

FRANCESCO BALENZANO, LUIGI DELL'ANNA e MICHELE DI PIERRO *

« TERRE ROSSE » FERRIFERE
DELLE GROTTI DI CASTELLANA (BARI):
RICERCHE CHIMICHE E MINERALOGICHE **

RIASSUNTO. — Sono stati esaminati alcuni campioni di un materiale di aspetto ocreo rinvenuto entro alcune sacche di « terra rossa » presenti nelle Grotte di Castellana (Bari), ove costituiva esili straterelli intercalati ad altri di « terra rossa » normale.

Il materiale in esame risulta contenere notevoli proporzioni di CaCO_3 polverulento (da qualche unità fino ad oltre 80 %). La frazione non carbonatica appare fortemente arricchita in Fe_2O_3 rispetto ad una tipica « terra rossa ». Questo eccesso di Fe è mineralogicamente presente sotto forma di goethite; i dati analitici mostrano che dalla sottrazione di $\text{FeO}(\text{OH})$ e CaCO_3 in eccesso si ottiene la composizione di una « terra rossa » tipica.

Vengono avanzate alcune ipotesi circa le probabili condizioni di deposizione e di trasporto di questi materiali.

ABSTRACT. — Several samples of an ochraceous material present in some deposits of « terra rossa » of the « Grotte di Castellana » have been examined. This material forms small layers interbedded in « terra rossa » and contains considerable amounts of CaCO_3 (from some units to over 80 %).

The non carbonate fraction appears to be greatly enriched in Fe_2O_3 when compared with a typical « terra rossa »; this excess of Fe is mineralogically present as goethite.

The analytical data show that the composition of a typical « terra rossa » is obtained by subtracting excess of CaCO_3 and $\text{FeO}(\text{OH})$.

Some hypotheses are carried out about the probable deposition and transport conditions of examined materials.

Introduzione

I campioni esaminati provengono da sette sacche ubicate in punti diversi delle Grotte di Castellana (fig. 1), a quote variabili da —69 a —72 m rispetto al piano di campagna. Tali sacche sono comprese di regola fra strati calcarei del Cretaceo ⁽¹⁾ ed espongono sezioni di forma lenticolare (1,5-2,0 m in orizzontale e 0,5 m di spessore massimo). Una sola di esse, quella che si trova in prossimità

* Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bari.

** Lavoro eseguito con il contributo finanziario del C.N.R. nell'ambito dei contratti per ricerche su sedimenti della zona pugliese-lucana.

⁽¹⁾ I calcari in questione, già attribuiti da V. CAMPOBASSO e C. OLIVIERI (1967) al « Calcare di Ostuni » (Senoniano inferiore e medio), sono attualmente riferiti al « Calcare di Altamura » (Senoniano). Cfr. II ediz. foglio 190 Carta Geologica d'Italia (1969).

del cosiddetto « *Laghetto dei Cristalli* » (fig. 1), poggia sul calcare ma è invece coperta da calcite spatica (stalagmite). Essa appare inoltre naturalmente divisa in due parti da un secondo strato stalagmitico, costituito anch'esso da calcite spatica, che si estende irregolarmente in orizzontale.

I materiali racchiusi in queste sacche presentano una netta stratificazione data da una successione di livelli, di spessore variabile da pochi mm a 1 cm e di colore rosso mattone, alternati ad altri di spessore ancor più modesto (1-5 mm) e di colore giallo ocra.

Il materiale costituente i livelli di colore rosso mattone di alcune di queste sacche fu studiato e descritto (camp. 34 e 35) in una precedente nota di L. DELL'ANNA e altri (1973), e le sue caratteristiche risultano in tutto simili a quelle delle comuni « terre rosse ».

I livelli di colore giallo ocra sono invece costituiti da masse grumose contenenti, in intima miscela, quantità variabili e talora imponenti di carbonati polverulenti. Questo materiale, una volta liberato dai carbonati, assume un aspetto macroscopico più simile a quello di una « terra rossa » tipica.

Anticipando quanto verrà esposto e discusso in seguito, si può affermare sin da ora che la caratteristica essenziale di questi livelli giallo ocra è non solo la presenza di carbonati, ma anche un contenuto anormalmente elevato di Fe_2O_3 dovuto alla presenza di sensibili quantità di goethite.

Dal materiale giallo ocra presente nelle sette sacche in questione sono stati prelevati gli otto campioni esaminati. Due di essi (camp. 7 e 8) provengono infatti dalla stessa sacca e precisamente da quella che, ubicata presso il « *Laghetto dei Cristalli* », appare naturalmente divisa da uno strato di calcite spatica. Il camp. 8 proviene dalla parte superiore ed il camp. 7 da quella inferiore.

Ricerche sui carbonati

I carbonati costituiscono generalmente una rilevante frazione dei campioni e sono rappresentati quasi esclusivamente da CaCO_3 stechiometrico. La determinazione dei carbonati (CaCO_3 ed MgCO_3), eseguita mediante titolazione con EDTA previo attacco con HCl dil. 2 %, ha dato i risultati riportati nella Tabella 1. Si noti come MgCO_3 resti sempre allo stato di tracce, mentre CaCO_3 raggiunge addirittura i valori di 82,20, 64,01 e 66,12 % nei camp. 4, 6 e 7 rispettivamente.

