

PAOLO FORTI & ERMANNO GALLI

UN ECCEZIONALE SCRIGNO MINERALOGICO

Il Puerto Princesa Underground River (PPUR) nell'isola di Palawan (Filippine), è l'unica grotta che è stata recentemente nominata, dopo un ballottaggio internazionale su internet, cui hanno partecipato centinaia di milioni di persone, tra le "Nuove Sette Meraviglie della Natura".

I motivi di questa scelta dipendono da vari fattori tra cui svetta sicuramente il fatto di essere l'estuario sotterraneo più grande al mondo e ospitare un ecosistema molto variato e complesso la cui base alimentare si basa sulla presenza al suo interno di milioni di pipistrelli e salangane (un particolare tipo di rondini troglodite).

Recentemente, però, le spedizioni effettuate da La Venta all'interno del PPUR, con la scoperta di chilometri di nuove gallerie, hanno permesso di evidenziarne l'unicità anche dal punto di vista del concrezionamento e non solo: risonanza internazionale ha infatti avuto la scoperta di un fossile di sirenide perfettamente conservato scoperto praticamente alla fine del percorso turistico.

Quello che invece è ancora praticamente sconosciuto è che il sistema carsico del PPUR è anche uno dei più interessanti al mondo dal punto di vista mineralogico.

Certo, ad un visitatore comune, il PPUR può apparire come una grotta che ha sì grandiose concrezioni di carbonato di calcio, ma non dissimili da quelle che si possono vedere in ogni altra grotta. Un osservatore più attento, invece, noterà che in molte parti della grotta si possono osservare vaste aree in cui le pareti sono state fortemente corrose e contemporaneamente ricoperte da sottili "croste" di colore nero metallico (Fig. 1), che spesso sono quasi completamente distaccate dal supporto calcareo.

Queste "croste nere" si sono sviluppate in un passato non troppo remoto in un periodo di forte corrosione legata alla produzione di acidi forti (solforico e/o fosforico) a seguito della ossidazione, catalizzata da microrganismi specifici, delle grandi masse di guano presenti nel sistema.

In generale le "croste" sono costituite da molte sottili lamine di colore differente: ovviamente di gran lunga dominanti sono quelle nere, ma vi sono presenti anche lamine rossicce, giallastre o addirittura bianche. Nei livelli neri i minerali dominanti sono quelli di manganese, mentre in quelli bianchi o giallastri prevalgono il gesso o i fosfati, la maggioranza dei quali è però amorfa.

Durante la spedizione del 2011, mentre veniva rilevato l'Australian Inlet, veniva osservata una strana chiazza rosa vicino ad una crosta nera (fig. 2): le successive analisi hanno mostrato che si trattava di un minerale di grotta assolutamente nuovo: la *serrabrancaite* [$MnPO_4 \cdot 2H_2O$].

Questo fosfato era presente come piccole sfere fibroso raggruppate sopra una crosticina di variscite [$AlPO_4 \cdot 2H_2O$] (Fig. 3). Mentre la variscite è un minerale di grotta ben conosciuto, la *serrabrancaite* non era mai stata trovata prima in grotta e anzi è un minerale rarissimo anche all'esterno essendo stato rivenuto sino ad oggi solo nelle pegmatiti di Sierra Branca in Brasile (Witzke T. et al. 2000), dove risulta essere il prodotto di alterazione inorganica di un raro minerale di manganese.

Nel caso del PPUR, invece, è del tutto evidente che la sua genesi è stata completamente differente essendo avvenuta a

AN EXCEPTIONAL MINERALOGICAL JEWEL CASE

Puerto Princesa Underground River, on the Palawan Island (Philippines), is the only cave to have been recently chosen as one of the New Seven Natural Wonders, by an online poll that involved hundreds of millions of voters worldwide. This choice stemmed from various factors, amongst which two were the most relevant: it is the world's largest underground estuary, and it is home to a complex ecosystem whose food base depends on the presence of millions of bats and a cave-dwelling species of swiftlet.

Recently, however, the expeditions carried out by La Venta inside PPUR not only led to the discovery of many kilometers of previously unknown tunnels, but also highlighted its uniqueness in terms of concretions. Plus, the discovery of the perfectly preserved fossilized skeleton of a sirenidae just off the tourist-beaten path, made international news.

