

GORTANIA - Atti Museo Friul. di Storia Nat.	30 (2008)	31-50	Udine, 31.VII.2009	ISSN: 0391-5859
---	-----------	-------	--------------------	-----------------

U. AVIANI, F. PRINCIVALLE

NODULI FERROSI
NELLE GROTTI DELLE VALLI DEL NATISONE (FRIULI)

*FERROUS NODULES
IN THE CAVES OF THE VALLI DEL NATISONE (FRIULI, NE ITALY)*

Riassunto breve - In questo articolo vengono descritti i noduli ferrosi presenti nei sedimenti recenti delle grotte delle Valli del Natisone (Prealpi Giulie, Friuli orientale). Sulla base di osservazioni macroscopiche, microscopiche, mineralogiche e chimiche i noduli sono stati distinti in varie categorie per ognuna delle quali è stata supposta una genesi diversa. Vengono quindi proposti dei modelli per la loro formazione e crescita.

Parole chiave: Noduli ferrosi, Grotte, Pisoliti, Silice, Goethite.

Abstract - *In this article ferrous nodules of recent sediments from the Natisone Valley caves (Friuli, NE Italy) are described. According to macroscopic, microscopic, mineralogical and chemical observations, nodules have been subdivided into different categories. For each category a different origin has been supposed. Then some models for nodules' genesis and growth have been suggested.*

Key words: *Ferrous nodules, Caves, Pisolites, Silica, Goethite.*

Introduzione

Le Valli del Natisone (Prealpi Giulie) rappresentano una delle principali aree carsiche del Friuli Venezia Giulia; in esse sono censite diverse centinaia di grotte, sviluppate principalmente all'interno dei banconi calcarenitici ("pietra piacentina") delle varie unità torbiditiche o al contatto tra questi livelli carbonatici e il Flysch. Si tratta di cavità a sviluppo orizzontale o verticale, per lo più di modesta entità. Non mancano tuttavia grotte con sviluppi notevoli, come la Grotta di San Giovanni d'Antro (oltre 5000 m), la Grotta Risorgiva di Star Cedat (1200 m) o l'Abisso a SW del M. Matajur, che raggiunge una profondità di 175 metri.

I sedimenti di grotta (in particolare quelli di risorgive o pozzi attivi) sono spesso caratterizzati dalla presenza di piccoli noduli ferrosi (fig. 1), che possono essere separati mediante il semplice uso di un magnete. Questi noduli ferrosi sono presenti anche in altre grotte del Friuli, ma nelle Valli del Natisone sembra che la loro frequenza sia più elevata.



Fig. 1 - Sedimento di grotta con pisoliti magnetiche (scure).
- *Magnetic pisolithes (darker) in cave deposits.*

Scopo del presente lavoro è lo studio di questi speleotemi magnetici al fine di meglio comprendere quali siano i processi che portano alla loro formazione.

A questo proposito sono state campionate una trentina di grotte delle Valli del Natisone e sui campioni sono state effettuate analisi mineralogiche tramite diffrattometria a raggi X, analisi chimiche in fluorescenza X e petrografiche in sezione sottile (AVIANI, 2007).

Lavori precedenti

Non sono molti gli articoli che hanno questi speleotemi come oggetto di studio. FORTI (1987) descrive dettagliatamente i noduli della grotta Pod Lanisce (Valli del Torre) analizzandone struttura ed evoluzione. Si tratta di un caso particolare di noduli ferrosi, in quanto questi sono già presenti nella massa rocciosa come clasti di un conglomerato.

Successivamente MOCCHIUTTI (1996), MOCCHIUTTI & FORTI (1997) e FRATTA & MOCCHIUTTI (1999) descrivono i noduli ferrosi, presenti in diverse cavità della regione, dal punto di vista mineralogico e macroscopico.

Nell'opera di HILL & FORTI (1997) vengono descritte numerose forme di concrezioni, tra cui le pisoliti cilindriche e quelle di minerali ferrosi a goethite.

LENAZ & VIDUS (1999) descrivono pisoliti ferrose fossili presenti in un paleosuolo ed ancora LENAZ (2002) descrive i minerali pesanti di una grotta della Valle dello Judrio, tra cui ossidi ferrosi. In un lavoro più dettagliato pubblicato da CANCIAN & PRINCIVALLE (2004) vengono analizzati noduli provenienti da grotte di tutto il Friuli dal punto di vista mineralogico e chimico. Inoltre vengono fatte considerazioni sui parametri di cella della goethite.

Campionatura

Sono state campionate 31 grotte delle Valli del Natisone ed aree contermini, ad andamento orizzontale e verticale e sviluppate in diverse litologie (fig. 2). In 27 di queste cavità sono stati

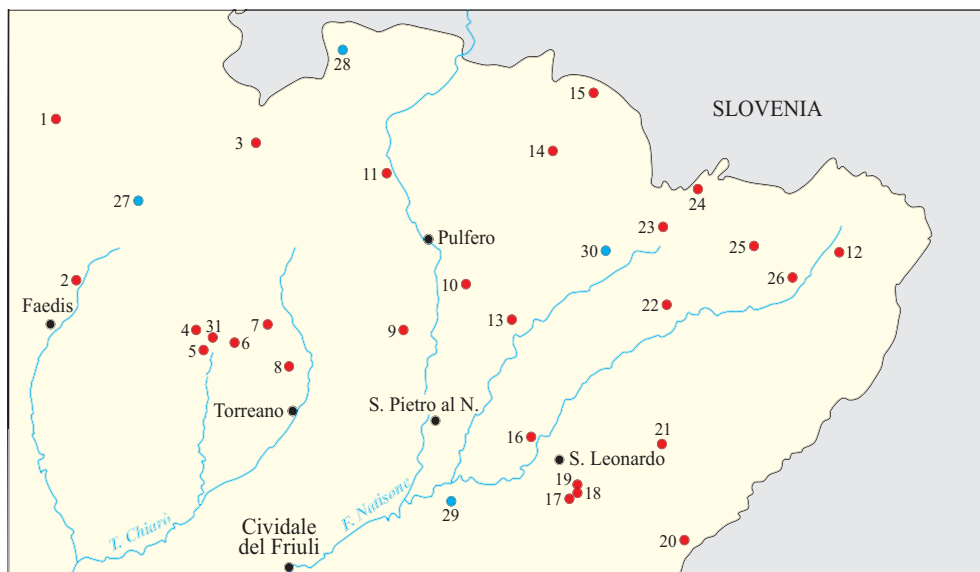


Fig. 2 - Le grotte campionate: in rosso quelle con noduli ferrosi dispersi nei sedimenti, in blu quelle senza.
 - Examined caves; red: caves with ferrous nodules in the sediments, blu: caves without nodules.
 Legenda: 1. Grotta Formia = Grotta sotto il Nahrad; 2. Grotta della Cava del Papipano; 3. Grotta di Montefosca; 4. Pozzo sopra Case Pec; 5. Foran des Aganis; 6. Grotta sotto la parete in località Bebon; 7. Grotta Faet; 8. Grotta Piasentina; 9. Grotta di San Giovanni d'Antro; 10. Pozzo nei pressi di Mezzana; 11. Suosteriowa Jama = Grotta del Calzolaio; 12. Grotta di Paciuch = Grotta del Cane; 13. Grotta di Vernassino di Sotto; 14. Grotta di Montemaggiore; 15. Grotta presso Casera Glava; 16. Grotta di Osgnetto; 17. Grotta Risorgiva di Star Cedat; 18. Grotta 2° a SW di Altana; 19. Grotta a SW di Altana; 20. Grotta di Mulin Vecchio; 21. Grotta Velenizza; 22. Risorgiva di Grimacco; 23. Grotta La Mitica = Grotta dell'acquedotto di Gabrovizza; 24. Grotta di Cepletischis; 25. Risorgiva Crasso; 26. Grotta di Arbida; 27. Grotta di Canebola; 28. Grotticella di Tanadjamo; 29. Rupa Za Krasije; 30. Ta Pot Celan Jama; 31. Foran di Landri.

trovati noduli ferrosi. Appare quindi subito evidente come questi particolari speleotemi siano estremamente diffusi nel territorio.

