



Robertsite: un nuovo fosfato di grotta scoperto nella Tagusan Cave (Palawan – Filippine)

SIMONE BILLI¹, PAOLO FORTI^{1,2}, ERMANNANO GALLI³, ANTONIO ROSSI³

¹ Istituto Italiano di Speleologia

² La Venta Esplorazioni Geografiche: paolo.forti@unibo.it

³ Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Modena e Reggio Emilia

Abstract

The Tagusan cave is a hydrologic tunnel in the karst massif hosting the famous Porto Pricesa Underground River in the Palawan Island (Philippines). It hosts some speleothems among which are worth to be cited some black pearls. A few of them have been sampled to be analyzed from the textural and mineralogical point of view.

The optical microscope analyses put in evidence that the inner structure of these pearls is un-homogeneous, consisting of a nucleus often made by aggregates of yellowish oolites covered by alternated pitch-dark and reddish layers. The mineralogical analyses find out that the growing layers consist of amorphous phosphates and robertsite $[\text{Ca}_6\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_9\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$, which is here recognized, for the first time, as cave mineral. The x-ray patterns and the EDAX analyses suggest also the presence of janggunitite $[\text{Mn}_{5-x}(\text{Mn},\text{Fe})_{1-x}\text{O}_8(\text{OH})_6]$, but no definitive proof of it has been yet achieved. Strengite-Al, $[(\text{Fe},\text{Al})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ is the main component of the yellowish oolites in the pearl's nucleus.

The genesis of these peculiar cave pearls is strictly related to the biological digestion processes of the guano deposits. In fact at the beginning of their evolution the feeding water directly crossed guano deposits, while now the few still active dripping practically has no contact with it.

Keywords

Cave Minerals, Cave Pearls

Riassunto

La Tagusan Cave è una cavità di attraversamento che si apre nel massiccio calcareo che ospita la famosa grotta Porto Pricesa Underground River nell'isola di Palawan (Filippine). Al suo interno sono state rivenute alcune pisoliti di colore nero che sono state campionate e quindi analizzate dal punto di vista tessiturale e mineralogico. Le analisi al microscopio ottico hanno evidenziato come queste pisoliti non siano omogenee ma siano costituite da un nucleo spesso costituito da una aggregazione di ooliti giallastre su cui si è depositata un'alternanza di sottili strati picei e rossastri. L'analisi mineralogica delle bande di accrescimento ha evidenziato la presenza, oltre a fosfati di calcio praticamente amorfi, di robertsite $[\text{Ca}_2\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, un fosfato che non era mai stato segnalato prima in grotta. Sempre in queste bande, sulla base degli esami röntgenografici e delle analisi EDAX, si è ipotizzata la presenza anche di janggunitite $[\text{Mn}_{5-x}(\text{Mn},\text{Fe})_{1-x}\text{O}_8(\text{OH})_6]$, di cui però non si è raggiunta la certezza. Nel nucleo invece è stato possibile identificare la presenza di strengite-Al $[(\text{Fe},\text{Al})(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

La genesi di queste particolari pisoliti è da mettere in relazione con i processi di digestione biologica del guano che all'inizio della loro evoluzione doveva essere abbondante nelle acque che fluivano nella grotta, mentre ora, l'apporto idrico è molto più scarso e proviene da stillicidi che hanno scarsa relazione con il guano medesimo.

Parole Chiave

Minerali di grotta, pisoliti

Introduzione

L'isola di Palawan, nell'arcipelago delle Filippine è caratterizzata da una forma stretta ed allungata ed è prevalentemente montuosa (Fig. 1). Una parte del suo territorio presenta formazioni carbonatiche cenozoiche affioranti in cui si è sviluppato un classico carso tropicale.

L'area carsica del Monte St. Paul (1028 m slm) occupa una superficie di circa 35 km² ed è costituita da calcari massicci micritici appartenenti all'Oligocene superiore-Miocene inferiore; questa formazione ha uno spessore superiore ai 500 m e ricopre siltiti, arenarie, marmi e lave oligoceniche (Piccini & landelli 2010).

