
DISSOLUZIONE SPERIMENTALE DI LITOTIPI DEL FLYSCH TRIESTINO

Contributo alla conoscenza dell'idrologia della provincia di Trieste

Abstract

Experiments of dissolution on 15 samples of marls and sandstones of the flysch collected in the province of Trieste and in the near areas of Slovenia (Vipacco valley, colli birichini) using almost pure rain water (2,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ at 25°C) at 5.8 pH. Datas on the release in water solution of the cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} and of silica in the form H_4SiO_4 and of the variations of pH and specific conductivity depending on the time of immersion of the samples.

Under prolonged immersion the waters become alkaline as HCO_3^- and the solution turns in a few hours from pH 5.8 to pH 8.1 for sandstone; and from pH 5.8 to pH 7.5 for marl. This is a consequence of the presence of calcareous cement, which makes up the 15 ÷ 25% of the weight of the rock and melts in the solutions releasing Ca^{2+} and HCO_3^- . Contemporarily, smaller quantities of Mg^{2+} e K^{+} and silica melt.

It has been observed a major release of Ca^{2+} in sandstones and a major release of SiO_2 in marls. The release of Mg^{2+} and K^{+} is basically similar in marls and sandstones.

The release in the solution of SiO_2 is to be ascribed to the alteration of miche, feldspars and clay minerals in general (illite, clorite, caolinite), while there is a minimum contribution of quartz which is not very soluble.

As on overall evaluation, sandstone is the major responsible of the mineralization of the waters in contact with the flysch.

Key words: flysch, silicate weathering, mineral-water equilibria, chemical kinetics.

Premessa

Nella provincia di Trieste e nei territori confinanti la formazione eocenica del Flysch è costituita da una alternanza di arenarie, marne, e argille, con rari livelli conglomeratici. Questa formazione, è stata in parte asportata dai fenomeni di alterazione superficiale poiché la velocità di degradazione del flysch è superiore a quella dei calcari.

Il flysch succede alla sedimentazione calcarea che interessa tutta l'area e nella quale si è sviluppato il fenomeno del carsismo classico.

Da un punto di vista litologico il flysch può essere distinto in due litotipi fondamentali: arenarie e marne. Le sequenze della sedimentazione sono contraddistinte da una ciclicità in cui strati compatti di arenarie si alternano a strati marnosi più o meno fragili e con elevata componente argillosa. Tra arenarie e marne sono intercalati dei livelli di argille.

La composizione mineralogica percentuale può essere diversa da area ad area ma è sempre caratterizzata dalla presenza di quarzo, K-feldspati, Na-Ca-plagioclasti, muscovite, biotite, clorite, illite e caolinite. Il cemento

è costituito da calcite. Nelle parti alterate del flysch il cemento può contenere limonite che conferisce alla roccia una colorazione variabile da giallo-ocra chiaro a rosso-ocra scuro secondo il grado di alterazione.

La limonite, presente anche nelle argille e nei prodotti insolubili derivanti dalla degradazione del flysch, non è un minerale ma il termine generico di una roccia. È un aggregato cripto cristallino di ossidi ed idrossidi di ferro ed alluminio (goethite- αFeOOH , ematite- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, gibbsite- $\gamma\text{Al}(\text{OH})_3$, boehmite- γAlOOH , ecc.) e minerali delle argille

con acqua di imbibizione oltre a qualche costituente minore come ossido di titanio o di manganese. Le quantità dei componenti e dell'acqua assorbita determinano le variazioni cromatiche della limonite e quindi del cemento calcareo ma il colore non è indicatore di composizione.

Nel cemento può essere presente anche la dolomite.

Includendo i livelli di argilla presenti nelle marne, la composizione mineralogica media indicativa per il flysch triestino può essere sintetizzata come indicato nella tabella 1).

COMPOSIZIONE MEDIA MINERALOGICA%	QUARZO	CALCITE	FELDSPATI	FILLOSILICATI
arenarie	62	20	11	7
marne	50	25	5	20
argille intercalate	15	5	tracce	80

Tab. 1) Composizione mineralogica media indicativa dei litotipi costituenti il flysch triestino.