Analisi e categorie di noduli

Le osservazioni macroscopiche, e soprattutto le analisi mineralogiche e chimiche, permettono una distinzione dei noduli in quattro categorie principali, chiamate in questo lavoro rispettivamente pisoliti silicee, pisoliti goethitiche, noduli derivati da inclusioni e noduli goethitici irregolari.

Pisoliti silicee

Si tratta di pisoliti sferiche di colore scuro, friabili, con diametro compreso tra 1 e 5 mm. Sono molto comuni, tanto da caratterizzare significativamente i sedimenti sabbiosi di alcune cavità (fig. 3a). Alla stessa categoria appartengono anche concrezioni tubolari e incrostazioni dello stesso materiale (fig. 3b).

Le sezioni sottili mostrano le strutture concentriche tipiche delle pisoliti (fig. 5). A volte è visibile un nucleo differente, successivamente ricoperto dalle bande di accrescimento, formato

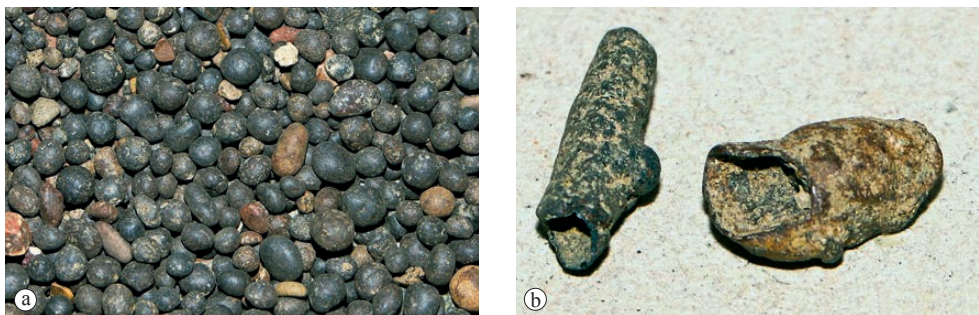


Fig. 3 - a: pisoliti silicee; b: concrezioni tubolari.
- a: *siliceous pisoliths*; b: *tubular concretions*.

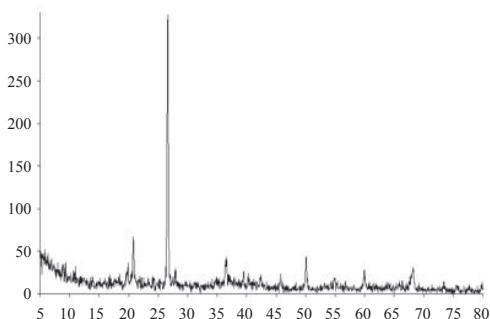


Fig. 4 - Diffattogramma indicativo della categoria "pisoliti silicee".
- *Diffattogram representative of the "siliceous pisoliths" group.*

elementi maggiori, in %wt											elementi in traccia, in p.p.m.						
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	L.O.I.	Cr	Ni	Rb	Nb	Zr	Y	Sr
48,20	0,84	12,34	10,35	13,04	1,13	1,52	0,15	1,30	0,20	10,80	173	526	75	28	216	89	193

Tab. I - Analisi chimica di pisoliti silicee.
- *Chemical analysis of the siliceous pisoliths.*

da un aggregato di granelli di quarzo oppure da una massa amorfa. Il quarzo si trova anche disperso in minuti granuli nell'intera sezione del nodulo.

Le analisi diffrattometriche mostrano la presenza del quarzo come principale fase cristallina, insieme a minori quantità di argille (illite) e talvolta goethite (fig. 4). L'illite è il fillosilicato più abbondante nelle argille di grotta delle Valli del Natisone (CANCIAN & PRINCIVALLE, 2002a-b).

L'analisi chimica effettuata su un campione rappresentativo, indica la presenza di percentuali rilevanti di silice, oltre a ossidi di ferro, manganese e alluminio, evidentemente in forma amorfa, dato che non risultano da XRD fasi cristalline con questi elementi (tab. I). Tra gli elementi in traccia, il nichel ha una concentrazione particolarmente elevata.

Pisoliti goethitiche

Si tratta di noduli dall'aspetto diverso dai precedenti. Sono di colore bruno e hanno superficie liscia con lucentezza metallica. Le analisi diffrattometriche mostrano la presenza di goethite sempre associata a quantità molto minori di quarzo (fig. 8).

La forma in assoluto più comune è la pisolite cilindrica (fig. 7), trovata in molte delle grotte campionate. Non è chiaro come mai questo habitus sia privilegiato in maniera così evidente e quali siano i processi chimico-fisici che permettano una crescita di questo tipo. Le pisoliti cilindriche hanno dimensioni medie intorno ai 5 mm, con diametri di qualche mm (in qualche caso minore di 1 mm; fig. 9). Talvolta è visibile una sorta di canalicolo interno: potrebbe trattarsi del residuo di un nucleo vegetale decomposto. Alla stessa categoria appartengono concrezioni tubolari e tabulari di goethite (figg. 9b, 9c).

Sono stati osservati depositi consistenti di sole pisoliti cilindriche goethitiche all'interno di marmite di corrosione nella grotta di San Giovanni d'Antro (fig. 6). Anche se debolmente, questi noduli mostrano in sezione sottile strutture di accrescimento concentriche. Il quarzo è presente in piccoli cristalli dispersi nella massa. Per quanto riguarda l'analisi chimica, questa categoria mostra differenze rispetto ai noduli irregolari solo negli elementi in traccia, in particolare nella concentrazione di nichel (v. più avanti).

Noduli irregolari

Sono noduli di dimensioni maggiori dei precedenti (fino a 20 mm), sempre con lucentezza metallica ma colorazione in genere più scura (nero) e soprattutto morfologie irregolari e lobate,

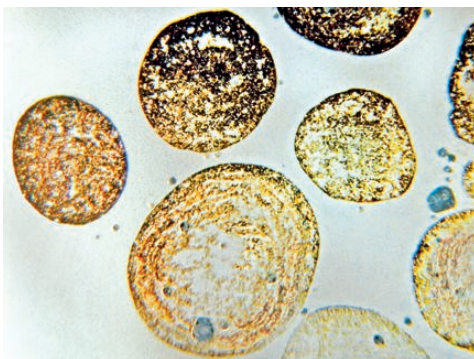


Fig. 5 - Sezione sottile dei noduli di tipo siliceo.
- *Thin section of siliceous type nodules.*



Fig. 6 - Deposito di pisoliti goethitiche. Scala 1 cm.
- *Deposit of goethite pisoliths. Scale bar 1 cm.*



Fig. 7 - Pisoliti goethitiche cilindriche provenienti da diverse grotte delle Valli del Natisone. Scala 1 cm.
- *Cylindric goethite pisoliths from different caves of the Valli del Natisone. Scale bar 1 cm.*

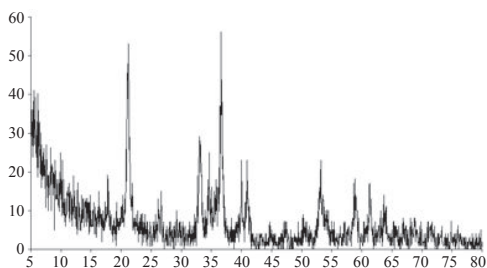


Fig. 8 - Diffrattogramma rappresentativo del campione.
- *Diffractogram of goethite sample.*



Fig. 9 - Altre immagini di concrezioni goethitiche: pisoliti cilindriche di diversa dimensione (a), concrezione eccentrica tubolare (b), concrezione tabulare (c). Scala 5 mm.

