

ENRICO MERLAK

Commissione Grotte “E. Boegan”,
Società Alpina delle Giulie, C. A. I. Trieste

**Bauxiti in giacitura carsica
dell’Adriatico settentrionale.**

Una monografia illustrata

INTRODUZIONE

LO STUDIO MONOGRAFICO

Nella presente monografia è contenuta una rivisitazione della storia delle bauxiti ed una descrizione sull'evoluzione delle ricerche sulle bauxiti carsiche.

Vengono passate in esame le varie interpretazioni che hanno contributo alla creazione di un quadro scientifico riconosciuto e consolidato.

Negli anni dal 2006 al 2014 l'autore ha studiato ed esplorato i terreni carsici caratterizzati dai depositi di bauxite in Istria e nord - Dalmazia.

In particolare sono stati studiati i depositi di Centro Istria (Minjera), Baska e Stara Baska dell'isola di Krk – Croazia (**fig. 1**), tutti in terreni del Cretaceo sup. e Paleocene.

Nel corso della ricerca sono stati rilevati giacimenti abbandonati da tempo e campionate diverse rocce in più località; la difficoltà di esplorare il terreno particolarmente impervio ha comportato l'allungamento dei tempi di indagine.

Molti depositi di bauxite, abbandonati, non sono sempre facilmente visibili o rintracciabili e il ricercatore deve necessariamente visitare tutte le rientranze anomale del terreno nelle aree dove sono stati eseguiti gli scavi nel ventesimo secolo.

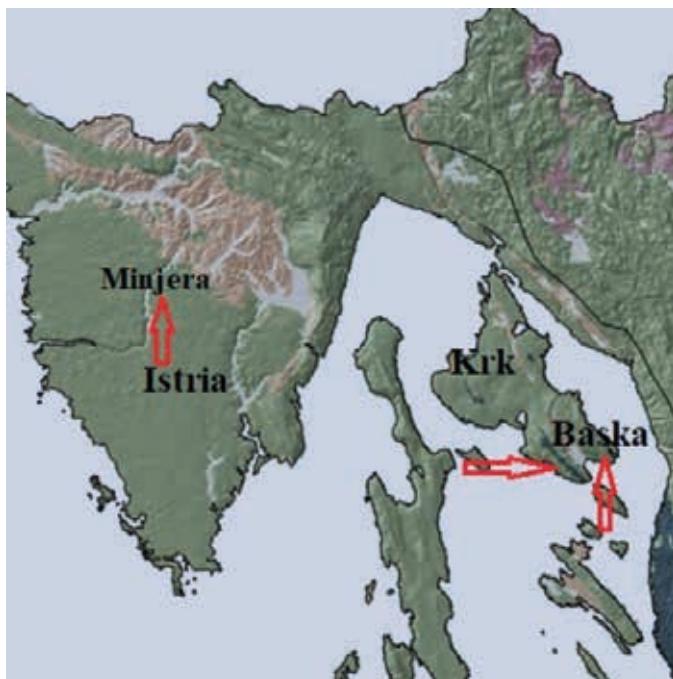


Fig. 1- Ubicazione delle località studiate.
Fig. 1 - Location of the studied deposits.

Una particolare attenzione deve essere prestata agli spostamenti sul territorio carsico: un semplice inciampo ed una caduta sul terreno possono portare a gravi conseguenze.

Nel golfo di Baska (isola di Krk) una ricerca più completa ha reso necessario l'utilizzo di un natante per raggiungere punti della costa altrimenti non esplorabili.

* * *

Tutti i campioni raccolti sono stati sottoposti a taglio lucido eseguito dall'autore per lo studio delle tessiture interne delle rocce.

Per molti campioni e parti degli stessi sono state prodotte le polveri omogeneizzate necessarie per l'esame diffrattometrico. Tutti gli esami diffrattometrici sono stati eseguiti presso il Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università degli Studi di Trieste da Davide Lenaz e Matteo Velicogna sotto la supervisione di Francesco Princivalle.

In alcuni casi specifici sono state eseguite le sezioni sottili delle bauxiti per l'indagine strutturale al microscopio al fine di individuare le specifiche caratteristiche del campione.

La finalità del lavoro è quella di illustrare le caratteristiche di alcune delle bauxiti carsiche del nord-Adriatico.

Vengono descritte le progressioni degli studi per l'individuazione dei protoliti e della loro provenienza, i rapporti morfologici con i calcari ospitanti, gli eventi climatici e tettonici che hanno favorito il trasporto ed il meccanismo di deposizione miscelazione e ri-deposizione dei materiali trasformati in lateriti e successivamente evoluti in bauxiti.

Viene esposta una breve storia delle scoperte e degli studi su queste rocce dall'inizio dell'ottocento ad oggi.

Nella monografia non poteva mancare un accenno alle terre rare (REE – rare earth elements) contenute nelle bauxiti, e che sono oggi oggetto di una speciale ricerca in considerazione del loro valore nel contesto di una transizione energetica e digitale europea.

Attenzione è stata riservata alla bibliografia, essenziale per comprendere meglio l'evoluzione degli studi fino ad oggi compiuti.

Abstract

KARST BAUXITES OF THE NORTHERN ADRIATIC

The development of knowledge in branch of geochemical and model of genesys of karst bauxites has been so rapid during the last twenty-five years but the problem remains complex and the origins are controversial.

Important bauxites deposits are known in circum-mediterranean regions and generally overlie the karstic surfaces of limestones and dolomitic limestones. The mediterranean bauxites regions include also geo-synclinal depressions and part of carbonate platform (limestones and dolomitic limestones).

The bauxites - in Istria and in Dinaric Alps (especially north Dalmatia) - are developed in Mesozoic (especially Upper Cretaceous), Paleocene and Early Eocene carbonate and clastic sediments.

The attitudes of deposits are different: veins, breccia, pockets, lenses, incoherent deposits (joints and cavities) and are interbedded with breccia, limestones and dolomitic limestones.

The state of preservation of these sediments in the host limestones is attributable to short marine transgressions and rapid regressions.

In these regions the stages and the extent of the development of the Alpine geosyncline (Southern Alpes, Dinarides) cicles regulated transport and deposition of the material originated from the weathering of the alumino-silicate rocks.

Regarding the karst-bauxites, the russian scientists define these special rocks as “geosynclinal bauxites” (BUSHINSKII, 1975) including in the “Mediterranean Bauxite Province”.

The studies of russian researchers essentially concerned the relationships between structural development, tectonic and lithogenesis.

Because of the language and rare communications, these important researches conducted on karstic bauxites between 1960 and 1980 are poorly known in Italy and generally in Europe.

Currently the new generations of western scientists in Europe are directed on the genesis of geo-synclinal bauxites and in preference in the genesis of karst-bauxites referring the moving of Al, Fe, SiO₂, Mn and Ti from terrestrial volcanic land, ophiolites, rapid sea-level changes with transgressions and regressions, tectonic activity, climatic changes, organic activity and transport into marine environments of the carbonate platform in Upper Cretaceous, Paleocene and Early Eocene before the sedimentation of flysch.

Karst-bauxites are formed by transport and accumulation of residual clays derived from the weathering of aluminosilicates minerals on carbonate platform. The clays are bauxited through weathering and neo-mineralisation. The essence of bauxitization is the incongruently dissolution of Al-silicates transforming the minerals such kaolinite, chlorite, plagioclase in Al and Fe rich residues. In Istria and northern Dalmatia region, karst-bauxites formed on carbonate rocks during Upper Cretaceous to Early Eocene.

Keywords: karst bauxites, ferralitic weathering.

LA BAUXITE CARSICA

Le bauxiti sono il residuo finale di un processo di alterazione delle lateriti di superficie, limitato ad aree emerse sottoposte ad intensa dissoluzione chimica e fisica (weathering)¹ e con formazione di nuovi minerali (dissoluzione incongruente e neo-mineralizzazione).

Le differenze geochimiche tra la formazione di laterite e bauxite hanno sempre tenuto conto del fatto che entrambi i prodotti di alterazione sono formati prevalentemente da arricchimento residuo di ferro e alluminio.

È accertato che l'arricchimento residuale avviene quasi sempre su rocce ultramafiche. L'alterazione di tipo tropicale delle rocce porta generalmente alla formazione di lateriti con un elevato arricchimento di ferro, mentre l'alluminio si arricchisce in minore quantità.

Vi è un consenso generale sul fatto che le bauxiti si formino per lisciviazione più intensa (e più continua) rispetto alle lateriti e l'aumento della lisciviazione consente una maggiore stabilità della gibbsite rispetto alla caolinite.

Il fenomeno richiede una lunga esposizione subaerea, condizioni climatiche tropicali o subtropicali, con temperature elevate (superiori a 22 gradi) ed abbondante piovosità.

Per tipologia sono suddivise in due categorie:

- *bauxiti lateritiche*, derivanti da un processo di laterizzazione di sottostanti rocce alluminio-silicate
- *bauxiti carsiche* o *in giacitura carsica*, sviluppate su rocce carbonatiche durante le lunghe fasi di emersione (D'Argenio, Mindszenty, 1995).

Il termine originale, coniato da HARASSOWITZ (1926), era “*kalk bauxite*”. Successivamente VADASZ (1951), nello studio dei giacimenti ungheresi, lo modificò in “*karst bauxites*”.

“*Tema molto dibattuto negli anni sessanta del novecento, la classificazione dei giacimenti di bauxite non si è ancora concretizzata in un totale e definitivo consenso. Ciò è conseguenza delle molteplici caratteristiche morfologiche dei depositi che, da regione a regione, possono essere classificati secondo diversi aspetti, così come le differenze mineralogiche condizionano la ricerca delle origini dei materiali e delle rocce di provenienza (protoliti). Ciò su cui gli specialisti non sono d'accordo è l'importanza relativa di queste caratteristiche.*

La differenza più significativa riconosciuta dall'inizio a metà del novecento è quella tra i depositi di bauxite sovrastanti rocce silicate da un lato e i depositi sovrastanti le rocce carbonatiche dall'altro.

*Fu su questa base che HARRASSOWITZ (1926) ideò una classificazione in bauxiti silicate e bauxiti calcaree o bauxiti carsiche (*karst bauxites*). Classificazione questa ampiamente accettata ed ancora attuale.*

*Un ulteriore termine è “*bauxite in giacitura carsica*”, termine che meglio rende l'idea della deposizione dei materiali lateritici sulle piattaforme calcaree emerse e soggette a incarsimento.*

¹ Degradazione meteorica o atmosferica in superficie con disintegrazione e alterazione delle rocce affioranti sulla superficie terrestre e dei minerali, attraverso contatto diretto o indiretto con l'atmosfera. È un fenomeno che avviene ‘in situ’ o ‘senza movimento’, da non confondere con l'erosione, che invece è dovuta a movimenti e disintegrazione di rocce.

VADÁSZ (1951) rifiutò i termini bauxite “silicatica” e bauxite “calcarea” in quanto favorevoli a possibili malintesi, e introdussero invece i termini “bauxite lateritica” e “bauxite carsica”, evidenziando in quest’ultima il ruolo svolto dal carsismo del substrato carbonatico nell’evoluzione sedimentaria e geochimica dei depositi. Questa suddivisione, semplificata e facilmente comprensibile ed applicabile, divenne ampiamente accettata nella letteratura scientifica.”

La definizione fu ripresa e consolidata dallo studio classico di BARDÖSSY Gy. nel 1982, ed è oggi accettata per tutti i giacimenti ed utilizzata incondizionatamente sia nella didattica che nella ricerca.

L'AREA BALCANICA

In passato le bauxiti in giacitura carsica dell'area balcanica sono state catalogate sulla base dell'interesse economico legato alla produzione di alluminio e considerate esclusivamente come minerale allo stato grezzo o come giacimenti soggetti a sfruttamento.

Ciò ha determinato inizialmente uno scarso interesse sull'origine di queste rocce per la tendenza degli operatori a concentrarsi su aspetti minerari, strutture stratigrafiche, composizione media dell'alluminio, ubicazione dei depositi, convenienza economica.

Tra gli anni venti e sessanta del novecento le indagini mineralogiche e geochimiche erano quindi indirizzate principalmente a necessità industriali.

In questo contesto una rigorosa ricerca scientifica in Italia riguardo l'origine delle bauxiti presenti su terreni carsici e l'identificazione delle rocce di provenienza ha subito un rallentamento fino agli anni '70, mentre altri paesi producevano i risultati di ricerche avanzate che individuavano l'origine di queste rocce nel contesto della dissoluzione incongruente delle rocce allumino-silicate.²

Alcuni testi che trattavano il fenomeno carsico nell'insieme descrivevano il fenomeno delle bauxiti e della terra rossa come prodotto finale della progressiva corrosione dei terreni carbonatici.

Negli anni sessanta una speciale distinzione dei geologi italiani indicava i gruppi di bauxiti in terreni calcarei come facenti parte del più complesso insieme della “terra rossa”, le cui rocce di provenienza erano identificate per lo più in calcari argillosi, impostazione questa non giustificata per la nostra regione, data la scarsità di affioramenti di litotipi costituiti appunto da calcari argillosi, soprattutto nell'area delle Dinaridi e dell'Istria.

Riguardo il contributo dei calcari argillosi, una peculiarità della frazione insolubile dei calcari dell'intera area studiata è la costante prevalenza del contenuto di argilla ($2<\mu\text{m}$) su quello del silt ($2-63 \mu\text{m}$).

Per DURN (2003) nella frazione insolubile dei calcari dell'Istria il rapporto medio clay/silt è di 0,25 con un contenuto di argille tra il 60 e l'80%. Per COMIN CHIAROMONTI ET AL. (1982) nel Carso triestino il rapporto medio clay/silt è di 0,44 con un contenuto medio di argille del 66%.

Anche per LENAZ ET AL. (1996) nel residuo insolubile dei calcari del Carso prevale quasi sempre la frazione argillosa mentre quella siltosa è subordinata, contrariamente a quanto accade per la terra rossa dove la frazione siltosa prevale sempre su quella argillosa.

² Si devono ai ricercatori dell'Università degli Studi di Napoli – Federico II i primi studi approfonditi e completi sulle bauxiti italiane: leggi anche *Bauxites of Peninsular Italy. Composition, Origin and Geotectonic Significance* Ed.: Gy. BÁRDOSSY; M. BONI; M. DALL'AGLIO. 1977: 61 pag.

Questa caratteristica specifica era già stata evidenziata da ŠINKOVEC (1974) analizzando i contenuti di illite e caolinite nella frazione insolubile dei calcari istriani e nella terra rossa.

Riassumendo, il contenuto del residuo insolubile dei calcari è dominato sempre e prevalentemente dall'argilla con un rapporto medio silt/clay – per il territorio – di 0,3.

Diversamente, nella terra rossa della regione studiata il rapporto medio silt/clay è dell'ordine di 0,8 con una quantità importante di silt.

La derivazione della terra rossa dal residuo insolubile delle rocce carbonatiche dovrebbe comportare, per effetto del weathering e della costante erosione meccanica, un progressivo aumento delle particelle più piccole (clay) e quindi una proporzionale riduzione delle particelle di maggiore diametro (silt), mentre è verificato il contrario. Quindi le possibilità di un contributo da parte dei calcari argillosi alla formazione delle bauxiti sono molto deboli.

Sussiste la possibilità che paleosuoli rubefatti³ contenuti nelle successioni carbonatiche siano stati progressivamente demoliti e rilasciati in sospensione durante la dissoluzione dei calcari e successivamente ridepositati con aumentata concentrazione di ossidi di ferro ed alluminio e questo avvalorerebbe la tesi che anche le rocce carbonatiche abbiano contribuito in parte minima all'origine delle bauxiti.

Va però considerato che la progressiva alterazione fisico - chimica dei calcari è piuttosto lenta⁴ con una dispersione del materiale contenuto.

Rimane inoltre l'aspetto mineralogico: un basso contenuto nei calcari di residuo insolubile e di alluminio e ferro è insufficiente a spiegare i depositi come provenienti dalla dissoluzione dei carbonati:

“Il contenuto della frazione insolubile (IR) di calcari e dolomie fornisce indicazioni mineralogiche e geochimiche sulle caratteristiche ambientali di sedimentazione dei calcari, calcari dolomitici e dolomie dei territori del Carso classico, NW Croazia, Istria e nord Dalmazia.

Dalla molteplicità di analisi provenienti da più fonti si rileva che i calcari ed i calcari dolomitici dell'area comprendente il Carso classico presso Trieste, l'Istria, la Croazia nord-occidentale e la Dalmazia settentrionale hanno un IR molto scarso, compreso tra 0,5% e 0,86%, con una media indicativa dello 0,63%, dato questo che può essere considerato consolidato.

Alcuni livelli della successione carbonatica presentano comunque eccezioni rispetto al contenuto medio. In alcuni casi la frazione insolubile dei calcari eccede questo valore medio” (MERLAK, 2018).

Le teorie classiche di TUČAN (1912, 1924) e KISPATIĆ (1912) erano già state superate dagli studi di MALYAVKIN (1926) e ARCHANGELSKY (1933), tra i principali geochimici della scuola russa, i quali avevano postulato che minerali di Fe ed Al, derivanti dall'alterazione di rocce di diversa origine (prevolentemente rocce femiche), fossero stati trasportati in sospensione colloidale, depositati come lateriti e successivamente flocculati in sedimenti bauxitici.

A questi lavori erano seguiti i più moderni studi di BUCHINSKY (1971).

³ In pedologia la rubefazione è un processo di formazione e di evoluzione del suolo, comune negli ambienti mediterranei, consistente nella precipitazione per ossidazione di ioni ferro FeII sotto forma di idrossidi di ferro Fe ³⁺ che, per disidratazione, possono trasformarsi in ematite di spiccato colore rosso.

⁴ La consumazione media dei calcari è valutata in 0,02 -0,1 mm/anno. In condizioni climatiche eccezionali, con alta piovosità, acidità della pioggia, temperature subtropicali, i valori possono aumentare.

Per l'Istria SINKOVEĆ (1974)⁵ considerò, con l'esposizione di ineccepibili dati mineralogici e geochimici, l'impossibilità che il residuo insolubile dei calcari fosse stato responsabile della produzione della quantità dei suoli attualmente rinvenibile.

I dati di Sinkovec furono successivamente confermati dallo studio eseguito nell'ambito del Progetto Litosfera – 1981: COMIN CHIARAMONTI P., PIRINI RADDRIZZANI C., STOLFA D. & ZUCCHI STOLFA M. L. (1982).

Il lavoro di questi ricercatori rappresenta una precisa sintesi sulle caratteristiche geochimiche e mineralogiche della frazione insolubile dei calcari e delle dolomie del Carso classico (Carso triestino) e può essere utilizzato, per i suoi contenuti, nella tematica complessa del residuo insolubile per tutto il territorio qui trattato.

Oggi gli studi hanno accertato che le bauxiti e tutte le strutture paleo-carsiche associate testimoniano importanti discordanze stratigrafiche regionali ed alla luce delle attuali visioni scientifiche danno risposte alle relazioni tra tettonica, eustatismo paleo-climatologia e paleo-geografia.

Riguardo l'ambiente di formazione, MINDSZENTY (1983) e D'ARGENIO ET. AL. (1995) hanno suggerito che nei processi di neo-mineralizzazione la struttura e la tessitura delle bauxiti carsiche vadano interpretate seguendo il principio delle morfologie carsiche dei calcari ospitanti e che le bauxiti stesse siano una conseguenza della deposizione sulle paleo-superficie carsiche.

Si è sviluppato così il concetto che le bauxiti carsiche sono markers regionali di eventi globali e la loro presenza nella stratigrafia della Piattaforma Calcarea Adriatica testimonia una coincidenza di eccessi climatici caldo-umidi e prolungata esposizione subaerea di estese aree di piattaforma carbonatica, anche in corrispondenza di distanti fenomeni di intenso vulcanismo di tipo esplosivo con attività eolica.

Riguardo i tempi di emersione lo studio morfologico delle discontinuità stratigrafiche ha rivelato prolungate esposizioni subaeree, sufficienti all'alterazione delle lateriti e successiva formazione delle lateriti bauxitiche, e quindi delle bauxiti in giacitura carsica attraverso successivi e complessi fenomeni di weathering non escludendo miscelazioni, rimaneggiamenti e successive nuove deposizioni.

I tempi di esposizione subaerea necessaria per la formazione delle bauxiti sulle superfici esposte si ritengono compresi tra 10^4 e 10^6 anni (D'ARGENIO B., MINDSZENTY A., 1991).

Per il territorio dell'Istria, DURN ET AL. (2002) valutano in circa $5,4 \cdot 10^7$ anni la durata dell'emersione tra l'Albiano sup. ed i Calcarei a Foraminiferi dell'Eocene della area di Karojba (centro Istria) e di circa $3,8 \cdot 10^7$ la durata dell'esposizione nel settore di Minjera (Mirna) - centro Istria.

Il concetto generale è quantitativamente espresso, in modo semplificato, con una funzione riportata in fig. 2 e 2a.

Durante le emersioni si sono sviluppate in superficie forme di erosione, depressioni, cavità, pozzi e paleo-carsismo, con sacche nelle quali si sono accumulati ed infiltrati i materiali lateritici poi evoluti in bauxite.

Sotto l'aspetto geochimico gli studiosi hanno accertato nelle bauxiti carsiche la presenza di SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 e MnO oltre a molti elementi in

⁵ Boris Sinkovec è stato il primo studioso a valutare tutti gli aspetti mineralogici e geochimici della terra rossa dell'Istria, Il suo studio riguardava anche il contenuto di metalli in traccia nei calcari della regione.



Fig. 2 - Rappresentazione schematica degli intervalli temporali necessari per la trasformazione e sviluppo di suoli Oxisol (ferrallitici) e quindi di bauxiti su terre emerse. I differenti valori dipendono dalle condizioni climatiche e dall'esposizione solare. Da RETALLACK (1990) ripreso da MINSZENTY (2019): in 1° REEBEAUX (Dalmatian inlands).

Fig. 2 - Schematic representation of the time intervals necessary for the transformation and development of Oxisol (ferrallitic) soils and then of bauxites on emerged lands. The different values depend on the climatic conditions and solar exposure. From RETALLACK (1990) taken from MINSZENTY (2019): in 1° REEBEAUX (Dalmatian inlands).

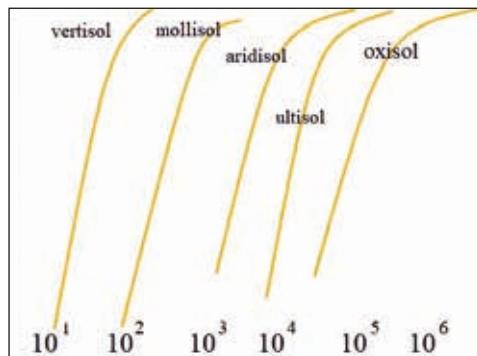


Fig. 2a - Rappresentazione dell'azione di weathering in funzione del tempo per esposizione dei suoli principali: l'oxisol* corrisponde agli attuali suoli caratteristici dei paleosuoli carsici ed i tempi di esposizione sono dell'ordine di milioni di anni.

Fig. 2a - Representation of the weathering action as a function of time for exposure of the main soils: the oxisol corresponds to the current soils characteristic of karst paleosols and the exposure times are of the order of millions of years.

traccia, tra i quali: As, Ba, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Hg, La, Mo, Nb, Ni, Pb, Sc, Sr, Th, U, V, Y, Zn and Zr.

L'ASPETTO ECONOMICO DELLE BAUXITI CARSICHE.

Secondo le stime attuali le bauxiti carsiche rappresentano circa il 12% delle riserve mondiali di bauxite disponibile sul pianeta e costituiscono il tipo predominante nell'Europa meridionale e, quasi in assoluto, nei Balcani, ed in particolare in Istria, Dalmazia, Dinaridi esterne.

Considerando il fatto che la produzione mondiale è di circa 300 milioni di tonnellate e che la roccia viene sfruttata a profondità di pochi metri, si tratta di attività estrattiva particolarmente conveniente.

Per la loro abbondanza anche in Ungheria e Grecia hanno assunto rilevante importanza economica nel contesto europeo (fig. 4).

Nel 1967 viene pubblicato a cura di PATTERSON S. H. un rapporto speciale sulle riserve di bauxite nel mondo (fig. 3). Il rapporto contiene una grande quantità di informazioni sulla geologia, sulla distribuzione e l'ammontare delle riserve mondiali. Il rapporto fu prodotto a cura del Servizio Geologico USA. Le informazioni contenute sono tuttora preziose per i ricercatori.

* Gli oxisol sono gli attuali terreni estremamente resistenti che si trovano prevalentemente nelle regioni intertropicali di tutto il mondo. Questi terreni sono ricchi di minerali di Fe e Al e contengono minerali resistenti al weathering.

Bauxite Reserves and Potential Aluminum Resources of the World

By SAM H. PATTERSON

GEOLOGICAL SURVEY BULLETIN 1228

A compilation of the geologic and geographic occurrence of world reserves and potential resources of bauxite, and of potential sources of aluminum in rocks and minerals other than bauxite



Fig. 3 - Copertina del volume di Patterson S. H. contenente il primo compendio assoluto sulla potenzialità delle bauxiti, comprese le bauxiti in giacitura carsica.
Fig. 3 - Cover of the volume by Patterson S. H. containing the first ever compendium on the potential of bauxites, including karst bauxites.

ropei una potenziale disponibilità futura di REE sufficiente al moderno sviluppo tecnologico imposto dalla transizione digitale.

Per questo motivo nell'ambito dei paesi balcanici sono stati indetti due successivi incontri workshops, interessanti soprattutto l'area balcanica, denominati *first and second REEBAUX*.

Il primo workshop REEBAUX per studenti e partecipanti si è svolto con successo in Dalmazia nell'ottobre 2019. Il workshop è stato frequentato da master e dottorandi, studenti delle università partner e di diverse università non partners della regione ESEE. I rappresentanti delle istituzioni hanno tenuto lezioni in temi relativi alla loro esperienza in karst bauxites, elementi di fango rosso (red mud)⁶ e terre rare.