I numerosi diffrattogrammi eseguiti su campioni non privati della frazione carbonatica hanno mostrato i riflessi tipici della calcite stechiometrica ($a_0 = 4,99 \text{ \AA}$; $c_0 = 17,06 \text{ \AA}$), con esclusione di ogni altro carbonato. Al microscopio la calcite appare in granuletti appiattiti, informi o allungati (dimensioni max 30-40 μ), notevolmente corrosi ma sempre limpidi e trasparenti.

Uno studio comparativo, eseguito al microscopio ed ai raggi X, ha posto in evidenza che i granuli di calcite presenti nei campioni esaminati hanno aspetto e caratteristiche del tutto identiche a quelle dei granuli costituenti il CaCO_3 .

polverulento, noto con il nome di «latte di monte» ⁽²⁾, assai abbondante su molte pareti delle Grotte di Castellana. Molto probabilmente si tratta dello stesso materiale dilavato dalle pareti ad opera di acque circolanti in grotta.

TABELLA 1

Contenuto di carbonati e percentuali di frazione psammitica e di frazione pelitica. Le due frazioni granulometriche si riferiscono a campioni decarbonatati

Campioni	CaCO ₃	MgCO ₃	Campioni decarbonatati	
			Fraz. Psammitica	Fraz. Pelitica
Camp. 1	2,98 %	tr.	0,07 %	99,93 %
Camp. 2	18,32	tr.	0,04	99,96
Camp. 3	34,51	tr.	0,03	99,97
Camp. 4	82,20	tr.	0,03	99,97
Camp. 5	11,16	tr.	0,11	99,89
Camp. 6	64,01	tr.	0,02	99,98
Camp. 7	66,12	tr.	0,10	99,90
Camp. 8	39,68	tr.	0,12	99,88

Alcune «terre rosse» normali sotto ogni altro aspetto, ma variamente inquinate da questo limo calcareo, erano state individuate, per le Grotte di Castellana, in una precedente ricerca (L. DELL'ANNA e altri, 1973). Le analisi del limo calcareo allora eseguite indicarono un contenuto di MgCO₃ in media lievemente superiore per quanto sempre assai scarso.

Ricerche sulla frazione non carbonatica: granulometria e composizione mineralogica delle frazioni psammitiche

Lo studio del materiale non carbonatico è stato condotto separatamente sulla frazione psammitica e su quella pelitica, dopo eliminazione dei carbonati mediante HCl dil. 2 %. Per la distruzione dei carbonati e la separazione delle due frazioni

(2) Il limo calcareo di grotta o «latte di monte» è quel carbonato di calcio di aspetto farinoso che forma un sottile strato su molte pareti calcaree (o su concrezioni calcitiche) di grotte carsiche. Esso si forma per azione di acque di condensa generate dall'incontro di correnti convettive a differenti condizioni di temperatura ed umidità.

granulometriche si è adottata una tecnica già messa a punto e descritta in occasione di un precedente lavoro sulle « terre rosse » pugliesi (L. DELL'ANNA, 1967). Come di consueto, la frazione psammitica comprende i granuli con dimensioni lineari superiori a 63 μ ; quella pelitica tutti i rimanenti.

La determinazione quantitativa delle due frazioni ha fornito i risultati riportati nella Tabella 1. Si rileva l'estrema esiguità della frazione psammitica: tutti i campioni costituiscono, sotto questo punto di vista, un gruppo perfettamente omogeneo.

A causa delle quantità molto modeste di materiale disponibile, lo studio delle frazioni psammitiche si è forzatamente limitato ad osservazioni microscopiche, solo occasionalmente integrate da ricerche diffrattometriche.

Nella frazione psammitica di ciascun campione sono stati riconosciuti:

- *goethite*: masserelle informi di aspetto spugnoso e di colore variabile dal bruno giallastro al giallo rossastro;
- *quarzo, feldspato potassico e plagioclasio di tipo oligoclasico*: frammenti, a bordi arrotondati, limpidi e trasparenti per i primi due minerali, bianco lattiginosi per l'ultimo;
- *magnetite*: granuli informi, arrotondati, neri con iridescenze superficiali;
- *ematite*: granuli appiattiti neri con riflessi rossastri ai bordi delle scaglie più sottili e con polvere decisamente rossa nelle scalfitture recenti;
- *pirosseno augitico*: frammenti di colore verde bottiglia (pleocroismo: X = verde, Z = verde chiaro; c: $Z \approx 40^\circ$; $n_x = 1,69$, $n_z = 1,72$);
- *anfibolo orneblendico*: frammenti di granuli verde-bruni (pleocroismo: X = verde bruno, Z = marrone; $n_x \approx 1,62$);
- *granato piralpitico e melanitico*: granuli rotondeggianti vitrei, di colore rispettivamente rosa pallido e bruno scuro.

Il sicuro riconoscimento di goethite, magnetite ed ematite è stato confermato per diffrattometria X eseguita su alcuni granuli separati manualmente al microscopio binoculare.

Non si sono avuti indizi per accertare la presenza di ilmenite, che pure, in una precedente ricerca (L. DELL'ANNA e altri, 1973), era stata riconosciuta mediamente più abbondante dell'ematite entro le « terre rosse » di queste grotte.