- Other photos of goethite concretions: cylindrical pisoliths of various length (a), eccentric tubular concretion (b), tabular concretion (c). Scale bar 5 mm.

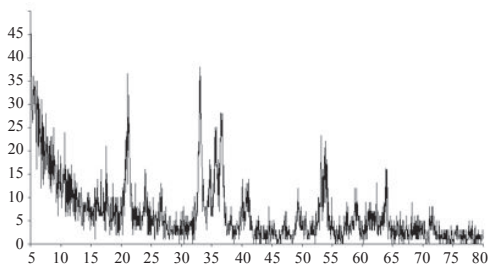


Fig. 10 - Diffrattogramma di noduli goethitici irregolari.

- Diffractogram of goethite irregular nodules.

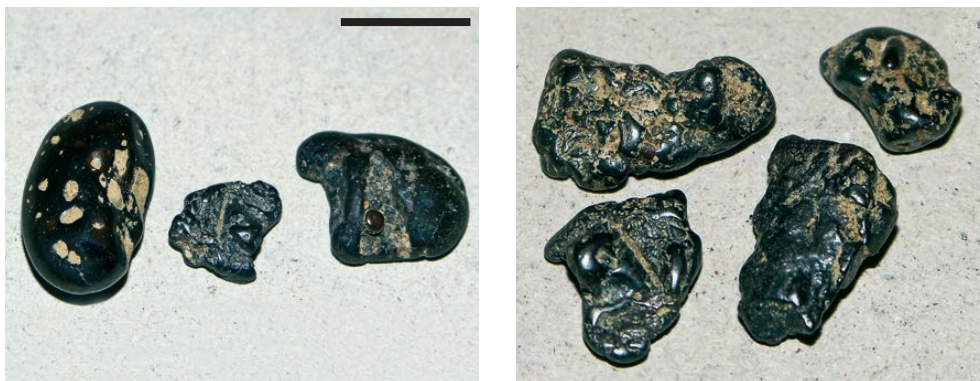


Fig. 11 - Noduli irregolari di diverso aspetto. Scala 1 cm.
 - *Irregular nodules with different shapes. Scale bar 1 cm.*

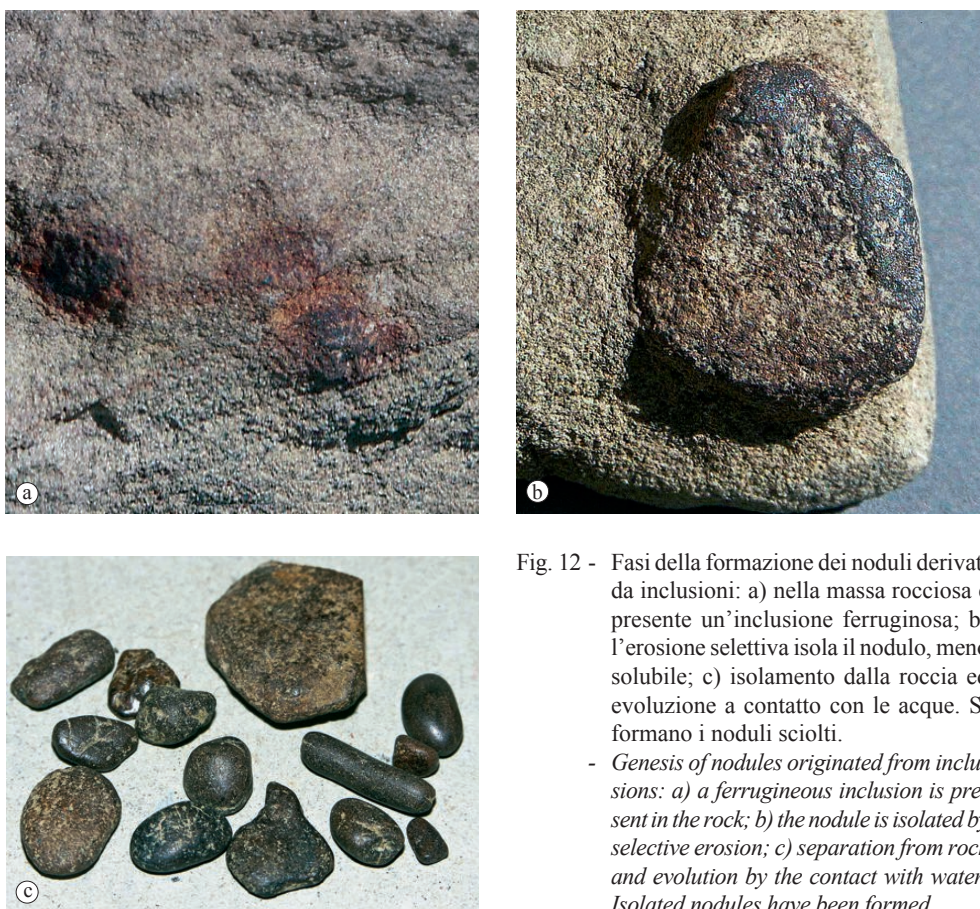


Fig. 12 - Fasi della formazione dei noduli derivati da inclusioni: a) nella massa rocciosa è presente un'inclusione ferruginosa; b) l'erosione selettiva isola il nodulo, meno solubile; c) isolamento dalla roccia ed evoluzione a contatto con le acque. Si formano i noduli sciolti.

- *Genesis of nodules originated from inclusions: a) a ferruginous inclusion is present in the rock; b) the nodule is isolated by selective erosion; c) separation from rock and evolution by the contact with water. Isolated nodules have been formed.*

	elementi maggiori, in %wt										elementi in traccia, in p.p.m.							
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	L.O.I.	Cr	Ni	Rb	Nb	Zr	Y	Sr
a	3,60	0,02	0,45	79,65	0,17	0,42	0,32	<0,01	0,02	0,10	15,00	112	2.281	8	4	8	27	60
b	3,86	0,02	0,55	79,51	0,18	0,42	0,24	<0,01	0,03	0,14	15,00	158	229	7	3	9	30	64

Tab. II - Analisi chimiche di noduli goethitici (a: pisoliti, b: irregolari).

- *Chemical analysis of goethitic nodules (a: pisoliths, b: irregular nodules).*

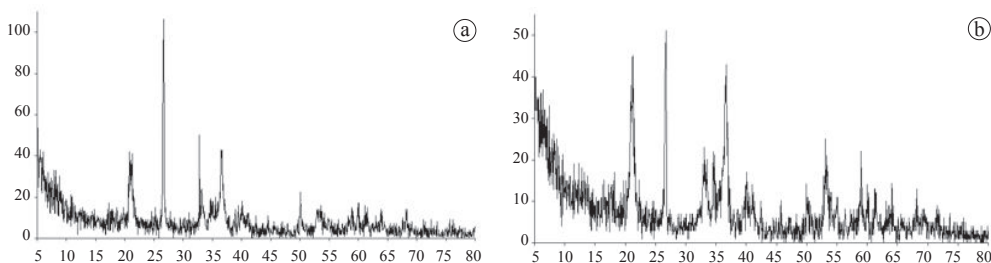


Fig. 13 - Diffrattogramma dell'inclusione ferrosa (a) e dei noduli derivati da inclusioni (b).

- *Diffractiongram of ferrous inclusion (a) and of nodules derived from inclusions (b).*

oppure hanno l'aspetto di piccoli ciottoli (fig. 11). La composizione mineralogica è identica a quella delle pisoliti goethitiche, ma il quarzo è in percentuali minori o è addirittura assente (fig. 10). In sezione sottile questi noduli non mostrano strutture di alcun tipo, ma solo una superficie metallica priva di porosità e granelli di quarzo, caratterizzata da piccoli cristalli di goethite diversamente orientati. Sarebbe possibile far rientrare i noduli irregolari nella categoria dei noduli derivati da inclusioni, ma questi ultimi si differenziano per una maggiore quantità di quarzo e un aspetto diverso.