Il secondo workshop REEBAUX si è tenuto on-line in Ungheria nell'ottobre 2020. Circa una trentina di studiosi, ricercatori e dottorandi delle università della regione ESEE hanno presentato argomenti specifici nei settori di geologia, bauxite, materie prime critiche e problemi di catena di approvvigionamento REE, mineralogia, metodi di estrazione di REE, valutazione delle risorse minerarie, gestione del red mud.

Le ricerche sul contenuto di REE nelle bauxiti hanno una lunga storia: iniziano con l'identificazione di minerali di REE nel deposito di San Giovanni Rotondo, Puglia, (G. BÁRDOSSY AND G. PANTÓ, "Trace mineral and element investigation on bauxites by electron probe", 3rd International Congress, ICSOBA, (International Committee for Study of Bauxite, Alumina & Aluminium), Nice, France pp. 47-53 1973) e quindi in un periodo in cui le terre rare non rappresentavano ancora una risorsa strategica per la moderna tecnologia. Si trattava di ricerche sperimentali condotte da specialisti jugoslavi ed ungheresi, allora all'avanguardia nel settore. Ulteriori ricerche furono condotte da MAKSIMOVIĆ e PANTÓ (1985) consentendo di tracciare una pista significativa per gli ulteriori studi svolti allo sfruttamento di questi elementi.

In particolare portarono alla scoperta di REE in diversi, numerosi depositi nel Balcani e nella Grecia, soprattutto per la presenza di Scandio ed Ytterbio (da DEADY ET AL, 2014).

TERRE RARE (REE)

L'individuazione di terre rare anche nelle bauxiti dei terreni carsici ha dato speciale impulso a nuove tipologie di ricerca.

Gli elementi delle terre rare (REE) sono minerali critici indispensabili per prodotti e apparecchiature ad alta tecnologia e sono stati concentrati sforzi significativi sull'esplorazione e l'identificazione di nuove riserve.

La UE ha commissionato quindi un progetto generale che riguarda il potenziale economico della mineralizzazione delle terre rare nelle bauxiti carsiche.

Il progetto riguarda tutte le aree circum-mediterranee ed è stato inizialmente sviluppato nel Convegno "European Rare Earth Resources" – EURARE - tenuto a Milos, Grecia nel 2014. Questo particolare interesse è nato dalla necessità di garantire ai paesi europei una potenziale disponibilità futura di REE sufficiente al moderno sviluppo tecnologico imposto dalla transizione digitale.

⁶ Red mud o fango rosso è il prodotto risultante dalla produzione dell'alluminio attraverso il processo Bayer.

Ricerche condotte nel Montenegro hanno individuato nelle bauxiti le fasi di monazite-(Ce), florencite-(Ce) e di xenotime-(Y). Gli stessi ricercatori hanno individuato delle correlazioni tra contenuto di REE e quello di ossidi di Fe e Ti. La geochimica ed i dati strutturali rivelano un arricchimento in REE dovuto ad intensivo weathering di materiale detritico che ha subito deposizioni e mobilizzazioni.

I DEPOSITI E L'ECONOMIA IN EUROPA

La disponibilità di metalli in Europa è condizionata dalle importazioni.

Oltre il 20% della produzione europea di Cr, Ni, W, bauxite, Pb e Au viene estratto dalla regione ESEE (Paesi dei Balcani) e quindi è spesso all'ESEE che si deve fare riferimento.⁷

E' noto che alcuni degli elementi definiti critici dalla Commissione UE sono presenti in concentrazioni elevate nella regione Alpino-Balcanica-Carpazi-Dinaride.

La geologia della regione ESEE è complessa ma ben studiata.

Ogni area è caratterizzata da una storia metallogenica distinta. Soprattutto in Bulgaria, Serbia, Bosnia-Erzegovina e Romania l'estrazione di metalli comuni e preziosi dalle province metallogeniche è avanzata e sono in funzione impianti metallurgici che forniscono materie prime all'industria europea.

Grecia, Bosnia-Erzegovina, Ungheria e Montenegro producono oltre il 30% della bauxite europea. A ciò si aggiungono le risorse bauxitiche di Spagna e Francia (fig.4).

Le indagini promosse dalla Commissione UE, trattando di bauxiti carsiche, si riferiscono attualmente alla possibile, potenziale estrazione di terre rare.⁸

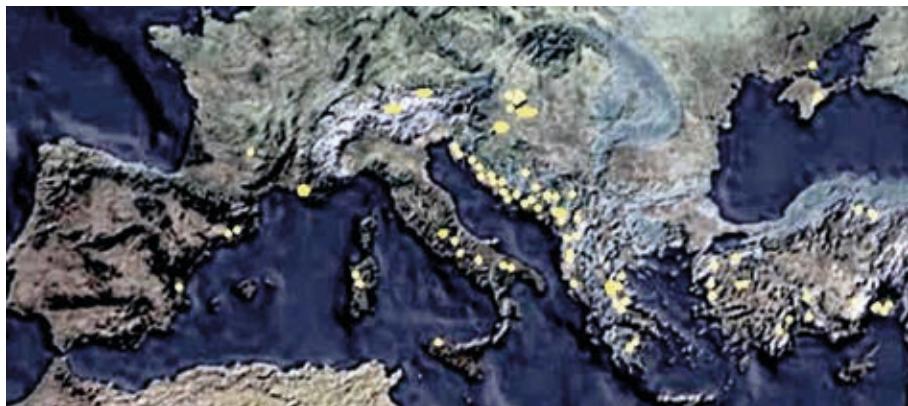


Fig. 4 - Geographical map showing the major karst bauxites deposits in the South Europe, Mediterranean and Anatolian area.

Fig. 4 - Carta geografica con i principali giacimenti di bauxite carsica nell'area dell'Europa meridionale, del Mediterraneo e dell'Anatolia.

⁷ Six Eastern and South-Eastern Europe (ESEE) countries. Istituzione creata nell'ambito della UE per codificare e promuovere l'attività estrattiva e la produzione mineraria nei sei paesi balcanici.

⁸ Si rimanda alla European Commision Communication ed a Regions Critical Raw Materials Resilience: European Commision. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and social Committee and the Committee of the Regions Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards Greater Security and Sustainability ; COM/2020/474 final; European Commision: Brussels, Belgium, 2020.

Dalle prime stime effettuate sono state rilevate concentrazioni medie di REE fino a 1300 ppm nel Montenegro e 1400 ppm nel Kosovo.

In Grecia, i depositi sfruttabili di bauxite si trovano nelle regioni del Parnaso e del Monte Helikon (Grecia centrale). In queste rocce le analisi hanno accertato concentrazioni massime di oltre 3.000 ppm.

Recentemente l'attenzione si è concentrata anche sulla possibilità di sfruttamento dei fango rossi (red mud) derivanti dalla lavorazione della bauxite.

In conclusione la bauxite carsica è stata infatti riconosciuta e definita come Critical Raw Material (*materia prima critica essenziale alla produzione industriale*) dall'Unione Europea nel 2020 per le importanti riserve di terre rare.

Sotto l'aspetto globale si stima una produzione mondiale attuale di circa $44 \cdot 10^6$ tonnellate attraverso l'estrazione di circa $220 \cdot 10^6$ materiale (fig. 5).

La disponibilità di bauxite è quindi praticamente illimitata.

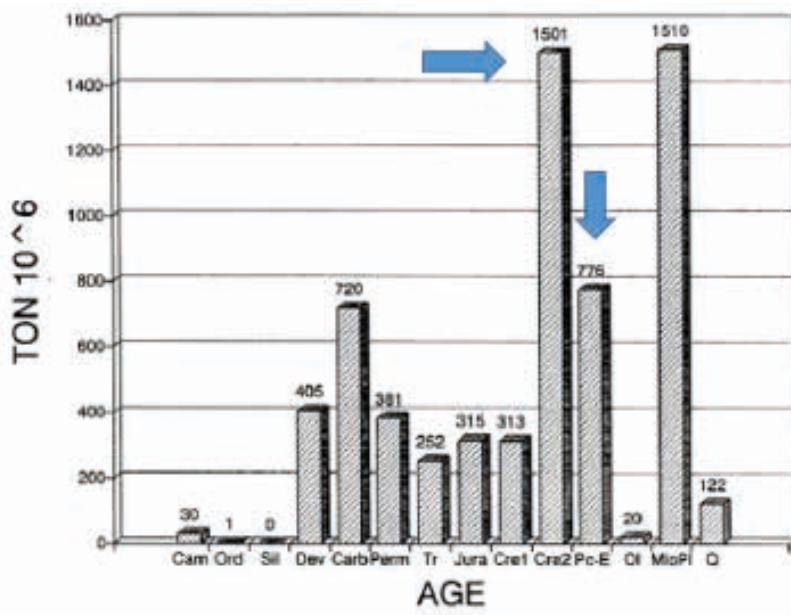


Fig. 5 - Riserve mondiali di bauxite (in milioni di tonnellate) in rapporto all'età geologica. Questi giacimenti raggiungono, nell'area del Mediterraneo, la massima concentrazione e diffusione in corrispondenza del Cretaceo sup. e del Paleocene.

Fig. 5 - World reserves of bauxite (in millions of tons) in relation to geological age. These deposits reach, in the Mediterranean area, the maximum concentration and diffusion in correspondence with the Upper Cretaceous and Paleocene.

NOTE STORICHE. LA SCOPERTA DELLE BAUXITI

È un fatto storicamente accettato che la bauxite sia stata studiata e pubblicizzata per la prima volta come roccia in Francia vicino al villaggio di “Les Baux de Provence” nel 1822 da un chimico di nome Berthier, che trovò un minerale ricco di allumina e povero di ferro: P. BERTHIER (1821) “*Analyse de l'alumine hydratée des Beaux, département des Bouches-du-Rhône*” (*Analysis of hydrated alumina from Les Beaux, department of the Mouths-of-the-Rhone*), Annales des mines, 1st series, 6 : 531-534.

Il nome del minerale del giacimento era “*idrato di allume*” (vedi fig. 6, 7, 8). Berthier non diede un nome specifico alla roccia, identificandola semplicemente come minerale dell'allume.

Successivamente nel 1847 il francese A. Dufresnoy (fig. 9) attribuì alla roccia il nome di *beauxite*, facendolo derivare dallo stesso villaggio di Les Beaux.

Fu però Sainte Claire Deville che, nel 1862, assegnò al minerale di alluminio il nome definitivo di “**bauxite**”.

SUR L'ALUMINE HYDRATÉE.	
Alumine.....	0,520
Eau.....	0,204
Peroxide de fer.....	0,276
Oxide de chrome... ..	trace.
<hr/> 1,000	

Fig. 8 - Composizione media della roccia così come analizzata da Berthier nel 1821. In: “*Analyse de l'alumine hydratée des Beaux, département des Bouches-du-Rhône*” (*Analysis of hydrated alumina from Les Beaux, department of the Mouths-of-the-Rhone*), Annales des mines, 1st series, 6 : 531-534.

Fig. 8 - Average composition of the rock as analyzed by Berthier in 1821. In: “*Analyse de l'alumine hydratée des Beaux, département des Bouches-du-Rhône*” (*Analysis of hydrated alumina from Les Beaux, department of the Mouths-of-the-Rhone*), Annales des mines, 1st series, 6 : 531-534.

ANALYSE de l'alumine hydratée des Beaux, département des Bouches-du-Rhône ; par M. P. BERTHIER, ingénieur au Corps royal des Mines.

Fig. 6 - Titolo originale del primo articolo pubblicato su rocce bauxitiche da Berthier. In “*Analyse de l'alumine hydratée des Beaux, département des Bouches-du-Rhône*” (*Analysis of hydrated alumina from Les Beaux, department of the Mouths-of-the-Rhone*), Annales des mines, 1st series, 6: 531-534.

Fig. 6 - Original title of the first article published on bauxitic rocks by Berthier. In “*Analyse de l'alumine hydratée des Beaux, département des Bouches-du-Rhône*” (*Analysis of hydrated alumina from Les Beaux, department of the Mouths-of-the-Rhone*), Annales des mines, 1st series, 6: 531-534.



Fig. 7 - PIERRE BERTHIER (1782-1861). Mineralogista e geologo francese. Primo scienziato che, operando nell'area di Le Baux en Provence per lo sfruttamento dell'allume, nel 1822 descrisse la bauxite come roccia caratteristica.

Fig. 7 - PIERRE BERTHIER (1782-1861). French mineralogist and geologist. First scientist who, working in the area of Le Baux en Provence for the exploitation of alum, in 1822 described bauxite as a characteristic rock.



Fig. 9 - OURS-PIERRE-ARMAND PETIT-DUFRÉNOY (Sevrain, 5 settembre 1792 – Parigi, 20 ottobre 1857). E' stato un geologo e mineralogista francese. Professore e Direttore dell'Ecole des mines di Parigi. A lui si deve la prima interpretazione corretta del materiale da lui chiamato *beauxite* nel 1847.

Fig. 9 - OURS-PIERRE-ARMAND PETIT-DUFRÉNOY (Sevrain, 5 September 1792 – Paris, 20 October 1857). He was a French geologist and mineralogist. Professor and Director of the Ecole des mines in Paris. He was responsible for the first correct interpretation of the material he called *beauxite* in 1847.

PIETRO TURINI E I GIACIMENTI DI MINJERA, ISTRIA CENTRALE, CROAZIA

Nel 1808, tredici anni prima di Berthier, Pietro Turini pubblicò una memoria su un giacimento di una roccia di allume⁹ ricca di pirite presente nella cava di Minjera presso le terme di Santo Stefano (Istarske Toplice) – Istria centrale -Croazia. (TURINI P.- *Della preparazione dell'allume nella miniera di S. Pietro nel dipartimento dell'Istria*. Antonio Curti qu. Giacomo: 1-67). A Turini si deve una prima analisi chimica (anche se incompleta, dati i tempi) di queste rocce, allora descritte dallo stesso Turini con i termini di "pirite alluminifera", "minerale cinereo bianchiccio" e "minerale nerastro" (fig. 10, 11).

Lo stesso Turrini è inoltre autore di un saggio relativo alla lavorazione dell'allume nella stessa miniera, nel quale descrive estesamente i procedimenti di lisciviazione, concentrazione, cristallizzazione del vetriolo e separazione dell'allume, depurazione del minerale e le relative analisi chimiche, nonché di una memoria sullo stabilimento di allume e vetriolo là realizzato.

Pure Antonio Tommaso Catullo riporta le seguenti notizie sulla miniera di Sovignacco.

"Sotto Sovignacco nell'Istria v'ha una miniera di allume, che il signor Turrini ha fatto lavorare più anni con molto profitto. Essa consiste in un'argilla esteriormente molle, ma che nell'interno del monte è compatta e dura come la pietra da calce. Quest'argilla trovasi incassata fra gli strati calcarei, di cui quelle montagne sono quasi interamente formate. Il sale alluminoso deriva dalla fatiscenza delle piriti disseminate nello strato di argilla, dalla quale si separa mediante apposite operazioni. Al sale di allume è sempre congiunta gran copia di vitriolo di ferro, e suolsi ridurre il ranno a quel grado di ristringimento ch'è bisognevole per la cristallizzazione del vitriolo, e non per quella dell'allume. Dal ranno residuo, o acqua-madre, si cava poscia il solfato di allumina. È questa la sola miniera di allume che sia stata convenientemente lavorata negli Stati dell'ex Veneto".

Una interessante relazione sullo sfruttamento delle cave di allume di Minjera è contenuta negli Atti e Memorie dell'Accademia Virgiliana di Scienza, Lettere ed Arti, volume 87, Nuova Serie, 2019. Il lavoro è di FULVIO BARALDI: "Su due dissertazioni settecentesche di Deodato Galizi, riguardanti le caverne naturali dei monti dell'Istria e la struttura geologica e minera-

⁹ Con il termine allume ci si riferisce alla famiglia di sali con una formula generale $M^IAl^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, contenente due differenti cationi, M^+ e Al^{3+} cristallizzati nello stesso reticolo cristallino assieme ad anioni solfato e molecole d'acqua. Il catione M^+ è generalmente e prevalentemente sodio e potassio.

Del Minerale cinereo bianchiccio in 100 parti:

2. 11 di <i>acqua</i>	
41. 67 di <i>Zolfo</i>	
24. 19 di <i>Ferro</i>	
32. 12 di <i>Allumina</i>	
—. 41 di <i>Carbonato di Calce</i>	
<hr/>	
100.	

Del Minerale nerastro:

3. 9. di <i>Acqua</i>	
43. 11. di <i>Zolfo</i>	
31. 3. di <i>Ferro</i>	
22. 2. di <i>Allumina</i>	
0. 84.	
<hr/>	
100.	

Fig. 10 - Distinta delle composizioni chimiche di due litotipi di bauxiti piritifere della miniera di S. Pietro d'Istria, secondo le analisi eseguite la Pietro Turini nel 1808. Ferro, zolfo, allumina sono genericamente indicati sulla base dei concetti di allora e non rispettano le proporzioni stechiometriche. Fotocopiata per gentile concessione della Biblioteca Civica di Trieste.

Fig. 10 - List of chemical compositions of two lithotypes of pyritic bauxites from the S. Pietro d'Istria mine, according to analyses carried out by Pietro Turini in 1808. Iron, sulphur, alumina are generically indicated based on the concepts of the time and do not respect stoichiometric proportions. Copied with the kind permission of the Biblioteca Civica di Trieste.

logica del territorio di Sovignacco in Croazia. L'autore descrive qui tutti i processi di ricerca mineraria nelle aree istriane nel settecento, soffermandosi sulla località di Minjera, indicata come “*geologia dei terreni di Sovignacco*” (fig. 12). L'opera è corredata di numerosi disegni dell'epoca e costituisce una fonte preziosa per la ricerca storica sull'argomento.

“*Sotto Savignaco Castello del territorio di Pinguente situato sulla cima di un monte di mediocre altezza, quasi a ¾ del pendio eravi una buca, la quale sebbene poco ampia, e pochissimo profonda poteva bastar ad un Intendente per rilevare la qualità dell'interna nasosta materia. Da questa estraevano i paesani una terra, di cui servivansi per tingere in giallo, rosso, e turchino le muraglie, i soffitti, le porte delle case, e delle chiese. Per questo acquistò a denominazione di terra da colori, e sotto questa passò sino a giorni nostri. V'era però stu-*

DELLA

PREPARAZIONE DELL'ALLUME

NELLA MINIERA DI S. PIETRO

NEL DIPARTIMENTO DELL'ISTRIA

D I

PIETRO TURINI

PROPRIETARIO DELLA MEDESIMA.



IN VENEZIA

1808.

Nella Stamperia di Antonio Curti q. Giacomo.



Fig. 11 - Frontespizio della pubblicazione di Pietro Turini sulla miniera di S. Pietro d'Istria del 1808. Si tratta della prima segnalazione ufficiale stampata e riguardante le bauxiti (fotocopiata per gentile concessione della Biblioteca Civica di Trieste).

Fig. 11 - Frontispiece of the publication by Pietro Turini on the S. Pietro d'Istria mine from 1808. This is the first official report printed and regarding bauxites (photocopied with the kind permission of the Biblioteca Civica di Trieste).



Fig. 12 - Antica mappa dell'area comprendente Buzet (Pingente) e Minjera. (Da FULVIO BARALDI, 2019).
Fig. 12 - Ancient map of the area including Buzet (Pingente) and Minjera. (From FULVIO BARALDI, 2019).

lico - aluminose, che vi dominano in abbondanza. Quando abbia sofferto per qualche tempo l'azione dell'atmosfera, basta accostarla all'estremità della lingua perché anche un impedito si accorga contenevasi qualche cosa di più, che nelle ordinarie pietre. Tanto più io mi meraviglio, perché suppongo la menzionata buca esser opra dell'arte, e non accidentalmente formata per disposizione della provida natura, che abbia da sè sola colà voluto manifestarsi. Mi è noto esser già stato altre volte, cioè 180 anni fa incirca preso di mira questo medesimo luogo, ma coll'oggetto di cavarvi oro, ed argento”.

La miniera era intitolata a San Pietro ed era sfruttata per ricavare vetriolo, allume e pirite (fig. 13, 14, 15). Vi operavano minatori della Sassonia e fu abbandonata nel 1583. Nel 1600 il Doge di Venezia concesse il suo sfruttamento a Giovanni Battista Cavanio che l'utilizzò fino alla morte. Nel 1786 riprese l'attività mineraria su iniziativa dell'imprenditore veneto Pietro Turrini. Successivamente l'impianto passò alla ditta Escher di Trieste che utilizzò per un periodo un centinaio di operai. Per motivazioni economiche lo sfruttamento cessò ben presto e fino agli anni '30 del novecento venivano recuperate le scorie per il riutilizzo come bauxiti piritiferi (da DARIO ALBERI, 1997: *Istria*, Edizioni Lint, Trieste).

* * *

Attualmente nell'area di Minjera si conoscono 17 giacimenti di bauxite sfruttati nel corso del tempo, ma probabilmente il loro numero era quasi certamente superiore

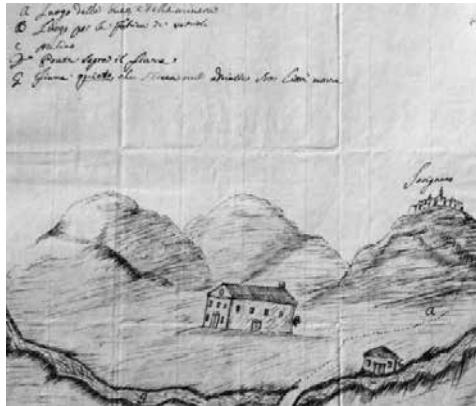


Fig. 13 - Disegno originale di Deodato Galizi della zona di cava di Sovignacco. La casa non esiste più e non sono visibili tracce delle fondamenta. In basso è visibile il ponte che attraversa il fiume Quietio. (Da FULVIO BARALDI, 2019).

Fig. 13 - Original drawing by Deodato Galizi of the Sovignacco quarry area. The house no longer exists and no traces of the foundations are visible. The bridge that crosses the Quietio river is visible at the bottom. (From FULVIO BARALDI, 2019).



Fig. 14 - Prima mappa storicamente rinvenibile di Minjera con l'evidenza del fiume Quiet. (Da FULVIO BARALDI, 2019).

Fig. 14 - First historically discoverable map of Minjera with evidence of the Quiet river. (From FULVIO BARALDI, 2019).



Fig. 15 - Immagine tratta da antico dipinto dell'epoca della località Minjera, durante lo sfruttamento minerario (FULVIO BARALDI: "Su due dissertazioni settecentesche di Deodato Galizi, riguardanti le caverne naturali dei monti dell'Istria e la struttura geologica e mineralogica del territorio di Sovignacco in Croazia"). In alto a sinistra il paese di Sovignacco. Le case visibili ai piedi del monte potrebbero corrispondere all'antica località di *Germania*, come riportato da DARIO ALBERI, 1997: *Istria*, Edizioni Lint, Trieste.

Fig. 15 - Image taken from an ancient painting of the time of the Minjera locality, during mining exploitation (Fulvio Baraldi: "On two eighteenth-century dissertations by Deodato Galizi, regarding the natural caves of the Istrian mountains and the geological and mineralogical structure of the territory of Sovignacco in Croatia). At the top left, the town of Sovignacco. The houses visible at the foot of the mountain could correspond to the ancient locality of Germania, as reported by DARIO ALBERI, 1997: *Istria*, Edizioni Lint, Trieste.

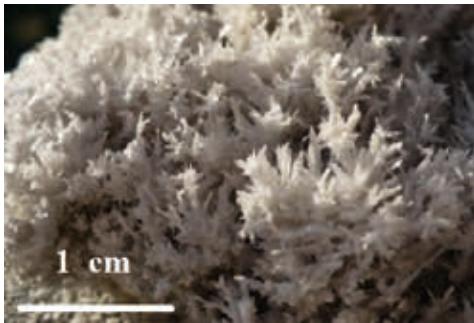


Fig. 16 - Cristalli di gesso all'ingresso del deposito d15 di Minjera. È un esempio raro nel Carso della regione. Foto Merlak

Fig. 16 - Gypsum crystals at the entrance of the Minjera deposit d15. It is a rare example in the Karst of the region. Photo Merlak

e diversi giacimenti sono ora sepolti da sedimenti o frane. Non esistono più tracce degli antichi stabilimenti di lavorazione.

Durante le indagini nei depositi l'autore ha individuato alcune caratteristiche che rendono interessanti l'area di Minjera anche dal punto di vista speleogenetico.

Il ritrovamento di un gruppo di cristalli di gesso nel deposito d15, fenomeno raro nel nostro territorio carsico, indica una elevata concentrazione locale di solfati che si è sviluppata in un momento successivo all'abbandono degli scavi circa 200 anni fa (fig. 16). Si tratta di un magnifico esemplare di struttura cristallina non evidenziato in altre parti del territorio (Carso classico compreso). L'entrata dello stesso giacimento presenta nella roccia concentrazioni anomale di minerali (fig. 17).

Una interessante caratteristica è la presenza nel d16 di una imponente colata di calcite (fig. 18, 19) del volume di circa 3 mc. La formazione si è sviluppata successivamente all'abbandono degli scavi ed è quindi possibile dare una valutazione cronologica di questo speleotema.



Fig. 17 - Minjera. Ingresso del giacimento d15. La volta è costituita da calcarri neri lamellari molto friabili, ed è soggetto a continui crolli. La parete ovest è costituita da calcarci compatti paleocenici estremamente mineralizzati. Sul lato destro della foto, ad alcuni metri all'interno, è ubicata una colata di cristalli aghiformi di gesso. Base della foto 2 metri. Foto Maria Laila Antonaz Merlak.

Fig. 17 - Minjera. Entrance to the d15 deposit. The vault is made of very friable lamellar black limestones, and is subject to continuous collapses. The west wall is made of extremely mineralized Paleocene compact limestones. On the right side of the photo, a few meters inside, there is a flow of needle-shaped gypsum crystals. Base of the photo 2 meters. Photo Maria Laila Antonaz Merlak.



Fig. 18 - Formazione calcitica nel d16 sviluppata dopo l'abbandono della miniera.

Fig. 18 - Minjera. Artificial gallery in the d16 deposit. Small concentrations of bauxite are visible on the walls. Base of the photo 2 meters. Photo E. Merlak.