Le dimensioni dei granuli sono sempre abbastanza ridotte ed in ogni caso non superano i 200 μ . A parte la goethite, su cui non si hanno sicure indicazioni a causa della friabilità dei granuli, tutti i minerali hanno le caratteristiche di materiale detritico.

La composizione mineralogica qualitativa è la stessa per tutti i campioni ed anche i rapporti di abbondanza non mostrano variazioni apprezzabili. Il minerale più rappresentato sembra la goethite, accompagnata da discrete quantità di quarzo e feldspati. Scarse sembrano magnetite ed ematite e molto subordinati tutti gli altri minerali riconosciuti.

Ricerche sulle frazioni pelitiche

a) Composizione mineralogica

Le osservazioni al microscopio, anche con i più forti ingrandimenti, hanno permesso solo di riconoscere grumi informi, bruni o rossicci, con indice di rifrazione medio intorno a 1,58 ma spesso anche assai più elevato (fino a sensibilmente > 2).

Le numerose riprese diffrattometriche (con impiego dei trattamenti in uso per il riconoscimento di minerali siallitici) hanno evidenziato *goethite*, *caolinite*, *quarzo*, *feldspati*, *illite*, *ematite*, *magnetite* e *anatasio*. In due soli casi (camp. 1 e 2) è stata individuata anche la *montmorillonite*.

Goethite, caolinite, illite ed ematite presentano un grado di cristallinità molto basso; il profilo dei riflessi, specialmente per goethite e caolinite, appare fortemente slabbrato e asimmetrico.

In base ai diffrattogrammi, sembra che goethite e caolinite siano i minerali più abbondanti; nettamente subordinati tutti gli altri, fra cui l'anatasio allo stato di tracce. Singolare appare la relativa scarsità di illite. In particolare, ad eccezione del camp. 4, la caolinite sembra prevalente sulla goethite. Quest'ultimo minerale risulta fortemente rappresentato anche nei camp. 2 e 3.

Le curve DTA, eseguite fino ad una temperatura di 1000°C , hanno confermato i risultati diffrattometrici. Esse sono simili tra loro come andamento e natura degli effetti (fig. 2): si evidenziano tre picchi endotermici (uno, poco accentuato, a circa 150°C ; un secondo, più accentuato, a circa 300°C ; l'ultimo, anch'esso abbastanza pronunciato, a circa 580°C) ed uno esotermico (poco accentuato, a circa 900°C). Resta confermata quindi la presenza di caolinite disordinata (*fire-clay*) e di goethite (picco a 300°C) (R. C. MACKENZIE, 1957).

b) Ricerche chimiche

I risultati delle analisi chimiche ⁽³⁾ sono riportati nella Tabella 2, unitamente ai tre rapporti ponderali $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ed $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Come da attendersi, gli ossidi più rappresentati sono SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Anche H_2O è presente in quantità sensibili; tuttavia le sue percentuali si mantengono in un intervallo abbastanza ristretto (da 10,0 a 13,0 %). Assai più dispersi sono invece i tenori dei tre ossidi principali: SiO_2 da 24,8 a 38,9 %; Al_2O_3 da 13,4 a 23,9 %; Fe_2O_3 da 21,7 a 44,1 %.

I contenuti di questi tre ossidi appaiono interdipendenti, come risulta evidente dalle correlazioni statistiche che si possono calcolare per ciascuna delle tre coppie:

— fra $\text{SiO}_2\%$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$r = 0,878$	L.d.P. $\approx 0,1\%$
— fra $\text{SiO}_2\%$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$	$r = -0,951$	L.d.P. $< 0,1\%$
— fra $\text{Al}_2\text{O}_3\%$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$	$r = -0,948$	L.d.P. $< 0,1\%$

⁽³⁾ Impiegati i metodi analitici tradizionali: SiO_2 , Al_2O_3 ed SO_3 ponderali; MgO e CaO volumetrici; TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO e P_2O_5 spettrofotometrici; K_2O ed Na_2O per fotometria di fiamma; H_2O sec. Penfield su campione essiccato a 100°C .