Gran parte del massiccio di St. Paul (Fig. 1) è occupata dal sistema carsico omonimo, probabilmente il più grande estuario sotterraneo del mondo (De Waele & Forti 2003).

Recenti spedizioni speleologiche, però, hanno scoperto nelle zone meridionali del Monte St. Paul 6 grotte di cui 3 hanno caratteristiche simili essendo tutte caratterizzate

da imponenti gallerie di attraversamento che collegano tra loro alcune grandi depressioni (Piccini et al. 2007). Una di queste cavità è la Tagusan cave (il cui nome nella lingua locale significa appunto traforo).

La grotta (Fig. 2) si sviluppa per 515 metri con un dislivello massimo di 27. La sua parte centrale è caratterizzata da grandi ambienti molto concrezionati, che però evidenziano un periodo di forte corrosione degli stessi.

In un'area pianeggiante laterale (Fig. 2), dove ancora è presente un attivo stillicidio, sono state osservate alcune piccole vaschette al cui interno vi erano delle pisoliti di colore nero (Fig. 3), di forma spesso irregolare e con diametri che variavano dai 2 ai 4 cm. Alcune di queste sono state campionate per studiarle.

Nel presente lavoro, dopo una breve descrizione morfologica e tessiturale di queste pisoliti se ne discute la composizione mineralogica anche allo scopo di avere dati sull'evoluzione speleogenetica della grotta.

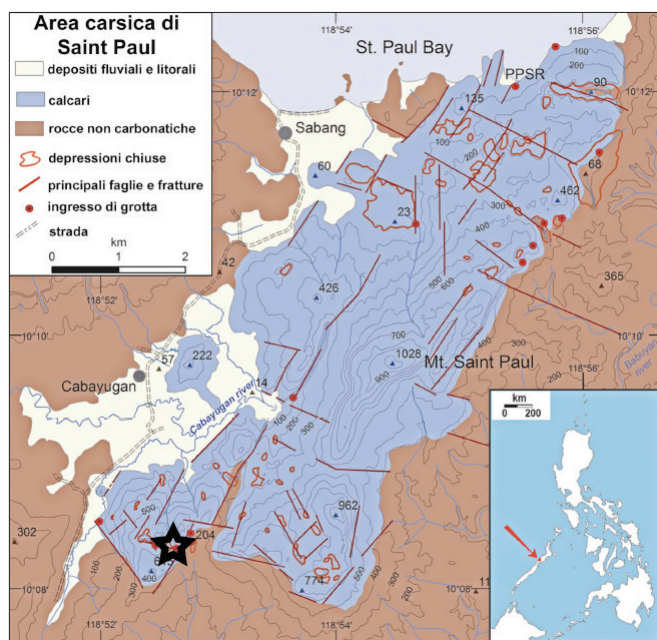


Fig. 1 Schema geologico dell'area carsica del Monte Sant Paul con la localizzazione della Tagusan Cave (da Piccini & landelli 2010, modificato)

Fig. 1 Geological sketch of the karst area of Mt. St Paul with the location of the the Tagusan Cave (after Piccini & landelli, modified)

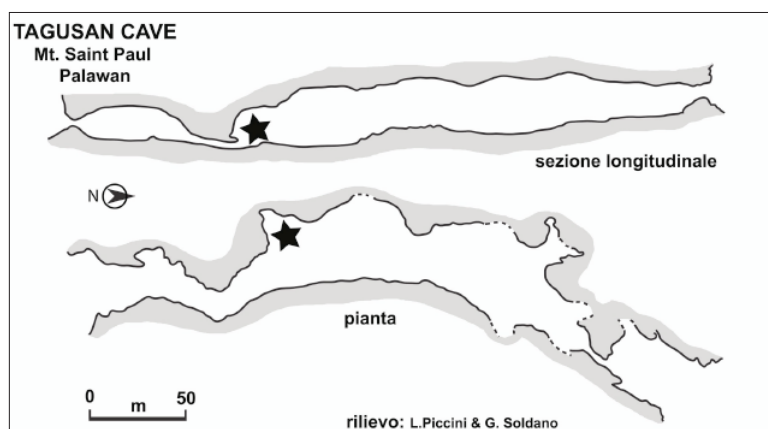


Fig. 2 Rilievo schematico della Tagusan Cave con indicazione della zona in cui si trovano le vaschette con le pisoliti nere (da Piccini et al. 2007, modificato)