Fig. 19 - Minjera. Galleria artificiale nel giacimento d16. Sulle pareti sono visibili piccole concentrazioni di bauxite. Base della foto 2 metri. Foto E. Merlak.

Fig. 19 - Minjera. Artificial gallery in the d16 deposit. Small concentrations of bauxite are visible on the walls. Base of the photo 2 meters. Photo E. Merlak.

LE PRIME RICERCHE ED I PRIMI STUDI SULLE BAUXITI (ITALIA, ISTRIA E DALMAZIA)

Una storica fonte autorevole riguardante la nascita della ricerca sulle bauxiti italiane è sicuramente la relazione di PIERO GRIBAUDI (1931 – *La produzione italiana dell'alluminio*. Soc. Geogr. Ital., Boll. 8, 68: 611-633). Ma la bauxite nell'Italia meridionale ha costituito in antichità una preziosa riserva di ferro contenuto nei depositi, per le popolazioni locali che la utilizzavano per i loro fabbisogni e la commerciavano con altre popolazioni.

Già nel 1847 il mineralogista tedesco August Breithaupt aveva descritto la cliachite come un minerale precedentemente sconosciuto, proveniente dal giacimento di bauxite di Kljaka, vicino a Drniš – al centro dei Balcani.

La prima rendicontazione scientifica sulle bauxiti in Italia si deve comunque a H. SANTE-CLAIRES DEVILLE (1861 - *Annales De Chimique et de Phisique*, 3, 62: 269 pp).

Lo scienziato (fig. 20), per un madornale errore di trascrizione, descrisse un campione di bauxite come proveniente dalla Calabria. Studiato inizialmente da Meissonier nel 1857, risultò che il campione era stato raccolto invece negli Abruzzi.

Solamente nel 1873 fu istituito l'Istituto Geologico del Regno d'Italia con il compito di stesura di un foglio geologico e di una prima distinta dei giacimenti minerari potenzialmente utili. Nello stesso anno viene pubblicato, in occasione dell'Esposizione Internazionale di Vienna, una prima distinta contenente indicazioni, potenzialità e ubicazioni dei giacimenti conosciuti di bauxite.

Nel 1887 l'ing. Cassetti (1901), del Reale Ufficio Geologico, raccoglieva una serie di campioni di roccia in terreni in Italia già sfruttati dai Borboni per l'estrazione del ferro. Successivamente l'ing. Mattioli (1901), dello stesso ufficio, analizzò con precisione i campioni definendoli "bauxiti".

Le ricerche si espansero in tutto il territorio nazionale con l'intervento dell'ing. Camillo Crema, presidente della Società



Fig. 20 - H. Sante-Claire Deville.

geologica Italiana, che registrò numerosi giacimenti in tutta l'Italia centrale

Alla fine della prima guerra mondiale, con il trattato che riconosceva all'Italia il possesso di alcune province orientali, iniziò gli studi sulle bauxiti carsiche dalmate ed istriane (1920 - *Osservazione sui giacimenti di bauxite dell'Istria e della Dalmazia* R. Accad. Naz Lincei - Atti, Rend, 5, 29, 1: 492-496).

Secondo i suoi primi studi Crema propose che la roccia avesse avuto un'origine endogena: essa si sarebbe depositata in fondo al mare in conseguenza ai fenomeni eruttivi, e le sacche bauxitiche sarebbero canali di esplosione, ovvero allargamenti di fessure preesistenti, attraverso le quali il materiale endogeno traboccò all'esterno. Una ipotesi curiosa che ricorda i fenomeni idrotermali e che al tempo suscitò interesse ma che venne successivamente abbandonata.

Già nelle escursioni fatte nell'Istria dai partecipanti al XXXVII Congresso Geologico Italiano (Trieste, 1924) il problema della genesi delle bauxiti fu oggetto di molte discussioni, e prevalse l'opinione ch'essa non potesse ritenersi esogena e che la sua origine richiedesse ulteriori indagini.

Il geologo Michele Gortani considerava le bauxiti come prodotto dello stesso fenomeno da cui dipende la formazione delle terre rosse; Crema, ancora nel 1930, supponeva trattarsi di depositi di origine marina contemporanei a quelli dei calcari includenti e dovuti a reazioni di soluzioni acide ferro-alluminiche le quali agendo sui calcari, avrebbero dato origine ad idrossidi di alluminio: da: *Rassegna mineraria italiana*, 1901, 1902, 1903, 1908 (note di Cassetti, Mattioli, Lotti, Martelli); *La miniera italiana*, 1914, 1918, 1920 (note di Lotti, Crema, Ratto, Franchi). Inoltre: C. Crema, *Atti R. Acc. Lincei*, 1920; S. Vardabasso, *Atti Acc. Veneto-Trentina-Istriana*, 1920; M. Gortani, *Giorn. Geol. Prat.*, 1914, 1921.

Indipendentemente dalle osservazioni sulle origini di queste rocce, le nuove scoperte, stimolate dall'invenzione del processo Bayer, portarono alla ricerca in Italia di giacimenti economicamente sfruttabili, iniziando così l'era dell'alluminio.

I principali depositi nazionali erano in Puglia, Abruzzi, Campania e Sardegna. Depositi minori erano presenti nelle Marche ed in Lazio.

Nel 1937, alla vigilia della guerra, la produzione della bauxite era di 690.000 t. per la Francia; di 386.000 per l'Italia; di 354.000 per la Jugoslavia; di 533.000 per l'Ungheria; di 230.000 per l'URSS.

In piena guerra, e cioè nel 1943, l'Ungheria raggiunse la produzione spettacolare di 800.000 t. mentre l'Italia ridusse la sua produzione a sole 286.000 t.

Nelle terre istriane operò Carlo D'Ambrosi (fig. 21), incaricato dal Governo italiano di produrre una carta geologica dell'Istria.

Le sue opere sull'argomento sono:

- *Nuove ricerche sull'origine della terra rossa*. L'Istria Agricola, 1939
- *Sull'età ed il significato geologico dei calcari brecciati di Orsera. Istria e le bauxiti*
- *Nuove ricerche sulle origini delle "terre rosse" istriane*. L'Istria Agricola, 1939
- *Sull'età e sul significato geologico dei calcari brecciati di Orsera e delle loro bauxiti*. Soc.

Geologica Italiana, 59, 1: 25-36, 1940.

- *Sacche di bauxite deformate da spinte orogenetiche presso Buie D'Istria*. Soc. Geologica Italiana, 59, 3: 327-338.

Questo geologo istriano, come amava definirsi, compì gli studi presso l'Università di Padova negli anni '20. Ebbe costanti rapporti di studio e di lavoro, in particolare con i Dal Piaz, il Bianchi e molti altri geologi italiani e stranieri. Il suo più gravoso ma anche affascinante incarico fu quello della rilevazione e della stesura dei fogli geologici 1: 100000 e delle relative "Note Illustrative" (Pisino e Trieste). A proposito delle "Note", queste sono un condensato di preziosissime notizie dovute alla sua grande capacità di sintesi, alla sua costanza e serietà nei rilevamenti geologici, contrariamente a molti personaggi della sua epoca che "rilevavano l'Istria" ricopiandola dalle carte inedite dei grandi geologi austriaci.

I suoi rilievi e i suoi studi sull'Istria furono soprattutto geologico-stratigrafici. Spesso anche la tettonica ed in genere l'evoluzione del territorio istriano a causa dell'orogenesi alpino-dinarica furono i suoi temi prediletti. Nelle sue peregrinazioni, da solo, non aveva modo di confrontare le sue scoperte, di convalidare il risultato delle sue ricerche, se non saltuariamente. In quel suo tempo l'Università più vicina era quella di Padova.

Le ricerche di D'Ambrosi si fermarono in prossimità della guerra. Lo studioso non aveva una conoscenza adeguata delle nuove scoperte della geochemica né gli strumenti adatti per una analisi approfondita di queste rocce. Ciò rappresentò uno svantaggio per la ricerca italiana.



Fig. 21 - Carlo D'Ambrosi (1898-1992).

GENESI DELLE BAUXITI CARSICHE

In un sistema suolo-acqua in cui si formano differenti fasi solide, i minerali maggiormente stabili sono quelli che, in conclusione, garantiscono la minore solubilità e quindi la massima stabilità, e le bauxiti rientrano in questo gruppo.

Riguardo l'aspetto cinetico, le reazioni di alterazione degli allumosilicati possono essere accelerate da fattori climatici con incremento di temperatura e umidità, biologici, chimici (O_2 , CO_2) e fisici (tectonica, eruzioni vulcaniche, intense precipitazioni e trasporto idrico ed eolico).

Genesi e composizione vanno quindi ricondotte ad una molteplicità di elementi:

- a) composizione delle rocce di provenienza (protoliti)
- b) presenza di più fasi minerali durante trasporto e sedimentazione con rimescolamento del materiale
- c) intensità del drenaggio e acidità dell'acqua
- d) arricchimento di alcuni elementi a spese di altri
- e) importanti variazioni climatiche¹⁰⁾
- f) modifiche del livello del mare
- g) attività organica¹¹
- h) attività eolica

Il principio che governa la formazione delle bauxiti carsiche consiste nella relazione tra caolinite e gibbsite (GARRELS R. & CHRIST C., 1965): “...The essence of the problem of the origin of bauxites lies in the relation between kaolinite ($H_4Al_2Si_2O_9$) and gibbsite ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) ...” e nelle aree mediterranee la caolinite è uno dei minerali principali che precedono la dissoluzione finale degli allumosilicati¹².

Il motore del sistema è la dissoluzione incongruente¹³ e la conseguente neo-mineralizzazione.

¹⁰⁾ Nell'area mediterranea molti giacimenti di bauxiti carsiche sono posizionati secondo allineamenti geografici e stratigrafici corrispondenti ad eventi paleoclimatici di tipo intertropicale umido (NICOLAS J. ET AL., 1979).

¹¹⁾ Ricercatori russi hanno recentemente studiato le forme di dissoluzione bio-chimica delle fasi di caolinite-ematite-boehmite nei depositi di bauxite (GUREVICH YU. L. ET AL., 2015). Si ipotizza l'azione intense di microorganismi, specialmente microflora proveniente da accumuli organici ed acidi organici.

¹²⁾ La gibbsite [] è generalmente un prodotto di alterazione dei silicati. Usando l'albite come minerale componente il protolite, la trasformazione in un differente prodotto di alterazione può essere descritta dalla seguente equazione generica: $NaAlSi_3O_8 + H^+ + 7H_2O = Al(OH)_3 + Na^+ + 3H_4SiO_4$. Questa reazione è caratterizzata dal consumo di protoni.

¹³⁾ La dissoluzione chimica incongruente consiste nella solubilizzazione parziale dei minerali primari con formazione di minerali secondari come sottoprodoti. Tipico esempio è l'alterazione dei feldspati con produzione di caolinite e l'alterazione della caolinite con produzione di ossidi ed idrossidi di Fe, Mn, Al, Ti, ecc. Una definizione precisa è fornita da APPELLO E POSTMA (1999): Si tratta di dissoluzione incongruente quando il rapporto tra gli elementi presenti in soluzione differisce da quello trovato nei materiali dissolti.

I dati forniti dalla termodinamica sono stati utilizzati per costruire diagrammi di solubilità teorici per quarzo, caolinite e gibbsite a temperatura e pressione ambiente. L'analisi dei diagrammi indica che la gibbsite precipita a seguito della dissoluzione della caolinite in assenza del quarzo, con un pH dell'acqua di infiltrazione superiore a 4,2 ed una concentrazione iniziale di silice totale disciolta nell'acqua di infiltrazione inferiore a $10^{-4.6}$ moli per litro. Queste conclusioni teoriche spiegano perché le bauxiti non si formano facilmente su rocce ricche di quarzo o in regioni più fredde dove il pH delle acque del suolo è comunemente basso a causa del lento decadimento della materia organica. Inoltre, se la cristallizzazione della gibbsite avviene attraverso uno stadio di formazione di Al(OH)_3 , allora il pH critico delle acque di percolazione sale a 5,6 (GARDNER L. R., 1970).

I fenomeni di dissoluzione incongruente indicati schematicamente in fig. 22 e 22a danno indicazione della formazione e delle variazioni progressive di gibbsite e di ematite in funzione dell'Eh (redox).

Il concetto è semplice: le condizioni ambientali redox in cui si formano i depositi sono condizionate dal livello dell'acqua di fondo (*paleo-ground-water table*) nell'intervallo tra sedimentazione e diagenesi.

Un livello d'acqua fluttuante verso l'alto, e quindi elevato, favorisce la produzione ciclica di acque stagnanti e condizioni riducenti per i sedimenti; un livello basso delle acque di fondo consente un ottimo drenaggio dei depositi nei terreni calcarei incarsiti e favorisce quindi condizioni ossidanti.

Più semplicemente: la mineralogia delle bauxiti carsiche registra le condizioni redox dell'evoluzione dei depositi e le stesse condizioni redox sono in funzione della relativa posizione del livello idrico:

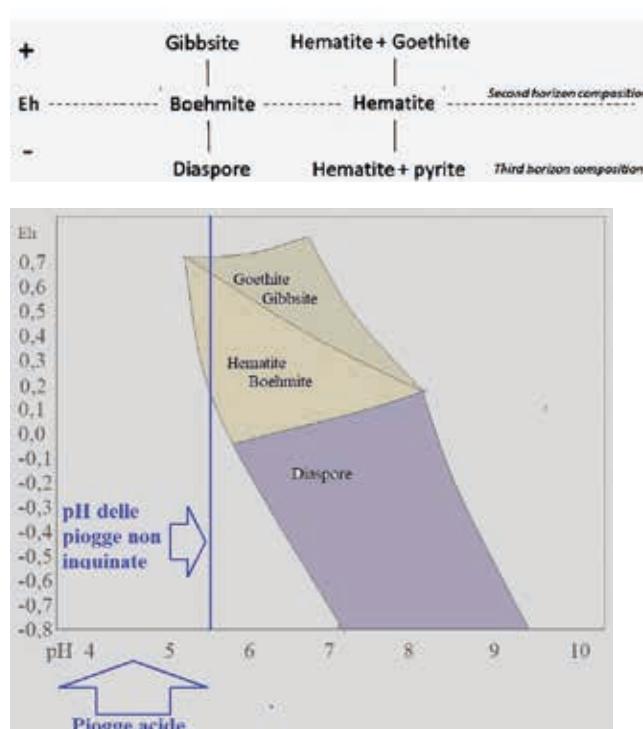


Fig. 22a e 22b - Le figure mostrano l'evoluzione teorica dei diversi ossidi di Al in funzione di Eh. Da BARDOSSY (1982).

Fig 22a and 22b - The figures show the theoretical evolution of the different Al-oxides as a function of eH. From BARDOSSY (1982).

vadose karst bauxites: low water table, unobstructed drainage, oxidizing conditions

phreatic karst bauxites: high water table, stagnant groundwater, reducing conditions

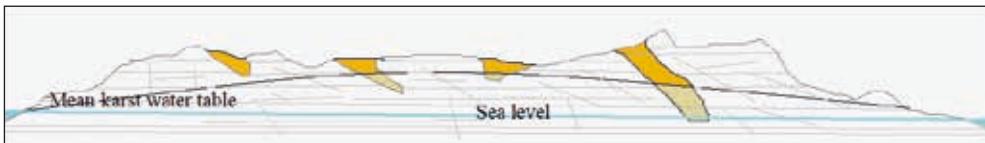


Fig. 23 - Modello schematico di depositi di bauxite carsica “vadosa” e “freatica” D’ARGENIO ET AL., 1987 e 1995. Modificato dall’autore.

Fig. 23 - Schematic model of “vadose” and “phreatic” karst bauxite deposits. D’ARGENIO ET AL., 1987 and 1995. Modified by the author.

- a) Tavola d’acqua elevata: acque stagnanti, poco ossigenate, condizioni riducenti
- b) Tavola d’acqua bassa: drenaggi liberi e condizioni ossidanti.

La fig. 23 riporta uno schema semplificato adottato per illustrare il fenomeno.

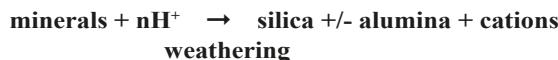
Lo stesso schema evolutivo delle bauxiti è espresso in “*Bauxite of southern Italy revisited*” di D’ARGENIO ET AL (1987).

LA DISSOLUZIONE INCONGRUENTE

Nel sistema suolo-acqua in cui si formano differenti fasi solide, i minerali stabili sono quelli che garantiscono minore solubilità e massima stabilità, e le bauxiti rientrano in questo gruppo.

Riguardo l’aspetto cinetico, le reazioni iniziali di alterazione degli alluminosilicati sono accelerate da fattori climatici - con incremento di temperatura e umidità, biologici, chimici e fisici (effusioni magmatiche ed eruzioni vulcaniche, intense precipitazioni).

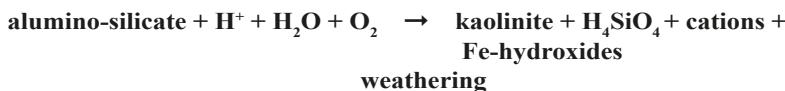
Il principio fondamentale che agisce sulla formazione delle bauxiti è così schematizzato:



L’equazione è funzione del pH in quanto l’intensità della reazione dipende dall’attività dello ione idrogeno a_{H}^+ nella soluzione acquosa e la dissoluzione aumenta con a_{H}^+ .

L’attacco esercitato sulle rocce dagli ioni idrogeno è la prima causa della messa in soluzione di ioni metallici alcalini ed alcalino – terrosi.

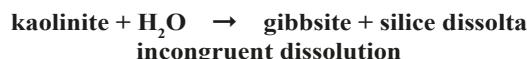
La reazione, caratterizzata da idrolisi acida è così schematizzata:



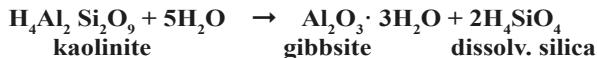
nella quale parte dei cationi (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) e parte dell’acido silicico (H_4SiO_4) vengono rilasciati in soluzione acquosa.

Il principale prodotto di dissoluzione incongruente dei silicati è la caolinite con altri minerali delle argille (illite, montmorillonite, ecc.), e con ossidi di ferro, manganese e titanio.

In questo processo, a seconda che si manifesti in ambienti più acidi o meno acidi - ed in equilibrio con acqua e silice dissolta - si sviluppa la reazione:



che, in condizioni di equilibrio, GARRELS & CHRIST (1965) ipotizzano essere la seguente forma:



La gibbsite è spesso accompagnata da boehmite e/o da diaspose e nelle bauxiti in giacitura carsica del territorio studiato i differenti contenuti di gibbsite, boehmite e diaspose dipendono essenzialmente dal grado di idratazione e di drenaggio idrico nei sedimenti e dal grado di maturazione degli stessi, tanto che alcuni autori associano la presenza di boehmite e diaspose con il grado di maturità del sedimento (maturità che comporta la de-idratazione) secondo lo schema:



Questa reazione si risolve attraverso tempi lunghissimi.

Nel territorio, e come si verifica puntualmente dalle analisi dei campioni, la gibbsite è spesso accompagnata da boehmite e/o diaspose.

La gibbsite e la boehmite e/o diaspose sono tra loro collegati da equilibri simili tra loro, del tipo:



In presenza di abbondante soluzione acquosa nei sedimenti, le due reazioni svolgono a sinistra, indicando che boehmite e diaspose si idratano a gibbsite.

Diversamente, in periodi di lunga assenza di acqua e con la maturità si instaurano nel sedimento stesso le fasi metastabili di boehmite e diaspose.

Nei giacimenti nei quali c'è coesistenza di boehmite e diaspose è necessario ricordare che per le due fasi metastabili esiste una reazione di equilibrio standard del tipo:



dove ΔF°_r indica l'energia libera standard di reazione all'equilibrio (a 25 °C, 1 atm.).

Lo scambio di energia estremamente ridotto per l'equilibrio boehmite - diaspose = -0,1 kcal, giustifica la coesistenza, in seno ai giacimenti, delle due fasi metastabili, cosa che si riscontra in alcuni giacimenti dei territori studiati.

Un esempio specifico è illustrato in fig. 24 dove è riportato un esempio di roccia in cui coesistono bohemite, diasporo e gibbsite. Si tratta di una bauxite piritifera dell'area di Miniera (centro Istria), cariata, molto compatta, contenente ovoidi – o pisoliti – di dimensioni superiori al centimetro. L'esame diffrattometrico di questa bauxite conferma una composizione mineralogica con coesistenza di boehmite e diaspose, insieme a goethite e quarzo.

Le bauxiti in giacitura carsica di Istria e Dalmazia settentrionale quindi si presentano, nei singoli giacimenti, mono-idrato (boehmite e diaspose) e tri-idrato (gibbsite).

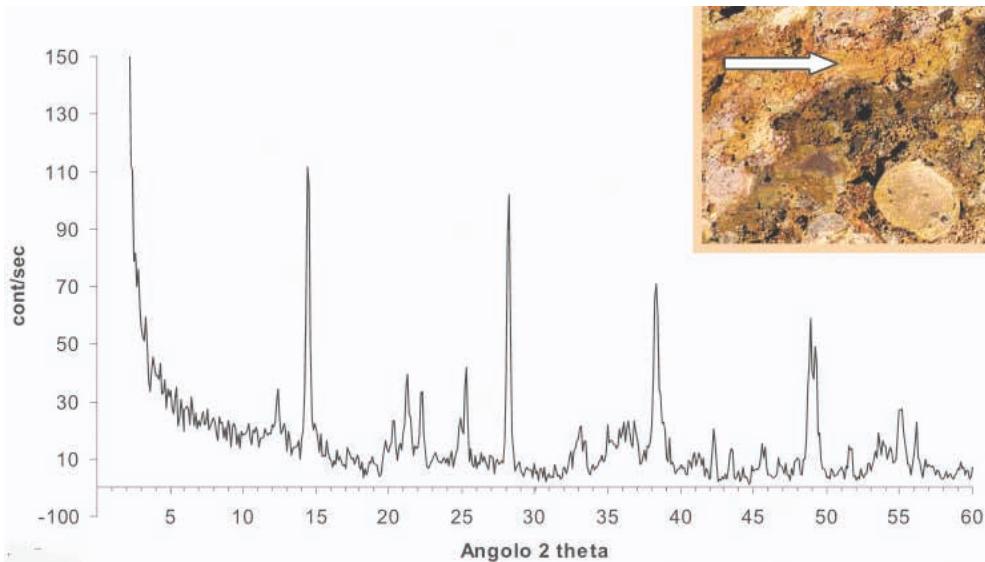


Fig. 24) Bauxite piritifera dell'area di Miniera (centro Istria), evoluta in zona freatica con condizioni redox negative. Sono presenti goethite, boehmite, quarzo, diaspose. Difrattometria eseguita da Davide Lenaz, Università degli Studi, Dip. Matematica e Geoscienze. Foto: E. Merlak. Leggi anche: Lenaz, MERLAK, 2011.

Fig. 24) Pyritiferous bauxite from the Miniera area (central Istria), evolved in a phreatic zone with negative redox conditions. Goethite, boehmite, quartz, diasporas are present. Diffractometry performed by Davide Lenaz, University of Studies, Department of Mathematics and Geosciences. Photo: E. Merlak. See also: LENAZ, MERLAK, 2011.



Fig. 24a - Bauxite piritifera estratta in località Minjera (Buzet – Croazia). Le frecce indicano le aree occupate da bauxiti grigie, ricche di pirite, sviluppate in ambiente riducente e definibili anche come *bauxiti freatiche*. Base della foto: 11 cm, foto Merlak.

Fig. 24a - Pyritic bauxite extracted in Minjera (Buzet – Croatia). The arrows indicate the areas occupied by grey bauxites, rich in pyrite, developed in a reducing environment and also definable as *phreatic bauxites*. Photo base: 11cm, photo Merlak.

È consolidata la tesi che le bauxiti più mature (di più antica sedimentazione) sono mono-idrate, riconoscendo alle tri-idrate un'età – od una evoluzione – più recente¹⁴.

Nei calcari giurassici, cretacei e paleocenici di Istria e Dalmazia è comunque frequente rilevare nello stesso deposito, e quindi nello stesso affioramento, una miscela dei due o tre tipi. Ciò è spiegabile solamente con processi legati ad idratazione, disidratazione e rimaneggiamenti in fase di ultima sedimentazione.¹⁵

BAUXITI PIRITIFERE IN GIACITURA CARSICA

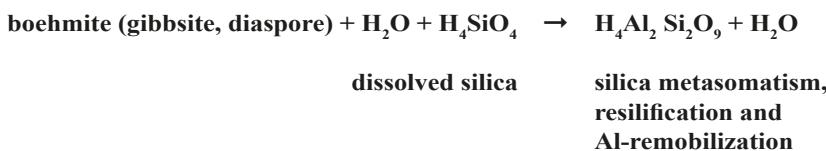
Le bauxiti piritifere sono state descritte in più parti del mediterraneo (BARDOSSY, 1982; DRAGOVIC, 1989; ÖZTÜRK ET AL., 2002; LASKOU & ECONOMOU-ELIOPOULOS, 2007, 2013; RADU-SINOVIC & PAPADOPoulos, 2021, ECONOMOU-ELIOPOULOS ET AL., 2022).

La fase della piritizzazione è sempre conseguenza di modifiche che avvengono nel corso della diagenesi e sono correlate a fenomeni di trasgressione avvenuta durante o dopo la fase di bauxitizzazione.

Durante la trasgressione si instaura un ambiente paludososo sopra le bauxiti, favorendo la mobilitizzazione del ferro e la conseguente formazione di pirite¹⁶.

Studiando la morfologia della pirite presente nelle bauxiti è possibile ricostruire il paleo-ambiente e ricavare i valori del redox al momento della formazione (vedi anche fig. 22a e 22b).

