

Atti e Memorie della Commissione Grotte "E. Boegan"	Vol. 44 (2013)	pp. 73-89	Trieste 2014
---	----------------	-----------	--------------

ENRICO MERLAK<sup>(\*)</sup>

## SOLUBILITÀ DELLA SILICE NELL'INTERAZIONE ACQUA-FLYSCH DEL CARSO CLASSICO

### SUMMARY

#### DISSOLUTION OF SILICA IN THE WATER-FLYSCH INTERACTION (CLASSIC KARST NEAR TRIEST)

*Trough the process of weathering of the rocks of the flysch of the Classic Karst (Trieste and Slovenia Karst) silica goes into solution as  $H_4SiO_4$  and characterizes all the waters of the underground karst system.*

*In the work are described the mechanisms of dissolution of silicates with the release of  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  and  $H_4SiO_4$ . With the exception of rain waters (0,02 mg/l) and of termal waters of Lisert near Monfalcone (22 mg/l), all the waters in the area have values between 0,4 and 6 mg/l with an average overall about 2,9 mg/l, well below the world average value of 17 mg/l.*

*Most of the silica present in solution is attributable to incongruent dissolution of allumo-silicates that occurs regularly during the alteration of flysch and of derivative materials (sand, silt, clay and soils).*

*From the data collected in the Classic Karst and in surrounding areas seems unlikely to use the silica as a natural tracer.*

### RIASSUNTO

*Attraverso i processi di alterazione delle rocce del flysch del Carso classico (Carso triestino e sloveno) la silice entra in soluzione come  $H_4SiO_4$  e caratterizza tutte le acque del sistema carsico sotterraneo.*

*Nel lavoro sono descritti i meccanismi di dissoluzione dei silicati del flysch con rilascio di  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  e  $H_4SiO_4$ . Con l'eccezione delle acque piovane (0,02 mg/l) e delle acque termali del Lisert (22 mg/l), tutte le acque del territorio presentano valori compresi tra 0,4 e 6 mg/l con una media di circa 2,9 mg/l, decisamente inferiore al valore della media mondiale di silice presente nelle acque dolci, che è di 17 mg/l.*

*La maggior parte della silice presente in soluzione nelle acque del Carso è attribuibile alla dissoluzione incongruente dei silicati che avviene con continuità nel corso dell'alterazione del flysch e dei materiali derivati (sabbie, argille e suoli).*

*Dai dati raccolti nel Carso classico e nelle aree adiacenti sembra improbabile utilizzare la silice come tracciante naturale.*

### INTRODUZIONE

Le acque del Carso classico sono caratterizzate dalla presenza di silice in soluzione nella forma di silice idrata, derivante dal quarzo e dagli altri silicati presenti nelle rocce della for-

<sup>(\*)</sup> Commissione Grotte "E. Boegan", Società Alpina delle Giulie, C.A.I. Trieste; [emerlak@alice.it](mailto:emerlak@alice.it)

mazione torbida del flysch. L'effetto delle interazioni acqua-flysch si manifesta con asporto dei granuli di quarzo e rilascio in soluzione di  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  e altri ioni tra i quali quantitativamente rilevabili alle analisi sono  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  con differenze tra aree a prevalenti affioramenti di arenarie ed aree con prevalenza superficiale di marne.

Durante l'alterazione si verificano dissoluzioni "incongruenti" negli allumo-silicati del flysch (principalmente feldspati e fillosilicati), con fenomeni di "neo-mineralizzazione". Gli ossidi ed idrossidi di ferro ed alluminio, prodotti dalla dissoluzione e caratterizzati da scarsissima mobilità, tendono a fissarsi al suolo. L'alterazione è condizionata dalla concentrazione di  $\text{CO}_2$ , pH, ossidazione, entità delle piogge, forza ionica dell'acqua e litologia dei singoli affioramenti di flysch. Il tutto si riflette sulla caratterizzazione delle acque scorrenti che entrano nel sistema carsico.

La composizione chimica delle acque sotterranee è ulteriormente caratterizzata dal suolo prodotto dell'alterazione del flysch stesso:

- suolo giallo-bruno ricco di fillosilicati, in prossimità del contatto flysch-calcarei,
- suolo rosso-bruno ricco di idrossidi di Fe e Al, che domina sui terreni carsici man mano che ci si allontana dal contatto tra flysch e calcari verso le aree prettamente calcaree soggette ad intenso drenaggio delle acque.

È qui esposta una sintesi sulle interazioni acqua-flysch e sulla dissoluzione della silice ( $\text{SiO}_2$  nella forma idrata  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ), che caratterizza in modi diversi tutte le acque sotterranee del Carso classico.

## GLOSSARIO

- **Silice:**  $\text{SiO}_2$  nella forma cristallina o amorfa. In acqua è presente, all'equilibrio, come mono-molecola dell'acido mono-silicico  $\text{Si}(\text{OH})_4$  in vera soluzione.
- **Silice cristallina:** quarzo, tridimite o cristobalite. Nel flysch del Carso classico la silice cristallina è essenzialmente quarzo.
- **Silice amorfa:** termine generalizzato indicante silice in forma non cristallina.
- **Acido silicico** (detto anche acido monosilicico o acido silicico monomero):  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  che è la principale forma conosciuta di silice in soluzione acquosa diluita.
- **Silice in soluzione:** silice disciolta nella forma dell'acido silicico  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . È la silice che reagisce con molibdato di ammonio e misurata allo spettrofotometro dopo due minuti dall'inizio della miscelazione. Nel caso specifico ci si riferisce al monomero in soluzione.
- **Ossidi ed idrossidi di ferro:** ai fini del presente lavoro sono considerati solamente l'idrossido goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$  e l'ossido ematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Nel testo non è menzionato il termine "limonite" in quanto, anche se ancora usato nella letteratura geologica, la limonite non è un minerale ma semplicemente una roccia costituita da aggregati cripto-cristallini di ossidi ed idrossidi misti di ferro ed alluminio.
- **Ossidi ed idrossidi di alluminio:** come prodotto dell'alterazione del flysch, l'idrossido più comune è la gibbsite o idrargillite  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ . L'ossido più conosciuto è la boehmite  $\gamma\text{-AlOOH}$ .
- **Neomineralizzazione:** durante i processi di alterazione degli allumo-silicati (e quindi anche dei minerali presenti nel flysch del Carso classico) si formano nuovi minerali secondari. Nel caso delle rocce del flysch le principali nuove fasi solide sono i fillosilicati (caoliniti, illiti, cloriti), gli ossi-idrossidi di ferro (goethite, ematite) e gli ossi-idrossidi di alluminio (boehmite, gibbsite).
- **Dissoluzione incongruente:** durante l'alterazione dei silicati le proporzioni dei minerali dissolti in acqua differiscono da quelle presenti nel minerale o nella roccia originaria, prima dell'inizio della dissoluzione secondo la reazione  $[(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})\text{-silicati}] + \text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{fillosilicati} + \text{HCO}_3^-_{\text{sol. acq.}} + \text{H}_4\text{SiO}_4_{\text{sol. acq.}} + \text{Ca}^{2+}_{\text{sol. acq.}} + \text{Mg}^{2+}_{\text{sol. acq.}} + \text{K}^+_{\text{sol. acq.}} + \text{Na}^+_{\text{sol. acq.}} + \text{ossi-idrossidi di ferro ed alluminio}$ .

## PROVENIENZA DELLA SILICE

In tab. 1 sono riportati i valori medi indicativi, espressi in mg/Kg, della silice contenuta nelle rocce e nei suoli del Carso classico, valori che sono raffrontati con le medie mondiali delle rocce del pianeta.