Analisi chimiche di noduli irregolari e pisoliti goethitiche

Sono stati analizzati tramite fluorescenza di raggi X due campioni, rappresentativi delle categorie delle pisoliti goethitiche e dei noduli goethitici irregolari, provenienti entrambi dallo stesso sedimento (tab. II). Il valore di perdita al fuoco, non misurato, è stato posto pari in entrambi i casi al 15%, valore indicativo preso da analisi precedenti (CANCIAN & PRINCIVALLE, 2004). Rispetto alle analisi precedenti, questi campioni mostrano concentrazioni di ferro notevolmente superiori, e soprattutto i due campioni hanno composizioni pressoché identiche, a parte il nichel tra gli elementi in traccia, più abbondante di un ordine di grandezza rispetto ai noduli irregolari e a quelli analizzati in precedenza (CANCIAN & PRINCIVALLE, 2004).

Noduli derivati da inclusioni

Sono noduli che derivano dall'elaborazione di inclusioni preesistenti nella massa rocciosa, isolate ad opera dell'erosione selettiva e successivamente modificati dall'azione delle acque.

Questi noduli sono più abbondanti nelle cavità sviluppate almeno parzialmente nel flysch, dal momento che inclusioni ferrose nodulari o disperse sono frequenti nelle arenarie e nelle marne che caratterizzano questa litologia (figg. 12a, 12b). Si tratta di noduli di dimensioni rilevanti se paragonati agli altri, dalle forme varie e con superficie che può essere liscia o scabra (fig. 12c).

A differenza delle categorie precedenti, mostrano al diffrattogramma (figg. 13a, 13b) la presenza di quarzo e goethite in parti circa uguali (il quarzo è più abbondante nelle inclusioni, mentre la goethite è più abbondante nei noduli). In questo caso il quarzo deriva probabilmente dall'inglobamento di grani appartenenti alla litologia in cui è presente l'inclusione.

Le sezioni di questi noduli mostrano una struttura granulare caratterizzata da una certa porosità. A nicol incrociati si distinguono granelli di quarzo disseminati nella massa in modo casuale. Non si vedono bande di accrescimento del nodulo.

Altri noduli

In quattro delle grotte oggetto del presente studio si sono rinvenuti granuli magnetici con differenze dalle classi definite precedentemente descritte. Sono più piccoli degli altri e sono fortemente magnetici.

Le analisi diffrattometriche mostrano presenza di maghemite (minerale principale nei noduli della Grotta di Papipano) e talvolta di feldspati, di probabile derivazione flyschoidale. Nella grotta di San Giovanni d'Antro sono state inoltre trovate concrezioni tabulari (fino a 20 cm di lunghezza) composte essenzialmente da pirolusite, con minori quantità di quarzo e goethite.

Ipotesi sulla formazione delle pisoliti magnetiche

Mentre i noduli derivati da inclusioni hanno un'origine abbastanza chiara (erosione selettiva, isolamento dei nuclei ferrosi e successiva evoluzione a contatto con le acque), le pisoliti silicee e goethitiche si formano con meccanismi non ancora noti.

Secondo la proposta di questo lavoro, le acque meteoriche a pH acido portano in soluzione il ferro e la silice presenti nelle masse rocciose attraversate. Il ferro (e la silice), che viaggia nel sistema sotto forma di microaggregati colloidali può precipitare in seguito all'aumento del pH (STUMM & MORGAN, 1981; MARINI, 2001) dovuto alle reazioni con i carbonati (reazioni carsiche), portando alla formazione di pisoliti e concrezioni di diversa tipologia.

Resta da chiarire come mai si formino due tipologie distinte di pisoliti e perché le pisoliti goethitiche presentino preferenzialmente habitus cilindrico. Un'ipotesi è che la crescita avvenga inizialmente attorno ad un frustolo vegetale, in seguito decomposto. Si spiegherebbe così la forma allungata dei noduli e il foro assiale che alcuni di essi presentano. I cilindri pieni

avrebbero in questo caso formazione analoga ma con riempimento/sostituzione della cavità da parte di minerali ferrosi.

Inoltre il quarzo potrebbe essere di neoformazione così come costituito da granuli inglobati dal nodulo durante la crescita (ipotesi più probabile se si considera una velocità di crescita iniziale elevata). Bisogna anche tenere in considerazione il ruolo che certi microorganismi (batteri) possono avere nelle reazioni di ossidoriduzione e nella precipitazione dei colloidali (KASAMA & MURAKAMI, 2001).

Conclusioni

Si è visto come i noduli ferrosi siano un sedimento importante nelle grotte delle Valli del Natisone. Essi inoltre hanno origini differenziate, e in particolare possono derivare dalla rielaborazione di inclusioni preesistenti nella massa rocciosa oppure per precipitazione dalle acque.

Le analisi di vario tipo, oltre alle osservazioni macroscopiche, hanno permesso la distinzione dei noduli in quattro categorie principali che presentano caratteristiche fondamentalmente diverse. Si è notato, in particolare, che non tutti i noduli sono propriamente ferrosi, ma esiste una classe composta essenzialmente da silice, pur contenendo ferro e manganese in forma amorfa e conservando quindi le caratteristiche magnetiche. Inoltre le strutture interne mostrano che almeno due categorie risultano di formazione sicuramente ipogea (pisoliti e concrezioni), e derivano quindi da precipitazione da soluzioni colloidali.

I noduli derivati per precipitazione da soluzioni colloidali (pisoliti) possono appartenere a due classi assolutamente non comparabili, e i motivi che portano alla formazione differenziata non sono chiari. Il nichel sembra essere l'elemento diagnostico che indica una formazione dei noduli per precipitazione, concentrandosi in questi ultimi.

Le analisi chimiche, diffrattometriche e le sezioni sottili confermano la distinzione dei noduli nelle categorie precedentemente descritte.

Riassumendo:

Pisoliti silicee: non sono cristalline e si formano per precipitazione da soluzioni colloidali, contengono silice oltre ad ossidi di ferro, manganese e alluminio.

Pisoliti e concrezioni goethitiche: sono composte da goethite e poco quarzo e si formano per precipitazione dalle acque. L'habitus più comune è quello cilindrico.

Noduli irregolari: hanno composizione identica a quella delle pisoliti goethitiche, ma struttura e genesi differente.

Noduli derivati da inclusioni: contengono quarzo e goethite in percentuali comparabili e derivano dall'isolamento di inclusioni ferrose della massa rocciosa da parte delle acque per erosione selettiva.

Appendice 1

Descrizione dei noduli ferrosi rinvenuti nelle singole grotte campionate

1 Grotta Formia = Grotta sotto il Nahrad (301-187 Fr)

Noduli Ferrosi: sono stati trovati alcuni noduli goethitici nei sedimenti ghiaiosi della cavità. Interessante un nodulo cilindrico di dimensioni considerevoli (3,5x10 mm) dalla forma perfetta.

2 Grotta della Cava del Papipano (408-296 Fr)

Noduli Ferrosi: molto abbondanti nei sedimenti sabbiosi recenti della cavità. Oltre ai noduli della categoria silicea, sono stati trovati granuli neri molto magnetici di composizione differente dalle altre tipologie (simili ai noduli delle grotte di Mulin Vecchio e Velenizza). Inoltre sono abbondanti i noduli di tipo goethitico, tra i quali è frequente l'habitus cilindrico (cilindri perfetti neri, lunghi 4-5 mm, diametro inferiore al millimetro). È interessante notare come nello stesso sedimento siano presenti noduli di genesi chiaramente differente.