I processi di formazione delle bauxiti attraverso la dissoluzione incongruente non sono irreversibili nei terreni calcarei ma può intervenire, a posteriori, una caolinizzazione secondaria della bauxite attraverso un processo di neo-silicificazione (DANGIĆ 1985) così spiegato¹⁷:



Quest'ultima reazione avviene con la percolazione dell'acqua nei vani dei giacimenti. La reazione, lenta, avviene con formazione di nuova caolinite. Questo fenomeno non è raro; è stato rilevato nel deposito di Braćan (area di Vlasenica) ed è descritto dallo stesso DANGIĆ come un processo epigenetico nelle fessurazioni delle stesse bauxiti.

In conclusione la gibbsite può essere considerata un prodotto estremo del weathering dei silicati ed è un punto di riferimento per ogni discussione sulla stabilità dei prodotti alterati.

¹⁴ Il principio che collega le bauxiti tri-idrate siano di recente formazione non è applicabile nei depositi nei quali è evidente una ri-sedimentazione. Infatti nel corso dei processi di rimaneggiamento delle rocce di verificano fenomeni di re-idratazione.

¹⁵ Studi recenti hanno accertato che il rimaneggiamento e una nuova sedimentazione in loco favoriscono la formazione di gibbsite, processo questo attribuibile alla re-idratazione dei sedimenti.

¹⁶ La piritizzazione avviene in ambiente riducente, quando l'idrogeno solforato (H_2S) liberato da sorgenti termali o da sostanze organiche, si combina con i sali di ferro presenti nelle acque percolanti formando disolfuro di ferro (FeS_2), ovvero la pirite. Questo processo nelle bauxiti deve intendersi come reazione di sostituzione. Il prerequisito più importante per la sua effettiva formazione è sempre l'ampia assenza di ossigeno.

¹⁷ Nel 1983 è stato presentato al V Congresso ICSOBA a Zagabria uno primo studio sulla caolinizzazione della bauxite.

Per la gibbsite il prodotto di solubilità è individuato nelle seguenti equazioni:

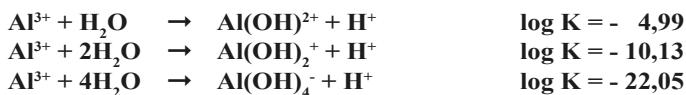


$$K_{\text{gibbsite}} = [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-] = 10^{-32,64}$$

L'ultima equazione indica che l'attività dell'alluminio in acqua è fortemente dipendente dal pH.

Nel caso specifico delle bauxiti del nord-Adriatico il fatto che la boehmite è predominante nell'Istria indicherebbe che la disidratazione della gibbsite in boehmite, come prodotto finale di un'intensa alterazione degli alluminosilicati in un ambiente subtropicale sarebbe stata più intensa e prolungata a NW.

Va però precisato che l'alluminio in soluzione acquosa ha una distinta tendenza a formare idrossidi complessi che possono aumentare la solubilità della gibbsite anche in quantità significativa come indicato nelle seguenti equazioni:



* * *

Se nei protoliti è presente Fe (II) nel corso del weathering si formano ossidi ed idrossidi di ferro.

Nei singoli giacimenti di bauxite del territorio è frequente riscontrare la presenza di una miscela di differenti fasi solide di ossidi di ferro, essenzialmente goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) ed ematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

La proporzionalità tra goethite ed ematite è spesso in funzione del profilo del deposito e conseguenza di fattori climatici e dell'umidità del suolo.

Con un aumento delle piogge e dell'umidità, una diminuzione delle temperature e con un incremento dell'attività organica del suolo e diminuzione del pH aumenta il rapporto goethite/ematite.

Le alte temperature favoriscono la presenza dell'ematite. Il tutto spiega anche l'evoluzione mineralogica degli ossidi di ferro nel deposito in funzione del tempo e della morfologia del deposito stesso in relazione al livello della falda idrica.

In **figura 25** è riportato l'ingrandimento elettronico di un'oolite bauxitica (Abruzzi). Le tessiture mostrano una alternanza di idrossidi di ferro (derivanti da idratazione dell'ematite) con la boehmite.

In **fig. 26** è riportato un dettaglio in ingrandimento di oolite bauxitica con l'evidente alterazione di ematite in idro-ematite per idratazione. L'idro-ematite subisce una trasformazione in limonite. Minuscoli frammenti di ematite rimangono conservati all'interno dei grani di idro-ematite.¹⁸

¹⁸ La **limonite** è un ossido idrato di ferro con una composizione indicativa $\text{FeO(OH)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Non è un minerale ma una miscela di ossidi ed idrossidi tra i quali goethite, ematite, maghemite. È una miscela in forma amorfa e quindi non codificata come minerale.

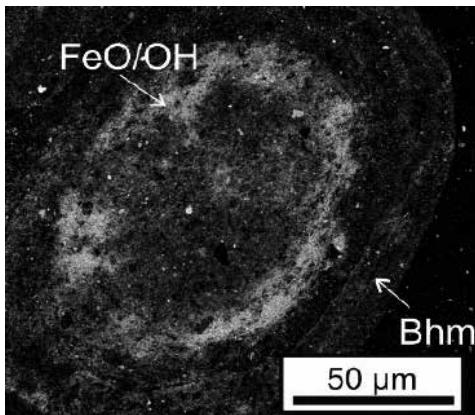


Fig. 25 - Microfoto BSE (elettronni retrodiffusi) che mostrano la microtessitura delle ooliti e dei minerali detritici: oolite concentrica che mostra l’alternanza di ossidi di ferro (idrossidi) con boehmite (Monte Orsello, Italia). Le ooliti presentano un elevato grado di complessità tessiturale. Da: PUTZOLU ET AL., 2018 - Caratterizzazione geocheimica dei depositi di bauxite del distretto abruzzese di Minino (Italia). Riproduzione autorizzata.

Fig. 25 - BSE (Backscattered electron) photomicrographs showing the micro-texture of the oolites and the detrital minerals: concentric oolite showing the alternation of Fe-(hydr)oxides with boehmite (Mt. Orsello-Italy). The oolites have a hight degree of textural complexity. From: PUTZOLU ET AL., 2018 – Geochemical Characterization of Bauxite Deposits from the Abruzzi Minino District (Italy). Authorized reproduction.

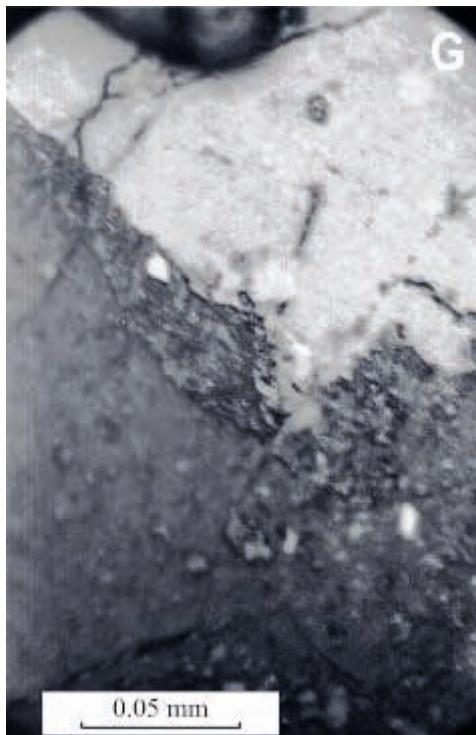


Fig. 26 - Bauxiti carsiche nei giacimenti minerari di Grebnik, Methođija, Serbia. In alcune ooliti è evidente l’alterazione zonale dell’idroematite con la limonite e in alcuni punti è presente una separazione zonale dell’ematite nei grandi grani di oolite dell’idroematite. In alcuni punti i grandi grani di idroematite si sono trasformati in limonite. Resti relitti di hematite all’interno del grano di idroematite. Da CVETKOVIĆ Ž. ET AL., 2019. Riproduzione autorizzata.

Fig. 26 - Karst bauxites in Grebnik’s ore deposits, Methođija, Serbia. In some oolites is evident zonal alteration of hydrohematite with limonite and somewhere it is present zonal separation of hematite in the hydro-hematite’s large oolite grains. In some place large hydro-hematite grains were transformed in limonite. Hematite relict remains within hydro-hematite grain. From CVETKOVIĆ Ž. ET AL., 2019. Authorized reproduction.

GLI STUDI MODERNI

L'evoluzione degli studi sulle bauxiti carsiche è una storia europea complessa, inizialmente correlata alle esigenze industriali ed economiche che stavano crescendo nei primi decenni del novecento. Curiosamente tutto nasce dall'allume, utilizzato fin dall'antichità per fini curativi. Ma è la scoperta dell'alluminio che rivoluzionerà la storia di queste rocce.

Da "Il cucchiaino scomparso" di Sam Kean, Gli Adelphi, 2010:

"Per tutto il XIX secolo gli scienziati si sono dedicati all'alluminio. Un chimico danese ed un tedesco riuscirono quasi contemporaneamente ad isolarlo intorno al 1825, separandolo dall'allume. Poiché si presentava argenteo e scintillante fu subito classificato come metallo prezioso, nella stessa classe di oro ed argento, molto costoso. Dopo vent'anni un chimico francese inventò un metodo più efficiente per la produzione di Al, che divenne merce di scambio sul mercato: era più caro dell'oro. Nonostante la sua grande diffusione (8% in peso della crosta terrestre) l'alluminio non si presenta puro ma sempre legato all'ossigeno."

Ottenere un campione puro era considerato un evento eccezionale. I francesi ne esibivano i lingotti a fianco della corona e l'imperatore Napoleone III riservava, nei banchetti ufficiali, posate di alluminio per gli ospiti di riguardo. Nel 1884 il governo USA fece collocare una piramide di alluminio del peso di 3 chilogrammi sulla cima dell'obelisco di Washington in segno di ricchezza.

L'alluminio regnò incontrastato per sessant'anni sul trono del metallo più prezioso, fino a quando un chimico statunitense lo fece cadere dal piedistallo.

Charles Hall nel 1886 fece passare una corrente in una soluzione di allumino-silicati e in breve il fondo della vasca si riempì di pagliuzze del metallo puro.

Il fenomeno era estendibile su scala industriale.

Anche Paul Heroult in Francia era giunto alle stesse conclusioni, e nello stesso momento.

Nel 1887 l'austriaco Carl Joseph Bayer inventò un nuovo sistema di raffinazione e Hall, stimolato dalla scoperta di Bayer; perfezionò il processo e fondò a Pittsburgh una società che sarebbe divenuta la più lucrosa della storia: l'ALCOA.

La produzione ebbe un incremento vertiginoso (da 22 Kg/giorno nel 1888 a 40.000 Kg/giorno nel 1908).

I prezzi crollarono e l'alluminio iniziò la sua ascesa nel mondo dell'industria."

LE PRIME BIBLIOGRAFIE

- Un primo riferimento bibliografico di livello mondiale si deve a FISCHER E. C.: (1955 – *Annotated Bibliography of the Bauxite Deposits of the World*. Geological Survey Bulletin, 999. USA Government Printing Office, Washington). È una ricca distinta bibliografica di 220 pagine sugli scritti riguardanti bauxiti e terre rosse (**fig. 28**). Si tratta di un lavoro di estremo interesse ed utilità perché consente di attingere numerosi dati relativi a vecchi articoli ormai di difficile reperimento. Pregio del lavoro è che si tratta di una bibliografia annotata e commentata che contiene, per ogni voce, una descrizione del contenuto. Grazie al lavoro della Fischer è

possibile risalire più facilmente ad autori dimenticati o che hanno operato all'inizio del novecento.

- Una bibliografia interessante è quella di GYORGY BARDOSSY (1966 - *Bibliographie des Travaux concernant les Bauxites publiés en français, anglais, russe et allemand*). ICSOBA, Paris: pp. 51). Contiene i primi lavori scientifici pubblicati nel dopoguerra e che riguardano i principali giacimenti di bauxiti carsiche.

- Importante è anche la bibliografia di SAKAČ K., MARUŠIĆ R. (1974 - *Bibliography of publications on Yugoslav bauxites*. Travaux ICSOBA, 11: 101-145; Appendix 1 (1978), 14: 75-85; Appendix 2 (1991), 23: 43-66. Si tratta di un compendio dei lavori pubblicati sotto l'egida dell'ICSOBA nel primo periodo di attività del Comitato Internazionale.

LA RICERCA

Nel contesto dell'area mediterranea sono state raccolti ed archiviati enormi quantità di dati relativi al contenuto mineralogico, alcuni dei quali tuttora inediti, e tutti questi dati oggi costituiscono un patrimonio scientifico a disposizione degli studiosi.

Nella seconda metà del novecento si è resa disponibile una indispensabile risorsa bibliografica di riferimento e di studio in questo settore: l'ICSOBA (*International Committee for Study of Bauxite, Alumina and Aluminium*) – struttura internazionale con sede a Zagabria - data di fondazione 1963, dedicata allo studio ed alla promozione delle bauxiti e concentrata sull'aspetto estrattivo (fig. 29). Nel contesto dell'ICSOBA, gli addetti ai lavori hanno focalizzato negli anni la loro attenzione sulle bauxiti in giacitura carsica dominanti nell'area mediterranea con una grande produzione di studi e pubblicazioni e con disponibilità enorme di dati analitici.

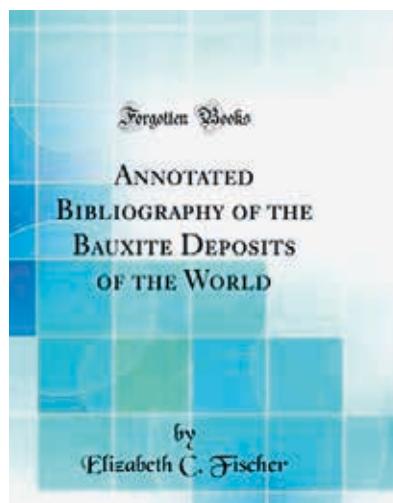


Fig. 28 - La bibliografia annotata di Elisabeth Fischer del 1955: è la prima che riguarda gli studi compiuti sul pianeta. Tuttora è utile per ricerche di carattere storico. Contiene migliaia di riferimenti bibliografici.

Fig. 28 - Elisabeth Fischer's annotated bibliography from 1955: it is the first to concern studies carried out on the planet. It is still useful for historical research. It contains thousands of bibliographic references.



inventori dell'elettrolisi dell'alluminio.

Fig. 29 - Commemorative medal of the foundation of ICSOBA. - Zagreb 1963. On the obverse are the portraits of Pierre BERTHIER (1782-1861), member of the French Academy and discoverer of bauxite; Karl Joseph BAYER (1847 -1904), inventor of the process of producing aluminium; Paul Louis Toussaint HEROULT (1863-1914) and Charles Martin HALL (1863-1914), inventors of the electrolysis of aluminium.

Fig. 29 - Medaglia commemorativa di fondazione dell'ICSOBA. - Zagabria 1963. Sul fronte sono riportate i ritratti di Pierre BERTHIER (1782-1861), membro della French Academy e scopritore della bauxite; Karl Joseph BAYER (1847 -1904), inventore del processo di produzione dell'alluminio; Paul Louis Toussaint HEROULT (1863-1914) and Charles Martin HALL (1863-1914), inventors of the electrolysis of aluminium.

LA GEOCHIMICA

I primi lavori sulla geochemica delle bauxiti in Europa si devono a scienziati che, tra gli anni venti e gli anni settanta del novecento, svolgono indagini seguendo rigorose metodologie scientifiche favorite da necessità economiche di estrazione, da nuove esperienze e dalla conoscenza di nuovi sistemi di analisi.

Sono attribuibili ai ricercatori dell'Accademia delle Scienze dell'URSS (MALYAVKIN W. F., 1926; ARCHANGESKI, 1933) i trattati sull'origine delle bauxiti carsiche, studi sviluppati nel corso degli sfruttamenti minerari negli Urali. L'evoluzione di questi studi maturò con il trattato di BUSHINSKI G. J. (*Geology of Bauxites*, 1975).

Da citare le seguenti ricerche:

BUSHINSKY G. I., "Formation Conditions of Bauxites and Localization of Bauxite Deposits," in *Localization of Mineral Resources* (Acad. Science USSR, Moscow, 1958).

GORETSKY YU. K., *Localization of Bauxite Deposits* (VIMS, Moscow, 1960).

B. M. MIKHAILOV B. M., Evolution of Bauxite Deposition Settings in the Geological History of the Earth," in *Genesis of Bauxites* (Nauka, Moscow, 1975).

Le ricerche dei russi erano favorite dalla scoperta e sfruttamento di grandi giacimenti nella regione degli Urali, anche con depositi a grande profondità.

Nella letteratura scientifica russa queste rocce sono state classificate "geosynclinal bauxites" (STRACHOW M. M., 1961; BUSHINSKII G. I., 1975).

Risalgono al 1976 e 1977 gli studi di SIDERENKO A. V. e TENJAKOV B. A. e di MICHAIEV B. M. sulla "Formazione delle bauxiti nella storia della Terra" (Moska, Nauka Publishing; Akad.Nauka, URSS).

Successivamente gli studi si concentrano nei Balcani ed in Ungheria.

A Zagabria l'attività dell'ICSOBA favorì incontri, studi ed importanti congressi internazionali finalizzati allo studio di queste rocce. Tra questi: la stessa Zagabria (1964), Budapest (1969), Nizza (1973), Atene (1978).

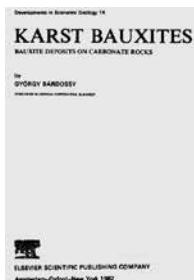


Fig. 30 a, b - GYORGY BARDOSSI: autore dei trattati "Karst Bauxites: Bauxite Deposits on Carbonate Rocks" e "Lateritic Bauxites" con G.J.J. ALEVA. Fu lo scienziato che diede inizio allo studio sistematico delle bauxiti in giacitura carsica. La sua opera principale, tuttora letta e proposta dalla didattica, è "Karst bauxites".

Fig. 30 a, b - GYORGY BARDOSSI: author of the treatises "Karst Bauxites: Bauxite Deposits on Carbonate Rocks" and "Lateritic Bauxites" with G.J.J. ALEVA. He was the scientist who began the systematic study of bauxites in karst deposits. His main work, still read and proposed by didactics, is "Karst bauxites".

Nel 1973 fu organizzato un congresso su "geochemistry of supergene cycles" da parte dell'International Association of Geochemistry and Cosmochemistry (IAGC) con lo scopo di perfezionare lo studio geochemico dei profili. Fondamentale per la comprensione del meccanismo di sedimentazione.

Tra gli scienziati che si occuparono con maggiore impegno emerge la figura di Gyorgy Bardossy, geologo capo della "Corporazione Ungherese dell'Alluminio" e responsabile del Laboratorio geochemico dell'Accademia Ungherese delle Scienze. Bardossy operò per anni nella ricerca sul campo e nelle prospezioni mineralarie.

Fu il promotore degli studi sulla distribuzione spaziale e cronologica dei giacimenti, sulla composizione chimica e mineralogica e sull'origine dei materiali. La sua monografia "Karst bauxites" è il primo trattato completo sull'argomento (fig. 30) relativi al contenuto mineralogico).

In questo periodo è fondamentale l'opera della geologa tedesca IDA VALETON (*Bauxites*, 1972) che costituisce tuttora una importante guida didattica all'insieme mondiale della bauxite (fig. 31). Il lavoro della Valeton comprende tutti gli aspetti dei giacimenti bauxitici conosciuti sul pianeta.

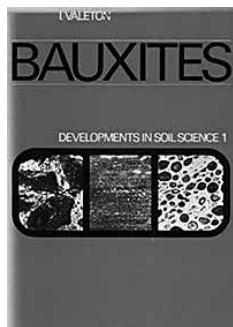


Fig. 31, a, b - Ida Valeton (1922-2016). Il suo volume "Bauxites" è tuttora utilizzato come testo didattico e costituisce un compendio generale sulla distribuzione mondiale di queste rocce.

Fig. 31, a, b - Ida Valeton (1922-2016). Her volume "Bauxites" is still used as a teaching text and constitutes a general compendium on the world distribution of these rocks.

Un grande contributo viene offerto dal geologo belgradese Zoran Maximovic con: *Genesis of some Mediterranean karstic bauxite deposits*. Questo scienziato si impegnò sucessivamente nello studio delle terre rare presenti nella bauxiti carsiche collaborando con i principali istituti europei (fig. 32).

In questo settore Maximovic ottenne i maggiori risultati realizzando tesi specifiche sui depositi di REE in corrispondenza della barriera geochemica costituita dal contatto tra lateriti e calcari. I suoi lavori hanno costituito una base di partenza per la studio sulla presenza di REE nei depositi carsici.

Vanno citati, tra gli altri, i seguenti lavori:

- 1976 - *Genesis of some Mediterranean karstic bauxite deposits.*
- 1976 - *Lantanide elements in some Mediterranean karstic bauxite deposits.*
- 1976 - *Trace elements in some yugoslav bauxite deposits and their significance.*
- 1988 - *Geochemical criteria to differentiate karst bauxites formed in situ from redeposited bauxites.*
- 1978 - *Minerals of the rare earth elements in karstic bauxites: synchysite-(Nd), a new mineral from Grebnik deposit.*
- 1980 - *Bastnäsite -(La) and Monazite-(Nd): a new variety of monazite from the Marmara bauxite deposits (Greece).*
- 1981 - *Synchysite-(Nd) from Grebnik bauxite deposit (Yugoslavia).*
- 1983 - *Mineralogy of yttrium and lanthanide elements in karstic bauxite deposits.*
- 1985 - *Neodymian goyazite in the bauxite deposit of Vlasenica, Yugoslavia. Mineralogy and Petrology.*
- 1987 - *The occurrence and genesis of the hydroxylbastnäsite from Montenegro.*
- 1991 - *Contribution to the geochemistry of rare earth elements in the karst bauxite deposits of Yugoslavia and Greece.*
- 1991 - *Contribution to the geochemistry of Hungarian karst-bauxite and the allochthony/autochthony.*
- 1993 - *Mineralogy and geochemical of the rare earth elements.*



Fig. 32 - Zoran Maximovic 1923-2016.

1996 - *Authigenic rare earth minerals in karst bauxites and karstic nickel deposits. In: Rare earth Minerals, Chemistry, Origin and Ore Deposits.*

2001 - *Two new rare earth minerals in an unusual mineralization of the Nissi bauxite deposit, Greece.*

Nello stesso arco di tempo Andrea Mindszenty, geologa e professoressa emerita alla Eötvös University di Budapest, inizia la sua lunga carriera di ricercatrice e studiosa che la porterà ad eccellenti risultati soprattutto negli studi sui rapporti tra bauxiti carsiche e paleogeografia e paleoclimatologia. Un suo motto:

“L’essenza della geologia è comporre un affascinante puzzle, ma con molti pezzi mancanti. Per risolvere questo puzzle, ci sono sempre due strumenti: la ragione e il martello”.

Tra i suoi studi si possono citare i seguenti:

- 1983: *Late Senonian morphological evolution of the Iharkùt karst area as reconstruction on the basis of sedimentological features of the bauxites.*
- 1984: *The lithology of some Hungarian bauxites: a contribution of the paleogeographic reconstruction.*
- 1996: *Geodynamics of Bauxites in the Tethyan Realm in: The Tethys Ocean.*
- 2000: *Rudistid limestones, bauxites, paleokarst and geodynamics. The case of the Cretaceous of Transdanubian Range.*
- 2004: *On the controversial nature of paleosols related to shallow marine carbonate depositional environments.*
- 2016: *Bauxites: Feedbacks of System Earth at Greenhouse times.*
- 2019: *“Unconformities, Bauxites and Tectonics. The case of the Transdanubian Range (Hungary).*

L’UNESCO – General Conference – 6th Sessione di Parigi nel 1991 – propose una serie di progetti geologici (IGCP), inclusi nel Progetto generale IGCP n. 287 denominato “Tethyan Bauxites”, con riferimento alle bauxiti in giacitura carsica (karst bauxites) e con l’obiettivo di definire un quadro più preciso del fenomeno.

Nel “Progetto” era contemplata una vasta raccolta di dati analitici comprendenti gli aspetti geocheimici, l’evoluzione paleogeografica dei territori, la tettonica e i paleo-climi. Da questo progetto generale si sono sviluppati singoli studi con innovative metodologie di ricerca e di analisi.

“La struttura IGCP è organizzata per la promozione delle risorse naturali.

Dal 1972, l’International Geoscience Programme (IGCP) ha collaborato con l’Unione Internazionale di Scienze Geologiche (IUGS) per riunire scienziati da tutto il mondo sotto l’ombrellone dell’UNESCO”.

Scrive Andrea Mindszenty, massima esponente degli studi nel settore:

“...il progetto Tethyan Bauxites” fu accolto in modo entusiastico da tutti i geologi del settore anche per merito dei supervisori prof. Sinkovec e prof. Palinkaš, portando enormi risultati negli studi delle bauxiti balcaniche”.

I recenti studi focalizzati sulle bauxiti della Dalmazia e dell’Istria riguardano soprattutto

le caratteristiche mineralogiche e geochimiche, con una attenzione alle affinità tra depositi e depositi. Viene accentuato l'interesse per i dettagli dei processi di alterazione (weathering) e per le condizioni paleogeografiche che hanno interessato la regione (tetonica e clima).

Correlazioni specifiche sono state fatte riguardo gli orizzonti stratigrafici e, naturalmente, il contenuto di REE e di altri metalli associati ai depositi.

Con riferimento specifico alle bauxiti carsiche croate del nord Adriatico vanno citati, tra i più recenti, i seguenti lavori:

- *Croatian geological heritage related to historical mining and quarrying* di MARTA MILEU-SNIĆ ET AL., 2019.
- *General stratigraphy of the bauxite deposits in the Dinarides* presentato da IGOR VLAHOVIĆ al primo REEBAUX Workshop tenuto in Dalmazia nel 2019.
- *An overview of REE in Croatian bauxite deposits* di SLOBODAN MIKO ET AL. presentato al 2nd REEBAUX Workshop di Budapest 2020.
- *Geochemical records in subaerial exposure environments in Croatia using discriminant function analysis of bauxite data* di NIKOLINA ILLJANIC ET AL., 2023.
- *Genesis of the Rovinj-I bauxite deposit (Istria, Croatia): Record of palaeoclimatic trends and palaeoenvironmental changes during the latest Jurassic of the Adriatic Carbonate Platform* di IVOR PERKOVIC del 2024.
- *Tracing the evolution of the world's first mined bauxite from palaeotopography to pyritization: insights from Minjera deposits, Istria, Croatia* di IVOR PERKOVIC del 2024.
- *Geochemical Insights and Mineral Resource Potential of Rare Earth Elements (REE) in the Croatian Karst Bauxites* di ERLI KOVACHEVIĆ GALOVIĆ del 2025.