Il quarzo, presente in granuli di dimensione variabile tra il micron e le centinaia di micron, è il minerale più diffuso nel flysch.

La calcite costituisce soprattutto il cemento delle arenarie ed è presente anche nelle marne. Le composizioni riportate in tabella 1) sono puramente indicative e variano in base alla località ed alla posizione nella successione stratigrafica. Dati relativi alle analisi mineralogiche del flysch e dei prodotti della degradazione del flysch del Friuli-Venezia Giulia e delle adiacenti aree slovene sono stati forniti da diversi autori, tra i quali si citano: Magdalenic (1972), Sinkovec (1974), Lenanz (1993), Zupan Hajna (1992, 1995, 1998), Lenanz et al.(1996), Mihevc A. et al.(1996), Šebela et al. (1999), Cancian et al.(2000), Lenanz et al. (2004).

Diversamente, non sono disponibili molti dati sul processo di degradazione superficiale e sulle caratteristiche fisico-chimiche delle acque scorrenti sul flysch.

Nella provincia di Trieste e nelle aree adiacenti il processo di degradazione meteorica superficiale del flysch è intenso ed è favorito da fattori non presenti nei calcari quali:

-diffusione e approfondimento del reticolo idrografico di superficie con instabilità dei versanti e asporto in sospensione di particelle minerali. Nelle acque provenienti dal flysch sono comunemente rilevabili, in fase di piena, quantità di minerali in sospensione mediamente variabili tra 50 e 200 mg/l con punte massime di oltre 1000 mg/l di cui la frazione più abbondante, è rappresentata da granuli di quarzo di dimensioni dal micron a qualche centinaio di micron. Il fenomeno interessa anche la circolazione idrica sotterranea del Carso con due tipologie di vistosi fenomeni: la torbidità alle risorgive del Timavo e l'accumulo di enormi sacche di sabbie in profondità (Grotta di Trebiciano, Grotta Lazzaro Jerko)

-disgregazione meccanica e frantumazione degli affioramenti marnosi ed argillosi ad opera delle piogge, con aumento delle superfici esposte all'alterazione

A questi processi si accompagnano quelli di neoformazione dei minerali delle argille (fillosilicati) derivanti da idrolisi ed alterazione di feldspati e miche presenti nel flysch e produzione di ossidi ed idrossidi di ferro e alluminio come ulteriore fase di alterazione (Garrels e Christ, 1966; Millot, 1970).

La degradazione del flysch (processi di dissoluzione)

In linea generale l'insieme delle reazioni che concorrono alla degradazione superficiale del flysch triestino può essere così riassunto:

- 1) $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$
(per il cemento calcitico)
- 2) $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$ (per la dolomite presente nel cemento calcitico)
- 3) $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$ (per il quarzo vedi appendice n. 1)
- 4) $\text{Na, Ca, Mg, K - silicati} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{minerali delle argille (illite, clorite, caolinite)} + \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{ossidi ed idrossidi di ferro e alluminio}$

con le seguenti osservazioni:

- a) con eccezione dell'equazione 3) il motore delle reazioni è costituito dalla presenza di CO_2 nell'acqua
- b) con eccezione dell'equazione 3) tutti i fenomeni descritti, ed in particolare la dissoluzione del cemento calcareo nelle arenarie, consumano acidità (H^+) ed hanno un effetto tampone molto veloce sul pH delle piogge con produzione di HCO_3^- e quindi di alcalinità. Gli stessi fenomeni producono, in diversa misura, il rilascio in soluzione di cationi (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) e di silice nella forma di H_4SiO_4 , come indicato nell'equazione 4)
- c) il processo di degradazione del quarzo (equazione 3) è molto lento (vedi appendice n. 1) e gran parte della silice presente in soluzione deriva dall'alterazione progressiva dei Na, Ca, Mg, K - silicati
- d) la trasformazione dei silicati del flysch in minerali delle argille e in ossidi ed idrossidi di Fe e Al (equazione 4) è complessa ed avviene attraverso più passaggi in tempi lunghi.
- e) l'intensità e la velocità delle reazioni di alterazione di superficie è diversa (per un approfondimento vedi la bibliografia citata in Lasaga, 1984 - Chemical Kinetics of Water - Rock Interaction): dal flysch scompare velocemente la calcite e l'eventuale dolomite, poi, in progressione, Ca ed Na plagioclasio, biotite, K-