Fig. 2 Sketch of the Tagusan cave with the location of the nests of the black cave pearls (after Piccini et al. 2007, modified)

Osservazioni sperimentali

Lo studio delle pisoliti della Tagusan Cave (Billi, 2008) è stato effettuato tramite osservazioni su sezioni sottili al microscopio stereoscopico e polarizzante, cui sono seguite analisi a Rx e infine determinazioni mediante microscopio elettronico (SEM-EDS).

L'analisi microscopica delle sezioni sottili (Fig. 4a) ha permesso di evidenziare che le pisoliti sono costituite, per la grande maggioranza, da un'alternanza di strati concentrici diversi che a forte ingrandimento appaiono rispettivamente di colore piceo e rossastro (Fig. 4b) disposti attorno ad un nucleo di pochi millimetri, di colore più chiaro. Ad ingrandimenti ancora maggiori è stato possibile evidenziare all'interno del nucleo alcune ooliti giallastre (Fig. 4c) e frammenti parzialmente corrosi di una concrezione carbonatica (fig. 4d).

Successivamente si sono effettuate analisi röntgenografiche mediante diffrattometro a polveri o con Camera Gandolfi sui materiali costituenti le varie zone delle pisoliti: in particolare la parte esterna, il nucleo e un livelletto di colore bianco che non era stato possibile caratterizzare in sezione sottile.

Le diffrattometrie ottenute sono risultate di difficile interpretazione in quanto le pisoliti sono evidentemente costituite da materiale scarsamente cristallino e inoltre l'elevato contenuto in manganese causa un forte fenomeno di diffusione che rende ancora più difficoltosa l'interpretazione del tracciato diffrattometrico.

Nonostante queste difficoltà le diffrattometrie hanno permesso di accertare la presenza di un fosfato di calcio del gruppo delle apatiti nel livelletto biancastro a struttura coralloide intercalato tra le bande picee e rossastre e nelle minuscole sacche bianche inglobate nelle stesse.

I livelli picei a frattura concoide e le microsferule picee a lucentezza metallica (Fig. 5) sono invece risultate essere formate da un fosfato di Ca e Mn, la robertsite $[\text{Ca}_2\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, cui è associato un altro minerale, con ogni probabilità un ossido di Mn e Fe, la janggunita $[\text{Mn}_{5-x}(\text{Mn,Fe})_{1-x}\text{O}_8(\text{OH})_6]$, anche se la sua identificazione non può essere considerata certa al 100%, essendo basata soltanto su pochi picchi dato che molti dei suoi principali sono mascherati da quelli della robertsite. Infine le ooliti giallastre presenti nel nucleo sono risultate costituite da strengite alluminifera $[(\text{Fe, Al})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.



Fig. 3 Una delle vaschette con pisoliti nere

Fig. 3 One of the black cave pearls nest (Natalino Russo, Las Venta)