Ha costituito un nuovo tema la proposta indicata da ANDREA MINDZENTY (2016) concentrata sulla responsabilità del cosiddetto “*Greenhouse effect*” nella formazione di queste rocce. Già in precedenza l'autrice aveva formulato specifiche soluzioni sui rapporti tra bauxiti carsiche ed evoluzione del clima terrestre considerando suoli ferralitici e suoli derivati (bauxiti) come ottimi indicatori climatici.

Un capitolo a parte è costituito dagli studi sulle Ni-Cr bauxiti.

Questo tipo di ricerca si affianca ed è complementare alle possibilità offerte dai depositi di bauxite e laterite ricchi di Ni e Cr e presenti nell'area della AdCP (VALETON ET AL., 1987; BOEV ET AL., 1996; HERRINGTON R. ET AL, 2015 e 2016). Tema questo è rilevante, considerato che le lateriti sono una riserva mondiale inesauribile.

Negli ultimi anni lo sviluppo delle conoscenze riguardanti la geochimica delle bauxiti carsiche è stato quindi rapido, rivoluzionando i sistemi di ricerca ed archiviando definitivamente le dottrine classiche.

Per la regione nord-adriatica la spinta alla migliore conoscenza è avvenuta soprattutto con la ricostruzione dei modelli di evoluzione orogenetica della Piattaforma Carbonatica dell'Adriatico.

LA PIATTAFORMA CARBONATICA DELL'ADRIATICO (ADRIATIC CARBONATE PLATFORM - ADCP)

Le piattaforme carbonatiche costituiscono i principali depositi sedimentari del Mesozoico e in particolare del Cretaceo.

La loro formazione è condizionata dalla cosiddetta “carbonate factory” ed ha subito nel tempo fluttuazioni non ancora ben comprese ma comunque legate alle variazioni del livello marino, all’emersione delle aree sedimentarie, ad importanti eventi tettonici e ad eccessi climatici.

Il modello delle carbonate factory prevede un ciclo dei sistemi di produzione dei sedimenti carbonatici marini in base alla modalità della precipitazione carbonatica.

I principali fattori che controllano la precipitazione dei carbonati marini sono la luce, la temperatura dell’acqua, i nutrienti, la salinità, il substrato e la saturazione stessa dei carbonati.

I fenomeni che influenzano il sistema comprendono le correnti oceaniche, i processi di risalita e di non risalita (tettonica), i sistemi oceano-atmosfera, i sistemi atmosferici, le dinamiche delle acque poco profonde (piattaforma), i sedimenti terrestri e l’ingresso e la fluttuazione dell’acqua.

Secondo alcuni studiosi le carbonate factory rappresentano le principali modalità di formazione dei sedimenti calcarei e insistono specialmente come strutture di piattaforme carbonatiche.

I sedimenti di piattaforma carbonatica (prodotti essenzialmente dall’attività biologica) “crescono” attivamente. I ricercatori hanno coniato il termine factory per definire un grande ed importante ambiente sedimentario come insieme di una piattaforma e della relativa attività biologica che la produce, in un determinato momento della storia geologica. I sedimenti sono per la maggior parte autoctoni (cioè originatisi nel luogo stesso della sedimentazione o in aree strettamente adiacenti), dove i sedimenti clastici sono una rarità e, nella maggior parte dei casi alloctoni.

Alcuni autori spiegano l’accrescimento e conservazione della piattaforma carbonatica mesozoica utilizzando un modello del ciclo clima-carbonio.

Si suggerisce che il tasso continuo ed elevato di deposizione del carbonato di calcio derivi dal contributo di elevati tassi di degassamento vulcanico operante su ambienti marini poco profondi, accompagnato da temperature costanti e piuttosto elevate, intensa attività biologica, grado di saturazione favorevole al deposito e correnti moderate, ma l’accumulo carbonatico dipende non solo dalle caratteristiche ambientali e chimico-fisiche ma anche dalla posizione di singole parti della piattaforma, e ciò spiega le eteropie laterali di facies.

La massima sedimentazione di piattaforma corrisponde all’intervallo Aptiano-Albiano-Cenomaniano.

Nell’area del Mediterraneo centro-meridionale sono presenti i resti di piattaforme attualmente identificate secondo l’attuale collocazione geografica.

In fig. 34 sono indicate le estensioni areali delle principali piattaforme del Mediterraneo centro-orientale.

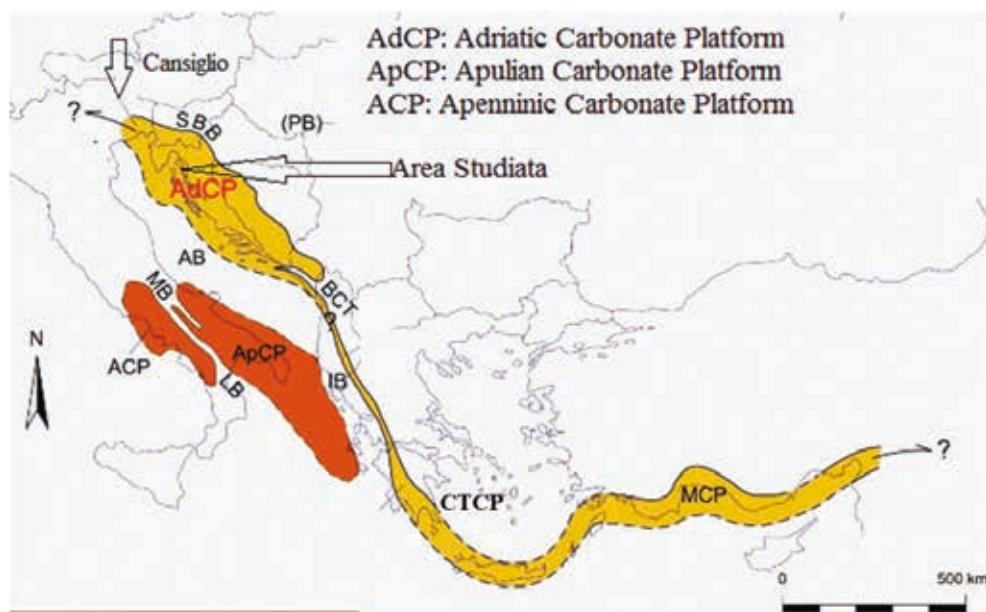


Fig. 34 - Distribuzione dei resti delle piattaforme calcaree del mediterraneo centro-orientale
(Da VLAHOVIC, 2005).

Fig. 34 - Distribution of the remains of the limestone platforms of the central-eastern Mediterranean
(From VLAHOVIC, 2005).

La piattaforma adriatica AdCP si estende presumibilmente dall'area del Cansiglio fino al Pelopponeso e continua in estensione verso est interessando le aree meridionali della Turchia per poi ricomparire nelle regioni iraniane.

Nella figura sono indicate le aree di piattaforma:

- la ApCP o Apulian Carbonate Platform
- la ACP o Apenninic Carbonate Platform.
- La Gavrovo – Tripotitsa C.T.C.P. interessa la parte occidentale della Grecia continentale, in Peloponneso ed è rintracciabile nelle isole di Chitira, Creta e Rodi.
- La Menderes M.C.P si sviluppa nella parte meridionale della Turchia e probabilmente si estende verso l'Iran.

Tutte queste piattaforme sono identificabili in un'unica *Piattaforma Centrale del Mediterraneo*.

LA PIATTAFORMA ADRIATICA (ADCP)

L'AdCP è uno dei pochi sistemi carbonatici ben strutturati e conservati di tutto il sistema geologico peri-mediterraneo, con depositi che affiorano in Italia, Slovenia, Croazia, Bosnia-Erzegovina, Serbia, Montenegro e parte dell'Albania settentrionale. Attualmente la porzione occidentale della piattaforma è sommersa dall'Adriatico mentre la parte esplorabile emersa si estende in lunghezza per circa 700 chilometri in direzione SE-NW, dal nord dall'Albania fino

all'Istria ed al Carso classico, comprendendo anche una piccola parte delle Alpi Giulie e del Cansiglio (Friuli).

La larghezza originale dell'AdCP non è misurabile in quanto la sua struttura originaria è stata ridotta dalla spinta e dall'evoluzione tettonica trascorrente delle Dinaridi (da NE verso SW), e da questo nasce la difficoltà di una interpretazione completa della parte sommersa; attualmente la larghezza media della parte superficiale esplorabile (sezione NE-SW) varia indicativamente da 70 a 170 chilometri. La riduzione della larghezza originaria dell'AdCP ha interessato alcune aree più di altre.

Fa eccezione la penisola istriana la cui metà occidentale è stata solo marginalmente interessata dalla compressione delle spinte tettoniche (**fig. 35**).

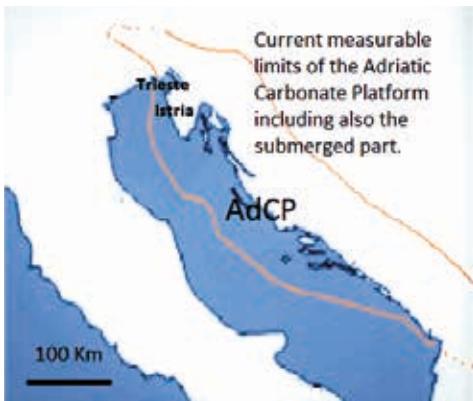


FIG 35 - Indicative map of the current structure of the AdCP, including the submerged portion in the Adriatic. After VLAHOVIC ET AL., 2005, modified by author. Fig. 35 - Mappa della struttura della Piattaforma Carbonatica Adriatica attualmente rilevabile. La parte sommersa dall'Adriatico è quasi totalmente coperta da sedimenti cenoziocì e quaternari. Tratto da VLAHOVIC ET AL., 2005. Modificato.

collisione tra placche, fenomeni che hanno provocato grandi differenze di sedimentazione e frammentazione della struttura e alla fine la formazione marnosa e arenacea del flysch.

Nelle aree della AdCP esiste però una continuità stratigrafica della successione calcarea con l'Eocene. Limitati affioramenti paleozoici sono esplorabili a ENE di Rijeka (Croatia) e nella regione di Ljubljana (Slovenia).

Nella Slovenia, povera di bauxiti, sono caratteristici i depositi di Ilova Gora e Cusperk, interstratificati nei calcari del Giurassico superiore (DOZET & MISIC, 2005).

Livelli di brecce, dolomitizzazione, conglomerati, paleosuoli ed episodi di paleo-carsismo interrompono ciclicamente l'uniformità stratigrafica e sono diffusi un po' dappertutto.

In fig. 36 è riportata indicativamente la diffusione dei giacimenti nell'area delle Dinaridi e dell'Istria.

Alcuni autori suddividono l'intera sequenza in tre mega-sequenze caratterizzate da diversità deposizionali ed interrotte da due importanti e prolungate fasi di emersione (VELIĆ ET AL., 2002; VLAHOVIC ET AL., 2005).

Per tutta la sua evoluzione l'AdCP è stata una piattaforma isolata, caratterizzata da mare basso e condizioni climatiche e biologiche particolarmente favorevoli per una accelerazione

La successione carbonatica ha una età compresa tra il Permiano e l'Eocene (con uno spessore massimo di carbonati valutato 8.000 metri) ma si tende a considerare i depositi caratteristici dell'AdCP in senso stretto quelli compresi nell'intervallo Giurassico - Cretaceo.

Lo spessore delle rocce di età compresa tra Giurassico e Cretaceo, depositate in circa 125 milioni di anni, è valutato tra 3.500 e 5.000 metri (VLAHOVIC ET AL., 2005), e la stessa piattaforma è composta prevalentemente da calcari formati in acque basse mentre dolomie e calcari dolomitici costituiscono l'eccezione.

La presenza di brecce è collegata a fenomeni tettonici intervenuti nel corso della sedimentazione.

Si considera come limite stratigrafico sommitale il Cretaceo superiore in quanto in questo periodo la piattaforma fu interessata da una graduale, progressiva disintegrazione conseguente ai fenomeni iniziali di intensa

della produzione di calcari in un ambiente nel quale erano presenti anche limitate, diffuse aree emerse.

Nel contesto geografico e strutturale l'AdCP ha raccolto nel tempo gli apporti di sedimenti continentali, prevalentemente argille e lateriti, derivanti dallo smantellamento di rocce continentali ignee ed ofiolitiche e da attività vulcanica delle regioni orientali.

Questi materiali sono stati trasportati sia per azione idrica, sia per attività eolica, sia per gravità.

L'apporto di questo materiale è avvenuto periodicamente ed irregolarmente nel corso della graduale subsidenza di piattaforma a partire dal Mesozoico e fino all'Eocene.

Le emersioni periodiche della piattaforma hanno esposto questi materiali al weathering con modifica delle caratteristiche, neo-mineralizzazioni e formazione di lateriti, evolute in bauxiti.

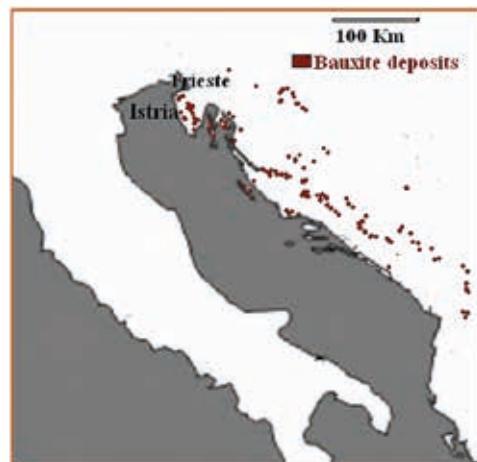


Fig. 36 - Indicative geographic location of main known karst bauxite deposits in the Western Balkans area.

Fig. 36 - Ubicazione geografica indicativa dei principali depositi conosciuti di bauxite carsica dell'area dei Balcani occidentali.

CRONOLOGIA DEI DEPOSITI

La presenza di depositi di bauxite è stata accertata su diversi livelli stratigrafici in tutta la Croazia, da Istria a Dalmazia (ŠINKOVEC & SAKAČ, 1981; SAKAČ ET AL., 1978; ŠEBEĆIĆ ET AL., 1985; SAKAČ ET AL., 1984).

Nell'intera regione carsica croata le bauxiti sono presenti in diverse e ben individuate posizioni stratigrafiche, con età distribuite dal Triassico al Miocene e con specifiche differenze nella composizione mineralogica, nella tipologia di deposito e nella fenomenologia (SAKAČ AND ŠINKOVEC, 1991; NIKOLINA ILIJANIĆ ET AL, 2023).

Attraverso lo studio dei rapporti stratigrafici, delle rocce ospitanti e di quelle di copertura e delle posizioni di geotettonica del territorio sono stati definiti con certezza otto orizzonti stratigrafici di depositi bauxitici (ŠINKOVEC AND SAKAČ, 1991) dal Triassico inferiore (Carniano) al Miocene.

Nel settore croato delle Dinaridi esterne la presenza dei depositi bauxitici è generalmente ricondotta a dieci orizzonti stratigrafici (da VLAHOVİĆ, 2019):

- X – L. Jurassic-E, O1 / M2
- IX – L. Cretaceous-Pc-E1,2 / E2,3-O11
- VIII – L. Cretaceous-E1,2 / E2
- VII – L. Cretaceous / Pc, Earee qui studiate (regione nord-adriatica)
- VI – L. Cretaceous
- V – E. Cretaceous
- IV – L. Jurassic / E. Cretaceous
- III – L. Jurassic
- II – M. / L. Triassic
- I – M. Triassic

Gli orizzonti presentano caratteristiche chimiche e mineralogiche differenti. Vlahovic descrive dettagliatamente la stratigrafia in:

“General stratigraphy of the bauxite deposits in the Dinarides”, lavoro presentato al First REEBAUX Workshop tenuto in Dalmazia nel 2019.*

Le bauxiti dell'area nord-adriatica (Baska, Stara Baska e Minjera-Istria), studiate e descritte in questo lavoro, sono catalogate come: orizzonte VII: L Cretaceous / Pc, E.- appartenenti quindi a livelli del Cretaceo sup. - Paleocene e parte inferiore dell'Eocene.

* Leggi anche il recente studio “*Geochemical records in subaerial exposure environments in Croatia using discriminant function analysis of bauxite*” di NIKOLINA ILIJANIC ET AL., 2023.

I DEPOSITI SECONDARI DELLE TERRE RARE (REE) NELLE BAUXITI CARSICHE

All'interno dei protoliti che sono all'origine delle lateriti si possono trovare vari minerali contenenti elementi delle terre rare.

Durante l'alterazione e l'eluviazione di questi protoliti le REE vengono rilasciate dalla dissoluzione dei minerali che le contengono, a seconda della resistenza di tali minerali. In una fase successiva i cationi di REE in soluzione acquosa migrano e vengono differenziati ed adsorbiti dai minerali argillosi.

Il processo è definito nella letteratura geochimica come *ion-adsorption clays*.

L'adsorbimento ed il frazionamento sono influenzati dalle variazioni di ossigeno, pH, temperatura, specie ioniche e valenza, forza ionica e flussi idrici.

Le terre rare vengono adsorbite principalmente sui minerali argillosi quali halloysite e caolinite attraverso uno scambio ionico e una complessazione superficiale.¹

Questi minerali entrano nel ciclo dell'alterazione e laterizzazione e successivamente nel ciclo della bauxitizzazione.

Ciò giustifica la presenza di REE nelle bauxiti carsiche.

Le terre rare costituiscono oggi una risorsa per il settore delle moderne tecnologie, includendo i progetti collegati alla “*Green Economy*” (NAUMOV A. V., 2008; CHARALAMPIDES G. ET AL., 2015).

La Comunità Europea ha sviluppato nel 2013 il progetto “EURARE”² focalizzato sulla ricerca e sviluppo degli studi per la produzione e l'approvvigionamento delle REE in Europa, in quanto l'evoluzione dell'elettronica ha aumentato la richiesta di questi elementi.

Il progetto, riassunto nel meeting finale – REE4EU – dell'ottobre 2019, ha incluso, tra le potenziali risorse europee, anche le bauxiti in giacitura carsica ed i loro residui di lavorazione (*red mud*).

Nei fanghi rossi, residui del processo Bayer, alcune REE, se già presenti nei protoliti, aumentano la loro concentrazione. Ciò crea un interesse economico in considerazione della attuale grande disponibilità dei fanghi stessi (DEADY ET AL., 2018).

Nel dettaglio l'EURARE ha individuato, in una prima fase di monitoraggio e nello stretto contesto dei depositi bauxitici dell'area mediterranea, alcuni siti che potrebbero essere considerati di potenziale importanza economica per lo sfruttamento delle REE e tra questi possono rientrare le bauxiti della Croazia.

Progetti mirati hanno riguardato l'evoluzione di questi studi. Tra le recenti conferenze europee sono da citare:

¹ Durante la reazione di complessazione si ha la formazione di legami chimici tra un atomo o ione centrale (o “ione coordinante”) e altre specie chimiche (dette ligandi o leganti) in numero superiore al numero di ossidazione dell’atomo o ione centrale. Gli ioni trivalenti dei lantanoidi, Ln^{3+} , formano numerosi complessi con alto numero di coordinazione, in genere 8 o 9. Gli ioni idratati sono prevalentemente del tipo $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$;

² “Research and development for Rare Earth Element supply chain in Europe”: si tratta di un progetto elaborato tra il 2013 ed il 2017.

- ERES 2014 – 1st conference (European Rare Earth RESources).
- 2nd International meeting “Bauxite residue valorisation and best practices conference, Atene, 2018
- 1st REEBAUX Workshop –2019 –
- 3rd International Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference (BR2020) – 2020 –
- 2nd REEBAUX Workshop – 2020 –

Per quanto riguarda i terreni carsici più prossimi alla Venezia Giulia è consigliabile consultare le relazioni presentate al “1st REEBAUX workshop” nell’ottobre del 2019.

Questa riunione internazionale, tenuta in Dalmazia sotto l’egida dell’Università di Zabaglia – Facoltà di Scienze - ha messo in evidenza particolari aspetti del problema delle terre rare in terreni carsici dei Balcani.

Nell’ottobre del 2000, in considerazione dell’interesse suscitato dal primo convegno, si è tenuto il “2nd REEBAUX workshop”.

Interessante la relazione “*An overview of REE in Croatian deposits*” (MIKO S., ILIJIĆ N., GIZDAVEC N.). Qui gli autori evidenziano i contenuti di minerali REE nei vari depositi della Croazia – Dalmazia compresa – sottolineando la grande variabilità quantitativa e mineralogica. Concludono indicando in oltre 500 mg/kg la concentrazione media di REE nelle bauxiti croate.

DEFINIZIONI, PROPRIETÀ E GENERALITÀ

Gli elementi delle terre rare (Rare Earth Elements – REEs) appartengono ad un gruppo speciale di quindici elementi chimici della serie “*lantanide*” o dei “*lantanoidi*”³ - individuabili in una stretta successione della tavola periodica dal numero atomico 57 al numero atomico 71 (lantano, cerio, praseodimio, neodimio, promezio, samario, europio, gadolinio, terbio, disproprio, olmio, erbio, tulio, itterbio e lutezio). Alla serie è stato aggiunto l’ittrio-(Y), catalogato nelle REE per similarità chimiche. Lo scandio-(SC), che non è una terra rara, è presente in molti depositi di REE e quindi l’*Union of Pure and Applied Chemistry* lo ha associato alle REE.⁴

La loro collocazione nella tavola periodica degli elementi è presentata in fig. 37.



Fig. 37 - Estratto della tavola degli elementi con l’evidenza delle terre rare + scandio ed ittrio.

Fig. 37 - Detail of the table of elements with the evidence of REE plus scandium and yttrium.

³ Il termine “*lantanoidi*” è stato suggerito dall’*Union of Pure and Applied Chemistry* come preferibile per gli elementi REE.

⁴ Secondo VINDI J. ET AL. (2018) lo scandio non va considerato come appartenente alle REE per il comportamento geochimico differente: nelle bauxiti e nei residui di lavorazione (red mud) si presenta in forme differenti rispetto ai lantanidi.

Secondo l'usuale disposizione della tavola periodica i lantanidi occupano tutti il medesimo periodo nel sesto posto sotto l'ittrio.

I lantanidi corrispondono al ritardato completamento del sottolivello 4f.

Tale sottolivello fa parte, in questi elementi, del terz'ultimo guscio, per cui ogni variazione della sua popolazione elettronica è molto ben schermata dalla penultima e dall'ultima orbita.

Ne consegue che tutti i lantanidi hanno proprietà similari, con un progressivo riempimento del sottolivello 4f. Le differenze, quindi, sono condizionate solamente dal numero di elettroni presenti nel livello.

Il concetto è prospettato in fig. 38.

elemento	Z	Popolazione elettronica dei livelli
Scandio	21	2, 8, 9, 2
Ittrio	39	2, 8, 18, 9, 2
Lantano	57	2, 8, 18, 18, 9, 2
		↓ graduale riempimento del sottolivello 4f con diminuzione del raggio atomico e differenziazioni di proprietà
Lutezio	71	2, 8, 18, 32, 9, 2

Fig. 38 - Configurazioni elettroniche del sottogruppo dello Scandio. Tabella elaborata dall'autore.

Fig. 38 - Electronic configurations of the Scandium subgroup. Table constructed by the author.

Questi elementi hanno tutti un carattere metallico, sono lucenti e buoni conduttori. La loro specialità è che sono molto reattivi con un potenziale di ossidazione di circa 2volt.

In natura sono presenti come idrossidi, carbonati e fosfati. Ad eccezione del prometeo che è radioattivo ed instabile, gli ioni $^{+3}$ hanno tendenza a idrolizzarsi in soluzione acquosa con formazione di soluzioni debolmente acide.

In conseguenza della grande somiglianza delle loro proprietà chimiche, la separazione e l'isolamento allo stato puro sono difficili.

Nei lantanidi il graduale riempimento del sottolivello 4f (da 18 a 32, vedi fig.) è accompagnato da una riduzione del raggio atomico in conseguenza del graduale aumento della carica nucleare. Questa diminuzione è definita "contrazione lantanidica" ed è responsabile a differenziare le proprietà specifiche degli elementi.

L'aspetto del fenomeno è graficamente descritto anche in fig. 39.

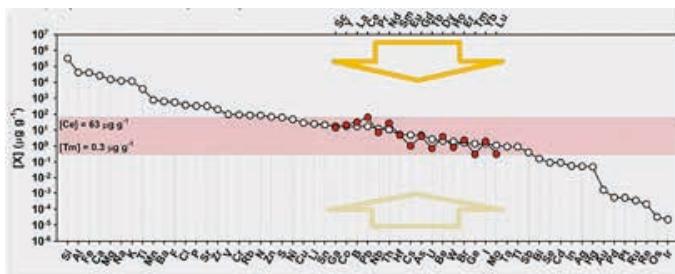


Fig. 39 - Concentrazione media degli elementi sulla crosta terrestre. In ordinata i valori sono espressi in scala logaritmica. La freccia gialla indica la distribuzione delle terre rare. D: DAVIDE LENAZ, Università degli Studi di Trieste - Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia. I cerchi rossi rappresentano le REE.

Fig. 39 - Average concentration of elements on the Earth's crust. The ordinate values are expressed in logarithmic scale. The yellow arrow indicates the distribution of rare earths. From DAVIDE LENAZ, University of Trieste - Autonomous Region of Friuli Venezia Giulia. The red circles represent the REEs

Queste differenze vengono sfruttate nello sviluppo delle metodologie di separazione e sono importanti per l'utilizzo delle REE per le singole applicazioni nell'industria.

Oltre al comune stato di ossidazione +3, il cerio forma anche Ce⁺⁴ e l'europio Eu⁺².