feldspato e muscovite e solo in minima parte il quarzo. Una parte della silice derivante dalla alterazione dei silicati va in soluzione. Questa frazione di H_4SiO_4 è superiore alla frazione derivante dalla dissoluzione del quarzo.

I granuli di quarzo invece, una volta isolati dal cemento di calcite ed asportati dall'acqua, tendono a conservarsi per lunghi tempi rilasciando solamente piccole quantità di SiO_2 nella forma H_4SiO_4 (vedi appendice n. 2 e fig. 6).

Osservazioni sperimentali

I campioni di flysch sono stati raccolti in più parti del territorio: 10 nella provincia di Trieste e, per confronto, 3 nell'area dei colli birchini e 2 nel bacino del Vipacco.

Sono stati eseguiti 15 esperimenti (9 per marne e 6 per arenarie), con immersione di ogni campione in 1 litro d'acqua a 10°C , impiegando, per singolo esperimento e campione, poliedri di roccia per circa 200 cm^2 di superficie complessiva preventivamente lavati. È stata utilizzata esclusivamente acqua piovana con $\text{pH} = 5,8$ relativamente pura (con conducibilità specifica $\chi_{25^\circ\text{C}}$ di $2,0\text{ }\mu\text{S/cm}$).

Fig. 1 - Arenarie. Rilascio in soluzione di cationi e silice in funzione del tempo di immersione (valore medio su 6 campioni)

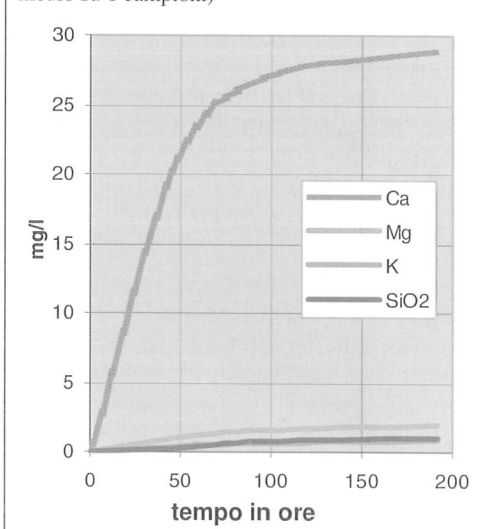
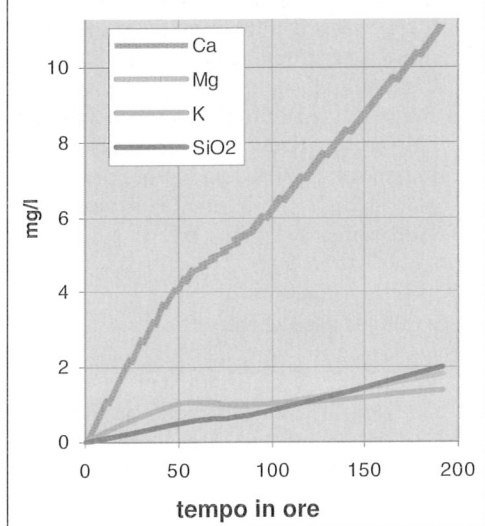
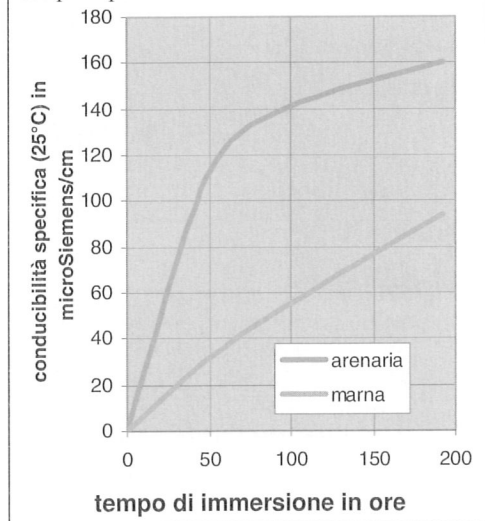