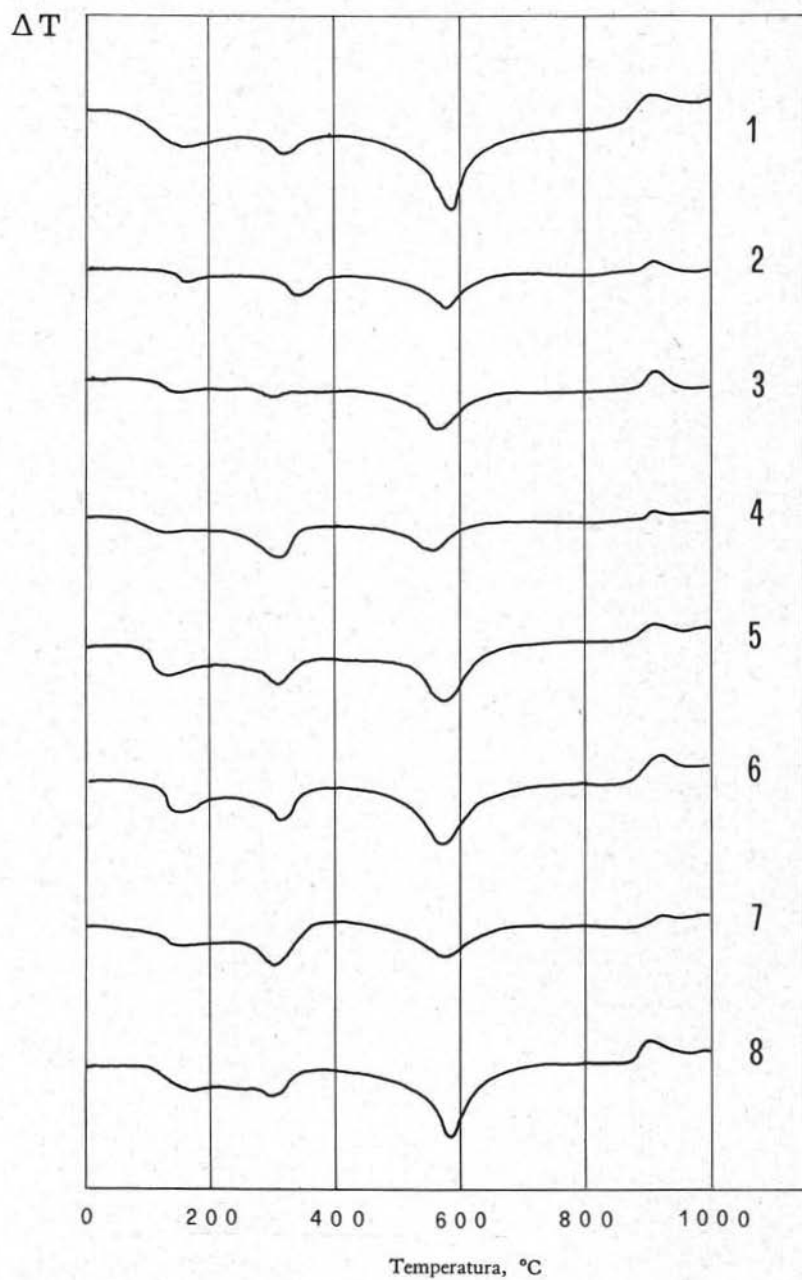


Fig. 2. — Curve DTA dei campioni esaminati.

La situazione è dunque quella di un materiale con rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ staticamente costante, diluito con un altro essenzialmente ferifero. Per il primo, il rapporto ponderale $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ si aggira intorno a 1,75, valore confrontabile con

TABELLA 2

Risultati dell'analisi chimica dei campioni analizzati e rapporti in peso $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Campioni Ossidi	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2	38,88	35,70	35,43	24,80	37,06	36,25	36,07	35,53
TiO_2	1,01	1,04	1,00	0,80	1,28	1,10	1,46	1,31
Al_2O_3	21,10	19,28	19,29	13,43	22,49	23,94	20,49	20,72
Fe_2O_3 tot.	22,77	28,18	28,41	44,11	24,81	21,75	25,06	23,15
FeO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MnO	0,91	0,03	0,03	0,04	0,06	0,04	0,05	0,09
MgO	0,51	0,67	0,73	0,22	1,66	0,31	0,77	1,22
CaO	1,23	1,34	1,20	1,35	2,95	1,56	1,51	3,55
K_2O	1,86	1,65	1,77	1,44	0,39	2,05	2,56	2,10
Na_2O	0,20	0,16	0,14	0,11	0,27	0,20	0,23	0,33
P_2O_5	0,47	0,61	0,57	1,01	0,19	0,40	0,62	0,60
H_2O	11,58	11,15	11,50	12,25	10,02	13,01	11,35	11,59
SO_3	0,12	0,20	0,15	0,14	tr.	0,15	0,21	0,32
Totale	100,64	100,01	100,22	99,70	101,18	100,76	100,38	100,51
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,93	0,68	0,68	0,30	0,92	1,10	0,83	0,90
$\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,71	1,27	1,25	0,56	1,51	1,67	1,46	1,54
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,84	1,85	1,84	1,85	1,65	1,51	1,76	1,71

quello di una normale « terra rossa ». I caratteri chimici si accordano pertanto con la composizione mineralogica ed indicano trattarsi sostanzialmente di una « terra rossa » inquinata da goethite. I tenori di H_2O praticamente eguali offerti da una « terra rossa » tipica e dalla goethite ($\sim 10\%$ in entrambi i casi) impediscono il sorgere di qualunque correlazione fra contenuto di H_2O (che resta praticamente costante) ed entità dell'inquinamento da goethite.

Nessuna considerazione degna di rilievo a proposito degli ossidi meno rappresentati. Le loro percentuali, coerenti con la composizione mineralogica, sono con-

tenute in intervalli abbastanza ristretti, e compatibili con quelle di altre «terre rosse» pugliesi (L. DELL'ANNA, 1967; L. DELL'ANNA e C.L. GARAVELLI, 1968; L. DELL'ANNA e altri, 1973) pur tenendo conto dell'effetto di «diluizione» dovuto all'eccesso di goethite.