La terra rara più comune è il Ce che ha un'abbondanza crostale di 63 ppm ed è il 27° elemento più abbondante nella crosta terrestre (il Pb per fare un esempio ha un'abbondanza di 10 ppm). Il Tullio, la REE meno abbondante, è presente per il 0,3 ppm. I rapporti delle REE con gli altri elementi della crosta terrestre sono indicati graficamente in fig. 40.

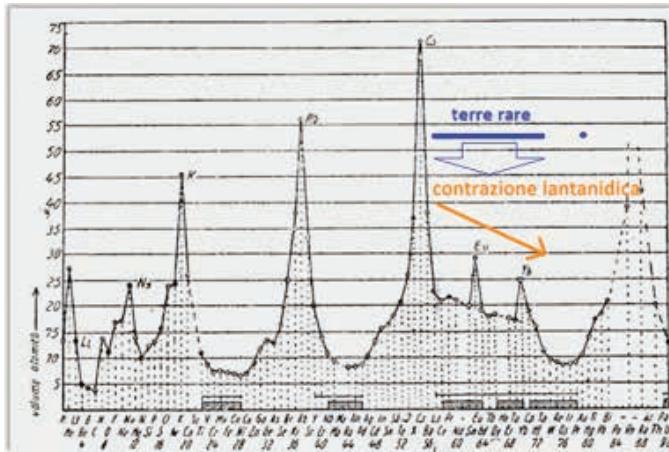


Fig. 40 - Dipendenza dal numero atomico di diverse proprietà atomiche tra le quali il paramagnetismo. In ascisse gli elementi della tavola periodica con il n. atomico, in Ordinata il volume atomico. La freccia arancione indica la tendenza alla contrazione delle REE in funzione del n. atomico. La diminuzione di volume dell'atomo REE comporta caratteristiche fisiche, chimiche e magnetiche differentiate. Disegno: Merlak (estratto da: JHON EGERT, 1949 - *Trattato di Chimica Fisica ed Elettrochimica*).

Fig. 40 - Dependence on the atomic number of various atomic properties including Paramagnetism. In the abscissa the elements of the periodic table with the atomic n., in the ordinate the atomic volume. The orange arrow indicates the tendency to contraction of the REE as a function of the atomic n. The decrease in volume of the REE atom entails differentiated physical, chemical and magnetic characteristics. Drawing: Merlak (extract from: JHON EGERT, 1949 - Treatise on Physical Chemistry and Electrochemistry).

Gli elementi delle terre rare sono suddivisi in due gruppi, gli elementi delle terre rare leggere (LREE - La, Ce, Pr, Nd, Sm) e gli elementi delle terre rare pesanti (HREE - Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y); questa divisione formale è istituita per le differenti applicazioni industriali.

La definizione di LREE e HREE si basa sulla configurazione elettronica di ciascun elemento delle terre rare. Gli LREE hanno in comune un numero crescente di elettroni non accoppiati, con atomi di maggiore dimensione mentre gli HREE hanno elettroni accoppiati (un elettrone che gira in senso orario e uno che gira in senso antiorario). Le LREE includono il numero atomico da 57 a 64. Sono caratterizzate da una precipitazione degli idrossidi a pH 8,4.

In aggiunta le LREE sono selettivamente assorbite dagli idrossidi di ferro con una positiva tendenza di concentrazione di Fe in funzione del rapporto LREE/HREE > 1.

Gli HREE, con atomi di minore dimensione, comprendono i numeri atomici da 65 a 71 più il numero 39. Sono caratterizzate da una precipitazione degli idrossidi a pH 6,0.

Lo scandio (numero Sc 21) forma un gruppo a sé stante, poiché le sue proprietà non possono essere classificate né come LREE né come HREE.

Queste differenze nella configurazione elettronica sono fondamentali per le proprietà individuali che le REE presentano e per il modo in cui interagiscono con altri elementi e composti, ma anche per la loro presenza ed il loro comportamento nei depositi bauxitici.

Queste differenze sono la principale ragione per la quale esiste una forte selettività all'interno dei depositi delle bauxiti carsiche

Ad esempio concentrazioni elevate di LREE sono frequenti nelle parti inferiori dei depositi, in prossimità della barriera geochimica costituita dai calcari.

ROCCE DI ORIGINE

Esistono oltre duecento minerali contenenti Y e REE come componenti essenziali all'interno della struttura, circa il 40% sono silicati, il 25% carbonati, il 15%, di ossidi e circa il 15% di fosfati mentre i solfati sono poco comuni.

Fondamentalmente nelle rocce ignee le REE sono presenti in:

- carbonatiti
- rocce peralcaline sottosature in silice
- graniti peralcalini e pegmatiti
- pegmatiti associate a graniti sub- e meta-alluminiferi
- depositi di ossidi di Fe ed Al
- fosfati e solfati

I tenori di REE vanno generalmente da 250 a 8000 ppm.

In natura le LREE sono più abbondanti delle HREE. A parte i minerali di REE sopravvissuti, le REE sono distribuite e quindi diffuse in diverse concentrazioni ed in diverse miscelazioni, tra carbonati, fosfati, ossidi di ferro ed alluminio e varie fasi silicate (da LENAZ, 2024).

Per quanto riguarda I depositi bauxitici dei Balcani (Croazia inclusa), della Grecia e dell'Italia i più frequenti minerali REE presenti sono identificati come:

- gruppo della bastnäsite: un fluorocarbonato con la formula generale $[REE_2Ca(CO_3)_3F_2]$,
- parisite: $Ca(Ce,La)_2(CO_3)_3F_2$
- xenotime: YPO_4
- gruppo della moinazite (Ce, La, Nd, Pr) PO_4

REE NEI DEPOSITI DELLE BAUXITI CARSICHE

Questi elementi sono mobili durante il processo di sedimentazione, diagenesi e bauxitizzazione finale e, con qualche eccezione, tendono ad arricchirsi nella parte bassa dei depositi.

La complessità del fenomeno indica che esiste una stretta correlazione tra la geochimica delle REE, e quindi la loro concentrazione nei depositi stessi e la morfologia carsica alla quale il deposito è associato nel tempo (forma, profondità, ampiezza).

Le concentrazioni REE attualmente accertate nei giacimenti di bauxite carsiche del Mediterraneo centrale sono diverse (con variazioni dell'ordine compreso tra $n \cdot 10^2$ e $n \cdot 10^3$ ppm) e dipendono essenzialmente dalla concentrazione iniziale nei protoliti e dai processi di alterazione e trasporto.

Si è osservato comunque che nello stesso deposito bauxitico possono coesistere più minerali-REE autogeni in associazione tra loro.

La concentrazione di minerali-REE autogeni è quindi intensa verso il fondo dei depositi dove le pareti e le ostruzioni calcaree provocano un aumento del pH e un aumento dell'attività dei carbonati, generando una efficiente barriera geochimica (fig. 41).

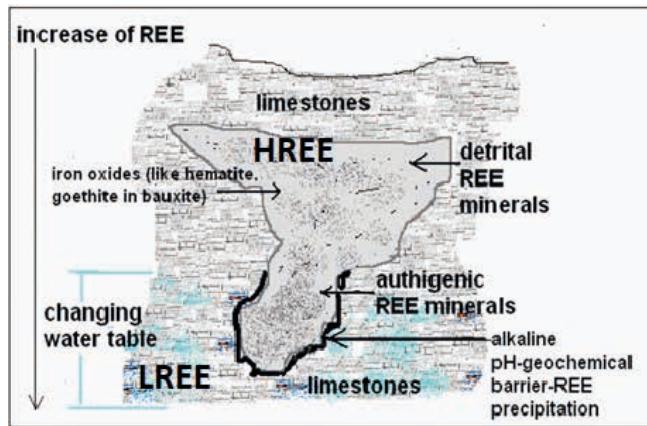


Fig. 41 - Distribuzione delle REE lungo il profilo verticale di un deposito di bauxite carsica. La massima concentrazione (prevalentemente LREE) si rileva in corrispondenza del fondo del deposito al contatto con i calcari che fungono da barriera geochemica. Nella zona freatica (changing water table) aumenta l'attività dei carbonati per corrosione ed aumenta contemporaneamente il pH. Verso la superficie, soggetta ad ossidazione, si riscontra una prevalenza di HREE. Disegno: Merlak.

Fig. 41 - Distribution of REEs along the vertical profile of a karst bauxite deposit. The maximum concentration (mainly LREEs) is found at the bottom of the deposit in contact with the limestones that act as a geochemical barrier. In the phreatic zone (change in the water table) the activity of carbonates for corrosion increases and at the same time the pH increases. Towards the surface, subject to oxidation, a prevalence of HREEs is found. Drawing: Merlak.

In fig. 42 è indicata schematicamente la struttura di un deposito nel quale le bauxiti sono posizionate a contatto con la falda idrica. La parte alta del deposito è soggetta a condizioni ossidanti con drenaggio continuo delle acque di percolazione. Scendendo, i depositi sono caratterizzati da ambiente riducente con presenza ciclica di acqua e con formazione di diaspose e di ematite.

Nello stesso deposito quindi coesistono litotipi diversi con differenziazioni mineralogiche importanti conseguentemente alla formazione di nuovi minerali REE autogeni.

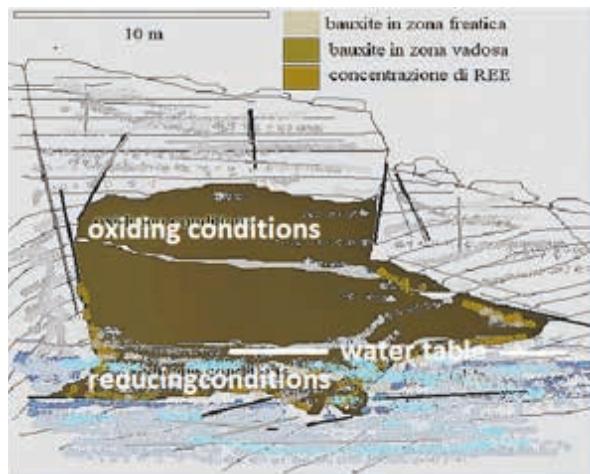


Fig. 42 - Struttura schematica di un deposito di bauxite carsica. La parte bassa del deposito è caratterizzata da condizioni nettamente riducenti. In queste zone è più frequente diaspose ed ematite. La parte superiore è soggetta a condizioni ossidanti ed elevato drenaggio. La maggiore concentrazione di REE è rilevabile sul fondo ed a contatto con le pareti calcaree. Si tratta prevalentemente di LREE.

Fig. 42 - Schematic structure of a karst bauxite deposit. The lower part of the deposit is characterized by clearly reducing conditions. Diaspores and hematite are more frequent in these areas. The upper part is subject to oxidizing conditions and high drainage. The highest concentration of REE is detectable on the bottom and in contact with the limestone walls. These are mainly LREE.

In fig. 43 viene riportato come esempio classico lo schema di un deposito bauxitico del Montenegro, studiato da Maximovic e Panto nel 1983. Sono evidenziate le differenti concentrazioni di alcune REE nel deposito in funzione della profondità del deposito stesso. Lantano e Neodimio presentano una concentrazione in superficie variabile tra 300 e 800 ppm. Procedendo verso il fondo del deposito, in corrispondenza del contatto con i calcari, le REE aumentano le concentrazioni di oltre 100 volte. Ciò è conseguenza del contatto della bauxite e dei minerali ed elementi presenti, con quella che è definita “barriera geochimica” rappresentata da un aumento del pH e dell’alcalinità delle soluzioni acquose presenti, con formazione di REE-carbonati (minerali autigeni).

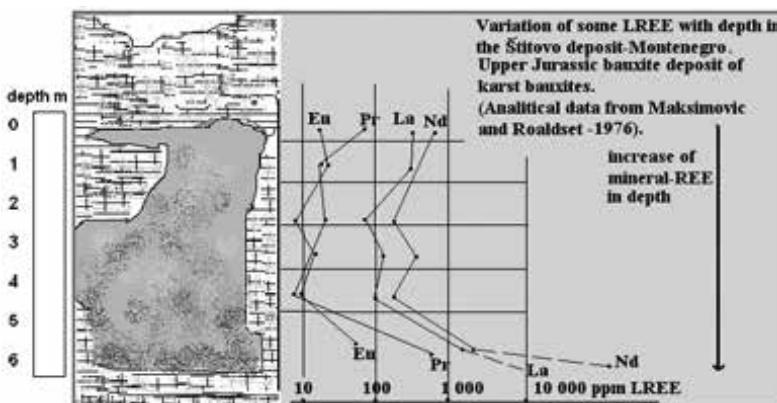


Fig. 43 - Variazione di concentrazione in funzione della profondità di alcune REE nel deposito di Štitovo - Montenegro - calcari giurassici (da MAKSIMOVIĆ ET ROALDSET (1976), disegno modificato dall'autore. Il diagramma schematico indica l'incremento delle REE dall'alto verso il fondo del deposito bauxitico. In ascisse la concentrazione in ppm in valori logaritmici; in ordinata la profondità in metri. È particolare l'incremento di neodimio (circa 100 volte).

Fig.43 - Neodymium (Nd) in red boehmite bauxite in correspondence with the limestone at the bottom of the deposit. Štitovo - Montenegro - Upper Jurassic bauxite deposit. Based on MAKSIMOVIĆ ET ROALDSET (1976). The schematic diagram showing the increase of REE in depth of the deposit with the variation of Eh condition. Where REE are available to the weathering system, they can be adsorbed onto the surface of clay residues that form the karst bauxite deposit and then concentrated depth by bauxitization, following the contact zone of the bauxite - footwall limestone. Drawing modified by the author.

La figura 44 mostra l’ingrandimento al microscopio elettronico di una piccola parte di minerale nella bauxite del deposito di Stitovo (Montenegro). Il minerale relativo individuato da Maximovic e Panto è la bastnaesite. La bastnäsite è uno dei carbonati più comuni delle terre rare. È stato trovato per la prima volta nei giacimenti di bauxite carsica in Ungheria, Grecia e nella regione dei Balcani.

È un fluoro-carbonato, con una formula generalizzata $(\text{La}, \text{Ce}) \text{CO}_3\text{F}$ ma può contenere anche itterbio e soprattutto disprosio. Alcune rocce contengono OH- al posto di F- e ricevono il nome di idroxylbastnaesite. E’ il caso dell’idroxylbastnaesite scoperta nelle bauxiti carsiche del Giurassico presso Stitovo nel Montenegro da MAXIMOVIC E PANTO (1983). E’ presente in piccole quantità come minerale autigeno nelle bauxiti rosse in corrispondenza del contatto con i calcari sul fondo del deposito (quella che è definibile come barriera geochimica). Il minerale è generalmente concentrato in aggregati biancastri e irregolari di cristalli, di solito di 100-200 mm di diametro, ma alcuni si presentano come cluster (*gruppo di cristalli che si sviluppano insieme, condividendo una base comune e con le punte orientate verso l'esterno*) di 1-5 mm di diametro in cui la bastnaesite è intercalata dalla bauxite.



Fig. 44 - SEM photograph of hydroxyl-bastnaesite-(Nd).

Nel caso specifico Maximovic e Panto hanno identificato il minerale con la seguente specifica formula:



L'articolo è: *Hydroxyl-bastnaesite-(Nd), a new mineral from Montenegro, Yugoslavia* pubblicato su Mineralogical Magazine, december 1985, vol. 49: 717-720.

Il processo di miscelazione e combinazione di più terre rare è comune in molti depositi caratterizzati da un contenuto significativo, ed è oggi valutato dagli studiosi come uno dei parametri da utilizzare per le ricerche mirate allo sfruttamento dei giacimenti. La bastnaesite con una composizione mista è frequente nelle bauxiti carsiche.

In fig. 45 viene riportata l'immagine di un particolare di bauxite proveniente dal grande deposito n. 1 di Rovigno (Istra). Si tratta di uno dei maggiori depositi del Giurassico sup. formato nella parte superiore della Piattaforma Carbonatica dell'Adriatico (TROJANOVIĆ, 1973, ŠINKOVEC, 1974, VELIĆ AND TIŠLJAR, 1988) ed è anche uno dei migliori esempi di esposizione sub-aeriale. Il minerale di base riscontrato è una bastnaesite con rilevata presenza di Ce, Nd, La e Y.

Riassumendo tutti i depositi presentano un arricchimento di terre rare verso il basso, che culmina alla base, dove si sono formati minerali di terre rare autogeni. Questo schema di REE è caratteristico delle bauxiti carsiche formatesi in situ attraverso la bauxitizzazione di materiale argilloso raccolto in depressioni carsiche. In questo modo, si è ottenuto il massimo arricchimento di REE nel ciclo sedimentario.

Sia le terre rare leggere (LREE) che le terre rare pesanti (HREE) si dimostrano dunque "mobili" durante il processo di bauxitizzazione e si concentrano le prime sul fondo del deposito sulla barriera alcalina della parete carbonatica, le seconde nella zonza superficiale.

Il frazionamento delle terre rare si verifica nella formazione di minerali di terre rare autogeni che mostrano un arricchimento elevato di LREE rispetto alle HREE. Ciononostante, questi minerali e le bauxiti nei depositi studiati presentano generalmente una similitudine nei modelli di distribuzione delle terre rare, il che indica una relazione genetica similare.

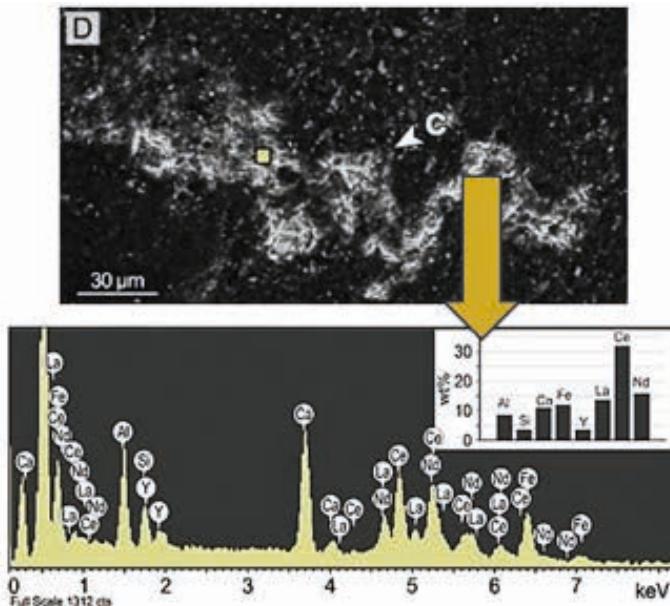


Fig. 45 - Rovigno (Istria) - Deposito n. 1: EDS (spettri del rivelatore a dispersione di energia) e composizione semiquantitativa del minerale contenente LREE. È composto principalmente da Ce, Nd, La, Y e Ca. Invece Al, Si e Fe riscontrati non appartengono a questa fase, ma sono rilevabili per l'associazione di questa fase con la matrice bauxitica, anch'essa catturata negli spettri EDS. Questa fase è probabilmente un minerale carbonatico di REE, ma non è dimostrabile con certezza. I minerali di REE contenenti Ca presenti nella bauxite carsica sono solitamente carbonati del gruppo della bastnaesite. La riproduzione di questa immagine è stata autorizzata per gentile concessione del prof. Durn.

Fig. 45 - Rovigno (Istria). - EDS (energy-dispersive detector spectra) and semi-quantitative composition of the LREE-bearing mineral. It is composed mainly of Ce, Nd, La, Y and Ca. Detected Al, Si and Fe do not belong to this phase but were detected because of the association of this phase with the bauxitic matrix, which was also captured in the EDS spectra. This phase is likely a carbonate REE mineral, but this could not have been definitely proved, since the samples were coated with carbon. Ca-bearing _{REE} minerals found in bauxite are usually carbonates of the bastnaesite group. Reproduction of this image has been authorized.: from PERKOVIC ET AL, 2024 - Genesis of the Rovinj-1 bauxite deposit (Istria, Croatia): Record of palaeoclimatic trends and palaeoenvironmental changes during the latest Jurassic of the Adriatic Carbonate Platform.

Va però ricordato che i depositi sono soggetti talvolta ad eccessi di flusso idrico, a dislocazioni tettoniche e crolli e a rimaneaggiamenti con conseguenti miscelazioni. Il che genera talvolta anomalie nella distribuzione e nella differenziazione delle REE.

RIEPILOGO

Una classificazione sul comportamento delle REE nel ciclo sedimentario e quindi anche nel ciclo sedimentario delle lateriti e bauxiti è possibile:

- Il contenuto di REE nelle rocce sedimentarie è in funzione del loro contenuto nelle rocce ignee e metamorfiche.
- Nel rapporto REE-acqua va considerato che nel ciclo sedimentario le REE sono molto mobili e questi elementi possono essere dissociati come ioni o come ioni complessi. In questo caso le REE vengono trasportate dai flussi idrici insieme ai minerali argillosi. In questa fase gli ioni REE sono facilmente adsorbiti dai minerali stessi.

- REE e fattori climatici: in climi aridi le REE sono poco mobili. In climi caldo-umidi le REE sono facilmente alterabili, possono essere trasportate dall'acqua e successivamente precipitate ed accumulate.
- pH e mobilità delle REE: LREE *leggere* e HREE *pesanti* hanno differenti mobilità. Poiché le LREE, con raggio ionico maggiore, risultano maggiormente alcaline delle HREE, sono più removibili ed hanno maggiore mobilità in condizioni di acidità ($\text{pH} < 7$) ma con $\text{pH} > 7$ diventano irremovibili (*precipitano in corrispondenza della barriera geochimica*). Le HREE sono mobili con $\text{pH} > 7$ ma in condizioni acide sono scarsamente mobili.
- REE e weathering: le piogge hanno elevata capacità di trasporto di CO_2 e sono leggermente acide ($\text{pH} 5,6$) mentre in occasione di episodi vulcanici possono acquisire elevata acidità. Sulle superfici rocciose il weathering agisce con l'asporto in soluzione di LREE. Durante la percolazione in profondità l'ambiente prossimo al fondo della zona di alterazione acquisisce un $\text{pH} > 7$ con conseguente precipitazione in forma di minerali complessi, o, in alternativa, gli ioni trivalenti sono adsorbiti dalle argille.
- REE e laterizzazione: il comportamento delle REE nella zona di laterizzazione è il medesimo sopra descritto. In aggiunta le REE vengono adsorbite selettivamente da parte degli idrossidi di ferro. Nelle lateriti è constatato un rapporto diretto positivo di Fe in funzione del rapporto $\sum \text{LREE} / \sum \text{HREE}$.
- REE e bauxitizzazione: la fenomenologia è la stessa descritta nei due precedenti paragrafi, con la specificazione che fondo e pareti del deposito sono costituiti da calcari con una azione di forte barriera geochimica con pH alcalino. Intense precipitazioni di LREE si manifestano in corrispondenza della *barriera*, con conseguente formazione di minerali autigeni. Gli studi eseguite riportano una elevata correlazione tra il grado di bauxitizzazione (qualità della bauxite) e $\sum \text{REE}$ specialmente $\sum \text{LREE}$. La maggiore concentrazione delle REE nella parte inferiore del deposito avviene solamente se le bauxiti si sono evolute in situ.

OFIOLITI, TERRE RARE E BAUXITI NEI BALCANI

Le ofioliti costituiscono una caratteristica geologica significativa presente in tutta la regione balcanica. Queste rocce sono i residui di una antica crosta formatasi nelle aree del Vardar e delle Dinaridi interne, sollevate o sovrapposte alla crosta continentale fino ad affiorare.

La loro importanza risiede nel testimoniare, all'interno delle grandi catene montuose come le Alpi, la presenza di resti obdotti di un bacino oceanico preesistente consumato dal fenomeno della subduzione. Questa evidenza è uno dei pilastri della tectonica a zolle e le ofioliti hanno quindi un ruolo centrale nella conferma di tale teoria.

Sono corpi a struttura tubolare o a struttura tabulare di magma intrusa in rocce preesistenti, con forma piatta e relativamente sottile.

Si tratta di un insieme di rocce magmatiche e metamorfiche, molto ricche in ferro e magnesio.

Sono formate per la maggior parte dall'associazione di gabbri, basalto, serpentine e diabasi. Molto diffuse nei Balcani, contengono spesso giacimenti di minerali di rame. Le ofioliti meno alterate possono essere rosse per la presenza di ossidi di ferro.

Sono altamente suscettibili all'alterazione chimica, in particolare nei climi tropicali ad alta piovosità. Il processo di alterazione, causato dalla percolazione, porta all'idrolisi di minerali primari con lisciviazione e con successiva formazione di minerali secondari quali silicati ed ossidi ed idrossidi (alluminosilicati).

Le esposizioni ofiolitiche superficiali nella Croazia nordoccidentale ed in altre regioni contigue sono state attribuite all'Unità Ofiolitica del Vardar Occidentale e interpretate come appartenenti al settore Meliata-Maliac-Vardar dell'Oceano Neo-tetide (fig. 44).

Nell'ambito tettonico della cintura dinarica ed ellenica, la zona Vardar è rappresentata da un insieme sorprendente di unità oceaniche e continentali orientate essenzialmente da NO-SE con un diverso grado metamorfico e caratteristiche di deformazione (fig. 46, 47).

I blocchi all'interno del mélange ofiolitico sono stati studiati da vari autori per determinare le caratteristiche petrologiche e geochimiche delle rocce effusive e per effettuare datazioni delle rocce sedimentarie associate.

Il materiale ofiolitico degradato dagli agenti atmosferici e trasformato in lateriti ha subito varie e differenti fasi di trasporto sulla piattaforma carbonatica adriatica sulla quale si sono accumulate le lateriti con successiva trasformazione in bauxiti.

La continua subsidenza in atto nella piattaforma carbonatica dell'Adriatico portò a inondazioni e la copertura sedimentaria di sequenze carbonatiche trasgressive sigillò le bauxiti in più orizzonti.

La geochimica consente di interpretare l'origine delle bauxiti in base al loro contenuto in metalli eseguendo dettagliati sistemi di comparazione delle ofioliti proprio in base alla caratterizzazione dei prodotti del weathering degli affioramenti ofiolitici.