Fig. 2 - Marne. Rilascio in soluzione di cationi e silice in funzione del tempo di immersione (valore medio su 9 campioni)



Per le misure di conducibilità è stato impiegato un conduttimetro di precisione Radiometer CDM83, con cella a doppio platino calibrato a 10°C e una sonda termometrica T 801 con precisione 0,1°C.

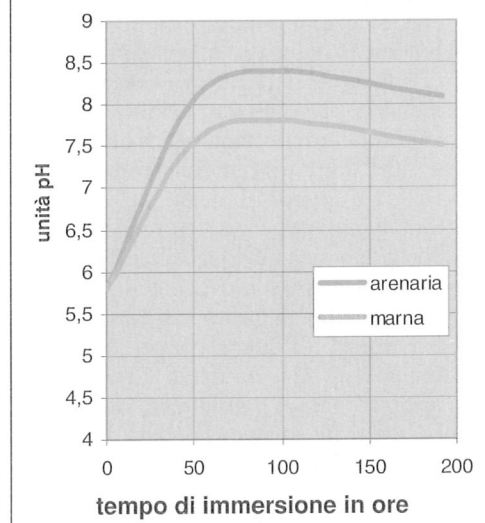
Fig. 3 - Valori della conducibilità specifica (25°C) delle soluzioni in funzione del tempo di immersione media di 6 campioni per arenarie e 9 campioni per marne



Per le misure di pH è stata usata una sonda di precisione 0,02 unità pH. Le misure di alcalinità sono state eseguite con sistema elettrometrico mediante aggiunta di H₂SO₄ 0,01 N fino a 4,5 e 4,2 pH.

Per tutte le altre analisi sono stati utilizzati i comuni metodi: durezza, Ca²⁺ ed Mg²⁺ con titolazione EDTA, K⁺ con metodo torbidimetrico con tetrafenilborato a 470 nm; SiO₂ (quarzo in soluzione) con reazione con ammonio molibdato a 890 nm. Il risultato degli esperimenti, derivato dalla media di 9 campioni di marne e 6 campioni di arenarie, è illustrato nelle figure 1, 2, 3, 4) con le concentrazioni espresse in milligrammi/litro di cationi e silice rilasciati in funzione del tempo di immersione in acqua.

Fig. 4 - pH della soluzione in funzione del tempo di immersione: un campione significativo per ciascun litotipo



Risultati

Si osserva una differenza sostanziale tra marna ed arenaria soprattutto per Ca²⁺ e per SiO₂. La maggiore quantità di ione calcio rilasciata dall'arenaria dipende dalla rapida dissoluzione del cemento calcareo con progressiva demolizione della struttura della roccia. Nella marna il fenomeno è ridotto, con un rilascio di Ca²⁺ di circa un terzo rispetto

all'arenaria. Un comportamento opposto riguarda la silice che nella marna è rilasciata in quantità maggiore rispetto all'arenaria. In 192 h di immersione il pH delle soluzioni marnose passa da 5,80 (pH iniziale dell'acqua piovana utilizzata) a 7,78; quello delle arenarie da 5,80 a 8,09. Le conducibilità specifiche a 25°C $\chi_{25^\circ\text{C}}$ passano da 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (acqua originale piovana quasi pura) a 80 $\mu\text{S}/\text{cm}$ per le marne e a 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ per le arenarie. Il calcolo della conducibilità teorica calcolata conferma la sostanziale validità delle analisi con differenze tra $\chi_{\text{mis.}}$ e $\chi_{\text{calc.}}$ di circa il 12%, differenze probabilmente imputabili al fatto di aver trascurato nelle analisi gli eventuali ioni Na^+ e SO_4^{2-} quasi sempre presenti nelle acque del flysch ma non misurati negli esperimenti qui descritti.