Solo i contenuti di MnO nel camp. 1 (0,91 %) e di P_2O_5 nel camp. 4 (1,01 %) sembrano inconsuetamente elevati rispetto alle altre «terre rosse». Per il primo è possibile si tratti di un inquinamento, in certo modo accidentale, riferibile a materiali di cicli sedimentari plio-pleistocenici. Questo tipo di inquinamento era stato riconosciuto assai diffuso per le «terre rosse» di Castellana (L. DELL'ANNA e altri,

TABELLA 3

Stima semiquantitativa degli elementi presenti allo stato di tracce nei campioni esaminati

Campioni Elementi	1	2	3	4	5	6	7	8
Rb	+	+	+	+	+	+	+	+
Sr	++	+	+	+	+	+	++	++
Zr	+	+	++	++	+	+	+	+
V	++++	+++++	+++++	+++++	+++++	++++	+++++	+++++
Cr	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
Ni	++	++	++	+++	++	++	++	++
Cu	++	+++	+++	++++	++	++	++	++
Zn	+++	++	++	++++	++	++	++	++
Pb	+	+	++	++	+	+	+	+
As	++	+++	+++	++++	+++	++	+++	++

fra 1 - 50 ppm *
50 - 100 ppm **
100 - 150 ppm ***

150 - 200 ppm ****
> 200 ppm *****
» 200 ppm *****

1973) e ad esso deve riferirsi la frequente presenza, in queste ultime, di montmorillonite (presente appunto nel camp. 1). D'altro canto è nota la presenza di locali accumuli manganiferi nei sedimenti riferibili ai cicli suddetti (F. ZEZZA, 1969; L. DELL'ANNA, 1969).

Per quanto concerne P_2O_5 , le acque circolanti nelle Grotte di Castellana possono risultare particolarmente ricche di ioni fosforici ed occasionalmente danno luogo alla deposizione di minerali fosfatici (F. BALENZANO, L. DELL'ANNA e M. DI PIERRO, 1974). In generale esiste anzi una certa correlazione positiva (coeff. di correlaz. $r = 0,810$; liv. di probab. circa 1 %) fra tenori di Fe_2O_3

e di P_2O_5 in tutti gli otto campioni qui analizzati. I meccanismi di arricchimento di P_2O_5 potrebbero quindi essere connessi a quelli che hanno condotto all'arricchimento di goethite.

Sembra infine da segnalare che (salvo il camp. 5) i tenori di K_2O sono abbastanza elevati per « terre rosse » piuttosto povere di illite come, dall'esame diffrattometrico, risultano quelle adesso studiate.

L'analisi chimica è stata completata con una ricerca di elementi in tracce mediante fluorescenza X. Nella Tabella 3 sono riportati gli elementi individuati ed una stima semiquantitativa della loro abbondanza, ricavata in riferimento a miscele standard (C. L. GARAVELLI e M. MORESI, 1969; M. MORESI, 1973).

Sono stati individuati: Rb, Sr, Zr, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As. Tranne i primi due, molto probabilmente legati ai contenuti di K e Ca rispettivamente, tutti gli altri elementi si trovano in genere arricchiti negli idrolizzati. Si ritiene interessante, in particolare, segnalare il ruolo giocato a questo proposito dagli idrossidi ferrici colloidali, che notoriamente possono trattenere per adsorbimento molti degli elementi osservati, operandone anche una estrazione selettiva dalle soluzioni (ad es., per il caso di As, R. PIERUCCINI, 1950). Per altri elementi, ad es. Zn, è importante la presenza combinata di idrossidi ferrici e ioni PO_4^{3-} (D. A. STANTON e R. DU TOIT BURGER, 1967 a e b).

Appare comunque evidente dai dati delle Tabelle 2 e 3 che in genere gli elementi in traccia si trovano fortemente arricchiti nei campioni a maggior contenuto di Fe_2O_3 .

Confronti con « terre rosse » pugliesi

L'aspetto macroscopico dei materiali qui studiati è condizionato in primo luogo dalla presenza di forti quantità di $CaCO_3$ polverulento (limo calcareo di grotta o « latte di monte »). Tuttavia questa caratteristica era stata notata anche in 4 su 37 campioni della stessa provenienza esaminati in un precedente lavoro (L. DELL'ANNA e altri, 1973). Una volta liberati dal $CaCO_3$ polverulento, i materiali di cui alla presente nota assumono un colore nettamente giallo, immediatamente riconoscibile da quello tipico delle « terre rosse » di Castellana.

La frazione psammitica è mineralogicamente del tutto analoga a quella dei 37 campioni precedentemente studiati ⁽⁴⁾. Si nota solo l'assenza di alcuni minerali, che tuttavia erano risultati o molto rari (muscovite), o solo occasionalmente presenti (vetro vulcanico, silice opalina, rutilo). Rilevante è invece il contenuto di goethite nelle particolari « terre rosse » qui in studio.

A risultati molto simili conduce il confronto della composizione mineralogica delle frazioni pelitiche. Non sono state osservate, nel caso presente, gibbsite e

(4) Il confronto va principalmente inteso con le « terre rosse » di grotta considerate tipiche nel citato lavoro di L. DELL'ANNA ed altri (1973), escludendo cioè tutte quelle fortemente inquinate da materiali estranei ad una « terra rossa » in senso stretto.