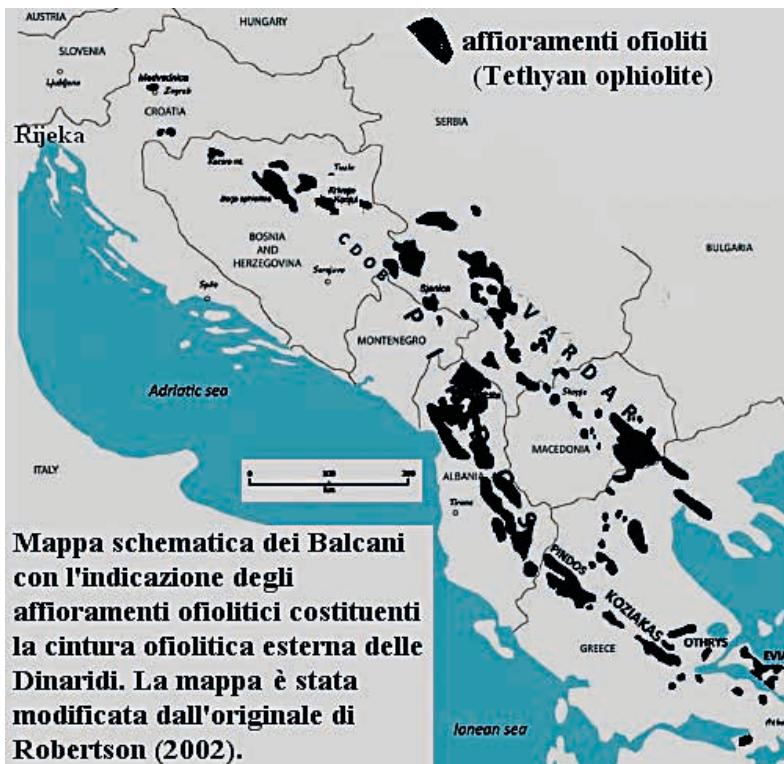


Fig. 46 - Mappa schematica indicante gli affioramenti ophiolitici dei Balcani lungo una cintura NW-SE parallela alle Dinaridi. Disegno modificato (ROBERTSON, 2002; SEGVIC ET AL., 2019).

Fig. 46 - Geotectonic schematic map of Balkan showing the Tethyan ophiolites belt parallel to the Dinarides. Map modified after ROBERTSON (2002) and SEGVIC ET AL (2019).

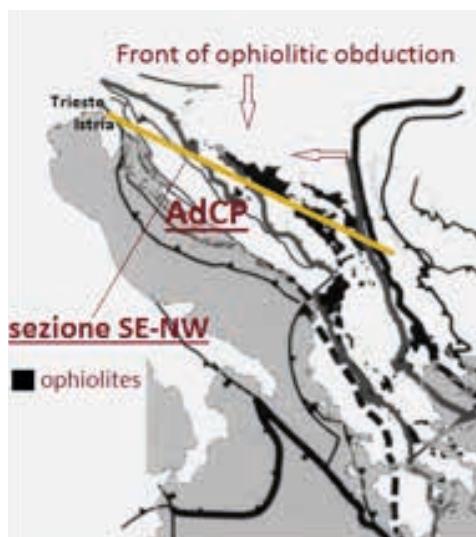


Fig. 47 - Modello proposto per la formazione delle bauxiti carsiche sulla piattaforma carbonatica emersa delle Dinaridi, Da STEINER ET AL. 2021. Disegno modificato dall'autore. La sezione NW-SE è riportata in pianta nella mappa della figura successiva (fig. 46).
Fig. 47 - Model for the formation of ophiolites abduction and further westward transport of laterites with bauxites formation on emerged Adriatic Carbonate Platform (AdCP). After STEINER ET AL., 2021. Modified by author. The NW-SE section is shown in the map in the next figure (fig. 4) with the yellow line. (fig. 46).

L'importanza geologica delle ophioliti consiste nel fatto che sono testimoni, nella struttura delle grandi catene montuose come le Alpi, dell'esistenza di frammenti obdotti di un antico bacino oceanico preesistente frantumato dalla subduzione. Si tratta di un concetto fondamentale che giustifica il principio della tectonica a zolle.

In questo quadro le ophioliti danno conferma di tale teoria.

Il termine ophiolite non indica un tipo di roccia specifico, ma un'associazione di rocce femiche ed ultrafemiche. Questa sequenza, talvolta irregolare, può essere ricoperta da sedimenti oceanici.

Le ophioliti sono state considerate come il risultato dell'intrusione di magmi basici nei depositi sedimentari di sinclinali durante la fase del ciclo orogenetico e quindi durante i grandi eventi tettonici, dei quali i Balcani sono un esempio.

Una diversa interpretazione indica le ophioliti come frammenti alloctoni di una antica crosta oceanica, strappati e impilati sull'orogene nel corso di una orogenesi. Successivamente queste rocce con l'evolversi dell'orogenesi sarebbero state frantumate, dislocate, metamorfosate e profondamente alterate. Seguendo questa ipotesi, le aree nelle quali affiorano i complessi ophiolitici potrebbero venire interpretate come antiche zone di convergenza tra le grandi placche.

La sequenza stratigrafica che si osserva generalmente nelle ophioliti è costituita da argilliti, selci e basalti a cuscino (queste ultime testimoniano la reazione del magma a contatto con l'acqua di mare).

Sono presenti spesso gabbri, duniti e peridotiti. Queste rocce, quando soggette ad alterazione chimica, si trasformano in altri minerali in conseguenza di una continua dissoluzione incongruente. Questo è il fenomeno della neo-mineralizzazione con formazione di minerali di ferro, titanio, e vari allumino-silicati. Nei Balcani il fenomeno è particolarmente interessante per la neoformazione di minerali di nickel e cromo.

Alcuni giacimenti di laterite di nickel risultano ricoperti da sedimenti eocenici e si sono formati dall'intensa alterazione di ophioliti obdotte durante il Cretaceo.

Sebbene molti depositi si siano formati da protoliti simili e in regimi climatici simili, mostrano talvolta caratteristiche mineralogiche e morfologiche distinte. Il processo di alterazione in certe aree ha prodotto una laterite a predominanza di ossidi, mentre la formazione di supergeni di silicati secondari può dare origine a depositi con componenti sia silicate che ossidiche. I cambiamenti nella tessitura e nella mineralogia sono poi sempre correlati alla storia dell'alterazione chimico-fisica e ai meccanismi di trasporto post-formazione.

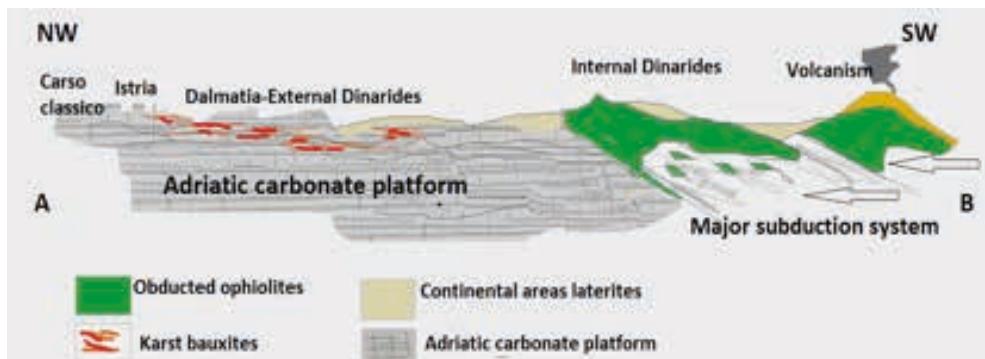


Fig. 48 - Modello proposto per la formazione delle bauxiti carsiche sulla piattaforma carbonatica emersa delle Dinaridi, Da STEINER ET AL. 2021. Disegno modificato dall'autore. La sezione NW-SE è riportata in pianta nella mappa della figura successiva (fig. 47) con il tratto A-B in colore giallo.

Fig. 48 - Model for the formation of ophiolites abduction and further westward transport of laterites with bauxites formation on emerged Adriatic Carbonate Platform (AdCP). After STEINER ET AL., 2021. Modified by author. The NW-SE section is shown in the map in the next figure (fig. 4) with the yellow line. (fig. 47).

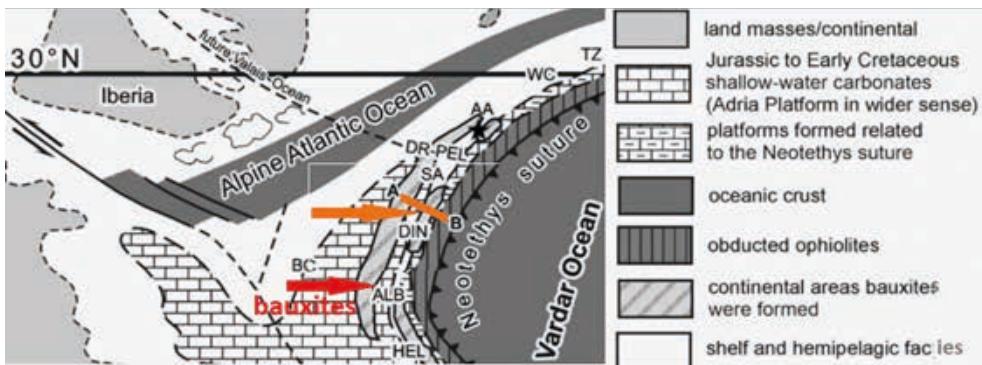


Fig. 49 - Modello grafico che spiega la formazione della bauxite nelle aree emerse delle Dinaridi esterne e dell'Istria. La sezione A-B (NE-SW – freccia arancione) indica sommariamente la distribuzione dell'obduzione delle ophioliti, spinte verso la superficie e trascinate sopra la crosta continentale. La freccia rossa indica la zona dei depositi delle bauxiti carsiche. Il punto B indica i residui di affioramenti ophiolitici, il punto A corrisponde all'area dell'Istria e del Carso classico. In fig. è riportata la sezione AB. Da: *Ophiolite derived material as parent rocks for Late Jurassic bauxite: evidence for Tithonian unroofing in the Northern Calcareous Alps*. STEINER T.M.C. ET AL., 2021.

Fig. 49 - Graphical model explaining the formation of bauxite in the emerged areas of the External Dinarides and Istria. Section A-B (NE-SW – orange arrow) roughly indicates the distribution of the obduction of ophiolites, pushed towards the surface and dragged over the continental crust. The red arrow indicates the karst bauxites. Point B indicates the residues of ophiolitic outcrops, point A corresponds to the area of Istria and the Classical Karst. Section AB is shown in fig. From: *Ophiolite derived material as parent rocks for Late Jurassic bauxite: evidence for Tithonian unroofing in the Northern Calcareous Alps*. STEINER T.M.C. ET AL., 2021.

BAŠKA

I depositi di bauxite di Baška sono poco conosciuti in quanto rari. Secondo alcune informazioni ottenute sul posto sembra che siano stati fatti degli scavi negli anni trenta ma le informazioni si fermano qui e le documentazioni sono inesistenti. Ciò nonostante un attento esame del territorio e soprattutto una faticosa ricerca sulle pendici meridionali del monte Hlam hanno consentito di individuare due principali depositi che sono stati oggetto di scavo ed estrazione.

L'assenza di percorsi attrezzati per il trasporto del materiale indica però che le estrazioni non sono state particolarmente importanti. Questo anche per la difficile accessibilità dell'area. Le piste sono malagevoli, il paesaggio è estremamente brullo e l'esposizione a sud rende difficile le esplorazioni nella stagione estiva (fig. 50).

I due depositi sono così identificati:

- Deposito n. 1-f1) posizione $14^{\circ} 45' 38''$ long. E - $44^{\circ} 58' 41''$ lat. N, quota 247 metri s.l.m., ai lati del percorso escursionistico che scende da Stražice verso Baška, circa 1220 metri SSE dalla cima del monte Hlam.
- Deposito n. 2-f2) posizione $14^{\circ} 46' 50''$ long. E - $44^{\circ} 58' 12''$ lat. N., quota 113 metri s.l.m., ai lati del percorso escursionistico che da Bunculuka porta a Vela Luka.

Data la loro struttura diversificata e particolare, lo studio si è concentrato sulle caratteristiche strutturali e mineralogiche. Entrambi i depositi di bauxite sono ospitati in calcari paleocenici a poca distanza dal contatto stratigrafico con il flysch (fig. 50a).

Complessivamente sono stati raccolti nove campioni, sottoposti ad esame XRD delle polveri omogeneizzate (per un totale di 11 analisi) per la determinazione delle prin-



Fig. 50 - Tratto dell'altipiano tra Baška e Stara Baška tra il monte Hlam e il faro di punta Skulijca. Qui, in un'area di oltre 15 Km², non esiste vegetazione degna di questo nome, gli alberi sono assenti, i cespugli raggiungono al massimo i 20 cm di altezza. L'idrografia superficiale è assente ed i percorsi sono garantiti solamente da alcuni malagevoli sentieri. In quest'area la ricerca delle bauxiti comporta traversate di molte ore. L'area è impraticabile durante l'inverno a causa della bora, i periodi favorevoli per la ricerca sono aprile, maggio ed ottobre (foto Laila Merlak).

Fig. 50 - Section of the plateau between Baška and Stara Baška, between Mount Hlam and the lighthouse at Skulijca. Here, in an area of over 15 km², there is no vegetation worthy of the name, there are no trees, the bushes reach a maximum height of 20 cm. There is no surface hydrography and the routes are guaranteed only by some difficult paths. In this area, the search for bauxites involves crossings lasting many hours. The area is impassable during the winter due to the bora, the favorable periods for the search are April, May and October (photo Laila Merlak).

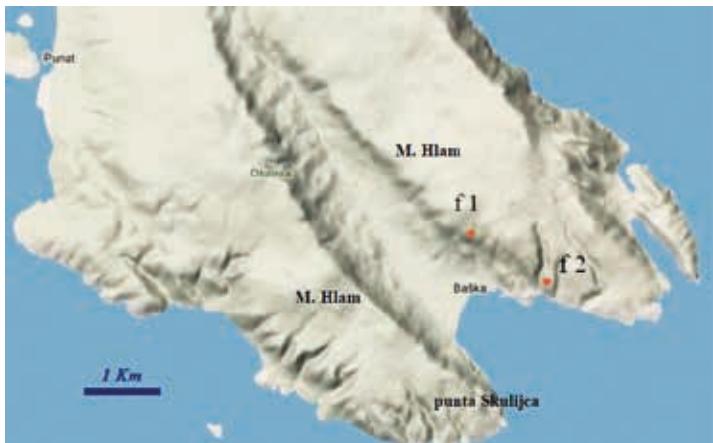


Fig. 50a - Golfo di Baška. con l'ubicazione dei due depositi studiati. Le due principali alteure hanno lo stesso nome di Hlam.
Fig. 50a - Gulf of Baška. with the location of the two studied deposits. The two main hills have the same name of Hlam.

pali fasi minerali. Sono state eseguite diverse sezioni sottili per lo studio strutturale di queste rocce.

DEPOSITO N. 1 – F1

Il deposito **f1** è situato a nord di Baška. Per raggiungerlo è necessaria una salita di circa 250 metri per una percorrenza di 1 ora. L'ultimo tratto, impegnativo, è a fianco della pista che sale all'altipiano del Monte Hlam.

L'intera zona è stata soggetta a saggi di scavo spesso inconcludenti; tracce di scavo si rinvengono anche sul versante ripido del monte Hlam dove sono presenti alcune cavità parzialmente artificiali (fig.51).



Fig. 51 - Cavità sul versante meridionale del monte Hlam (sopra Baška. È ubicata in vicinanza del deposito 1 ed è difficilmente raggiungibile (foto Merlak).
Fig. 51 - Cavity on the southern slope of Mount Hlam (above Baška). It is located near Deposit 1 and is difficult to reach (photo Merlak).

Il deposito si presenta come una cava allargata di circa 20 per 20 metri ed una profondità di circa 10 metri. Una caratteristica è la presenza di un affioramento di deposito a forma di filone di un volume di circa 12 metri cubi (fig. 52).

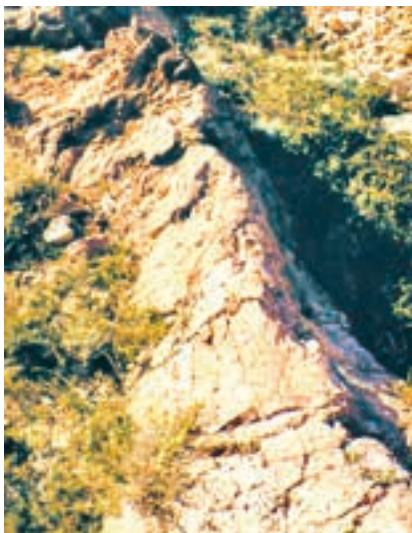


Fig. 52 - Deposito 1: grosso affioramento di bauxite con una struttura di filone. La parte esposta pesa circa 20 tonnellate (foto Merlak).

Fig. 52 - Deposit 1: large bauxite outcrop with a vein structure. The exposed part weighs about 20 tons (photo Merlak).

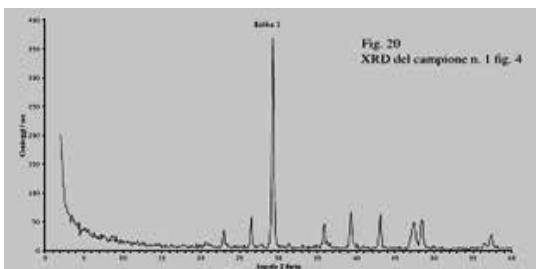
È il deposito maggiore per dimensioni trovato nell'area tra Baška. Si vedono tracce di scavi, assaggi di prospezioni e segni di percorsi attrezzati che dovrebbero risalire agli anni trenta del novecento (comunicazione personale dei locali). Il deposito emerge tra calcari paleocenici. In questo deposito sono stati analizzati 5 campioni.

DESCRIZIONE DEI CAMPIONI

DEPOSITO N. 1



Fig. 53 a, b - Roccia argillosa, compatta, molto porosa, poco resistente alla percussione, friabile in alcune parti. Peso specifico 2,0. Tessitura plastica con lineazioni di tipo stilolitico e leggere differenziazioni minerali, rilevabili dalle sfumature cromatiche. Dal tipo di roccia sembra che sia presente un notevole contenuto di sostanze allo stato colloidale. L'esame diffrattometrico rivela essenzialmente calcite e quarzo. È probabile la presenza di fillosilicati. Fig. 53 a, b - Clayey rock, compact, very porous, not very resistant to percussion, friable in some parts. Specific weight 2.0. Plastic texture with stylolitic lineations and light mineral differentiations, detectable by the chromatic shades. From the type of rock, it seems that there is a notable content of substances in the colloidal state. The diffractometric examination reveals essentially calcite and quartz. The presence of phyllosilicates is probable.



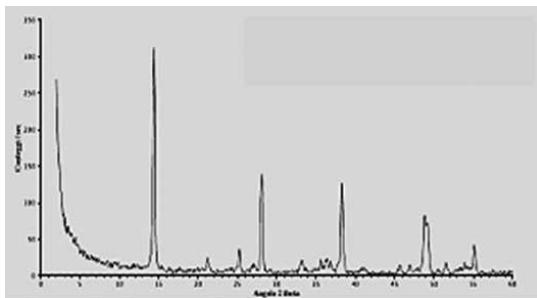


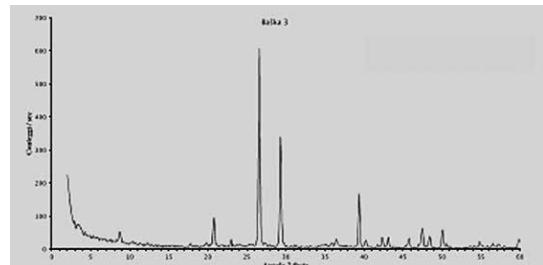
Fig. 54 a, b - Bauxite compatta, porosa, resistente alla percussione, peso specifico 2,2. Struttura composita, simile a masse pisolitiche irregolari rosso mattone immersi in pasta di fondo beige. All'esame microscopico in dettaglio la roccia si presenta costituita da ovoidi irregolari con tracce di accrescimento con concrezionamento concentrico, immersi in una sub microscopica matrice rosso mattone con sfumature tendenti al beige. L'esame diffrattometrico rivela essenzialmente una composizione mista di boehmite e goethite. È assente la fase calcitica.

Fig. 54 a, b - Compact, porous, impact-resistant bauxite, specific weight 2.2. Composite structure, similar to irregular brick-red pisolithic masses immersed in a beige groundmass. Upon detailed microscopic examination the rock appears to be made up of irregular ovoids with traces of growth with concentric concretion, immersed in a submicroscopic brick-red matrix with shades tending towards beige. Diffractometric examination reveals essentially a mixed composition of boehmite and goethite. The calcitic phase is absent.



Fig. 55 a, b - Roccia argillosa, compatta e porosa, poco resistente alla percussione. Peso specifico 2,1. La struttura rivela la presenza di masserelle irregolari beige, grigio scure e nere immerse in una pasta grigio chiara. L'esame diffrattometrico rivela essenzialmente quarzo, calcite ed una argilla di tipo illitico.

Fig. 55 a, b - Clayey rock, compact and porous, not very resistant to percussion. Specific weight 2.1. The structure reveals the presence of irregular beige, dark grey and black masses immersed in a light grey paste. The diffractometric examination reveals essentially quartz, calcite and an illitic clay.



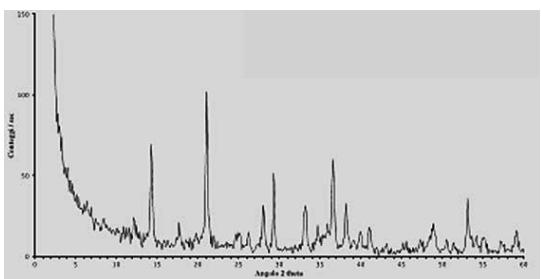


Fig. 56 a, b - Bauxite rosso marrone, molto compatta e relativamente poco porosa, a struttura abbastanza omogenea, resistente alla percussione. Peso specifico 2,2.

L'esame diffrattometrico rivela essenzialmente una composizione mista di boehmite, goethite e calcite. È probabile che la calcite rilevata con XRD sia conseguente alla frantumazione in fase tectonica di frammenti di roccia calcarea, accidentalmente inclusi ai livelli delle zone di contatto tra bauxite e roccia incassante.

Fig. 56 a, b - Red-brown bauxite, very compact and relatively little porous, with a fairly homogeneous structure, resistant to percussion. Specific gravity 2.2. The diffractometric examination reveals essentially a mixed composition of boehmite, goethite and calcite. It is likely that the calcite detected with XRD is consequent to the tectonic shattering of fragments of calcareous rock, accidentally included at the levels of the contact zones between bauxite and enclosing rock.

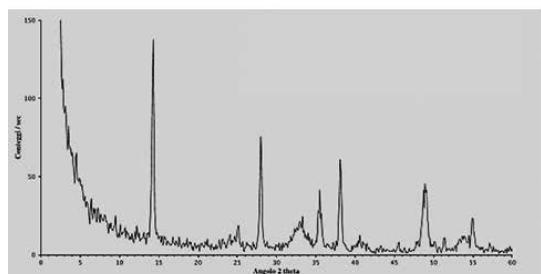
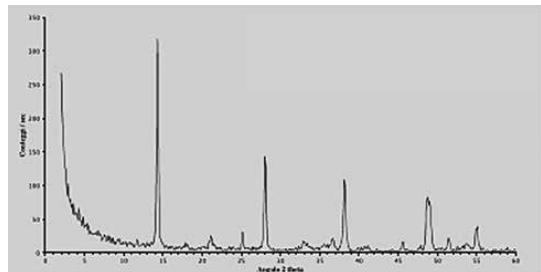


Fig. 57 a, b, c - Bauxite da beige a rosso marrone, molto compatta e porosa, resistente alla percussione. Peso specifico 2,1. La struttura presenta una continua differenziazione minerale. Per questo campione sono state prodotte due polveri omogeneizzate (beige e rossa) con due analisi XRD. Fig. 87 b: colore beige; Fig. 87 c: colore rosso-mattone.

Fig. 57 a, b, c - Beige to reddish brown bauxite, very compact and porous, resistant to percussion. Specific gravity 2.1. The structure shows a continuous mineral differentiation. For this sample two homogenized powders (beige and red) were produced with two XRD analyses. Fig. 87 b: beige color; Fig. 87 c: brick-red color.

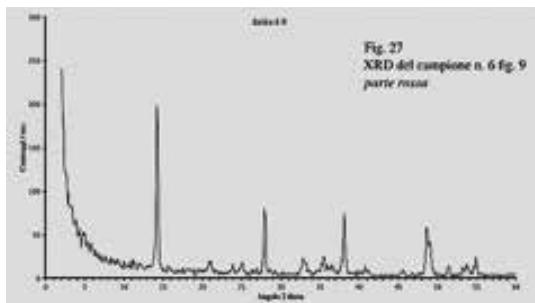
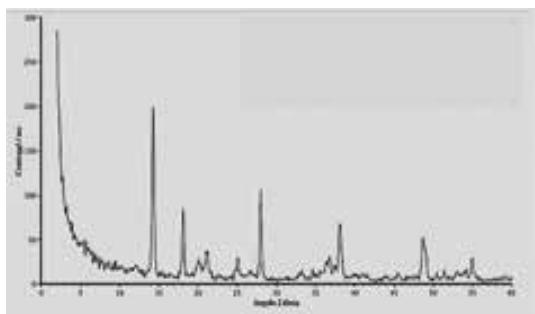


Fig. 58 a, b – Bauxite da beige a rosso marrone, molto compatta e poco porosa. La struttura è costituita da una continua differenziazione minerale. Al taglio lucido si osserva che la parte beige è caratterizzata da irregolari microstrutture simili ad ovoidi

bianchi allungati nello stesso verso facendo sembrare questa parte come quella originale progressivamente modificata in una pasta micritica rosso mattone).