Nella dissoluzione sperimentale per la silice si osservano concentrazioni variabili da 0,2 a 1,9 mg/l, per il magnesio da 0,8 a 2 mg/l, per il potassio da 0,2 a 1,3 mg/l.

Le concentrazioni di calcio variano tra i 10 mg/l circa per le marne e i 30 mg/l/circa per le arenarie.

Complessivamente, l'arenaria è la maggiore responsabile della mineralizzazione delle acque.

In fig. 5) sono riportate le correlazioni tra i risultati delle dissoluzioni sperimentali di arenarie e marne e le caratteristiche medie delle acque scorrenti sul flysch. I dati delle arenarie e delle marne si riferiscono alla media di quelli ottenuti rispettivamente nei

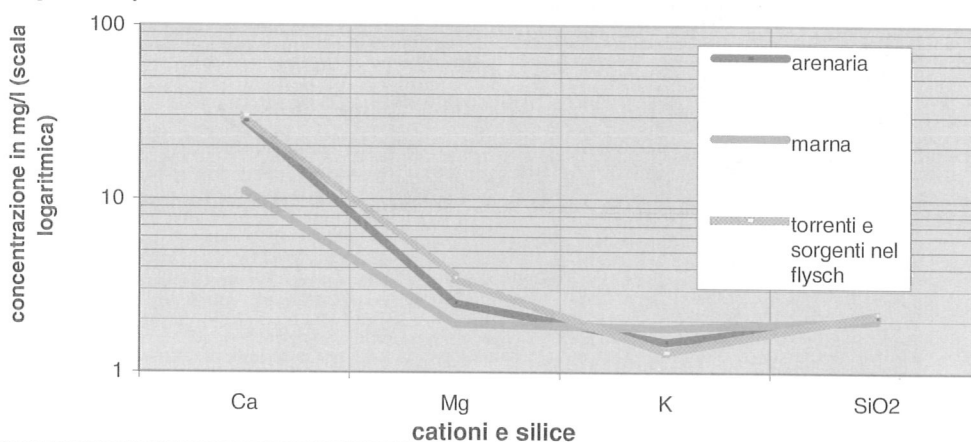
quindici esperimenti di laboratorio. I dati relativi alle acque torrentizie e sorgenti in terreni del flysch si riferiscono a tutto il territorio triestino e circostante (Vipacco, Matarsko podolje, Timavo superiore) e sono relativi a 95 campioni d'acqua con dati raccolti dal 1973 al 2001 di cui 45 analisi eseguite dal dott. Gemiti, responsabile del Laboratorio Analisi dell'Acega di Trieste negli anni 1973-1979 (comunicazione personale).

In ascissa i cationi e la silice, in ordinata le concentrazioni in mg/l su scala logaritmica per evidenziare meglio, rispetto al calcio, il magnesio, il potassio e la silice.

Per quanto riguarda le concentrazioni medie di calcio nei torrenti del flysch va precisato che il valore riportato in fig 5 è indicativo poiché le analisi hanno accertato per questo tipo di acque forti variazioni nella concentrazione di Ca^{2+} in proporzione alle piogge ed alle portate.

Si osserva che i rapporti e quindi le proporzionalità tra le varie specie risultanti dalle prove di dissoluzione in laboratorio sono sostanzialmente compatibili in ordine di grandezza con quelli delle acque correnti sul flysch anche se queste ultime presentano mineralizzazioni quantitativamente diverse e variabili in quanto gli esperimenti in un contenitore d'acqua confinato non possono essere paragonati al fenomeno in natura. Le soluzioni di volume finito diventano presto sature e le migrazioni ioniche sono limitate dal mancato rinnovo d'acqua ricca di CO_2 .

Fig. 5 - Valori medi in mg/l presenti in soluzione negli esperimenti di arenarie e marne e nei torrenti e sorgenti del flysch



Conclusioni

Prove di dissoluzione condotte su 6 campioni di arenaria e 9 di marna forniscono i seguenti risultati:

-in immersione prolungata dei campioni (192 h) le acque assumono notevole alcalinità. Ciò è attribuibile alla presenza del cemento di CaCO_3 diffuso che tende a entrare velocemente in soluzione con sviluppo di HCO_3^- e Ca^{2+} .