3 Grotta di Montefosca (3195-1649 Fr)

Noduli Ferrosi: sono state trovate incrostazioni rugginose magnetiche e noduli arrotondati alterati nei sedimenti e nei depositi argillosi di tutta la cavità. Sembrano appartenere alla categoria dei noduli silicei per quanto riguarda la composizione.

4 Pozzo sopra Case Pec (Non a Catasto)

Noduli Ferrosi: appartengono alla categoria silicea e sono stati trovati in depositi argillosi accumulatisi sulle pareti attive del pozzo.

5 Foran des Aganis (122-48 Fr)

Noduli Ferrosi: sono abbastanza abbondanti nei sedimenti sabbiosi ed appartengono alla categoria delle pisoliti silicee.

6 Grotta sotto la parete in località Bebon (5205-2905 Fr)

Noduli Ferrosi: abbondanti nei sedimenti sabbiosi lungo l'intero percorso della cavità, appartengono alle due categorie goethitica e silicea.

7 Grotta Faet (4565-2567 Fr)

Noduli Ferrosi: abbondanti nei sedimenti più fini, di entrambe le categorie goethitica e quarzosa. In particolare, i noduli goethitici presentano una grande varietà di forme (cilindri, cilindri cavi, irregolari, appiattiti o concrezionali). Hanno dimensioni varie (fino a 15 mm) e sono neri oppure marroni.

8 Grotta Piasentina (4536-2538 Fr)

Noduli Ferrosi: si trovano nei sedimenti sabbiosi della cavità e sono esclusivamente di tipo siliceo. Estremamente abbondanti: le sabbie sono composte per oltre il 50 % da granuli di questo tipo.

9 Grotta di San Giovanni d'Antro (4-43 Fr)

Noduli Ferrosi: sono presenti più o meno lungo l'intero percorso della cavità ma tendono ad essere concentrati in alcune zone di depositi, e sono divisi per categorie: è rara la compresenza di noduli goethitici e quarzosi all'interno dello stesso sedimento. In particolare i noduli silicei sono concentrati nelle sabbie del Ramo Principale e del Ramo Vaschette; sono inoltre presenti incrostazioni silicee magnetiche lungo le fratture del Ramo Diramazioni e in parte del Ramo degli Insetti. I noduli goethitici sono invece presenti soprattutto nei Rami degli Insetti (Superiore ed Inferiore), caratterizzati da attività idrica costante. Sono spesso concentrati nei sedimenti all'interno di marmitte di corrosione ed hanno forma cilindrica o irregolare. Nel Ramo degli Insetti Inferiore sono inoltre presenti frequenti concrezioni nere composte da pirolusite e in subordinate quarzo e goethite.

10 Pozzo presso Mezzana (Non a Catasto)

Noduli Ferrosi: molto abbondanti nei sedimenti argillosi sul fondo della cavità. Si tratta di pisoliti silicee nere (per l'ossido di manganese), perfettamente sferiche, di diametro fino a 5 mm. Trovate anche

vene limonitiche all'interno di fratture di un calcare marnoso, e frammenti rielaborati di questo materiale, sciolti (croste appiattite magnetiche, colore rugginoso, superficie irregolare).

11 Grotta del Calzolaio = Suosteriova Jama (317-300 Fr)

Noduli Ferrosi: poco abbondanti nei sedimenti più fini. Nella grotta sono inoltre frequenti incrostazioni fosfatiche.

12 Grotta del Cane = Grotta di Paciuch (1113-328 Fr)

Noduli Ferrosi: sono stati trovati nei sedimenti grossolani nella prima parte della cavità. Sembrano appartenere alla categoria delle pisoliti silicee ma hanno composizione differente.

13 Grotta di Vernassino di Sotto (2235-1021 Fr)

Noduli Ferrosi: nei sedimenti sabbiosi sono stati trovati mescolati noduli goethitici e noduli di tipo siliceo.

14 Grotta di Montemaggiore (3537-1925 Fr)

Noduli Ferrosi: nei sedimenti ghiaiosi della cavità si trovano noduli della tipologia derivata da inclusioni. Hanno forma varia e irregolare e dimensioni che raggiungono i 3 centimetri. Nelle marne e nelle arenarie del flysch si vedono numerose inclusioni ferrose, evidenziate dall'erosione selettiva, che originano i noduli sciolti.

15 Grotta presso Casera Glava (1607-620 Fr)

Noduli Ferrosi: abbondanti i noduli goethitici (di diversa forma e dimensione) nei sedimenti grossolani della cavità. Nella parte più profonda della grotta sono state trovate incrostazioni rugginose di dimensioni notevoli sulle pareti del meandro (composizione limonitica). Una concrezione tubolare magnetica lunga oltre 1 cm, composta da minerali ferrosi e quarzo, è stata separata dai sedimenti.

16 Grotta di Osgnetto (633-302 Fr)

Noduli Ferrosi: nei sedimenti si trovano mescolati noduli delle categorie silicea e goethitica.

17 Grotta Risorgiva di Star Cedat (1076-483 Fr)

Noduli Ferrosi: le pisoliti silicee sono in particolare abbondanti nei sedimenti sabbiosi del ruscello nella prima parte della grotta. All'interno sono stati trovati inoltre noduli goethitici di forma irregolare o cilindrica.

18 Grotta 2° a SW di Altana (Non a Catasto)

Noduli Ferrosi: si trovano nei sedimenti della cavità e appartengono alle categorie goethitica e silicea.

19 Grotta a SW di Altana (San Leonardo) (2244-1029 Fr)

Noduli Ferrosi: molto abbondanti nei sedimenti sabbiosi presso l'ingresso della cavità. Quasi tutti sono silicei ma una piccola percentuale è goethitica, rappresentata anche da noduli cilindrici.

20 Grotta di Mulin Vecchio (2552-1213 Fr)

Noduli Ferrosi: molto abbondanti nei sedimenti sabbiosi, sembrano appartenere a una categoria a sé stante (analogie con i noduli delle grotte di Paciuch, Velenizza e della Cava di Papipano). Si tratta di granuli millimetrici scuri molto magnetici con una composizione del tutto peculiare rispetto agli altri noduli analizzati (caratteristiche: da 1 a 5 mm, irregolari o arrotondati, spesso con patina di alterazione rossastra).

21 Grotta Velenizza (246-28 Fr)

Noduli Ferrosi: si trovano all'interno dei sedimenti a grana più fine e appartengono alla categoria dei noduli della Grotta di Mulin Vecchio.

22 Risorgiva di Grimacco (1595-618 Fr)

Noduli Ferrosi: abbondanti nei sedimenti sabbiosi della cavità. Sono stati trovati noduli appartenenti alla categoria goethitica, a quella delle pisoliti silicee, oltre a un certo numero di noduli che presentano molte analogie con quelli della grotta di Montemaggiore (derivati da inclusioni).

23 Grotta La Mitica = Grotta dell'Acquedotto di Gabrovizza (5207-2907 Fr)

Noduli Ferrosi: sono stati trovati noduli di tipo siliceo e noduli limonitici che sembrano derivati da inclusioni. Nelle rocce all'interno della cavità, in particolare nelle marne, sono frequenti inclusioni nodulari ferrose di forme e dimensioni varie, talvolta evidenziate dall'erosione selettiva.

24 Grotta di Cepletischis (2127-970 Fr)

Noduli Ferrosi: piuttosto abbondanti nei sedimenti sabbiosi e ghiaiosi (in particolare in quelli più recenti). Appartengono alla categoria goethitica e sono per lo più irregolari (da 2 a 8 mm, appiattiti, superficie lucida o irregolare).

25 Risorgiva Crasso (6563-3825 Fr)

Noduli Ferrosi: sono stati trovati nei sedimenti della cavità piccoli granuli magnetici irregolari, oltre a noduli sferici di tipo siliceo.