What is still virtually unknown, on the other hand, is that the karstic system of PPUR is one of the most interesting in the world from a mineralogical point of view. To the occasional visitor, PPUR might appear like a cave that surely features impressive calcium carbonate concretions, which however are not dissimilar from what one can find in any other cave. On the other hand, a more attentive observer would notice that in many areas of the cave large portions of the walls seem to be corroded and covered by thin, black and metal-like "crusts" (Figure 1), which are almost completely detached from the calcareous support. Such blackish crusts formed in the not-too-distant past, during a period of strong corrosion caused by the production of strong acids (sulphuric and/or phosphoric) by the oxidization of the large amounts of guano present inside the system, and at the hands of particular microorganisms. Generally speaking, crusts comprise sheets of different colors; obviously, black ones are by far the most abundant but reddish, yellowish and even white sheets can be found. Manganese is the main element in the black crusts, whereas gypsum or phosphates, mostly amorphous, are predominant in the yellowish and white ones.

During the 2011 expedition, while exploring the branches of the Australian Inlet we spotted a pink area near a black one (Figure 2). Later analyses showed that it was made of a mineral, serrabrancaite [$MnPO_4 \cdot 2H_2O$], until then never found in a cave. Such phosphate was present in the form of small, fibrous radiate spheres layered onto a thin crust of variscite [$AlPO_4 \cdot 2H_2O$] (Figure 3). This latter is a well-known cave mineral, whereas serrabrancaite is an extremely rare mineral even outside caves, that so far has been found only in pegmatites (Witzke T. et al., 2000), where it turned out to be the product of the inorganic alteration of a rare manganese mineral.

In the case of PPUR, on the other hand, it is clear that its genesis has been completely different, having happened at room temperature and in a process totally depending upon microorganisms.

The study of serrabrancaite and of its characteristic mineralogical associations is still ongoing, but at any rate this new discovery brings the total number of cave minerals present inside PPUR's karstic system to eleven: calcite ($CaCO_3$), gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), apatite [$Ca_5(PO_4)_3(C, F, Cl, O, OH)$], variscite [$AlPO_4 \cdot 2H_2O$], strengite [(Fe, Al) $PO_4 \cdot 2H_2O$], manganiite [$MnO(OH)$], rhodocrosite ($MnCO_3$), pyrolusite (MnO_2), robertsinite [$Ca_6Mn_9(PO_4)_9O_6(H_2O)_6 \cdot 3(H_2O)$], janggunitite [$Mn_{5-x}(Mn, Fe)_{1-x}O_8(OH)_6$] and serrabrancaite [$MnPO_4 \cdot 2H_2O$].

temperatura ambiente e strettamente controllata da micro-organismi.

Lo studio della serrabrancaite e delle associazioni mineralogiche che lo caratterizzano è ancora in corso, ma in ogni caso questa nuova scoperta porta a 11 il numero dei minerali di grotta presenti nel sistema carsico che fa capo al PPUR ed esattamente: calcite (CaCO_3), gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), apatite [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{C}, \text{F}, \text{Cl}, \text{O}, \text{OH})$], variscite [$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], strengite [$(\text{Fe}, \text{Al})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], manganite [$\text{MnO}(\text{OH})$], rodocrosite (MnCO_3) pirolusite (MnO_2), robertsite [$\text{Ca}_6\text{Mn}_9(\text{PO}_4)_9\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$], janggunitite [$\text{Mn}_{5-x}(\text{Mn}, \text{Fe})_{1-x}\text{O}_8(\text{OH})_6$] e serrabrancaite [$\text{MnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]. Di questi, i primi 8 erano già noti nell'ambiente carsico, mentre gli ultimi tre (robertsite, jaggunitite e serrabrancaite) sono minerali di grotta nuovi.