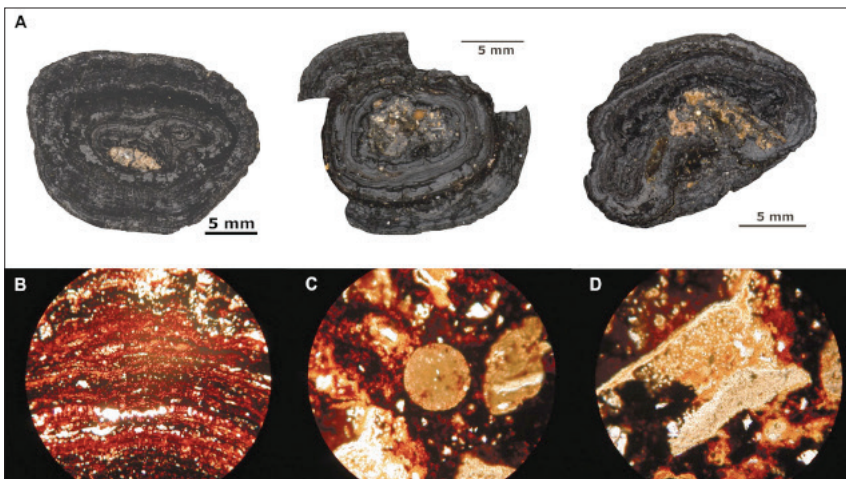


Fig. 4 A: sezione sottile di tre pisoliti nere; B: ad ingrandimento maggiore è evidente un'alternanza di livelli neri e rossi; C: struttura oolitica di colore giallastro presente nel nucleo di una delle pisoliti; D: un frammento di calcare con evidenti corrosioni superficiali

Fig. 4 A: thin section of three black cave pearls; B: at larger magnification an alternation of black and reddish layers are evident; C: a yellowish oolitic structure within the nucleus of a cave pearl; D: a limestone fragment with evident corrosion features

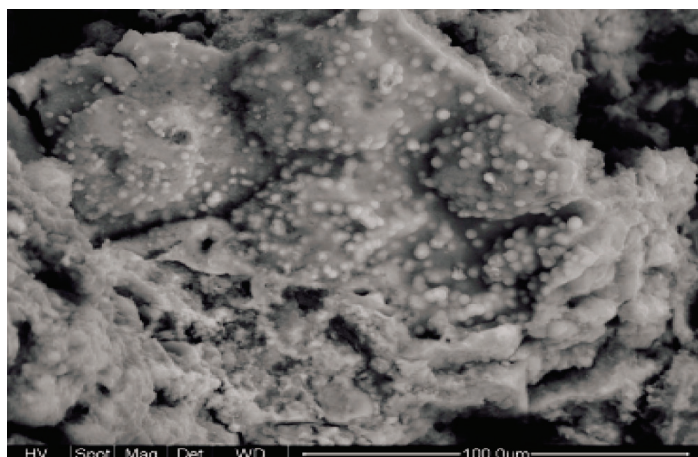


Fig. 5 Immagine al microscopio elettronico di un velo nero in cui sono evidenti strutture sferulitiche
Fig. 5 SEM images of the spherulitic structure inside a black layer

In conclusione è stato possibile dimostrare che le pisoliti nere della Tagusan cave hanno un nucleo costituito da strengite alluminifera mentre le bande di concrezionamento esterno sono costituite da un fosfato di calcio ed alluminio, la robertsite, con alternanze di un ossido di ferro e manganese scarsamente cristallino la cui composizione suggerisce essere janggunite. La variabilità composizionale all'interno delle pisoliti è poi ancora accresciuta dalle tasche e sottili veli di apatite.

Discussione

Pisoliti nere erano già state descritte per l'area carsica di Monte St. Paul (Forti et al., 1993), infatti in una piccola grotta (Lyon Cave) non molto distante dalla Tagusan, si erano osservate pisoliti morfologicamente e cromaticamente molto simili a quelle oggetto del presente studio.

La composizione mineralogica di queste ultime però era assai differente, anche se l'elemento cromoforo per tutte risultava essere lo stesso: il manganese. Nelle pisoliti della Lyon infatti il nucleo interno era costituito da un ciottolo di calcare, mentre nelle bande nere esterne (spesse solo alcuni millimetri), in cui per altro dominava il materiale organico amorfo, il manganese diventava progressivamente l'elemento dominante dando luogo a tre differenti minerali: un carbonato (la rodocrosite $MnCO_3$) e due ossidi (la manganite $MnO(OH)$ e la pirolusite MnO_2). Anche nelle pisoliti della Lyon poi erano presenti sottili veli biancastri attribuibili a minerali del gruppo delle apatiti.