Contenuto medio in silice (espresso come SiO <sub>2</sub> ) nelle rocce e suoli del Carso triestino, Istria ed aree adiacenti, raffrontato con le medie mondiali (valori indicativi)	mg/Kg	Riferimenti indicativi
Media indicativa mondiale (rocce ignee)	580.000	MATTHESS (1982) <sup>(1)</sup>
Media indicativa mondiale (arenarie)	740.000	MATTHESS (1982) <sup>(1)</sup>
Media indicativa mondiale (rocce carbonatiche)	51.000	MATTHESS (1982) <sup>(1)</sup>
Media indicativa mondiale (rocce argillose)	570.000	MATTHESS (1982) <sup>(1)</sup>
Calcarei Aptiano Albiano Carso triestino	5.600	COMIN CHIARAMONTI <i>et al.</i> (1982) <sup>(2)</sup>
Calcarei Eocene Carso triestino	5.200	COMIN CHIARAMONTI <i>et al.</i> (1982) <sup>(2)</sup>
Calcarei Carso triestino (media)	2.400	COMIN CHIARAMONTI <i>et al.</i> (1982) <sup>(2)</sup>
Calcarei Carso triestino (media)	2.400	LENAZ <i>et al.</i> (1996) <sup>(3)</sup>
Calcarei Istria (media)	4.000	ŠINKOVEC (1974) <sup>(4)</sup>
Calcarei Istria (media)	3.400	DURN <i>et al.</i> (1999) <sup>(5)</sup>
Arenarie del flysch (Carso triestino)	500.000	LENAZ <i>et al.</i> (1996) <sup>(3)</sup>
Arenarie del flysch (Dinaridi esterne, Rijeka)	670.000	ALJINOVIČ <i>et al.</i> <sup>(8)</sup>
Marne del flysch (Carso triestino)	330.000	LENAZ <i>et al.</i> (1996) <sup>(3)</sup>
Marne del flysch (Dinaridi esterne, Rijeka)	520.000	ALJINOVIČ <i>et al.</i> <sup>(8)</sup>
Sabbie negli scavi autostradali del Carso sloveno	800.000	MIHEVC <i>et al.</i> (1996) <sup>(7)</sup>
Terra rossa (Carso triestino)	530.000	LENAZ <i>et al.</i> (1996) <sup>(3)</sup>
Terra rossa (Istria)	600.000	ŠINKOVEC (1974) <sup>(4)</sup>
Sabbie dell'Isonzo	180.000	COMEL (1948) <sup>(6)</sup>

Tab. 1 – Contenuto indicativo medio di silice (SiO<sub>2</sub>) rilevato in rocce e suoli del Carso triestino ed Istria espresso in mg di silice per chilogrammo di roccia.

- (1) MATTHESS G., 1982 – *The properties of Groundwater*. John Wiley & Sons.
- (2) COMIN CHIARAMONTI P., PIRINI RADRIZZANI C., STOLFA D., ZUCCHI STOLFA M.L., 1982 – *Contributo alla conoscenza di alcuni termini carbonatici del Carso triestino* (M.Lanaro - Cedas). Gortania. Atti del Museo Friulano di Storia Naturale, 4: 5-30.
- (3) LENAZ. 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.
- (4) ŠINKOVEC B., 1974 – *Porijeklo Terra Rossa Istre*. Geol. vjesnik, 27: 227-237.
- (5) DURN G., OTTNER F., SLOVENEČ D., 1999 – *Mineralogical and geochemical indicators of the polygenetic nature of terra rossa in Istria*, Croatia. Geoderma, 91: 125-150.
- (6) COMEL A., 1948 – *Caratteristiche chimico-litologiche delle sabbie dei fiumi friulani*. Studi goriziani, 11.
- (7) MIHEVC A. & ZUPAN HAJNA N., 1996 – *Clastics sediments from dolines and caves found during the construction of the motorway near Divača, on the classical Karst*. Acta Carsologica, 25: 169-189.
- (8) ALJINOVIČ D., JURAK V., MILEUSNIČ M., SLOVENEČ D. PRESEČKI F., 2010 – *The origin and composition of flysch deposits as an attribute of the excessive erosion of the Slani Potok Valley, Croatia*. Geologia Croatica, 63, 3: 313-322.

Le analisi specifiche condotte sul flysch del Carso triestino e delle aree adiacenti rivelano per i due litotipi fondamentali le composizioni percentuali medie indicative riportate nelle tabelle 2, 3 e 4.

Composizione chimica	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	CaO	L.O.I.
arenarie	50	7,3	2,9	1	1	0,5	0,3	1,5	22	13,5
marne	33	26	12	1,5	0,4	1,5	0,3	0,3	7	18

Tab. 2 – Composizioni percentuali medie delle arenarie e marne del flysch del Carso classico e delle aree adiacenti. Si tratta di dati estrapolati da una media di diversi valori riportati in letteratura.

Composizione mineralogica	quarzo	calcite	feldspati	fillosilicati (caoliniti, illiti, cloriti, smectiti, biotiti), ossidi e idrossidi di Fe, Al e Mn.
arenarie	72	15	10	3
marne	60	25	5	10

Tab. 3 – Composizione mineralogica indicativa (da diffrattometria, in % vol.) di arenarie e marne del flysch. Dati estrapolati da una media di valori riportati in letteratura.

Composizione mineralogica	quarzo	calcite e dolomite	feldspati	Argille: fillosilicati, ossidi ed idrossidi di Fe, Al, Mn.
flysch del Bacino Giulio (eocene medio) - Carso classico triestino e sloveno ed Istria	40	34	13	13
flysch del bacino dei colli Brkini (Matarsko podolje-Slovenia)	54	22,7	13,7	9,6
molasse del bacino dei colli Brkini (Matarsko podolje-Slovenia)	75,2	3,4	15,2	6,2

Tab. 4 – Composizione mineralogica media indicativa del flysch suddiviso per aree (bacini). Dati estrapolati da: ALBERTI A., LENAZ D., PRINCIVALLE F. & TUNIS G., *Mineralogical Characterization of Flysch Sequences of the SE Alps and outer Dinarides (NE Italy, Slovenia, Croatia)*. Geologica Carpathica, Abstract Volume, Special Issue 50: 9-10.

Le discordanze tra i valori della tabella 2 (*analisi chimiche*) e delle tabelle 3 e 4 dipendono dal fatto che la diffrattometria RX è in stima volumetrica e non riflette il contenuto totale di minerali presenti nello stato amorfo.

## LA SOLUBILITÀ DELLA SILICE NELL'INTERAZIONE ACQUA-FLYSCH DEL CARSO CLASSICO

Il sistema silice-acqua è semplice e ben documentato, data l'importanza nei suoi aspetti geologici e geochimici.

I principali riferimenti sono datati ma sempre validi (SIEVER R., 1962; LIER J. A. VAN ET AL., 1959; KRAUSKOPF K. B., 1956). Limitatamente al settore riguardante i fenomeni carsici e paracarsici è utile la lettura di CIGNA A.A. (2008) sulla solubilità delle varie forme di silice.

Qui vengono utilizzati i dati proposti da RIMSTID (1979), RIMSTID & BARNES (1980) e WEY R. & SIFFERT B. (1960) in quanto più completi, prevedendo il calcolo della solubilità in funzione di temperatura, tempo di contatto e pH di tutte le forme di  $\text{SiO}_2$  (quarzo,  $\alpha$ -cristobalite,  $\beta$ -cristobalite e silice amorfa).

In fig. 1 sono riportate le curve di solubilità di quarzo e silice amorfa in funzione della temperatura (per evidenziare e far apparire meglio i valori del quarzo e della silice amorfa la scala delle concentrazioni in mg/l è costruita in scala logaritmica). In condizioni di equilibrio la solubilità della silice amorfa in funzione di  $t$  °C risulta circa 100 volte superiore a quella del quarzo.

Alle temperature ambiente e con valori di pH comuni nelle acque naturali (6,5-9) i processi di solubilità della silice in soluzioni acquose diluite sono comunque lenti. I tempi di raggiungimento dell'equilibrio possono essere lunghissimi e ciò spiega perchè in natura gran parte delle acque sono sottosature in silice. Per i tempi di dissoluzione è utile il riferimento ai dati di WEY R. & SIFFERT B. (1960) riassunti in fig. 2. Risulta che mentre i valori di  $\text{SiO}_2$  derivante dal quarzo in soluzione aumentano molto lentamente e sono sempre limitati a pochi mg/l, per la silice amorfa la concentrazione aumenta dal primo giorno di immersione fino a raggiungere valori prossimi al massimo (un centinaio di mg/l) entro il quarto giorno raggiungendo il massimo (con tendenza all'equilibrio) verso il decimo giorno di immersione.