Il rilascio in soluzione di Ca^{2+} si rivela maggiore nelle arenarie con un rapporto di circa 3:1 mentre il rilascio di SiO_2 (nella sua forma idrata H_4SiO_4) si rivela maggiore nelle marni con un rapporto di circa 2:1.

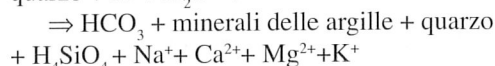
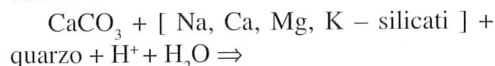
La veloce dissoluzione della calcite che costituisce il cemento calcareo determina, sulla superficie alterata delle rocce del flysch, la demolizione delle strutture residue del quarzo, come indicato in fig. 6). Da ciò deriva la presenza di sacche di quarzo nei calcari del territorio anche a brevi profondità.

La stessa dissoluzione della calcite tenuta soprattutto nelle arenarie determina la messa in soluzione di Ca^{2+} in quantità variabili, dipendenti da fattori essenzialmente

atmosferici. Piogge violenti provocano piene in cui la concentrazione di ioni calcio è di circa 10-15 mg/l. Nelle fasi normali e di magra le acque del flysch raggiungono mineralizzazioni di 30-50 mg/l di Ca^{2+} .

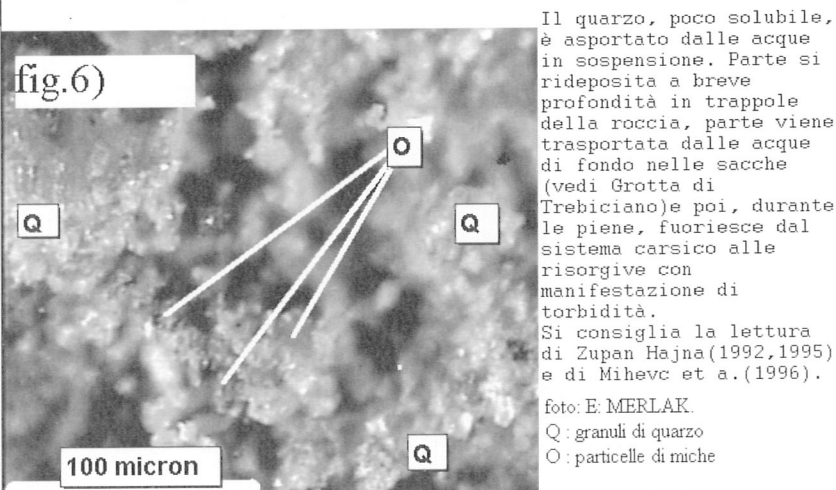
Tenuto conto dei prodotti di solubilità dei singoli componenti il flysch e della bassa solubilità del quarzo è verosimile che la concentrazione di SiO_2 nelle acque sia riconducibile essenzialmente all'alterazione delle miche, dei feldspati e dei minerali delle argille in genere (illiti, cloriti, caoliniti).

Per il flysch triestino e dei territori confinanti il processo di degradazione del flysch è così schematizzato:



+ ossidi ed idrossidi di ferro ed alluminio con una tendenza alla formazione di minerali sempre più poveri in quarzo, Na, Ca, Mg, K, e sempre più ricchi di ossidi ed idrossidi di Fe e Al e con un asporto continuo di quarzo in granuli.

Il quarzo si presenta come un aggregato di cristalli che si sviluppa dal fondo (colore nero nella foto) verso la superficie. Si tratta di una struttura di relitto conseguente alla rapida dissoluzione del cemento calcitico. Lo spessore medio di questa struttura è dell'ordine di qualche decimo di millimetro. La fase successiva alla formazione di questa incastellatura è rappresentata dalla demolizione meccanica del quarzo da parte degli agenti atmosferici.



