tutto il mondo ed anche nei noduli marini ferro-manganesiferi. A questo proposito, sono stati descritti noduli con todorokite anche nel mare Adriatico (DOLENEC & FAGANELI, 1996; Doleneč, 1999).

In superficie, solitamente è un prodotto dell'alterazione meteorica di rocce e di suoli contenenti manganese.

La todorokite è associata spesso ad altri minerali di manganese, ossidi e idrossidi di ferro e minerali argillosi, perciò il suo riconoscimento non è sempre agevole. La difficoltà di trovare il minerale puro in natura, inoltre, rende complicato anche lo studio delle sue caratteristiche cristallografiche.

In considerazione del fatto che la composizione chimica è variabile, a causa della presenza o meno di Na, Ca, K, Ba, Sr, ecc. anche la posizione dei riflessi, nei diffrattogrammi a raggi x, può subire delle variazioni. Ad esempio, in vari studi

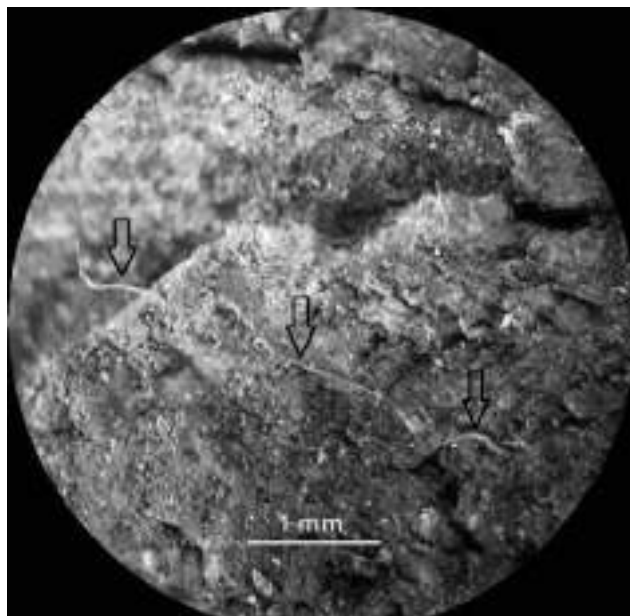
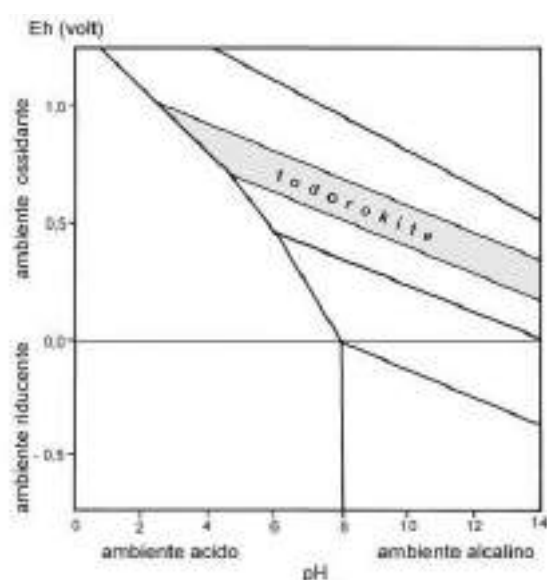


Fig. 6 - Struttura interna di un nodulo, illuminato con luce colorata per mettere in evidenza un filamento di probabile origine organica.

Sistema	monoclino
Classe	2m - prismatica
Formula chimica	$(\text{Mn}^{2+}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{K})(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg})_6\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oppure: $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Ba}, \text{Sr})_{1-x}(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Al})_6\text{O}_{12} \cdot 3-4\text{H}_2\text{O}$
Aspetto e giacitura nelle grotte	patine, incrostazioni, straterelli, noduli e masserelle irregolari, talvolta porose. Generalmente poco cristallizzata.
Colore	da marrone al nero, grigio violaceo, grigio scuro. Marrone in luce trasmessa, grigio chiaro in luce riflessa
Durezza	1,5 (tenera)
Peso specifico	3,67
Trasparenza	opaca
Lucentezza	da metallica a terrosa
Striscia	nera o marrone scuro
Solubilità	solubile in acidi



Tab. 3 - Caratteristiche principali della todorokite, tratte dalla letteratura corrente.