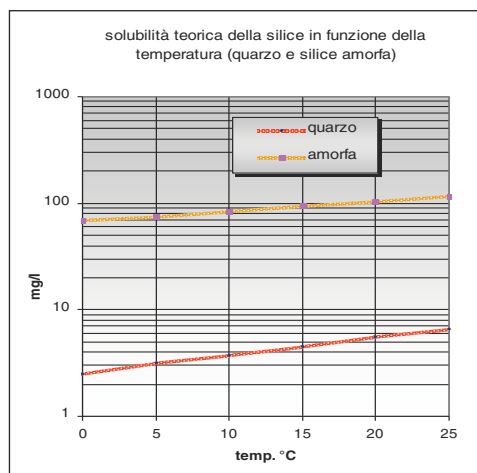


Fig. 1 – Diagramma semi-logaritmico con i valori teorici, espressi in mg/l di solubilità all'equilibrio, del quarzo e della silice amorfa in funzione della temperatura. Il diagramma è costruito sulla base delle equazioni proposte da RIMSTID & BARNES (1980). I valori riportati si intendono quelli raggiunti all'equilibrio dopo un tempo sufficientemente lungo. La scala logaritmica, espressa in mg/l di  $\text{SiO}_2$  in soluzione, consente di valutare immediatamente la grande differenza tra la solubilità del quarzo (prevalentemente presente nell'arenaria) e quella della silice amorfa (prevalentemente prodotta dalla dissoluzione degli allumo-silicati).

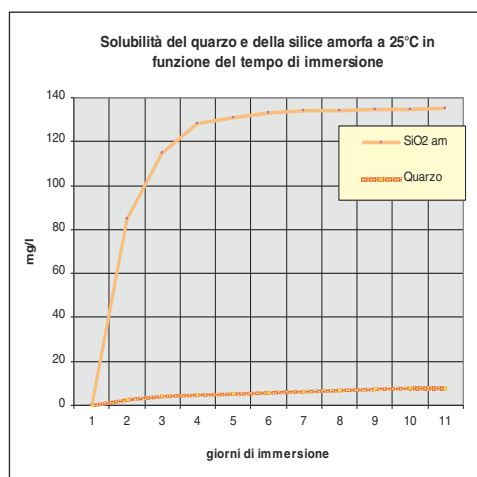


Fig. 2 – Diagramma semi-logaritmico con i valori teorici, espressi in mg/l di solubilità all'equilibrio, del quarzo e della silice amorfa, a 25°C, in funzione del tempo di immersione in acqua. L'equilibrio si raggiunge in una decina di giorni (diagramma ricavato dai dati di più autori).

La funzione espressa nel diagramma interessa prevalentemente il processo di dissoluzione degli allumo-silicati. A parità di temperatura (25°C) il maggiore rilascio di silice in soluzione acquosa, prodotto dalla dissoluzione incongruente degli allumo-silicati (feldspati, fillosilicati), avviene nei primi giorni (da 0 a oltre 100 mg/l di  $\text{SiO}_2$  entro 4 giorni, raggiungendo poi l'equilibrio entro una decina di giorni). È questo il principale meccanismo del rapido e diffuso rilascio della silice da parte della formazione del flysch e dei suoli derivati.

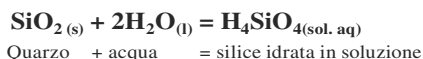
## IL RILASCIO DELLA SILICE

Nel Carso classico le principali fasi sono così riassumibili:

- 1) *Soluzione del quarzo con rilascio di silice idrata ( $H_4SiO_4$ )*
- 2) *Soluzione degli allumo-silicati con idrolisi e dissoluzioni incongruenti di feldspati e fillo-silicati, formazione di nuovi minerali e rilascio di silice idrata ( $H_4SiO_4$ ).*

### Soluzione del quarzo con rilascio di silice idrata ( $H_4SiO_4$ )

I dati sulla solubilità del quarzo (vedi fig. 1 e 2) fanno riferimento alle ricerche sperimentali compiute tra gli anni cinquanta e ottanta. Il rilascio di silice in soluzione è espresso dalla formula generale:



Per il quarzo può essere utilizzata la seguente equazione:

$$\log_{10} C \text{ (moli/litro)} = 1,881 - 2,028 \times 10^{-3} T - 1560/T \quad (T = t^\circ\text{C} + 273,16)$$

*esempio di calcolo per una temperatura di 11°C:*

$$\begin{aligned} \log_{10} C \text{ (moli/litro)} &= 1,881 - 2,028 \times 0,28416 - 1560/284,16 = -4,184 \\ C \text{ (moli/litro)} &= 10^{-4,184} = 6,50 \times 10^{-5} \\ C \text{ (mg/litro)} &= 3,9 \text{ (a } 11^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

Alla temperatura di 11°C la solubilità teorica del quarzo, all'equilibrio, è calcolata in 3,9 mg/l. Questo valore, come indicato in fig. 2, è teorico ed è raggiungibile solamente in diversi giorni.

In tema idrologico l'aspetto quantitativo e cinetico della dissoluzione risulta meglio dalla fig. 3 in cui sono riportati i valori del rilascio di silice per unità di superficie esposta, a 25°C, in funzione del tempo di immersione, a diversi pH della soluzione acquosa, così come risulta dagli esperimenti di BENNET *et al.* (1988).

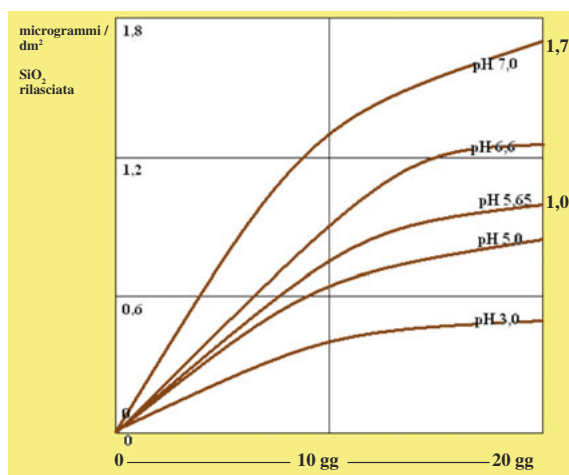


Fig. 3 – Trasferimento della silice dal quarzo in soluzione acquosa (valori espressi in microgrammi/dm<sup>2</sup>) in funzione del tempo e ai diversi valori di pH. L'entità della dissoluzione è fortemente dipendente dal tempo di immersione e dal pH della soluzione. Si osserva che, dopo 20 giorni, al pH 7 il rilascio ammonta a circa 1,7 micro-grammi di silice per dm<sup>2</sup> contro 1,0 micro-grammi al pH 5,65, che è il pH naturale della pioggia all'attuale concentrazione atmosferica di CO<sub>2</sub>. Diagramma costruito sui dati di BENNET *et al.* (1988).

A parità di tempi di immersione (*e di temperatura*) il rilascio di silice è maggiore in ambiente basico e/o neutro, mentre in ambiente acido i valori sono notevolmente ridotti. Ad esempio dopo venti giorni di immersione in soluzione a pH neutro (7,0) il rilascio è quantificato sperimentalmente in 1,7 microgrammi di SiO<sub>2</sub> per decimetro quadro, contro 1,0 microgrammi al pH naturale della pioggia (5,65).

Questi dati non tengono però conto di altri parametri fondamentali, sempre presenti in natura, che incidono in modo importante sulla dissoluzione del quarzo:

- forza ionica dell'acqua
- attività idrodinamica
- presenza di acidi organici (acidi umici e fulvici).

### Asporto dei granuli di quarzo

Per il flysch la maggiore azione di solubilità del quarzo avviene con la dissoluzione del cemento calcitico e durante la fase di demolizione ed asporto della struttura che lega i granuli di quarzo: in questa fase aumenta la superficie del quarzo liberata dal cemento ed esposta all'alterazione.

In figura 4 è riportato un ingrandimento di una foto di superficie di arenaria profondamente alterata nel primissimo strato (circa un millimetro). Nel strato superficiale i granuli di quarzo sono isolati ed in fase di distacco ed è scarso il cemento calcareo; la dissoluzione della calcite determina un aumento esponenziale delle superfici esposte. Il trasporto del quarzo, in sospensione e per gravità, porta ad accumuli in profondità sotto forma di sabbia.