Un'ultima differenza fondamentale tra le pisoliti della Lyon e quella della Tagusan era data dall'abbondante presenza sulla superficie di queste ultime di evidenti forme biotiche, forme invece totalmente assenti nelle pisoliti della Lyon.

Nel caso della Lyon cave, sia per lo scarso spessore dei livelli neri che per la presenza di abbondante materiale organico ancora non mineralizzato, si era supposto che

l'evoluzione dei livelli neri fosse un fenomeno abbastanza recente, che si era sviluppato solo da alcune decine o poche centinaia di anni. La scarsa presenza di fosfati poi permetteva di giustificare l'esistenza sia di un nucleo carbonatico poco alterato e, all'interno dei livelli neri, di un carbonato di manganese. Infatti questi due minerali sarebbero stati incompatibili con una abbondante presenza di ioni fosfati.

Infine la completa assenza di strutture organogene suggeriva che l'ossidazione che aveva portato alla formazione degli ossidi di manganese fosse prevalentemente di natura inorganica e che quindi non si fossero ancora attivati i processi di ossidazione organica del guano, forse anche per il fatto che tali depositi sono certamente molto recenti.

La struttura e la composizione mineralogica delle pisoliti della Tagusan cave danno indicazioni molto differenti sia sui meccanismi evolutivi che per il tempo in cui questi sono stati attivi.

La presenza di un nucleo essenzialmente costituito da strengite ci indica infatti che, inizialmente, le condizioni erano favorevoli alla formazione di fosfati: indice questo che già all'inizio in questa grotta dovevano esistere depositi consistenti di guano già in via di mineralizzazione. La presenza sempre nei nuclei di queste pisoliti di frammenti di calcare parzialmente corrosivo sono una conferma di quanto appena detto dato che l'acido fosforico, essendo forte, tende a spostare l'acido carbonico dai suoi sali.

Dopo un primo periodo in cui le acque della grotta dovevano necessariamente essere ricche in P, Fe e Al, il loro chimismo è mutato e sono divenute infatti ricche soprattutto in Mn.

Dato che la grotta è ancora abbastanza ricca di guano, anche se non freschissimo, è difficile supporre che la variazione del chimismo sia avvenuta a seguito di un minor apporto di materiale organico nelle acque di percolazione. Appare quindi molto più logico supporre una drastica variazione del regime idrico a livello delle vaschette in cui le pisoliti si andavano formando.



Bisogna infatti tener presente che i sali fosfatici sono normalmente pochissimo solubili e tendono quindi a precipitare nelle immediate vicinanze di dove si stanno producendo. La loro relativa mobilità può essere aumentata solo da un rapido flusso idrico che, da un lato, impedisca la sovrasaturazione a livello del guano che si sta mineralizzando, e, dall'altro, favorisca la migrazione degli ioni a una certa distanza.

La formazione di strengite quindi è indice di un ambiente di circolazione rapida, che permette agli ioni fosfato di migrare fino a raggiungere le vaschette ove si depositavano le ooliti fosfatiche in un regime di energia media-bassa.

L'esistenza di grandi concrezionamenti, molto diffusi all'interno della grotta e attualmente in fase senile, confermano che il flusso idrico doveva necessariamente essere abbastanza elevato e la presenza nei nuclei delle pisoliti nere anche di frammenti di carbonato di calcio fortemente corrosivo è in accordo con questa ipotesi.

Dopo questo primo stadio evolutivo, la quantità d'acqua che fluiva all'interno della grotta è diminuita notevolmente, fossilizzando gran parte delle grandi concrezioni carbonatiche, lasciando attualmente solo alcuni stillicidi, tra cui appunto quelli che sono ancora oggi attivi a livello delle vaschette.