Fig. 7 - Campo di stabilità della todorokite, tratto da NAJAFPOUR et al. (2014), qui ridisegnato e semplificato.

che prendono in esame diversi campioni di todorokite, solitamente il riflesso principale può variare da 9,40 Å a 9,75 Å.

Infine, è interessante aggiungere che il minerale è stabile in diverse condizioni di pH, ma sempre in condizioni ossidanti (NAJAFPOUR et al., 2014).

La todorokite nelle grotte

HILL & FORTI (1997) nel libro *Cave Minerals of the World*, ricordano che la todorokite è stata segnalata in varie località del mondo, ma spesso senza dettagli. Solo più tardi, è stata trovata anche nelle grotte. Nel 1966, FISHER & WHITE, infat-

ti, la segnalano entro le grotte del Kentucky, Tennessee, Alabama e Georgia. In realtà, i materiali esaminati erano risultati amorfi, perciò la classificazione di todorokite era stata “suggerita” dalle analisi chimiche, ma non confermata dalla diffrattometria a raggi x.

Segnalazioni successive ci sono state anche in altre località degli Stati Uniti e di altre parti del mondo, però, stranamente, sono molto scarse le segnalazioni in grotte italiane.

A questo proposito, in ambiente speleologico, si ricorda che la todorokite è stata riconosciuta, per la prima volta nel Friuli Venezia Giulia entro la Grotta “Due Piani” 1166/4253 VG nel Carso Isontino (CANCIAN & PRINCIVALLE, 1994). Qui era stata trovata in uno scavo della galleria inferiore, in associazione a gibbsite e minerali argillosi. Consisteva in piccole masserelle tenere, polverulente se asciutte, di colore nero con qualche riflesso bluastro, che sporcavano facilmente le mani.

È utile aggiungere, però, che altre nostre ricerche, in diverse cavità naturali del Carso, hanno permesso di osservare polveri nerastre, apparentemente manganesifere, però sono risultate amorfe alla diffrattometria a raggi x e quindi non è stato possibile classificarle.

Depositi, incrostazioni e noduli di todorokite nelle grotte possono avere varie origini. Ad esempio, il manganese può essere stato trasportato in profondità dalle acque di percolazione (CILEK & FABRY, 1989), soprattutto se in superficie sono presenti resti organici di tipo palustre (FISHER & WHITE, 1966). Oppure i depositi di manganese sono correlati alla presenza di batteri *Leptothrix* (PECK, 1986) o all’azione del guano sulle pareti della grotta (MARTINI, 1993).

Di particolare interesse è lo studio di alcuni depositi ferromanganesiferi in grotte del Nuovo Messico (Guadalupe Mountains). In questo caso, infatti, la loro genesi è stata fortemente associata alla presenza di una comunità microbica, oltre che a processi chimici. Inoltre, si è notata una similitudine con i depositi che normalmente si trovano nei suoli di superficie (SPILDE et al., 2006). In considerazione di tutte queste osservazioni, gli autori propongono, tra l’altro, l’adozione del nuovo termine “*speleosoil*” per indicare un tipo di suolo che si forma nelle grotte.

Conclusioni

Il materiale ferro-manganesifero, che può accumularsi nei suoli e nelle grotte carsiche, è solitamente considerato un residuo della dissoluzione dei calcari (QUEEN, 1994).

Nel caso dei noduli manganesiferi dell’Abisso Skerk, la presenza associata del quarzo, di minerali argillosi e di probabile sostanza organica carbonizzata, fa supporre un’origine, almeno parziale, dai suoli di superficie. La struttura interna, in buona parte sottilmente stratificata, indica, invece, che il manganese è

stato trasportato dalle acque di percolazione e poi sedimentato dentro la grotta, in ambiente tranquillo, a bassa energia. In seguito, la formazione dei noduli può essere stata dovuta a fenomeni di ulteriore trasporto e rimaneggiamento locale.