È frequente il rinvenimento di accumuli di sabbie prevalentemente composte da quarzo, già ad alcuni metri di profondità in terreni calcarei del Carso classico distanti da alcune centinaia di metri fino a diversi chilometri dal contatto con il flysch. Sono citabili numerose aree di escavazione dei tratti autostradali presso Divača-Slovenia. Sedimenti di sabbie silicee sono rilevati in profondità nella Račiška Pečina e nella Divaška Jama, ad oltre 2 Km dal contatto col flysch.<sup>(1)</sup> In questi casi sono rinvenibili sedimenti a prevalente contenuto di quarzo con microclino, plagioclasti, caolinite, illite, clorite ed ematite.

Un esempio è ricavato dalla recente scoperta della Davorjevo Brezno, imponente cavità — inghiottitoio che si apre ad un centinaio di metri dal contatto flysch-calcarei in prossimità di Roditti (Slovenia)<sup>(2)</sup> dove le gallerie inferiori, percorse da 2 torrenti alimentati sotterranei originati dal flysch, sono interessate da depositi di sabbie grossolane, non classate, di arenaria con elevata componente di quarzo (vedi fig. 5).

Sabbie, silt ed argille, penetrate nel sistema carsico, vengono espulse dal complesso idrico di San Giovanni di Duino per una quantità stimata in circa  $2 \times 10^4$  tonnellate annue<sup>(3)</sup>.

---

<sup>(1)</sup> MIHEVC A., ZUPAN HAJNA N., 1996 – *Clastics sediments from dolines and caves found during the construction of the motorway near Divača, on the classical Karst*. Acta Carsologica, 25: 169-189. Leggi anche: ZUPAN HAJNA N., MIHEVC A., PRUNER P., BOŠAK P., 2008 – *Paleomagnetism and Magnetostratigraphy of Karst Sediments in Slovenia*. Ljubljana. Carsologica, 8: 266pp.

<sup>(2)</sup> LOUIS TORELLI, 2011 – *La Grotta Davorjevo - Brezno (Slovenia). Ultimo esempio di cavità carsica attiva alimentata dal flysch*. Atti del XXI Congresso Nazionale di Speleologia, Trieste, 2-5 giugno 2011: in corso di stampa.

<sup>(3)</sup> GEMITI F., 1995 – *Portata liquida e portata solida del Timavo alle risorgive di S. Giovanni di Duino*. Hydrores Information, XII, 13: 75-88).



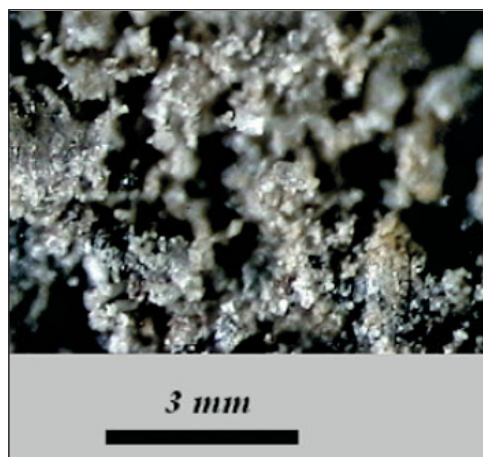


Fig. 4 – Ingrandimento di una superficie di arenaria intaccata dall’alterazione meteorica del flysch del Carso triestino. (Base della foto: 7 mm. Foto E. Merlak, eseguita presso il Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell’Università degli Studi di Trieste con la concessione di Franco Cucchi). L’ingrandimento eccessivo provoca una mancata messa a fuoco della parte interna ma evidenzia la struttura scheletrica dei granuli di quarzo in superficie, isolati dal cemento e prossimi al distacco ed alla dispersione. I granuli di quarzo, asportati in sospensione e per gravità, entrano lentamente nel sistema idrico del Carso raggiungendo le acque di fondo sotto forma di sabbia con diametri mediamente compresi tra 0,06 e 2 mm. Durante i regimi di piena queste sabbie sono in parte trasportate come solidi sospesi e fuoriescono all’altezza delle principali risorgive di S. Giovanni di Duino (Timavo e Sardotsch). La quantità stimata di sabbie di quarzo e di argille, provenienti dal flysch e rilevate nelle acque del Timavo alle risorgive, e che si riversano nell’Adriatico, è di circa 22.000 (ventiduemila) tonnellate annue.

Fig. 5 – Sabbie grossolane non classate raccolte sul fondo della Grotta Davorjevo Brezno, a -200 metri, in corrispondenza di uno dei due rami attivi, alimentati dal vicino flysch dell’area nord-occidentale dei Colli Birchini (località Rodik - Slovenia). Foto E. Merlak di campioni raccolti dalla CGEB.

Questo valore è dell’ordine di grandezza di quello valutato per il trasporto solido della Reka.<sup>(4)</sup>

Alla fine degli anni ottanta Fabio Gemiti, responsabile del Laboratorio di Analisi delle Acque dell’Acegas di Trieste, utilizzando un sistema innovativo e geniale, è riuscito a monitorare qualitativamente i materiali in sospensione nelle piene e nelle morbide del Timavo e del Sardotsch, nell’area delle risorgive di San Giovanni di Duino, attraverso la raccolta con filtri speciali.

Sono riportati in fig.6 alcuni esempi del filtraggio.

Le differenze dei materiali sospesi indicano che in funzione del bacino di provenienza e della portata, i prodotti di alterazione si diversificano attraverso specifiche vie di trasporto sotterraneo.

<sup>(4)</sup> KRANJC A., 1983 – *Recentni fluvialni sedimenti v Škocjanskih jamah*. Mednarodni simpozij “Zasčita Krasa ob 160 letnici turističnega razvoja Škocjanskih jam”: 27-31.