Il quarzo, poco solubile, è asportato dalle acque in sospensione. Parte si rideposita a breve profondità in trappole della roccia, parte viene trasportata dalle acque di fondo nelle sacche (vedi Grotta di Trebiciano) e poi, durante le piene, fuoriesce dal sistema carsico alle risorgive con manifestazione di torbidità. Si consiglia la lettura di Zupan Hajna (1992, 1995) e di Mihevc et al. (1996).

foto: E. MERLAK.

Q: granuli di quarzo
O: particelle di miche

Fig. 6 - Ingrandimento di una superficie di arenaria del flysch triestino

appendice n. 1)

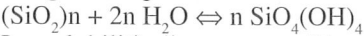
La solubilità della silice è stata studiata da van Lier (1960), Siever (1962), Davis (1964), Rimstid et al. (1980).

Quando si parla di solubilità della silice ci si riferisce alle due principali specie presenti in natura e nelle rocce:

- a) il quarzo (stato cristallino che corrisponde ai legami di tetraedri di SiO_4 distribuiti nelle tre direzioni spaziali)
- b) la silice amorfa (polimero composto da tetraedri disordinati)

In equilibrio con l'acqua è presente in soluzione il monomero Si(OH)_4 che è la molecola dell'acido silicico: *si tratta di un monomero libero e in vera soluzione.*

A contatto con l'acqua dunque si stabilisce il seguente equilibrio:



La solubilità di quarzo e silice amorfa è molto diversa. In fig. 7) sono riportate le solubilità in acqua a pH 8,0 e a 10°C di quarzo e silice amorfa ricavate sperimentalmente. La silice amorfa ha una solubilità di oltre 10 volte superiore a quella del quarzo.

Appendice n. 2)

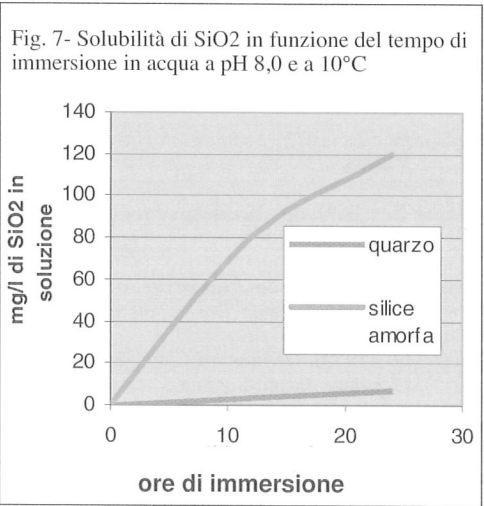
In tabella 2) sono riportate le quantità di rilascio in soluzione acquosa della silice per i singoli minerali presenti nel flysch ed i tempi

medi di esistenza di un cristallo degli stessi minerali avente dimensioni medie di un millimetro (da Lasaga, 1984).

Dalla tabella si osserva come muscovite, K-feldspato, albite e anortite rilascino in soluzione acquosa acida una quantità di silice per unità di tempo e per superficie esposta rispettivamente 6, 40, 300 e 130.000 volte superiore alla quantità rilasciata dal quarzo.

Nella tabella non è indicata la biotite, che è presente nelle arenarie del flysch triestino.

La biotite presenta un grado di alterazione intermedio tra K feldspato e Na-Ca plagioclasio ed è responsabile del rilascio in soluzione acquosa di Mg^{2+} e K^+ (vedi Garrels e Christ, 1965; Appelo e Postma, 1999; Stumm e Wollast, 1990)



minerale	quarzo	muscovite	K-feldspato	albite	anortite
Rilascio di silice espresso in moli/m ² /sec in soluzione acquosa a 25°C e pH 5,0	4,1×10 ⁻¹⁴	2,5×10 ⁻¹³	1,6×10 ⁻¹²	1,2×10 ⁻¹¹	5,6×10 ⁻⁹
Tempo medio teorico di esistenza di un cristallo di 1 mm (in anni)	34 m.	2,7 m.	520.000	80.000	112

Tabella 2). (da Lasaga, 1984).