TABELLA 4

Campioni di « terre rosse », giallo ocra e rosso mattone, presenti nella stessa sacca. Composizione chimica delle loro frazioni pelitiche, rapporti Al_2O_3/Fe_2O_3 , SiO_2/Fe_2O_3 ed SiO_2/Al_2O_3 , e contenuti percentuali, riferiti al campione globale, di carbonati totali e di frazione psammitica

Campioni Ossidi	Camp. 4		Camp. 6	
	"Terra rossa" giallo-ocra	"Terra rossa" rosso-mattone*	"Terra rossa" giallo-ocra	"Terra rossa" rosso-mattone*
SiO ₂	24,80	45,2	36,25	48,0
TiO ₂	0,80	1,2	1,10	1,0
Al ₂ O ₃	13,43	23,1	23,94	27,2
Fe ₂ O ₃ tot.	44,11	14,5	21,75	8,3
MnO	0,04	tr.	0,04	tr.
MgO	0,22	0,6	0,31	0,3
CaO	1,35	2,2	1,56	1,1
K ₂ O	1,44	2,3	2,05	2,6
Na ₂ O	0,11	0,4	0,20	0,5
P ₂ O ₅	1,01	0,1	0,40	0,2
H ₂ O	12,25	10,5	13,01	10,8
SO ₃	0,14	tr.	0,15	0,1
Totale	99,70	100,1	100,76	100,1
Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	0,30	1,59	1,10	3,28
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	0,56	3,12	1,67	5,78
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1,85	1,96	1,51	1,76
% carbonati	82,20	tr.	64,01	3,03
% frazione psammitica	0,03	0,16	0,12	0,48

* Cfr. camp. 34 e 35 nel lavoro di L. Dell'Anna e altri, 1973.

boehmite, contenute peraltro solo occasionalmente nelle più tipiche « terre rosse » di Castellana. Anche per i materiali qui esaminati la caolinite appare il minerale siallitico predominante, ma accanto ad essa compare la goethite come una delle fasi maggiormente rappresentate.

A questo eccesso di goethite sono da ricondursi anche le differenze chimiche relative alle frazioni pelitiche, ed in particolare i valori comparativamente assai bassi dei rapporti $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$. In accordo con le composizioni mineralogiche osservate, resta invece sostanzialmente invariato (come valor medio e come limiti di dispersione) il rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

È infine rilevante che le medesime analogie e differenze si riscontrano qualora il confronto, per quanto realizzabile solo nei due casi (camp. 4 e 6) in cui è stata possibile una netta separazione dei differenti materiali, venga stabilito proprio fra le « terre rosse » ferrifere qui analizzate e quelle « normali » presenti a strati alterni entro una stessa sacca. Si vedano al riguardo le caratteristiche dei camp. 34 e 35 descritte da L. DELL'ANNA e altri (1973); il confronto fra i dati chimici è contenuto nella Tabella 4.

Considerazioni sostanzialmente analoghe emergono dal confronto fra i materiali qui considerati ed il complesso delle « terre rosse » pugliesi già oggetto di studio da parte del presente gruppo di ricerca (cfr. Tabella 5). In definitiva quindi le « terre rosse » qui analizzate differiscono da quelle di Castellana (ed in genere della Puglia) precedentemente studiate solo per un più elevato contenuto di Fe_2O_3 riferibile alla presenza di quantità sostanziali di goethite.

Per i materiali di Castellana in particolare, un utile confronto può derivare dai dati analitici riportati da L. DELL'ANNA e altri (1973) e quelli contenuti nella Tabella 6. In essa le composizioni delle « terre rosse » ferrifere sono state ricalcolate a 100 dopo aver riportato il contenuto di Fe_2O_3 al valore di 12,8 % che è quello medio per le normali « terre rosse » di questa località.

Ipotesi e considerazioni genetiche

I caratteri giaciturali (interstratificazione fra « terre rosse » tipiche e livelli generalmente più sottili di « terre rosse » più ferrifere e ricche di limo calcareo) indicano chiaramente una deposizione di materiali trasportati per via idrica entro le sacche di raccolta.

Il materiale costituente i livelli di « terra rossa » tipica può essere stato dilavato da altre sacche presenti in grotta o, molto più probabilmente, provenire direttamente dall'esterno tramite acque di superficie ed attraverso fratture nei calcari.

L'altro materiale, oggetto specifico di questa ricerca, deve ritenersi invece essenzialmente dovuto al trasporto di acque circolanti in grotta. Infatti, oltre che da « terra rossa » verosimilmente dilavata da altre sacche, esso risulta in buona parte costituito dal ben noto « latte di monte » presente sulle pareti di molte zone delle grotte. Si deve, in altri termini, supporre l'esistenza di sistemi di fratture capaci di raccogliere sia acque provenienti dall'esterno e sia altre circolanti all'interno delle grotte stesse.