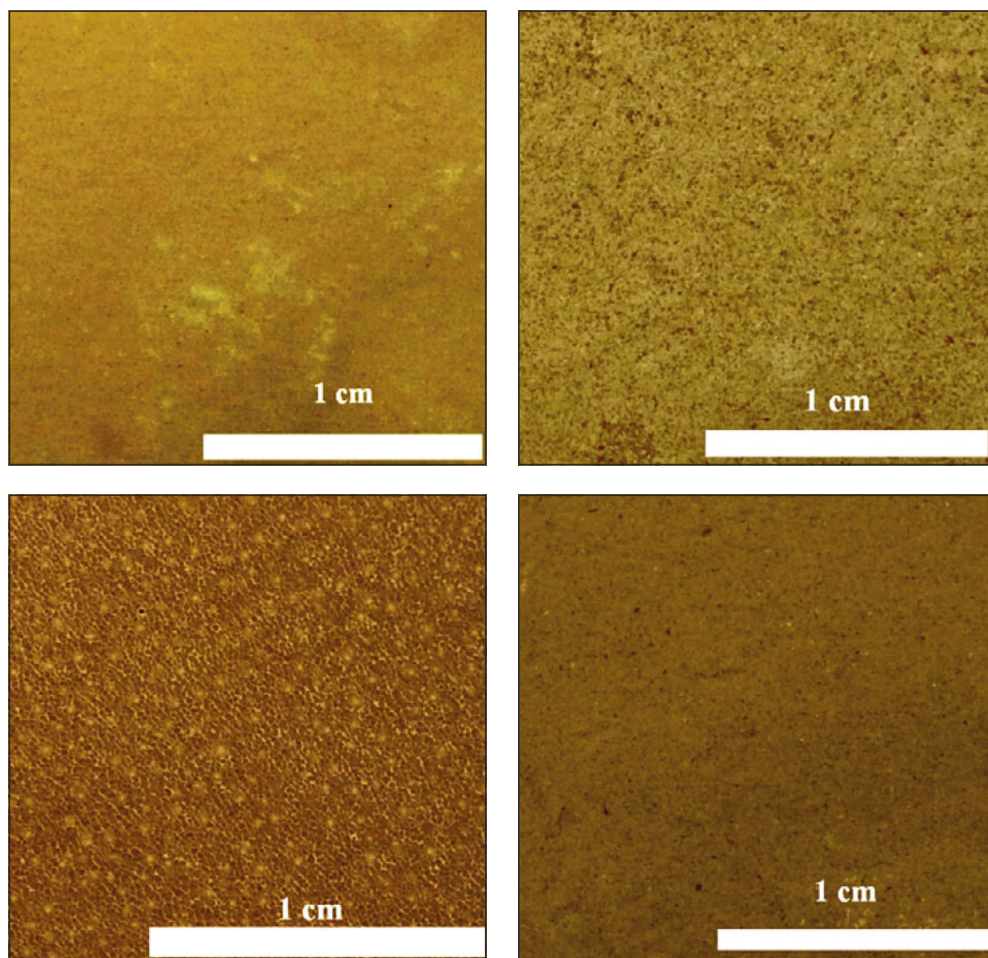


Fig. 6 – Filtri di alcune delle sospensioni raccolte in occasioni delle piene alle risorgive di San Giovanni di Duino dal Laboratorio di Analisi delle Acque dell’Acegas di Trieste negli anni ottanta. Le differenze in struttura, tessitura, granulometria e colore sono attribuibili al diverso contenuto in sabbia silicea ed in argille e testimoniano il rimaneggiamento e la ripresa, durante le piene, di sedimenti sotterranei provenienti dal flysch ed aventi origini, composizioni e strutture varie (*per gentile concessione di Fabio Gemiti, autore del metodo specifico di ricerca*).

### Solubilità della silice amorfa

Per la silice amorfa può essere utilizzata la seguente equazione:

$$\log_{10} C_{(moli/litro)} = 0,338 - 7,889 \times 10^{-4} T - 840,1/T \quad (T = t^{\circ}C + 273,16)$$

*esempio di calcolo per una temperatura di 11°C:*

$$\log_{10} C_{(moli/litro)} = 0,338 - 7,889 \times 0,028416 - 840/284,16 = -2,842$$

$$C_{(moli/litro)} = 10^{-2,842} = 1,46 \times 10^{-3}$$

$$C_{(mg/litro)} = 87,6 \text{ (a } 11^{\circ}C)$$

Alla temperatura di 11°C la solubilità teorica della silice amorfa, all'equilibrio, è calcolata in 87,6 mg/l. Questo valore, raggiungibile in tempi relativamente lunghi, è teorico.

### **Idrolisi dei feldspati e dei fillosilicati delle rocce del flysch e neof ormazione di minerali con rilascio in soluzione di silice idrata**

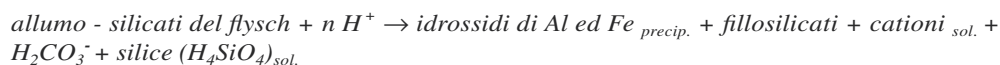
Nelle fasi di alterazione alcuni minerali del flysch subiscono l'idrolisi e perdono una parte degli elementi. In ordine vengono rilasciati in soluzione acquosa, e quindi nelle acque cariche, sodio, potassio, calcio e parte del magnesio; quasi nullo è il rilascio del ferro, che per la sua bassa mobilità, tende a rimanere in loco nelle varie forme di ossidazione modificando progressivamente il rapporto  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  a favore del ferro trivalente.

Praticamente nullo è il rilascio in soluzione di alluminio.

Durante l'idrolisi viene rilasciata una parte della silice nella forma idrata  $H_4SiO_4$ , mentre parte della silice rimasta va a combinarsi nella neof ormazione dei fillosilicati (caoliniti, cloriti, illiti).<sup>(5)</sup>

*In figure 7, 7a, 7b, 7c e 7d viene riassunto un esempio di inizio del fenomeno di neof ormazione dei minerali delle argille nel Carso classico, così come studiato dall'autore nella valle chiusa di Obrovo (Matarsko podolje - Valsecca di Castelnuovo - Slovenia) in corrispondenza dei grandi accumuli alluvionali derivanti dal disfacimento del flysch e a poche decine di metri dal contatto con i calcari.*

L'insieme delle reazioni che portano alla dissoluzione incongruente delle rocce del flysch può essere così schematicamente descritto:



In queste fasi la solubilità degli allumo-silicati è controllata in parte dalla silice amorfa (*prodotta dall'idrolisi degli allumo-silicati stessi e non dalla dissoluzione del quarzo*) ed è quindi giustificabile attribuire proprio all'idrolisi la produzione prevalente dell'acido silicico presente nelle acque che entrano nel sistema sotterraneo carsico.<sup>(6)</sup>

Nei processi di idrolisi sopra descritti, che riguardano anche il suolo carsico, l'effetto idro-chimico prevalente (oltre alla produzione di alcalinità) è il rilascio di  $H_4SiO_4$  nelle acque.

L'alluminio e il ferro (quasi nulla solubili e quindi poco mobili) tendono a permanere in loco a tal punto che le loro concentrazioni nei suoli aumentano al procedere dell'alterazione.

---

<sup>(5)</sup> I composti umici e fulvici (acidi) e le bio-molecole prodotte dalle piante e dagli organismi in decomposizione agiscono in modo preponderante nell'azione di degradazione degli allumo silicati trasportati nelle acque alluvionali del Matarsko podolje attraverso reazioni idrolitiche sul ferro, manganese e alluminio, contribuendo alle neo-mineralizzazioni.

<sup>(6)</sup> Dagli esperimenti condotti sulla dissoluzione dei silicati risulta che durata ed intensità del processo di soluzione del quarzo e dei K-feldspati è mediamente in un rapporto quantitativo di circa 1 : 50 (LASAGA A. G., 1984 – *Chemical Kinetics of Water-Rock Interactions*. Journal of Geophysical Research, 89, B64009-4025 e ROBIE R. A., HEMINGWAY B. S. & FISHER J. R., 1978 – *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 °C*. U. S. Geol. Surv. Bull. ...)