26 Grotta di Arbida (4602-2603 Fr)

Noduli Ferrosi: nei sedimenti della cavità non sono presenti noduli dei tipi descritti, ma sono stati trovati granuli di marna con elevato contenuto in ferro, tanto da poter essere separati con una calamita.

Grotta	Tipologia	Litologia	Presenza noduli			
			silicei	ghoetitici	inclusioni	analisi
Grotta Formia	Risorgiva	Calcarenite		Sc		SI
Grotta della Cava del Papipano	Risorgiva	Calcarenite	MAb	MAB	MAB	SI
Grotta di Montefosca	Orizzontale	Calcare	Ab?		Ab	SI
Pozzo sopra Case Pec	Verticale	Calcarenite	Ab			SI
Foran des Aganis	Risorgiva	Calcarenite	MAB			SI
Foran di Landri	Risorgiva	Conglomerato	MAB	Ab		
Grotta sotto la parete in loc. Bebon	Risorgiva	Calcarenite	MAB	MAB		
Grotta Faet	Fossile	Conglomerato	Ab	MAB	?	SI
Grotta Piasentina	Risorgiva	Calcarenite	MAB			SI
Grotta di San Giovanni d'Antro	Risorgiva	Calcarenite	MAB	MAB	Ab	SI
Pozzo nei pressi di Mezzana	Verticale	Calcarenite	Ab		Ab	
Grotta del Calzolaio	Fossile	Calcare			Sc?	
Grotta di Paciuch	Risorgiva	Calcare	Ab?		Ab?	SI
Grotta di Vernassino di Sotto	Risorgiva	Calcarenite	Ab	Sc		SI
Grotta di Montemaggiore	Orizzontale	Flysch			MAB	SI
Grotta presso Casera Glava	Inghiottoio	Calcare	Sc	MAB	MAB	SI
Grotta di Osgnetto	Risorgiva	Calcarenite	MAB	MAB		
Grotta Risorgiva di Star Cedat	Risorgiva	Calcare/Flysch	MAB	MAB		
Grotta 2° a SW di Altana	Risorgiva	Calcarenite	Ab	Ab		
Grotta a SW di Altana	Risorgiva	Calcarenite	MAB	Sc		SI
Grotta di Mulin Vecchio	Risorgiva	Calcarenite		MAB?		SI
Grotta Velenizza	Risorgiva	Calcare/Flysch?		MAB?		SI
Risorgiva di Grimacco	Risorgiva	Calcare	MAB	MAB	Ab	SI
Grotta La Mitica	Risorgiva	Calcare/Flysch	Ab		Ab	
Grotta di Cepletischis	Risorgiva	Calcare	Mab		?	SI
Risorgiva Crasso	Risorgiva	Flysch	Ab	Ab?	?	
Grotta di Arbida	Fossile	Calcare			Ab?	

Tab. III - Tabella riassuntiva sulla distribuzione dei noduli ferrosi (MAB: molto abbondanti, Ab: abbondanti, Sc: scarsi, As: assenti, il punto di domanda (?) indica una incerta appartenenza dei noduli a quella classe o la possibile presenza).

- *Distribution of the ferrous nodules (MAB: very abundant, Ab: abundant, Sc: rare, As: absent, question mark (?) indicate a incerte belonging of the nodules to a group or the possible presence).*

27 Grotta di Canebola (2370-1080 Fr)

In questa cavità non sono stati trovati noduli ferrosi.

28 Grotticella di Tanadjamo (134-38 Fr)

In questa cavità non sono stati trovati noduli ferrosi.

29 Rupa Za Krasije (185-30 Fr)

In questa cavità non sono stati trovati noduli ferrosi.

30 Ta Pot Celan Jama (278-12 Fr)

In questa cavità non sono stati trovati noduli ferrosi.

31 Foran di Landri (11-46 Fr)

Noduli Ferrosi: abbondanti le pisoliti silicee nei sedimenti sabbiosi in prossimità del sifone, presenti i noduli goethitici, anche cilindrici (in media sui 4-5 mm).

Appendice 2 - analisi

Analisi diffrattometriche

Sono stati analizzati 33 campioni provenienti da 17 grotte. Alcuni, provenienti da una stessa grotta, sono stati divisi, essendo presenti più categorie di noduli all'interno del medesimo sedimento. Sono state fatte anche analisi di noduli di uno stesso tipo provenienti da parti diverse di una grotta, per trovare eventuali differenze di composizione.

I campioni sono stati polverizzati con un mortaio in agata e poi sottoposti ad analisi diffrattometriche a raggi X (metodo delle polveri), con le seguenti modalità: angolo 2-Theta compreso tra 5° e 80°, con intervallo di 0,05° e tempo di conteggio di 1 secondo, radiazione $\text{CuK}\alpha$ (1,54058 Angstrom) 20 mA e 40 kV.

Descrizione dei campioni analizzati e risultati delle analisi

Campione 1 - AGANIS

Noduli sferici scuri, millimetrici, della grotta Foran des Aganis a 50 m circa dall'ingresso (separati dalla sabbia), magnetici, teneri.

Il minerale principale è il quarzo, con tracce di illite. Appartengono alla categoria delle pisoliti silicee.

Campione 2 - PIASENT

Pisoliti sferiche, scure, di 2-3 mm di diametro, friabili, raccolte dalle sabbie della Grotta Piasentina, che ne contengono percentuali considerevoli.

L'unica fase cristallina è il quarzo, con tracce di minerali argillosi (illite).

Campione 3 - CALCIN

Noduli sferici della Grotta Piasentina (campioni 2) dopo forte riscaldamento. La colorazione cambia al bruno rossastro e il magnetismo aumenta notevolmente.

Al diffrattogramma appaiono debolmente i picchi dell'ematite (riorganizzazione delle forme colloidali).

Campione 4 - CASEPEC

Noduli scuri debolmente magnetici, irregolari, separati dall'argilla sul fondo del Pozzo sopra Case Pec. Unica fase minerale: quarzo. I noduli appartengono alla categoria dei tre campioni precedenti.

Campione 5 - SANLEO 1

Noduli provenienti dalla Grotta a SW di Altana, separati dai sedimenti sabbiosi. Noduli alterati, da 2 a 5 mm, arrotondati, colore giallo o rosso, magnetici e teneri.

I noduli sono composti soprattutto da quarzo, si vede però debolmente il picco principale della goethite. Probabilmente la goethite deriva dagli ossidi amorfi a seguito dell'alterazione (> stabile).

Campione 6 - SANLEO 2

Noduli provenienti dalla Grotta a SW di Altana, separati dai sedimenti sabbiosi. Noduli sferici di tipo standard, analizzati quelli più fortemente magnetici, diametri 1-2 mm.

I noduli sono composti essenzialmente da quarzo.

Campione 7 - SGDA F

Noduli sferici di San Giovanni d'Antro (punto 15). Noduli millimetrici separati con calamita dalla sabbia, scuri, più o meno alterati, opachi. Minerali: quarzo e un debole riflesso dubbio dell'ematite.

Campioni 8 e 9 - SGDA ING - SGDA MAG

Noduli sferici di San Giovanni d'Antro (punto 1 del rilievo) separati da depositi sabbiosi. Diametro di 1-2 mm, scuri e opachi, debolmente magnetici, teneri. Sono state analizzate due frazioni del campione, una rappresentativa del totale e una fortemente magnetica.

L'unico minerale presente è il quarzo in entrambi i casi, salvo che nel secondo il riflesso principale ha intensità minore. Nel campione totale si vedono tracce di minerali argillosi (illite).

Campione 10 - VERNAS

Noduli appiattiti (2-5 x 0,5 mm) della Grotta di Vernassino di Sotto, alterati, debolmente magnetici, scuri o ocra, separati con calamita dalle argille. Molto teneri, polvere gialla.