Il calo dell'idrodinamica ha fatto sì che la strengite non potesse più svilupparsi a causa di una minore concentrazione di ioni fosfato a livello delle vaschette. Ma la presenza di pochi ioni fosfato, essendo concomitante ai processi di ossidazione che, contestualmente per la diminuita idrodinamica, si erano attivati all'interno delle vaschette, ha fatto sì che iniziasse la deposizione di robertsite assieme a quella di un ossido di manganese (janggalite). I fenomeni ossidativi sono stati qui evidentemente controllati, se non totalmente certo in gran parte, da microorganismi, che utilizzavano il surplus di energia per produrre la biomassa che permea totalmente le bande nere delle pisoliti.

Da ultimo va notato che in questo contesto le piccole tasche e i livelletti di apatite possono essere interpretati come il risultato di brevi periodi in cui l'idrodinamica subiva un'accelerazione (possibili periodi di alta piovosità).

Conclusioni

Lo studio delle pisoliti nere della Tagusan Cave ha permesso di identificare un nuovo minerale di grotta (la robertsite) e un altro molto probabile (la janggalite). Inoltre sulla base delle caratteristiche tessiturali e composizionali è stato possibile definire le caratteristiche idrodinamiche che si sono succedute all'interno della grotta nel periodo di sviluppo di questi speleotemi.

Ma l'interesse di queste pisoliti, come anche quelle precedentemente studiate della Lyon cave, travalica il

ristretto ambito di queste piccole grotte. Infatti il sistema carsico dell'Underground River è caratterizzato dalla presenza quasi ubiquitaria di grandi crostoni neri che apparentemente sembrano molto simili alle pisoliti della Lyon e della Tagusan, anche se nell'UR sono tutti speleotemi evidentemente attualmente inattivi.

Sarà quindi molto interessante lo studio, attualmente appena iniziato, di questi crostoni, che permetteranno di stabilire innanzitutto se effettivamente la janggalite sia da considerarsi a tutti gli effetti un nuovo minerale di grotta oppure no.

Inoltre lo studio di queste particolari concrezioni del sistema carsico di Saint Paul permetterà di meglio definire il quadro paleoclimatico e paleoambientale che ha caratterizzato questo grande sistema carsico nell'ultimo periodo del suo sviluppo.

Ringraziamenti

Si ringrazia La Venta Esplorazioni Geografiche per aver fornito il supporto durante le spedizioni sul terreno e il Laboratorio Grandi Strumenti dell'Università di Modena e Reggio Emilia per la collaborazione nell'analisi dei materiali.

BIBLIOGRAFIA

BILLI S., 2008 – *Studio mineralogico e genetico delle pisoliti nere della Tagusan cave (Palawan Filippine)* Università di Bologna, Tesi di laurea in Scienze Geologiche AA.2006-2007: 46 pp.

DE WAELE J., FORTI P., 2003 – *Estuari sotterranei* in CICOGNA F., NIKE BIANCHI C., FERRARI G., FORTI P. (Ed.) *Grotte Marine: cinquant'anni di ricerca in Italia* Ministero dell'Ambiente, p. 91-104.

FORTI P., GORGONI C., ROSSI A. & PICCINI L., 1993 – *Studio Mineralogico e genetico delle pisoliti nere della Lyon Cave (Palawan – Filippine)*. XVI Congr. Naz. Spel., Udine 1990, vol. 1, 59-72.

PICCINI L., IANDELLI N., 2010 – *Tectonic uplift, sea level changes and Plio-Pleistocene evolution of a coastal karst system: the Mount Saint Paul (Palawan, Philippines)* *Earth Surface Processes and Landforms*, 36: 594-609.

PICCINI L., MECCHIA M., BONUCCI A. & LO MASTRO F., 2007 – *Nuove esplorazioni speleologiche nel carso di St. Paul*. KUR 9 (Dic. 2007), Suppl., pp. 15.