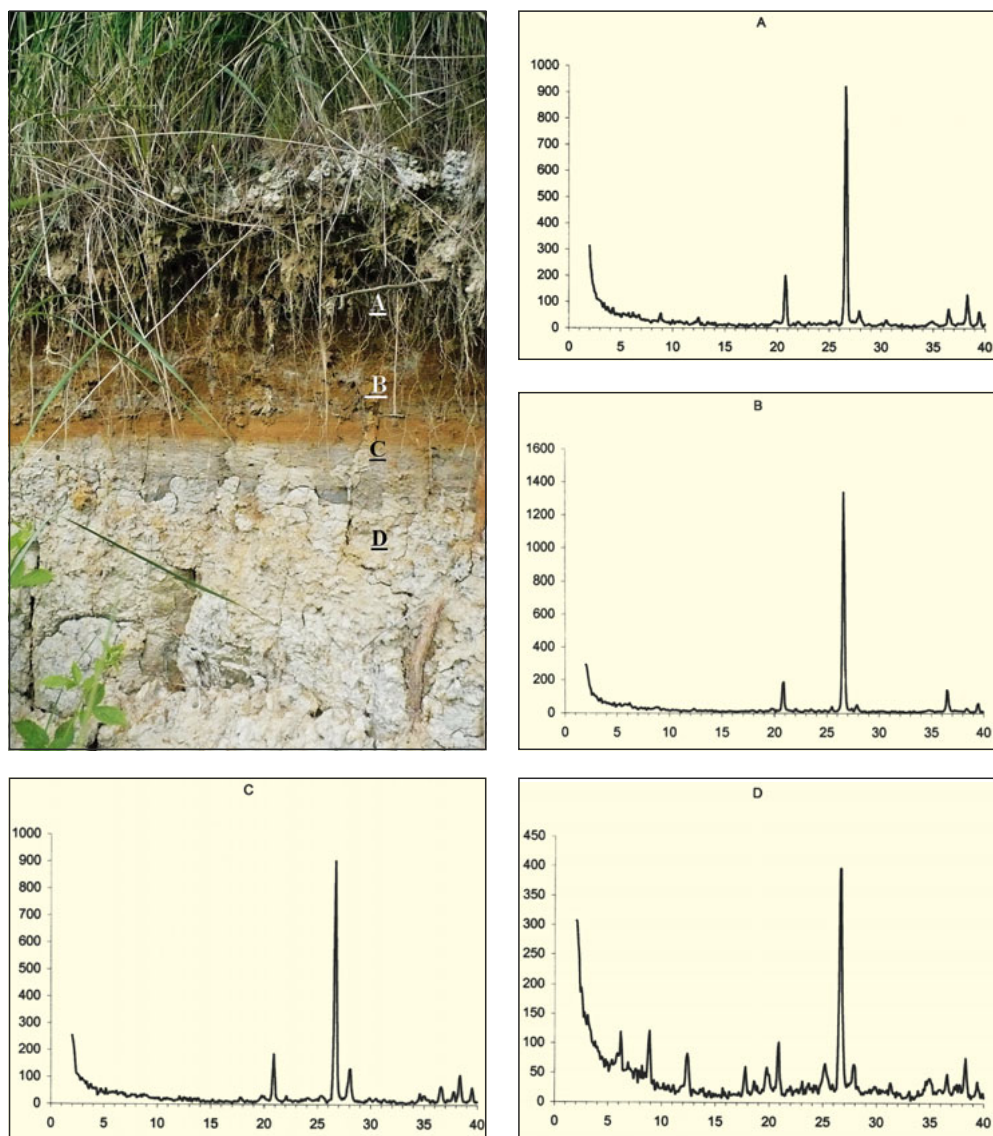


Fig. 7 – Una sezione delle alluvioni della valle chiusa Jezerina a nord di Obrovo (Matarsko podolje, Colli Birchini, Slovenia, anche conosciuta nella letteratura speleologica italiana come Valsecca di Castelnuovo) in prossimità del contatto tra flysch e calcari (nella conca si apre, a poche decine di metri, un importante inghiottitoio percorribile per alcune centinaia di metri – Ponikve v Jezerini A 4584).

La sezione del suolo è stata suddivisa per semplicità in quattro livelli (orizzonti) a partire dalla superficie (base della foto: 1 metro circa, foto E. Merlak). I sedimenti hanno subito in superficie una notevole argillificazione ed umificazione. Qui, nella valle chiusa, l'acqua agisce come mezzo di accumulo di sostanze in soluzione e sospensione e l'erosione è limitata a favore della sedimentazione.

A partire dalla superficie ricca d'acqua l'ossidazione avviene sottraendo l'ossigeno dagli ossidi ferrici che iniziano a ridursi a ossidi ferrosi, più solubili e quindi capaci di migrare, drenaggio permettendo. Negli orizzonti inferiori (livelli C e D) prevalgono i fenomeni di riduzione e la tipica colorazione è

## LA SILICE NELLE ACQUE DEL CARSO CLASSICO

In tab. 4 sono riportate le concentrazioni medie di silice in soluzione nei vari corpi idrici del Carso classico e delle aree circostanti. Si tratta di valori raccolti tra il 1970 e il 2010 e costruiti dalle medie aritmetiche di un migliaio di analisi.

Moltissimi dati (*inediti*) provengono dalle analisi di Fabio Gemiti, molti dati dalle tabelle ufficiali dell'Acegas, altri dalle analisi (*inedite*) dell'autore, altri ancora tratte da pubblicazioni di singoli ricercatori e studiosi, altri ancora dai dati in possesso del Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università degli Studi di Trieste.

Con l'eccezione degli estremi delle acque piovane (0,02 mg/l) e delle acque termali del Lisert (22 mg/l) tutte le acque del territorio presentano valori compresi tra 0,5 e 6 mg/l con una media generale di circa 2,9 mg/l. Questo valore è decisamente inferiore al valore della media mondiale che è indicato in 17 mg/l. Un valore medio così basso è indice del fatto che la silice è sempre presente sotto saturazione nelle acque del Carso classico.

I valori minori di silice si riscontrano in corrispondenza di torrenti e di sorgenti del flysch. Valori bassi si riscontrano anche nelle acque di percolazione delle cavità del Carso.

I valori maggiori sono stati rilevati nelle acque di fondo della Grotta di Trebiciano (VG 17) ma soprattutto alle risorgive di San Giovanni di Duino con concentrazioni prossime a 6 mg/l. Valori simili sono stati trovati frequentemente anche in alcune sorgenti del complesso della Val Rosandra.

Non esistono misurazioni né dati disponibili riguardo le quantità di rilascio in soluzione di  $\text{SiO}_2$  da parte dei grandi accumuli di sabbia presenti sotto la superficie carsica al livello di base della circolazione idrica (vedi Grotta di Trebiciano e Grotta Lazzaro Jerko). Data l'enorme grandezza del rapporto tra superficie dei granuli di sabbia ed il volume d'acqua interstiziale sul fondo di queste cavità, è molto probabile che i depositi sabbiosi profondi contribuiscano ad elevare il tenore di  $\text{SiO}_2$  nell'acqua interstiziale aumentando il tenore medio di silice nelle acque di fondo e quindi alle risorgive.

## DISCUSSIONE

Riguardo i rapporti tra produzione di  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  per dissoluzione del quarzo e produzione di  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  per dissoluzione incongruente di feldspati e fillosilicati del flysch, esistono dati e tabelle che danno buone indicazioni sul grado di dissoluzione del quarzo e degli allumo-silicati.

---

grigiastra con diverse sfumature e tonalità. Diversamente, solo verso l'alto (livello A), e quindi dove c'è maggiore drenaggio, c'è più abbondanza di ossigeno ed il colore dominante è bruno-rosso per una maggiore presenza di ferro ferrico idrato.

Le analisi diffrattometriche ai raggi X evidenziano in tutti i livelli il quarzo (picco principale 26,6 2 $\theta$ ) come minerale più abbondante. È presente in tutti i livelli il picco dei feldspati (picco principale 27,9 2 $\theta$ ). Scendendo in profondità, nei sedimenti più vecchi ed alterati (livello D), risultano abbondanti anche i minerali argillosi come clorite (picco principale 6,2 2 $\theta$ ), illite (picco principale 8,8 2 $\theta$ ) e caolinite (picco principale 12,2 2 $\theta$ ). Questi minerali delle argille sono presenti anche nei livelli superiori ma con intensità più bassa. Sono presenti tracce di altri minerali la cui identificazione risulta però problematica. Il risultato delle analisi diffrattometriche indica comunque una evoluzione progressiva del suolo con una tendenza alla formazione di fillosilicati. In queste conche l'attività di alterazione è importante solo in superficie ed è invece ridotta negli orizzonti più bassi, il drenaggio è minimo se non quasi nullo, e quindi la formazione di idrossidi ed ossidi di Fe ad Al è molto ridotta (*analisi diffrattometriche eseguite da Davide Lenaz per gentile concessione del Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università degli Studi di Trieste*).

Contenuto medio di silice nelle acque del Carso triestino	mg/l	riferimenti
Concentrazione media mondiale di SiO <sub>2</sub> nelle acque naturali	17	(1)
Acque piovane della Venezia Giulia (media)	0,02	(2)
Acque di percolazione nel flysch	1,5	(3)
Acque di percolazione nelle arenarie del flysch	0,8	(3)
Acque di percolazione in cavità calcaree del Carso triestino	1-4	(4)
Acque di percolazione nelle marne del flysch	2,5	(3)
Acque scorrenti su suoli argillosi da flysch	3,5	(3)
Torrenti nel flysch (Birchinia)	2,5	(5)
Sorgenti nel flysch (Birchinia)	2-3	(6)
Rami attivi interni della Davorjevo Brezno (Rodik-Kačiče)	6,0	(3)
Sorgenti Vipacco	0,6	(7)
Idrija	1-4	(8)
Basso corso del Vipacco	4,3	(7)
Timavo superiore (Reka-Vreme)	2-4,5	(7)
Torrente Rosandra	0,5-4	(9)
Sorgenti dell'area della Val Rosandra	0,5-6	(9)
Grotta di Trebiciano	3-5	(7)
Grotta Lazzaro Jerko	3,3	(7)
Sardos (Randaccio)	3-4	(10)
Risorgive del Timavo	3-6	(10)
Sablici	2,5-4	(10)
Acque dell'Isonzo	2-4	(11)
Sorgenti dell'area di Taipana	2,8	(12)
Acque freatiche ed artesiane in sinistra Isonzo	3-8	(11)
Acque termali di Monfalcone(Lisert)	22	(11)

Tab. 4 – Contenuto medio di silice in soluzione nelle acque del Carso classico e del territorio circostante. I dati sono ricavati in parte da pubblicazioni, in parte da dati inediti dei singoli ricercatori ed in parte dalle tabelle ufficiali dell'Acegas di Trieste (circa un migliaio di analisi).