Minerali presenti: quarzo con minori percentuali di goethite e illite.

Campione 11 - SGDA CON

Concrezione terrosa nera proveniente da San Giovanni d'Antro (punto 12). Incrostazione di un masso (su superficie di frattura venuta a giorno). Tenera e friabile, le briciole sono in parte attirate dalla calamita.

Concrezione che rispecchia perfettamente la composizione delle pisoliti silicee: quarzo con tracce di minerali argillosi.

Campione 12 - MONFOS

Incrostazione ferruginosa magnetica proveniente dalla Grotta di Montefosca, separata dai sedimenti. Molto alterata, tenera. È composta da quarzo e da goethite, quest'ultima meno abbondante, e da tracce di minerali argillosi.

Campione 13 - GLAVA1

Incrostazione ferrosa magnetica proveniente dal meandro terminale della Grotta presso Casera Glava. Staccata dalla parete della cavità che è ricoperta per diversi dm² da prodotti limonitici (spessore 10-20 mm). Tenera, polvere gialla.

Contiene goethite (più abbondante) e quarzo, con tracce di calcite.

Campione 14 - FORMIA

Nodulo cilindrico (diametro 3,5 mm, lunghezza 8 mm) della grotta Formia (Subit), trovato nei depositi grossolani del ruscello. Superficie del nodulo abrasa con patina di alterazione rugginosa e biancastra. Non troppo duro, polvere ocra.

Il nodulo è composto da goethite con minori percentuali di quarzo.

Campione 15 - SANLEO 3

Noduli ferrosi lucidi della Grotta a SW di Altana. Diametro 1-2 mm, irregolari, alcuni cilindrici. I noduli sono composti esclusivamente da goethite.

Campioni 16 e 17 - SGDA AB - SGDA AN

Noduli ferrosi provenienti dalla Grotta di San Giovanni d'Antro (punto 12), separati dai depo-

siti sabbiosi e grossolani del ruscello. Hanno superficie lucida e lucentezza metallica e sono molto duri.

Sono state analizzate due frazioni di questo campione: la prima composta da noduli con colorazione bruna (1-4 mm), irregolari o cilindrici, la seconda composta da noduli a colorazione nera (2-6 mm) irregolari e dall'aspetto di piccole pepite.

Entrambe le frazioni sono composte esclusivamente da goethite, ma i picchi dei noduli bruni sono più pronunciati e si vedono più riflessi. Questo potrebbe significare una maggiore cristallinità nel primo caso.

Nota: i noduli delle due frazioni sembrano avere genesi differente.

Campione 18 - SGDA DC

Noduli ferrosi provenienti da San Giovanni d'Antro, punto 5 del rilievo. Sono stati trovati in elevate concentrazioni in depositi sabbiosi all'interno di marmitte di corrosione, attive, nel Ramo Inferiore degli Insetti. Sono lisci e lucidi, bruni con lucentezza metallica, quasi tutti cilindrici (per l'analisi sono stati separati quelli con la forma cilindrica più caratteristica), lunghi da 2 a 5 mm e con diametro di 1-2 mm, decisamente magnetici. Molto duri.

I noduli sono composti da goethite con tracce di quarzo.

Campione 19 - SGDA NG

Noduli provenienti da San Giovanni d'Antro (punto 13). Noduli neri, più o meno lucidi, separati con calamita dall'argilla, irregolari sui 2 mm, alcuni di 5-8 mm, polvere ocra scuro.

I noduli sono composti da goethite con tracce di quarzo.

Campione 20 - SGDA NN

Noduli provenienti da San Giovanni d'Antro (punto 16), lucidi, più o meno irregolari e appiattiti, diametro 1-2 mm, separati con calamita dai depositi sabbiosi dentro gours di calcite. Duri, polvere ocra.

I noduli sono composti da goethite con tracce di quarzo.

Campione 21 - SGDA PIS

Noduli ferrosi provenienti da San Giovanni d'Antro, punto 10 del rilievo, separati dai depositi sabbiosi recenti. Sono bruni e lucidi, irregolari, alcuni cilindrici, tutti più o meno magnetici, dimensioni di 1-2 mm.

I noduli sono composti da goethite con tracce di quarzo.

Campione 22 - SGDAN V

Noduli provenienti da San Giovanni d'Antro (punto 3), lucidi, più o meno magnetici, dimensioni da 1 a 4 mm. L'unica fase cristallina è la goethite (tracce di quarzo).

Campione 23 - FAET

Nodulo goethitico irregolare (10 mm circa) della Grotta Faet, magnetico. È composto da goethite con tracce di quarzo.

Campione 24 - GLAVA2

Noduli separati dalla sabbia della Grotta presso Casera Glava (sotto il pozzo principale). Sono scuri e irregolari, magnetici, superficie lucida con lucentezza metallica. Polvere ocra.

Minerali: goethite con tracce di quarzo.

Campione 25 - GRIMACCO

Noduli goethitici irregolari (4-5 mm) della Risorgiva di Grimacco, bruni e lucidi, più o meno appiattiti, polvere ocra. Sono composti da goethite con minori percentuali di quarzo.

Campione 26 - CEPLETIS

Noduli goethitici magnetici provenienti dalla Grotta di Cepletischis. Dimensioni da 2 a 8 mm, bruni, appiattiti, con superficie lucida o irregolare, polvere ocra.

Sono composti da goethite e tracce di quarzo.

Campioni	Composizione	Note
Noduli sferici quarzosi		
1 AGANIS	Quarzo, Illite(<<)	
2 PIASENT	Quarzo, Illite(<<)	
3 CALCIN	Quarzo, Illite(<<), Ematite(<<)	riscaldati
4 CASEPEC	Quarzo	
5 SANLEO_1	Quarzo, Goethite(<<)	alterati
6 SANLEO_2	Quarzo	
7 SGDA_F	Quarzo, Ematite(<<)(?)	
8 SGDA_ING	Quarzo, Illite(<<<)	
9 SGDA_MAG	Quarzo	fortem. magnetici
10 VERNAS	Quarzo(>>), Goethite(<), Illite(<<)	alterati
Concrezioni quarzose-ferruginose		
11 SGDA_CON	Quarzo, Illite(<<<)(?)	= noduli sferici
12 MONFOS	Quarzo(>), Goethite(<), Minerali argillosi	incrostaz. rugginosa
13 GLAVA1	Goethite(>), Quarzo(<), Calcite(<<)	incrostaz. rugginosa
Noduli goethitici		
14 FORMIA	Goethite(>), Quarzo(<)	cilindrico
15 SANLEO_3	Goethite	
16 SGDA_A_B	Goethite	
17 SGDA_A_N	Goethite	
18 SGDA_D_C	Goethite, Quarzo(<<)	cilindrico
19 SGDA_NG	Goethite(>), Quarzo(<)	
20 SGDA_NN	Goethite(>), Quarzo(<)	
21 SGDA_PIS	Goethite(>), Quarzo(<)	cilindrico
22 SGDAÑ_V	Goethite(>), Quarzo(<)	
23 FAET	Goethite, Quarzo(<<)	
24 GLAVA2	Goethite, Quarzo(<<)	
25 GRIMACCO	Goethite(>), Quarzo(<)	
26 CEPLETIS	Goethite(>), Quarzo(<)	
Granuli millimetrici irregolari molto magnetici (diversi dai precedenti)		
27 PACIUCH	Quarzo(>>), Goethite(<), Illite/Montmorillonite, Ematite(?), Feldspati	forse tipo sferico quarzoso
28 MULINV	Quarzo(>), Feldspati, Maghemite(<), Ematite(<<), Magnetite(?)	
29 PAPIPANO	Maghemite(>), Quarzo, Ematite(<), Magnetite(?)	
30 VELENIZZA	Quarzo(>>), Feldspati, Maghemite(<), Ematite(<<), Magnetite(?)	
Noduli derivati da inclusioni e Inclusioni ferruginose		
31 MONTEM2	Goethite(>), Quarzo(<)	nodulo
32 MONTEM1	Quarzo(>), Goethite(<)	inclusione
Altri campioni		
33 SGDA_CV	Pirolusite(>), Quarzo(<), Goethite(<<)	concrez. Mn-Fe-Qz
34 AGAN2	Idrossiapatite, Quarzo(<<)	concrezione fosfatica
35 VILLA	Lepidocrocite(>), Quarzo, Goethite, Ematite(<<)	fuori delle Valli del Natisone
36 MBOVI	Quarzo	noduli tipo QZ fossili

Tab. IV - Tabella riassuntiva dei risultati delle analisi diffrattometriche.