Per quanto riguarda, infine, l'eventuale influenza microbica, per ora non si possono dare informazioni poiché non sono state fatte analisi in questo senso, essendo questa solo una prima nota informativa. In ogni caso, la presenza di batteri entro le grotte, a varie profondità, è un fatto documentato da tempo anche nel Carso (Crotti et al.1985) per cui non si può escludere una loro influenza.

Ringraziamenti

Gli Autori ringraziano il Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università di Trieste per aver permesso l'effettuazione delle analisi tramite la diffrazione a raggi X.

Bibliografia di riferimento

- CILEK V. & FABRI J., 1989 – Epigenetické, manganem bohaté polohy v krasových vyplních Zlatého kone v Českém krasu. *Ceskolov. Kras*, v. 40: 37-55.
- CROTTI D., CANSIAN G. & TAVAGNUTTI M., 1985 – Nuovi aspetti in campo speleologico: presenza, diffusione e ruolo dei batteri comuni con l'ambiente animale. *Atti VII Conv. Reg. di Speleol. del Fr. Ven. Giulia*, Gorizia 1-3 nov. 1985: 88-96.
- DOLENEC T., FAGANELI J., 1996 - Some peculiarities of Mn distribution in the Jabuka Pit. In: *The interactions between sediments and water*. Abstracts of 7th International Symposium Baveno, 1996, Italy: 62.
- DOLENEC T., 1999 - Some characteristics of Mn distribution in the surficial sediment from the Adriatic Sea. *RMZ – Material and Geoenvironment*, 46: 443-447.
- FISHER J.R., WHITE W.B., 1966 - Manganese mineralization. *Cave Res. Fnd., Ann. Rept.*, n.8, pp. 7-10.
- FOSGAG W.F., 1935 – New mineral names. *Am. Mineralogist*, 20: 678. Summary of article by Yoshimura in *Journal of the Faculty of Science, Hokkaido Imp. Univ.*, s. IV, Geol. and Min. 2, n. 4: 289-297.
- HILL C.A., FORTI P., 1997 - Oxides and hydroxides. In: *Cave minerals of the world*. Nat. Speleol. Society, Huntsville, Alabama, USA, pp. 123-136.
- Martini J.E., 1993 – A concise review of the cave mineralogy of southern Africa. *Proc. 11th Int. Cong. Speleol.*, Beijing (pubbl. 1993-1994), pp. 72-75.
- Miura H., 1987 – Study of the crystal structure of todorokite by x-ray powder. *Theses (doctoral)*, 25/12/1987, Okkaido University.
- NAJAPPOUR M.M., HOLYSKA M., SHAMKHALI A. M., KAZEMI S. H., HILLIER W., AMINI E., GHAEMMAGHAMI M., SEDIGH D. J., MOGADDHAM A. N., MOHAMADI R., ZAYNALPOOR S. & BECKMANN K., 2014 – The role of nano-sized manganese oxides in the oxygen-evolution reactions by manganese complexes: towards a complete picture. *Dalton Transactions*, n. 34: 13122-13135.
- PECK S.B., 1986 – Bacterial deposition of iron and manganese oxides in North American caves. *Nat. Speleol. Soc. Bull.*, v. 48, n. 1: 26-30,
- POST J.E. & BISCH D.L., 1988 – Rietveld refinement of the todorokite structure. *Am. Mineralogist*, v. 73: 861-869.

- POST J.E., HEANEY P.J. & HANSON J., 2003 – Synchrotron x-ray diffraction study of the structure and dehydration behaviour of todorokite. *Am. Mineralogist*, v. 88: 142-150.
- QUEEN J.M., 1994 – Influence of thermal atmospheric convection on the nature and distribution of microbiota cave environments. In: I. D. SASOWSKY and M.V. PALMER (eds). *Breakthroughs in karst geomicrobiology and redox geochemistry*. Abstracts and field trip-guide for the symposium held, February 16 through 19, 1994 Colorado Springs, CO Spec. Pub. 1. Karst Waters Institute, Inc. Charles Town, WV, pp. 62-64.
- SPILDE M.N., NORTHUP D.E. & BOSTON P.J., 2006 – Ferromanganese deposits in the caves of the Guadalupe Mountains. In: *Cave and Karst of Southeastern New Mexico*, New Mexico Geological Society 57th Annual Fall Field Conference Guidebook: 161-166.