(1) DAVIS S. N., 1964 – *Silica in streams and groundwater*. Am. J. Sci., 262: 870-891.

(2) Dati inediti dell'Acegas di Trieste.

(3) Dati inediti di Merlak E.

(4) Dati inediti e dati provenienti da pubblicazioni di Gemiti F. e Merlak E.

(5) MERLAK E., 2004 – *Idrologia dei torrenti della Birchinia-Valsecca di Castelnuovo nord-occidentale (Matarsko podolje-Slovenia)*. Atti e memorie della Commissione Grotte "E. Boegan", 39: 81-106.

(6) MERLAK E., 2007 – *Studio di una sorgente nel flysch dei Colli Birchini (Slope-Matarsko podolje-Slovenia)*. Atti e memorie della Commissione Grotte "E. Boegan", 41: 75-80.

(7) Dati inediti di Gemiti F. – Da leggere anche: ARMBUSTER 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, 26,1: 206-212.

(8) Da: KANDIČ T., 2008 – *Hydrogeochemical characteristics of the River Idrijca (Slovenija)*. Geologija, 51, 1: 39-49.

(9) Dati in parte inediti in parte pubblicati e provenienti da più autori.

(10) Tabelle pubblicate dal Laboratorio di Analisi dell'Acegas di Trieste e dati inediti di Gemiti F.

(11) Da: MOSETTI F., 1983 – *Sintesi sull'idrologia del Friuli-Venezia Giulia*. Quaderni ETP, 6 e 1989 – *Il Carsismo e l'idrologia carsica*. Quaderni ETP, 17.

(12) Da: COMAR M., 2012 – *Caratteristiche delle acque sotterranee del Comune di Taipana*. Da: *Il territorio carsico di Taipana*. Centro Ricerche Carsiche "C. Seppenhofer": 47-82.



A pH 5 e alla temperatura di 25°C, il rilascio medio di silice in soluzione come H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> da parte dei silicati del flysch (espresso in moli/m<sup>2</sup>/sec) può essere così indicativamente quantificabile come in tab. 5:

Silicati ed allumo - silicati	Rilascio in soluzione di silice espresso in moli/m <sup>2</sup> /sec Dati medi indicativi ricavati ed estrapolati dai principali dati a disposizione in letteratura	Riferimenti bibliografici
Quarzo	4 x 10 <sup>-14</sup>	(1, 4, 5)
K-feldspato	1,6 x 10 <sup>-12</sup>	(2, 4, 5)
Anortite	5 x 10 <sup>-9</sup>	(3, 4, 5)

- (1) RIMSTID J. D., BARNES H.L., 1980 – *The kinetics of Silica-Water reactions*. Geochim. Cosmochim. Acta, 44: 1683-1699.
- (2) BUSEMBERG E., CLEMENCY C.V., 1976 – *The dissolution kinetics of Feldspars at 25°C and 1 atm. C<sub>2</sub> partial pressure*. Geochim. Cosmochim. Acta, 40: 41-50.
- (3) FLEER V.N., 1982 – *The dissolution kinetics of Anorthite (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) and synthetic strontium feldspar SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) in aqueous solutions below 100°C...* Ph. D. Thesis, Pa. University Park.
- (4) GARRELS R.M., CHRIST C.L., 1965 – *Solutions, Minerals and Equilibria*. Harper & Row, New York: pp 450.
- (5) APPELO C.A.J., POSTMA D., 1999 – *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A.A. Balkema, Rotterdam: pp 528.

La tab. 5 è stata costruita sulla base dei dati esposti da LASAGA A.C. (1984), in parte utilizzando ed estrapolando i dati indicati nei riferimenti bibliografici. A parità di condizioni chimico-fisiche, l'entità delle dissoluzioni del quarzo e degli allumo-silicati cambiano complessivamente attraverso diversi ordini di grandezza.

Rispetto al quarzo, il rilascio di silice, in funzione del tempo, da parte del K-feldspato è 40 volte maggiore, da parte dell'anortite fino a 100.000 volte. Preso atto che il contenuto medio complessivo di feldspati, plagioclasti e biotiti del flysch del Carso classico varia da una media del 5% per le marne ad una media del 10% per le arenarie, i calcoli portano al risultato che la maggior parte della silice presente in soluzione è attribuibile alla dissoluzione incongruente degli allumo-silicati che avviene con continuità durante l'alterazione del flysch e dei materiali

Fig. 8 – Ingrandimento di un particolare di sezione sottile di una arenaria alterata in superficie per uno spessore di diversi millimetri. In alto la parte AA (quella prossima alla superficie) risulta maggiormente alterata rispetto alla parte interna A. In Q un granulo di quarzo delle dimensioni di circa 200 micron. La colorazione rosso-marrone è conseguente alla formazione di idrossidi di ferro derivanti dal processo di neo-mineralizzazione dei silicati a seguito di dissoluzioni incongruenti. Nei primi strati superficiali la calcite è ridotta e sono aumentati proporzionalmente: silice, fillosilicati e ossidi ed idrossidi di Fe (III) e Al (Foto: E. Merlak, eseguita presso il Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università degli Studi di Trieste). La formazione degli ossi-idrossidi di ferro inizia dalla degradazione del minerale del flysch contenente Fe (II). Con ossigeno, acqua e pH elevato Fe (II) si ossida a Fe (III) che si idrolizza quasi subito con formazione di ossi-idrossidi, tra i quali l'ematite, responsabile prima della colorazione rossa.

Fig. 9 – Ingrandimento di un particolare di sezione sottile di una breccia contenente quarzo, cemento di carbonato di calcio e allumo - silicati. Q: granuli di quarzo; F: concentrazioni diffuse di ossidi idrati di ferro riorganizzati e distribuiti in forme plasmatiche in una parte del sedimento. Gli ossidi di Fe (III) si presentano, come nel caso illustrato, sotto forma di piccolissimi cristalli, dell'ordine di 10-100 nm o poco più, con ordine cristallino scarso o inesistente (Foto: E. Merlak, eseguita presso il Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università degli Studi di Trieste).

derivati (sabbie e suoli). Questa forma di dissoluzione, oltre a rilasciare la silice nella forma idrata  $H_4SiO_4$ , produce una neo-mineralizzazione con nuovi fillosilicati (*minerali delle argille*) e ossidi ed idrossidi di ferro ed alluminio (fig 8 e 9). In questa fase è importante il rilascio di  $H_4SiO_4$  e di  $HCO_3^-$  con produzione di alcalinità. Dai dati raccolti sembra difficile, nel Carso classico e nelle aree circostanti, utilizzare la silice come tracciante naturale.

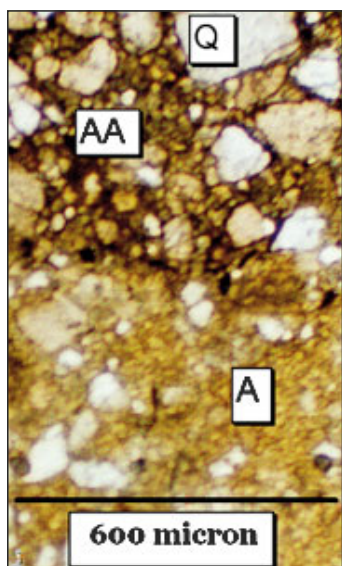


Fig. 8

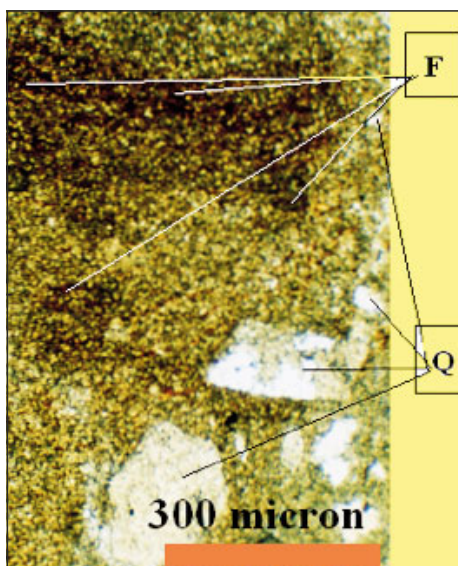


Fig. 9

## RINGRAZIAMENTI

Un ringraziamento speciale all'amico Fabio Gemiti per la comunicazione di numerosi ed importanti dati sulla composizione chimica delle acque della provincia di Trieste e per aver messo a disposizione alcuni dei filtri speciali utilizzati per la raccolta dei materiali in sospensione nelle piene delle risorgive a San Giovanni di Duino.