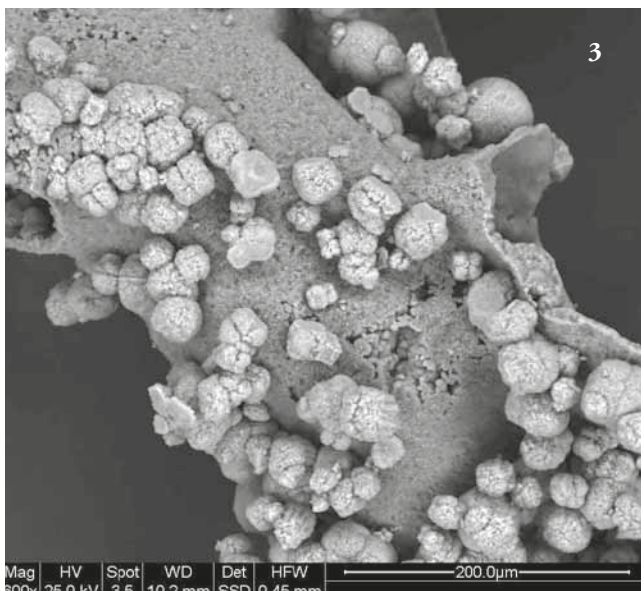
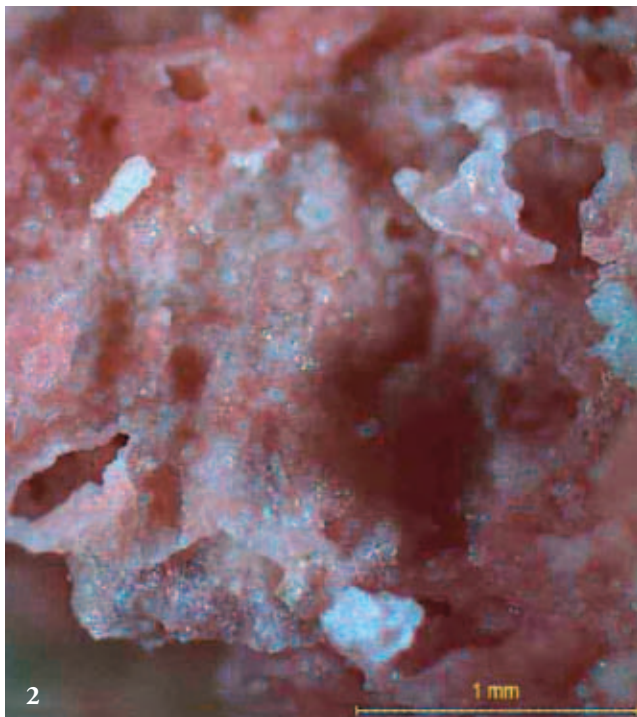
A questo punto è importante notare che solo poche cavità naturali al mondo ospitano più di 3-4 minerali differenti e solo poche diecine uno o due minerali di grotta nuovi. Per questo motivo, grazie anche a questa recentissima scoperta, il sistema carsico del PPUR deve essere considerato un vero e proprio "scrigno mineralogico", che è quindi fondamentale preservare assolutamente incontaminato, anche per permetterne un suo studio sistematico nel futuro prossimo.

Bibliografia / Cited literature

Witzke T. et al. 2000 *Serrabrancaite, $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral from the Alto Serra Branca pegmatite, PedraLavrada, Paraíba, Brazil* American Mineralogist, 85: 847-849

Of these, the first eight were already known to exist in karstic environments, whereas the last three (robertsite, janggunitite and serrabrancaite) are new cave minerals.

At this point, it is important to notice that only a handful of caves worldwide contain more than three or four different minerals and only a few dozen caves have one or two new cave minerals. Hence, thanks to this recent discovery, PPUR's karstic system must be considered a true "mineralogical jewel case", that must imperatively be preserved in its pristine form, also to allow a systematic study in the near future.



1. Particolare di una crosta nera / *Detail of a black crust*
2. La crosticina di serrabrancaite al microscopio da mineralogia / *This crust of serrabrancaite seen through a mineralogy microscope*
3. Le sferule di Serrabrancaite sopra una costa di variscite / *Small spheres of serrabrancaite on top of a variscite crust*

Mag HV Spot WD Det HFW
800x 25.0 kV 3.5 10.2 mm SSD 0.45 mm