- *Summary of mineral phases found through x-ray analysis.*

Campione 27 - PACIUCH

Noduli teneri, di 1-3 mm, separati con calamita dai sedimenti della Grotta di Paciuch.

Appartengono a una categoria a sé stante (v. anche campioni 28, 29, 30) e sono composti da quarzo e goethite, questa meno abbondante, oltre ad argille (illite/montmorillonite) e tracce di feldspati, con un dubbio riflesso di ematite.

Campione 28 - MULINV

Grani millimetrici irregolari separati dai sedimenti della grotta di Mulin Vecchio, molto magnetici.

Sono composti da quarzo, feldspati, maghemite, ematite (è forse inoltre presente la magnetite mascherata dai riflessi della maghemite). Questi noduli sono particolari confrontati agli altri campioni analizzati e hanno probabilmente meccanismi di formazione diversi dalle categorie principali prima descritte.

Campione 29 - PAPIPANO

Noduli della Grotta della Cava del Papipano. Granuli neri millimetrici, irregolari (qualche cilindro bruno), molto magnetici, polvere rossastra. Sono composti principalmente da maghemite, oltre a quarzo, ematite e forse un po' di magnetite. Composizione ancora differente dalle precedenti, è da chiarirne la genesi, forse diversa dalle altre modalità di formazione.

Campione 30 - VELENIZZA

Noduli molto magnetici provenienti dalla Grotta Velenizza. La superficie è marrone e alterata, rugosa, sono teneri ma è presente qualche granulo estremamente duro, polvere beige. Sono composti da quarzo (fase più abbondante) oltre che da feldspati, maghemite ed ematite. Forse è presente della magnetite mascherata dalla presenza di maghemite. Questi noduli appartengono alla particolare categoria dei campioni compresi tra il 27 e il 30.

Campione 31 - MONTEM2

Noduli ferrosi della Grotta di Montemaggiore, separati dai depositi grossolani della cavità. Lunghezza da 4 a 10 mm, bruni, irregolari, molto magnetici, molto duri. Noduli derivati dalla rielaborazione di inclusioni ferruginose presenti nella roccia (v. campione 32), rispetto alle quali sono più ricchi in goethite.

Composizione: goethite e quarzo (la prima più abbondante).

Campione 32 - MONTEM1

Inclusione ferruginosa magnetica staccata dall'arenaria della grotta di Montemaggiore. Lunghezza 20 mm circa.

Composizione: quarzo (più abbondante) e goethite.

Altri campioni analizzati

Campione 33 - SGDA CV

Concrezione proveniente da San Giovanni d'Antro, nera, composta principalmente da pirolusite, oltre a quarzo e goethite. Appartiene a una categoria a sé stante e presenta certe analogie con i noduli quarzosi di tipo sferico. Infatti l'analisi chimica mostra che le pisoliti silicee contengono discrete percentuali di ossido di manganese, tuttavia in quel caso non cristallino.

Campione 34 - AGAN2

Concrezione fosfatica proveniente da Foran des Aganis, composta da idrossiapatite e quarzo.

Campione 35 - VILLA

Cristalli millimetrici staccati da una frattura del flysch della Grotta Nuova di Villanova. Sono composti soprattutto da lepidocrocite e derivano per alterazione di granuli di pirite, di cui hanno mantenuto l'habitus.

Campione 36 - MBOVI

Noduli fossili inglobati in una concrezione (v. capitolo sulle inclusioni secondarie in rocce).

Bibliografia

- AVIANI U., 2007 - I noduli ferrosi delle Grotte delle Valli del Natisone (Prealpi Giulie, Friuli). Tesi di Laurea in Mineralogia, relatore prof. Francesco Princivalle, Università degli Studi di Trieste, Dipartimento di Scienze della Terra.
- CANCIAN G. & PRINCIVALLE F., 2002a - Caratteristiche mineralogiche delle argille di grotta nella Valle dello Judrio (Prealpi Giulie sud-occidentali). In: La Valle dello Judrio, progetto di ricerca speleologica "Judrio 2000". *Centro Ricerche Carsiche C. Seppenhofner*, Gorizia.
- CANCIAN G. & PRINCIVALLE F., 2002b - Caratteristiche mineralogiche delle argille di grotta del Friuli Venezia Giulia (Progetto Clay). *Gortania - Atti Mus. Friul. St. Nat.*, 24: 5-30, Udine.
- CANCIAN G. & PRINCIVALLE F., 2004 - Noduli e granuli ferrosi nelle grotte del Friuli Venezia Giulia. *Ipogea*, 4, Trieste.
- FORTI P., 1987 - Studio morfologico ed evolutivo dei noduli ferrosi della grotta Pod Lanisce (Friuli). *Mondo Sotterraneo*, n. s., 11 (1-2): 15-29, Udine.
- FRATTA M. & MOCCHIUTTI A., 1999 - I noduli ferrosi nelle grotte delle Prealpi Friulane. *Atti dell'VIII Convegno Regionale di Speleologia del Friuli Venezia Giulia*: 143-150, Trieste.
- HILL C. & FORTI P., 1997 - Cave Minerals of the World. II Ed. *Nat. Speleol. Soc.*, Huntsville, Alabama, USA.
- KASAMA T. & MURAKAMI T., 2001 - The effect of microorganisms on Fe precipitation rates at neutral pH. *Chemical Geology*, 180: 17-128.
- LENAZ D., 2002 - Minerali pesanti nella grotta di Mulinvecchio (Valle dello Judrio). In: La Valle dello Judrio, progetto di ricerca speleologica "Judrio 2000". *Centro Ricerche Carsiche C. Seppenhofner*, Gorizia.
- LENAZ D. & VIDUS L., 1999 - Pisoliti ferruginose della Val Dogna (Alpi Giulie). *Gortania - Atti Mus. Friul. St. Nat.*, 21: 53-59, Udine.
- MARINI L., 2001 - Appunti di Geochimica Applicata, 2 (Il ciclo idrologico e l'interazione acqua-roccia). Dispensa per gli studenti dell'Università degli Studi di Genova: 40-41.
- MOCCHIUTTI A. & FORTI P., 1996 - I depositi chimici secondari delle grotte dei monti La Bernadia. Il Fenomeno Carsico del massiccio dei monti La Bernadia (Prealpi Giulie - Friuli). *Mem. Ist. It. Spel.*, s. II, 8, Udine.
- MOCCHIUTTI A., 1997 - I depositi chimici secondari delle grotte delle Valli del Natisone. Il Fenomeno Carsico delle Valli del Natisone (Prealpi Giulie - Friuli). *Mem. Ist. It. Spel.*, s. II, 9, Udine.
- STUMM W. & MORGAN J. J., 1981 - Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. *Wiley/Interscience*, New York (2° Ed.).

Indirizzo degli Autori - Authors' address:

- Dr. Umberto AVIANI
- Prof. Francesco PRINCIVALLE
Dipartimento di Scienze della Terra
dell'Università degli Studi di Trieste
Via Weiss 8, I-34127 TRIESTE