Ringraziamenti inoltre a:

- Davide Lenaz per le analisi diffrattometriche ai raggi x dei suoli, eseguite presso il Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università degli Studi di Trieste e per la lettura critica di una parte del manoscritto;
- gli speleologi, studenti e ricercatori che hanno effettuato la raccolta dei campioni delle acque e delle sabbie nel corso degli ultimi anni;
- Franco Cucchi ed il suo staff per l'utilizzo dei microscopi ad elevato ingrandimento presso il Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università degli Studi di Trieste.



## BIBLIOGRAFIA GENERALE

*Riguardo le tematiche di solubilità del quarzo e della silice amorfa, dissoluzioni incongruenti, presenza di silice nelle acque, sono stati consultati i seguenti lavori:*

- APPELO C.A.J. & POSTMA D., 1999 – *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A. Balkema, Rotterdam.
- BENNET P.C., MELCER M.E., SIEGL D.I. & HASSET J.P., 1988 – *The dissolution of quartz in dilute aqueous solutions of organic acids*. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 52: 1521-1530.
- BUSEMBERG E. & CLEMENCY C.V., 1976 – *The dissolution kinetics of feldspars at 25°C and 1 atm. CO<sub>2</sub> partial pressure*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40: 41-49.
- DAVIS S.N., 1964 – *Silica in Streams and Ground Water*. *American Journal of Science*, 262: 870-891.
- ILER R.K., 1979 – *Chemistry of Silica*. Wiley – Interscience, New York.
- KRAUSKOPF K.B., 1956 – *Dissolution and precipitation of Silica at low temperatures*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 10: 1-26.
- LASAGA A.C., 1984 – *Chemical Kinetics of Water-Rock Interactions*. *Journal of geophysical Research*, 89, B6: 4009-4025.
- LIER J.A. VAN, BRUYN P.L. DE, OVERBEEK J.Th.G., 1960 – *The Solubility of Quartz*. Utrecht, Kemink en Zoon, 54pp.
- MILLOT G., 1970 – *Geology of clay*. Springer – Verlag, New York.
- RIMSTID J.D., 1979 – *The kinetics of silica-water reaction*. Ph.D. Thesis, The Pennsylvania State Univ. USA.
- RIMSTID J.D. & BARNES H.L., 1980 – *The kinetics of silica-water reaction*. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 44: 1685-1699.
- STANLEY N.D., 1964 – *Silica in streams and ground water*. *American Journal of Science*, 262: 870-891.
- SIEVER R., 1962 – *Silica Solubility, 0° - 200°, and the Diagenesis of Siliceous Sediments*.
- STUMM W. & WOLLAST R., 1990 – *Coordination Chemistry of Weathering: Kinetics of the Surface-Controlled Dissolution of Oxide Minerals*. *Reviews of Geophysics*, 28, 1: 53-69.
- WEY R. & SIFFERT B., 1960 – *Reaction de la silice monomoléculaire en solution avec les ions Al<sup>3+</sup> et Mg<sup>2+</sup>*. *Genese et synthese des argiles*. *Coll. Intern. C.N.R.S.*, 105: 11-23.

*Riguardo la tematica inerente il Carso classico sono stati utilizzati alcuni dati dei singoli ricercatori ricavati dai seguenti lavori:*

- COMIN CHIARAMONTI P., PIRINI RADDRIZZANI C., STOLFA D. & ZUCCHI STOLFA M.L., 1982 – Contributo alla conoscenza di alcuni termini carbonatici del Carso triestino (Monte Lanaro – CEDAS). *Gortania*, 4: 5-30.
- CRNKOVIĆ B., 1967 – *Quartzsedimenten in Istrien. Produkte der Kieselsäurefällung*. *Ber. Deutsch. Ges. Wiss. B. Miner.Lagerst.*, 12, 2: 181-186.
- DURN G., 2003 – *Terra rossa in the Mediterranean Region: Parent materials, composition and origin*. *Geologia Croatica*, 56 (1): 83-100.
- DURN G., OTTNER F. & SLOVENEK D., 1999 – *Mineralogical and geochemical indicators of the polygenetic nature of terra rossa in Istria, Croatia*. *Geoderma*, 91: 125-150.

- DURN G., SLOVENEČ D. & ČOVIČ M., 2001 – *Distribution of iron and manganese in terra rossa and its genetic implications*. Geologia Croatica, 54 (1): 27-36.
- KRAMER J.R., 1968 – *Mineral-Water Equilibria in Silicate Weathering*. 23° Intern. Geol. Congr., 6: 149-160.
- LENAZ D., 1999 – *<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr Isotopic characterisation of dolina soils and flysch rocks from Trieste Area (NE Italy)*. Annales - ser. /hist. nat., 9 (2): 239-242.
- LENAZ D., 2000 – *Mineralogy of Cretaceous-Tertiary Flysch from South Eastern Alps and outer Dinarides with particular attention to Cr-spinel: Geodynamic implications*. Ph.D. thesis (in Italian). Trieste University, 165 pp.
- LENAZ D., 2008 – *Detrital Pyroxenes in the Eocene flysch of the Istrian Basin (Slovenia, Croatia)*. Geologica Acta, 6, 3: 259-266.
- LENAZ D. & BILIATI L., 2000 – *La Pirite nelle arenarie del Bacino Giulio*. Annales Ser. Hist. Nat., 10, 2, 21: 317-322.
- LENAZ D., DE MIN A., LONGO SALVADOR G., PRINCIVALLE F., 1996 – *Caratterizzazione mineralogica della terra rossa di dolina del Carso triestino*. Bollettino della Soc. Adriatica di Scienze, 77: 59-67.
- LENAZ D., MERLAK E., 2011 - *Litotipi bauxitici dell'isola di Krk (Baška e Stara Baška - Croazia)*. Atti e Memorie della Commissione Grotte "E. Boegan", 43: 3-29.
- MAGDALENIČ Z., 1972 – *Sedimentologija flyških naslaga srednje Istre*. Acta Geol. YAZU, 7/2 (Prir, Istr. 39): 71-99.
- MERLAK E., 2004b – *Dissoluzione sperimentale dei litotipi del flysch triestino*. Hydrores Information, 26: 21-28.
- MERLAK E., 2009 – *Sull'alterazione di alcune arenarie del flysch triestino*. Atti Mus. Civ. Stor. Nat. Trieste, 54: 233-242.
- PROHIĆ E., HAUSBERGER G., DAVIS J.C., 1997 – *Geochemical patterns in soils of the Karst region, Croatia*. Journal of Geochemical exploration 60: 139-155.
- SINKOVEČ B., 1974 – *The origin of terra rosa in Istria*. Geol. Vjesnik, 27: 227-232.
- ŠKORIĆ A., 1987 – *Pedosphere of Istria (in Croatian)*. Project Council of Pedological Map of Croatia, Spec. ed. Book, 2, 192 pp.
- SPADA P., LENAZ D., LONGO SALVADOR G., DE MIN A., 2002 – *Mappa geochimica preliminare dei suoli di dolina del Carso triestino: analisi geo-statistica e implicazioni genetiche*. Mem. Soc. Geol. It., 57: 569-575.
- ZUPAN HAJNA N., MIHEVC A., PRUNER P., BOŠAK P., 2008 – *Paleomagnetism and Magnetostratigraphy of Karst Sediments in Slovenia*. Ljubljana. Carsologica, 8: 266pp.