Il verificarsi di una sedimentazione alterna è perciò riconducibile ad un ripetersi di apporti idrici o principalmente esterni (« terra rossa » tipica) ovvero principal-

TABELLA 5

Composizione chimica media delle frazioni pelitiche delle «terre rosse» di Castellana, «ferrifere» e tipiche, e delle «terre rosse» di altre zone della Puglia. Rapporti in peso Al_2O_3/Fe_2O_3 , SiO_2/Fe_2O_3 e SiO_2/Al_2O_3

Campioni Ossidi	T.R. Castellana "ferrifere"	T.R. Castellana tipiche *	T.R. Murge Basse *	T.R. Murge Alte **	T.R. Penisola Salentina Versante adriatico **	T.R. Penisola Salentina Versante ionico **	T.R. Tavoliere ***	T.R. Gargano ***
SiO_2	34,80	45,3	44,91	39,02	35,62	38,11	41,68	39,33
TiO_2	1,12	1,3	2,07	2,85	2,69	2,25	2,01	1,75
Al_2O_3	20,00	25,3	26,71	36,64	31,83	31,76	29,86	31,00
Fe_2O_3 tot.	27,18	12,8	12,04	6,82	13,48	12,59	10,06	12,06
MnO	0,16	0,1	0,03	0,03	0,06	0,03	0,06	0,04
HgO	0,76	0,5	0,46	0,37	0,63	0,10	1,53	1,13
CaO	1,83	1,6	0,64	0,71	1,05	0,19	0,95	0,72
K_2O	1,72	1,8	1,07	0,20	0,09	0,34	1,22	0,81
Na_2O	0,21	0,2	0,12	0,14	0,27	0,38	0,13	0,15
P_2O_5	0,56	0,2	0,23	0,10	0,18	0,44	0,06	0,28
H_2O	11,50	10,8	11,72	12,93	14,04	13,70	12,37	12,66
SO_3	0,16	0,1	tr.	0,19	0,06	0,11	0,07	0,07
Totale	100,00	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Al_2O_3/Fe_2O_3	0,74	1,98	2,22	5,37	2,36	2,52	2,97	2,57
SiO_2/Fe_2O_3	1,28	3,54	3,73	5,72	2,64	3,03	4,14	3,26
SiO_2/Al_2O_3	1,74	1,79	1,68	1,06	1,12	1,20	1,40	1,27

* L. Dell'Anna, M. Di Piero e F. Quagliarella-Asciano, 1973; ** L. Dell'Anna, 1967; *** L. Dell'Anna e C. L. Garavelli, 1968.

mente interni. Ciò può dipendere da vari fattori: ad esempio alternanza di fasi pluviali con fasi di secca oppure occlusioni, per cause varie e per determinati periodi, di qualcuno dei canali di raccolta.

TABELLA 6

Composizioni chimiche e rapporti in peso Al_2O_3/Fe_2O_3 , SiO_2/Fe_2O_3 e SiO_2/Al_2O_3 . I dati analitici (cfr. Tabella 2) sono stati ricalcolati a 100 ponendo $Fe_2O_3 = 12,8\%$ (valore medio già noto per le « terre rosse » normali di Castellana)

Campioni	1	2	3	4	5	6	7	8	media
SiO_2	44,10	44,29	43,97	41,27	42,98	40,48	42,46	42,51	42,76
TiO_2	1,14	1,29	1,24	1,33	1,49	1,23	1,71	1,37	1,35
Al_2O_3	23,94	23,92	23,96	22,34	26,08	26,72	24,12	24,43	24,44
Fe_2O_3	12,80	12,80	12,80	12,80	12,80	12,80	12,80	12,80	12,80
FeO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MnO	1,03	0,04	0,04	0,07	0,07	0,04	0,06	0,20	0,19
MgO	0,57	0,83	0,91	0,36	1,92	0,35	0,91	0,93	0,85
CaO	1,39	1,66	1,49	2,24	3,43	1,74	1,77	2,24	2,00
K_2O	2,11	2,05	2,20	2,39	0,46	2,28	3,01	2,10	2,07
Na_2O	0,23	0,20	0,17	0,18	0,32	0,22	0,27	0,26	0,23
P_2O_5	0,54	0,76	0,71	1,68	0,22	0,45	0,73	0,68	0,72
H_2O	12,01	11,91	12,32	15,11	10,23	13,52	11,91	12,28	12,41
SO_3	0,14	0,25	0,19	0,23	tr.	0,17	0,25	0,20	0,18
Totale	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Al_2O_3/Fe_2O_3	1,87	1,87	1,87	1,75	2,04	2,09	1,88	1,91	1,91
SiO_2/Fe_2O_3	3,45	3,46	3,44	3,22	3,36	3,16	3,32	3,32	3,34
SiO_2/Al_2O_3	1,84	1,85	1,84	1,85	1,65	1,51	1,76	1,74	1,75

Se ciò può spiegare facilmente la presenza del limo calcareo entro il materiale prevalentemente apportato dalle acque di grotta, resta da giustificare il contemporaneo e spesso imponente arricchimento di Fe_2O_3 goethitico. Quest'ultimo fenomeno, a quanto ci consta ed escludendo alcuni noduli feriferi contenuti in certi tipi di « terra rossa » (L. DELL'ANNA, 1967), appare per il momento una caratteristica peculiare dei materiali qui descritti.

La possibilità di circolazione in grotta di acque a pH elevato era stata evidenziata in precedenti ricerche, con riferimento specifico alle soluzioni che determi-

narono la precipitazione del limo calcareo di grotta (A. W. H. BÖGLI, 1961; B. GÈZE e J. MOINEREAU, 1967; L. DELL'ANNA e altri, 1973). Valori notevolmente elevati, ma comunque possibili, del pH di queste acque potrebbero giustificare una solubilizzazione differenziale di Al_2O_3 . Ma in tal caso, prescindendo dal contemporaneo apporto di $CaCO_3$, il materiale deposto dovrebbe avere caratteristiche di una « terra rossa » fortemente impoverita di Al_2O_3 (e quindi con valori molto elevati del rapporto SiO_2/Al_2O_3), mentre in effetti si tratta di una normale « terra rossa » diluita con goethite (cfr. i dati di Tabella 6).