Bibliografia

- APPELO C. A. J. & POSTMA D., (1999): *Geochemistry. Groundwater and Pollution*. A.A. Balkema. Rotterdam.
- ARMBRUSTER V. & LEIBUNDGUT C., (1997): *The use of silica to characterise the allogenic flysch component in Vipava springs during the observation of single event*. Acta carsologica XXVI, 1 (206 - 212).
- CANCIAN G. & PRINCIVALLE F., (2000): *Le «Argille e sabbie gialle» della grotta Regina (Carso Goriziano)*. Atti Museo Civico Storia Naturale di Trieste. Vol 48: (59 - 68)
- CANCIAN G., (2000): *The yellow silty sands in the cave fill deposits of the Trieste karst: granulometry, mineralogy and geochemistry*. Ipogea n. 3: (39 - 55).
- DAVIS S. N., (1964): *Silica in streams and ground water*. America Journal of Science. V. 262: (870 - 891).
- GARRELS R.M. & CHRIST C.L., (1966): *Solutions, Minerals and Equilibria*. Harper and Row. New York.
- LASAGA A., (1984): *Chemical kinetics of water-rock interaction*. Journal of geophysical research. V. 89. n. B6: (4009 - 4025).
- LENANZ D., (1993): *Le terre rosse del Carso triestino orientale*. Tesi di laurea. Università degli studi di Trieste.
- LENANZ D., DE MIN A., LONGO SALVADOR G. & PRINCIVALLE F., (1996): *Caratterizzazione mineralogica della terra rossa di dolina del Carso triestino*. Bollettino della Società Adriatica di Scienze LXXVII (59 - 67).
- MAGDALENIC Z., (1972): *Sedimentologija fliskih naslaga srednje Istre*. Acta geol. JAZU 7/2 (prior. istr. 39), (71-79). Zagreb.
- MERLAK E., (2003): *La silice nelle acque del territorio triestino (Carso triestino e aree adiacenti)*. Hydrores. Anno XIX. N. 23.
- MIHEVC A. & ZUPAN HAJNA N., (1996) : *Clastic sediments from dolines and caves found during the construction of the motorway near Divaca, on the classical Karst*. Acta carsologica. XXV:(169 - 189).
- MILLOT G., (1970): *Geology of Clays*. Springer-Verlag, New York - Heidelberg - Berlin - Masson e C., Paris-Chapman e Hall, London.
- RIMSTID J.D. & BARNES H.L., (1980): *The kinetics of silica - water reactions*. Geochim. Cosmochim. Acta, 44, (1683 - 1699).
- ŠEBELA S. & SASOWSKY D., (1999): *Age and magnetism of cave sediments from Postojnska Jama system and Planinska Jama cave, Slovenia*. Acta carsologica. XXVIII/2.18.(293-305).
- SIEVER R., (1962): *Silica solubility and diagenesis of siliceous sediments*. The Journal of Geology. Vol 70. N. 2. (127 - 150).
- SINKOVEC B., (1974): *The origin of terra rossa in Istre*. Geol. Vjesnik, Vol. 27: (227 - 237).
- STUMM W. & WOLLAST R., (1990): *Coordination chemistry of weathering*. Review of geophysics, V. 28, 1. (53 - 69).
- VAN LIER J.A., DE BRUYN P. L. & OVERBEEK J. TH. G., (1960): *The solubility of quartz*. Journal of Phys. Chem. Vol. 64. (1675-1682).
- ZUPAN HAJNA N., (1992): *Mineral composition of mechanical sediments from some parts of Slovenian Karst*. Acta Carsologica. XXI. (115 - 130).
- ZUPAN HAJNA N., (1995): *Primerjava mineralne sestave mehanskih jamskih sedimentov iz Skocianskih jam, Labodnice, Prevale II in MeJam*. Annales. VII. (117- 120).
- ZUPAN HAJNA N., (1998): *Mineral composition of clastic sediments in some dolines along the new motorway Divača-Kozina*. Acta Carsologica. XXVII/1. 17. (277 - 296).