La formazione di goethite ad opera di acque circolanti in grotte è del resto un fatto non infrequente. Basti pensare, nel caso specifico, alle concrezioni ferri-ferre che si rinven- gono entro molte stalattiti delle stesse Grotte di Castellana (L. VIGHI, 1951).

Non è anzi da escludere che una pur piccola parte della goethite presente nelle « terre rosse » ferri-ferre possa derivare, per trasporto meccanico, dalle concrezioni di cui sopra. Tuttavia il quadro geochimico offerto da molti costituenti minori sembra indicare piuttosto una precipitazione diretta ed un conseguente adsorbimento su idrossido ferrico di recente flocculazione. Quest'ultima può, a sua volta, riferirsi o a processi puramente chimico-fisici ovvero all'intervento determinante di micro-organismi, come ipotizzato ad esempio per le « terre bolari » gialle della provincia di Siena (E. MANASSE, 1915).

In definitiva i materiali qui studiati risultano il prodotto di una sedimentazione ad opera di acque circolanti in grotta: sedimentazione in parte meccanica ed in parte chimica od eventualmente chimico-organogena.

Gli Autori ringraziano il Prof. C. L. Garavelli, Direttore dell'Istituto di Mineralogia e Petrografia di Bari, per la lettura critica del manoscritto.

BIBLIOGRAFIA

- ANELLI F. (1972) - *Castellana*. VIII Ediz., a cura del Comune di Castellana Grotte.
- BALENZANO F., DELL'ANNA L., DI PIERRO M. (1974) - *Ricerche mineralogiche su alcuni fosfati rinvenuti nelle Grotte di Castellana (Bari): strengite alluminifera, vivianite, taranakite, brushite e idrossiapatite*. Rend. Soc. Ital. Mineral. e Petrol., 30, 543-573.
- BÖGLI A. W. H. (1961) - *Der Höhlenlehm*. Rass. Speleol. Ital. Memoria, 5, Como.
- CAMPOBASSO V. e OLIVIERI C. (1967) - *Osservazioni preliminari sulla stratigrafia e sulla tettonica delle Murge fra Castellana Grotte e Ceglie Messapico*. Ist. Geol. e Paleontol. Univ. Bari, Adriatica Editr.
- DELL'ANNA L. (1967) - *Ricerche su alcune « terre rosse » della Regione Pugliese*. Periodico Mineral., Roma, 36, 539-592.
- DELL'ANNA L. (1969) - *Ricerche mineralogiche e chimiche sulle « Argille di Rutigliano »*. Periodico Mineral., Roma, 38, 515-577.

- DELL'ANNA L. e GARAVELLI C.L. (1968) - *Su alcune « terre rosse » della Puglia settentrionale*. Ist. Mineral. e Petrograf. Univ. Bari, Grafiche Rossi Editr.
- DELL'ANNA L., DI PIERRO M., QUAGLIARELLA-ASCIANO F. (1973) - *Le « terre rosse » delle Grotte di Castellana (Bari)*. Periodico Mineral., Roma, 42, 23-67.
- GARAVELLI C.L. e MORESI M. (1969) - *Méthodes simplifiées pour le dosage des éléments en trace dans minéraux et roches*. 8 Colloque sur l'Analyse de la Matière (Florence), Soc. Philips Eindhoven, 147-158.
- GÈZE B. e MOINERAU J. (1967) - *Sur l'évolution des sédiments argileux dans les cavernes en fonction de la profondeur*. Spelunca Memoires, 5, Act. VII Congr. Nation. Spéléologie.
- MACKENZIE R.C. (1957) - *The differential thermal investigation of clay*. 1^a Ed., Acad. Press, Londra.
- MANASSE E. (1915) - *Sulla composizione chimica delle terre gialle e bolari del Monte Amiata*. Atti Soc. Toscana Sci. Nat., Memorie, 30.
- MORESI M. (1973) - *Correzione degli effetti di matrice tramite i raggi X diffusi: alcune applicazioni al dosaggio di elementi in traccia entro materiali silicatici*. Periodico Mineral., Roma, 42, 495-533.
- PIERUCCINI R. (1950) - *Eine empfindliche Methode für den spektralen Nachweis und die Bestimmung des Arsens durch Adsorption in Ferrihydroxid*. Spectrochimica Acta, 4.
- STANTON D.A. e DU TOIT BURGER R. (1967 a) - *Availability to plants of zinc sorbed by soil and hydrous iron oxides*. Geoderma, 1, 13-17.
- STANTON D.A. e DU TOIT BURGER R. (1967 b) - *Studies on zinc in selected Orange Free State soils. III: zinc content of iron concretions occurring in the soil*. S. Afr. J. Agric. Sci., 10, 569-574.
- VIGHI L. (1951) - *Sulle concrezioni limonitiche che si rinvencono entro talune stalattiti della Grotta di Castellana (Bari)*. Rend. Soc. Mineral. Ital., 7, 127-132.
- ZEZZA F. (1969) - *Sui depositi di manganese del Capo S. Maria di Leuca (Puglia)*. Geol. Appl. e Idrogeol., Bari, 4, 187-194.