Per questo campione sono state prodotte due polveri omogeneizzate (beige e rossa) con due analisi XRD. L'esame diffrattometrico delle polveri beige rivela la presenza di boehmite, goethite e gibbsite. L'esame diffrattometrico delle polveri rosse rivela essenzialmente boehmite ed hematite. Differenziazioni in seno alla massa bauxitica degli ossidi di ferro. Nella pasta beige compare la gibbsite, non rilevata in altri campioni.

In sezione sottile prevale una micrite giallo-beige invasa da masserelle rosso mattone che tendono a concentrarsi nella massa. Sono presenti ovoidi molto irregolari a struttura concentrica e dotate di nucleo. Base della foto: 15 cm.

Fig. 58 a, b – Beige to red-brown bauxite, very compact and not very porous. The structure is made up of a continuous mineral differentiation. When cut in a polished way, it is observed that the beige part is characterized by irregular microstructures similar to white ovoids elongated in the same direction, making this part appear like the original one, progressively modified in a brick-red micritic paste.

For this sample, two homogenized powders were produced (beige and red) with two XRD analyses. The diffractometric examination of the beige powders reveals essentially boehmite, goethite and gibbsite. The diffractometric examination of the red powders reveals essentially boehmite and hematite. Differentiations, within the bauxitic mass, of the iron oxides. Gibbsite appears in the beige paste, not detected in the other samples.

In thin section, a yellow-beige micrite prevails, invaded by brick-red masses that tend to concentrate in the mass. There are very irregular ovoids with a concentric structure and a nucleus. Base of the photo: 15 cm.

Fig. 59 a, b - Calcare fortemente brecciato e ricco di intrusioni di materiale bauxitico. Peso specifico 2,5. L'esame diffrattometrico delle polveri omogeneizzate ricavate dal materiale intruso rivela essenzialmente boehmite e goethite. Questi tipi di roccia sono spesso presenti ai bordi dei corpi bauxitici veri e propri ma sono rinvenibili anche come chiazze dello spessore di qualche centimetro su superfici calcaree, come conseguenza di materiale strizzato attraverso microfessure. Questi litotipi sono talvolta descritti in letteratura come sideroliti. Fig. 59 a, b - This is a highly brecciated limestone rich in intrusions of bauxitic material. Specific weight 2.5. The diffractometric examination of the homogenized powders obtained from the intruded material reveals essentially boehmite and goethite. These types of rock are often present at the edges of the actual bauxitic bodies but can also be found as patches of a few centimeters thick on calcareous surfaces, as a consequence of material squeezed through microcracks. These lithotypes are sometimes described in the literature as siderolites.

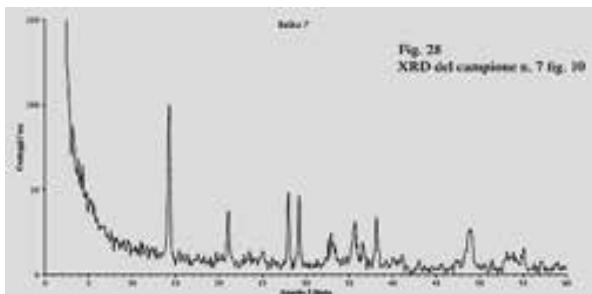
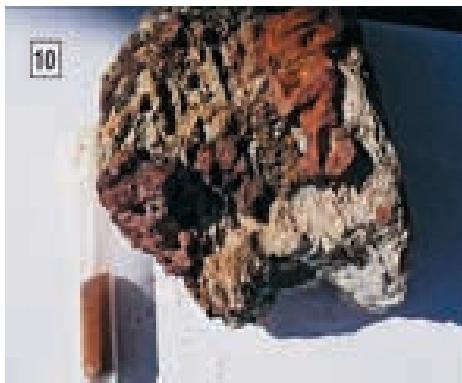


Fig. 59
XRD del campione n. 7 fig. 10

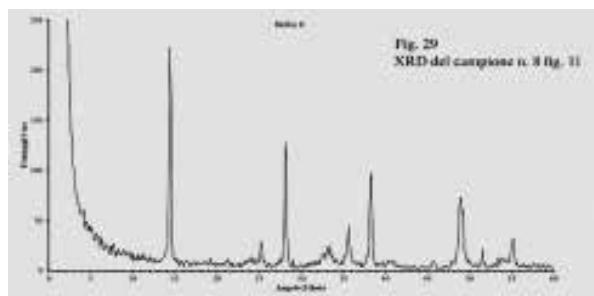


Fig. 60 a, b - Bauxite bruno - rossastra tendente al rosso marrone, porosa, compatta, resistente alla percussione. Presenta vene di colorazione beige. Peso specifico 2,3. L'esame diffrattometrico delle polveri omogeneizzate ricavate del materiale intruso nel calcare rivela essenzialmente boehmite ed ematite.
Fig. 60 a, b - Brown-reddish bauxite tending to reddish brown, porous, compact, resistant to percussion. It has beige veins. Specific weight 2.3. The diffractometric examination of the homogenized powders obtained from the material intruded into the limestone reveals essentially boehmite and hematite.

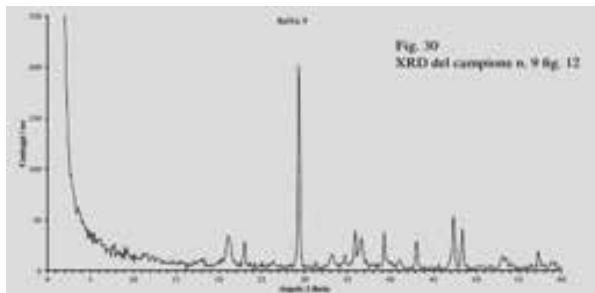


Fig. 61 - Roccia argillosa, poco compatta, porosa, nera (all'incisione si rivela colore marrone). Poco resistente alla percussione. Peso specifico 1,9. Presenta l'aspetto di una breccia. Il materiale legante è compatto di colore grigio chiaro. È rara (in più anni sono stati individuati solamente due piccoli affioramenti, l'altro si trova a circa 300 metri di quota a sud di Baška, sul sentiero escursionistico che collega Baška stessa a Stara Baška). L'esame diffrattometrico delle polveri omogeneizzate rivela essenzialmente calcite e goethite.

Fig. 61 - Clay rock, not very compact, porous, black (it reveals a brown colour when incised). Poor resistance to percussion. Specific weight 1.9. It has the appearance of a breccia. The binding material is compact and light grey in colour. It is rare (over several years only two small outcrops have been identified, the other is located at about 300 metres above sea level south of Baška, on the hiking trail that connects Baška itself to Stara Baška). Diffractometric examination of the homogenised powders reveals mainly calcite and goethite.

DEPOSITO N. 2

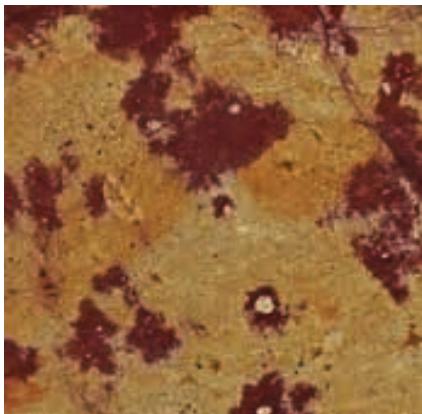


Fig. 62 - Deposito n. 2 (sopra Bunkuluka) - Taglio lucido di bauxite compatto con sfumature dal beige al rosso mattone. Base della foto: 60 mm (foto Merlak).

Fig. 62 - Deposit No. 2 (above Bunkuluka) - Polished cut of compact bauxite with shades from beige to brick red. Base of photo: 60 mm (photo Merlak).

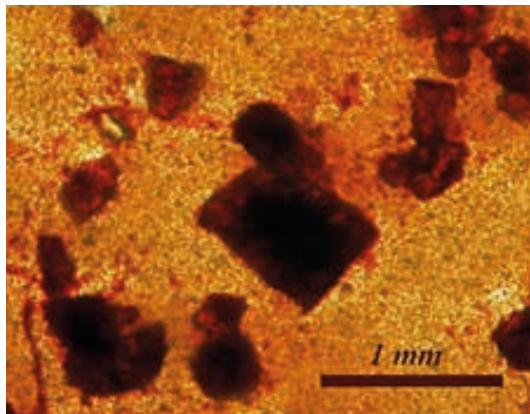


Fig. 63 - Dettaglio in sezione sottile della parte chiara della bauxite. Diffusi microcristalli di ossidi sono immersi nella pasta micritica beige. Base della foto 3 mm (foto Merlak).

Fig. 63 - Thin-section detail of the light part of the bauxite. Diffuse microcrystals of oxides are immersed in the beige micritic paste (photo Merlak).

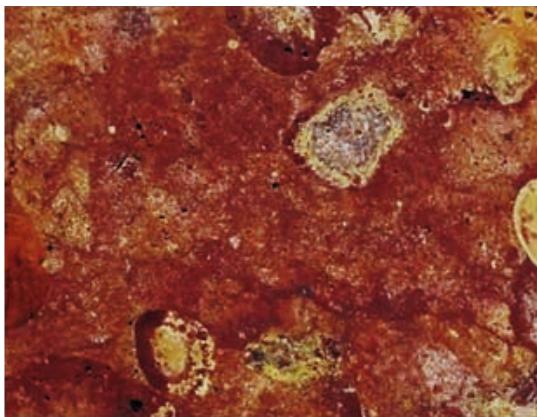


Fig. 64 - Deposito n. 1 (sopra Baška versante meridionale del M. Hlam) - Sezione sottile di bauxite costituita da ovoidi irregolari con tracce di accrescimento con concrezionamento concentrico, immersi in una submicroscopica matrice rosso mattone con sfumature tendenti al beige.

Composizione mista di boehmite e goethite. È assente la fase calcitica. Base della foto: 20 mm (foto Merlak).

Fig. 64 - Deposit no. 1 (above Baška, southern slope of Mt. Hlam) - Thin section of bauxite consisting of irregular ovoids with traces of growth with concentric concretion, immersed in a submicroscopic brick-red matrix with shades tending towards beige. Mixed composition of boehmite and goethite. The calcitic phase is absent. Base of the photo: 20 mm (photo Merlak).

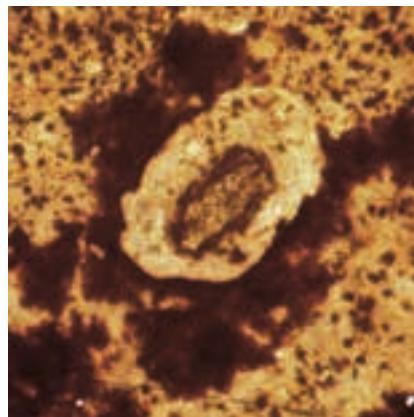


Fig. 65 - Dettaglio in sezione sottile di una una micrite giallo-beige invasa da addensamenti minerali rosso mattone che tendono a concentrarsi in corpi. Sono presenti ovoidi molto irregolari a struttura concentrica e dotate di nucleo. Foto Merlak. Base della foto 2 mm.

Fig. 65 - Thin section detail of a yellow-beige micrite invaded by brick-red mineral densities that tend to concentrate in bodies. Very irregular ovoids with a concentric structure and a nucleus are present. Photo Merlak. Base of the photo 2 mm.

Nel complesso I litotipi bauxitici dell'area a nord di Baska hanno caratteristiche peculiari e si differenziano dagli altri litotipi studiati.

STARA BAŠKA

Sotto l'aspetto geo-stratigrafico le bauxiti di Stara Baška sono rintracciabili in corrispondenza della parte terminale della successione calcarea.

I depositi sono numerosi, soprattutto nell'area a ovest e nord-ovest del paese. Si tratta di scavi delle dimensioni medie di una decina di metri con profondità non superiori a 5-10 metri.

Qualche deposito è ubicato in prossimità della costa, dove è possibile rintracciare ancora resti di strutture di scivolamento del materiale verso mare, per la raccolta in imbarcazioni.

L'esplorazione delle aree interne è particolarmente complessa a causa del terreno pietroso e rocce molto aguzze. Le piste sono scarse e non segnate, ed i bruschi dislivelli rendono pericolose le discese. In questo contesto vi sono alcune aree che sono state sottoposte a scavo per l'estrazione.

Non è disponibile un materiale storico relativo alle estrazioni di bauxite, ma si ritiene che qui gli scavi siano iniziati degli anni venti del novecento e conclusi verso la fine della II guerra mondiale. Non esistono registri relativi alla quantità di materiale estratto.

Il numero di cave in quest'area è comunque elevato. Durante le ricerche ho contato una quindicina di scavi, ma il numero preciso è sconosciuto.

I depositi più importanti sono presenti sul tratto di costa ad ovest-nord-ovest del paese.

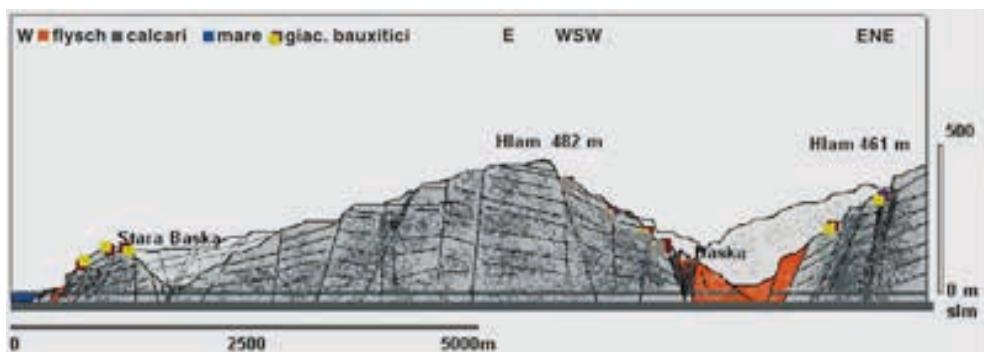


Fig. 66 - Sezione indicativa ENE-WNW comprendente Baška e Stara Baška I punti gialli corrispondono a depositi di bauxite.

Fig. 66 - Indicative ENE-WNW section including Baška and Stara Baška. Yellow dots correspond to bauxite deposits.

L'assenza totale di vegetazione conferisce all'ambiente un aspetto speciale, difficilmente visibile in altre parti della Dalmazia. Della circolazione idrica sotterranea non si sa nulla. Le sorgenti marine sono scarse e difficilmente rintracciabili.

Nel settore a WNW di Stara Baška ci sono, e sono percorribili, due carraeche costruite ai tempi degli scavi per agevolare il trasporto via terra. Sono relativamente larghe (circa 1,5 metri) e consentono l'aggiramento dei rilevi evitando faticosi spostamenti. Diversamente l'area a NW del paese, in prossimità del camping, non ha sentieri e per raggiungere gli scarsi scavi qui presenti è necessario salire senza alcuna pista.



Fig. 67 - Ubicazione indicativa dei depositi di bauxite nell'area di Stara Baška.

Fig. 67 - Indicative location of bauxite deposits in the area of Stara Baška.



Fig. 68 - Salita di un rilievo costiero nella zona a WNW di Stara Baška (foto Laila Merlak).

Fig. 68 – Rise of a coastal relief in the area WNW of Stara Baška (photo Laila Merlak).

I DEPOSITI

Si descrive una cava (qui indicata come deposito 1) che presenta un volume di scavo di circa 150 metri cubi. La cava è situata a 30 metri sul livello del mare ed al tempo dello sfruttamento era collegata alla costa da una serie di attrezzature di trasporto a scivolo per facilitare l'imbarco diretto su natanti della bauxite, e di queste attrezzature c'è ancora qualche traccia.

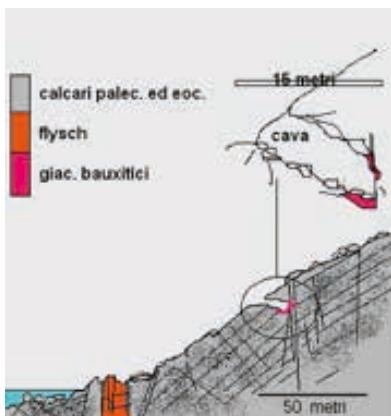


Fig. 69 - Ubicazione del deposito 1 in prossimità della costa.
Fig. 69 - Location of Deposit 1 near the coast.



Fig. 70 - Affioramenti bauxitici nel deposito 1 - Stara Baška (foto Merlak).

Fig. 70 - Bauxitic outcrops in Deposit 1 - Stara Baška (photo Merlak).

Fig. 71 - Ingresso del deposito n. 1. Stara Baška (foto Merlak).

Fig. 71 - Entrance to warehouse no. 1. Stara Baška (photo Merlak).



Fig. 72 - Taglio lucido di bauxite del deposito 1 Campione 1 (foto Merlak).

Fig. 72 - Polished cut of bauxite from deposit 1 Sample 1 (photo Merlak).

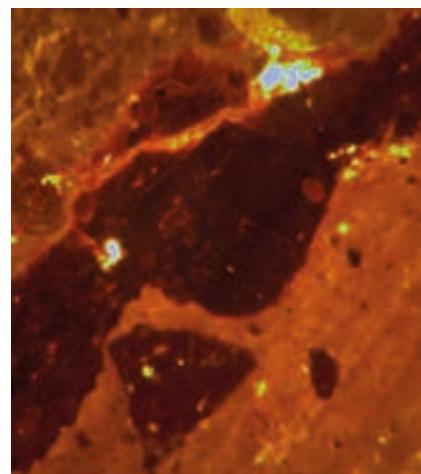


Fig. 73 - Sezione sottile in dettaglio del campione 1. Base della foto 500 micron (foto Merlak).

Fig. 73 - Detailed thin section of sample 1. Base of photo 500 microns (photo Merlak).

DEPOSITO 1

Bauxite compatta colore rosso scuro tendente al marrone. Omogenea nella struttura in tutto il deposito, con presenza di diffusi piccoli pisoliti di colore beige-chiaro e di dimensioni variabili da 0,1 mm a 5 mm. Peso specifico 2,5. Scarsamente porosa, resistente alla percussione. Esistono nel territorio varietà più chiare.

Raccolta nella cava a WNW di Stara Baška.

L'esame diffrattometrico rivela la presenza di bohemite ed ematite in un rapporto di circa 3:1 ed altre fasi minori non bene determinabili o quantificabili

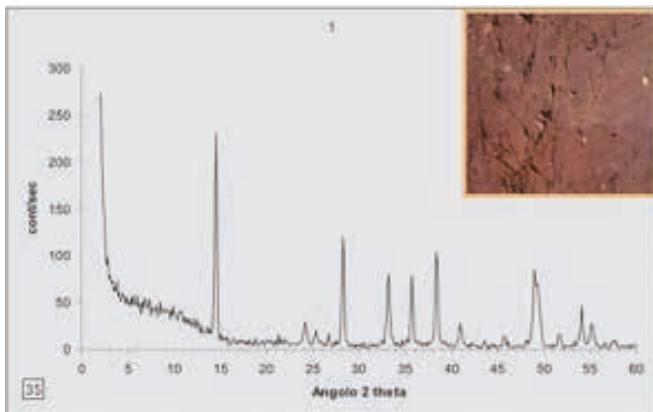


Fig. 75 - Deposito n. 1. Campione 1. Bauxite compatta. Esame diffrattometrico eseguito presso il Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università di Trieste da Davide Lenaz.

Fig. 75 - Deposit no. 1. Sample 1. Compact bauxite. Diffractometric examination carried out at the Department of Mathematics and Geosciences of the University of Trieste by Davide Lenaz.

ALTRI CAMPIONAMENTI

Bauxite compatta caratterizzata da una struttura di tipo scistoso con variazioni di composizione che si manifestano in una tessitura ad andamento quasi plastico.

Le colorazioni variano dal beige chiaro al marrone, passando per il rosso, e sono determinate da differenti composizioni che si ripetono nella massa.

Peso specifico 2,4. Poco porosa, molto resistente alla percussione.

Raccolta in un giacimento a NW di Stara Baška:

Rara: non sono stati rintracciati altri esemplari simili.

L'esame diffrattometrico rivela:

– per la parte beige chiaro: boehmite e goethite

– per la parte marrone: boehmite e ematite.

Sono presenti tracce di altre fasi minerali non bene determinabili.



Fig. 76 - Bauxite compatta con struttura di tipo scistoso con variazione di composizione che mostrano una tessitura ad andamento plastico. Le colorazioni variano dal beige chiaro al mattone, passando per il rosso. Rara: non sono stati rintracciati altri esemplari. L'esame diffrattometrico rivela per la parte beige chiaro: boehmite e goethite; per la parte marrone: boehmite ed hematite. Sono presenti altre fasi minerali non bene determinabili (foto Merlak).

Fig. 76 – Compact bauxite with a schistose structure and compositional variations showing a plastic texture. Colors range from light beige to brick red. Rare: no other specimens have been found. Diffraction analysis reveals boehmite and goethite in the light beige portion; boehmite and hematite in the brown portion. Other mineral phases are present, but cannot be clearly identified (photo Merlak).

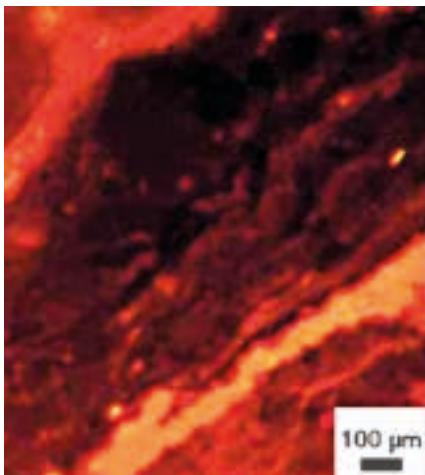


Fig. 77 - Ingrandimento microscopico in sezione sottile del campione (foto Merlak).
Fig. 77 - Microscopic magnification of a thin section of the sample (photo Merlak).

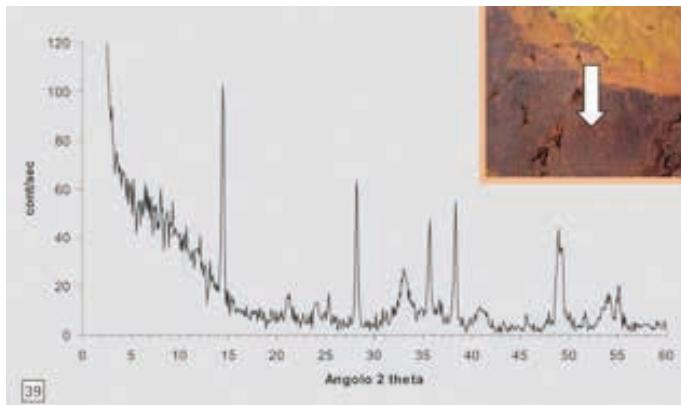


Fig. 78 - Diffrattometria del campione di Fig. 76 - parte marrone. Prevalenza di boehmite e hematite.
Fig. 78 - Diffractometry of the sample in Fig. 76 – brown part. Prevalence of boehmite and hematite.

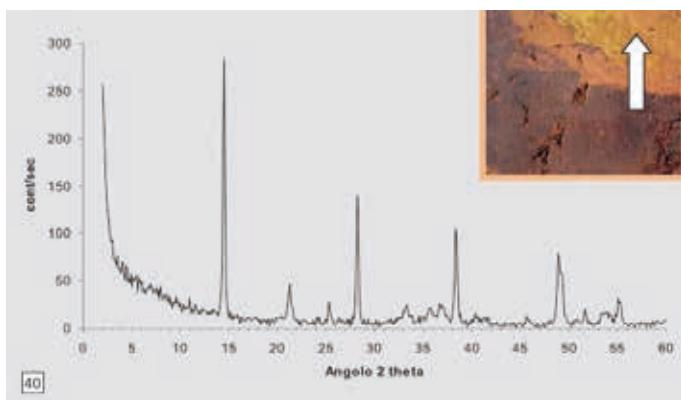


Fig. 79 - Diffrattometria del campione di fig. 76 - parte marrone. Prevalenza di boehmite e goethite.
Fig. 79 - Diffractometry of the sample in Fig. 76 - brown part. Prevalence of boehmite and goethite.

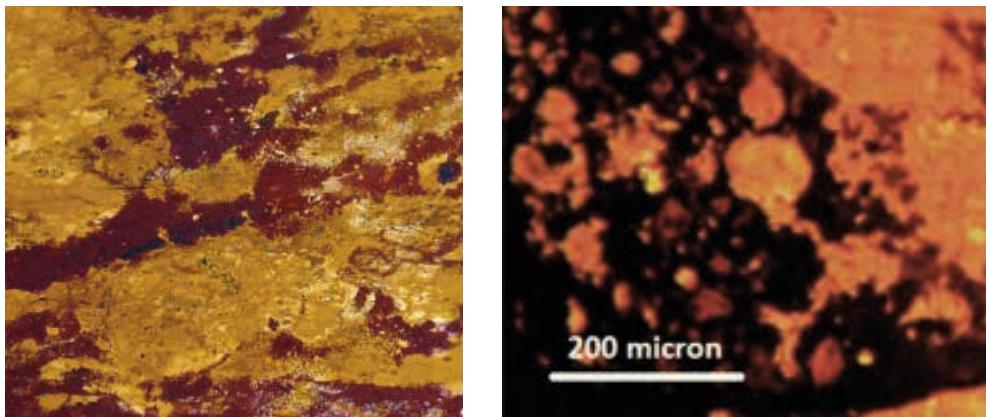


Fig. 80 e 80 a - Bauxite molto compatta con massa di fondo colore beige chiaro con venature e striature a struttura scistosa di colore rosso-violaceo. Peso specifico 2,6. Non porosa, molto resistente alla percussione. Raccolta in un giacimento a NW di Stara Baška.

Simili bauxiti, con tessitura e colore leggermente diversi, sono state individuate anche nell'area di Baška a qualche chilometro di distanza. Può essere definito quindi un litotipo comune. L'esame diffrattometrico rivela la presenza predominante di boehmite per circa il 90% e subordinatamente di goethite. Si tratta dunque di una roccia ad elevato contenuto di alluminio. In fig. 80 a è riportato un dettaglio al microscopio della sezione sottile del litotipo (foto Merlak).

Fig. 80, 80 a - Very compact bauxite with a light beige groundmass and red-purple schistose veins and striations. Specific gravity 2.6. Non-porous, highly resistant to impact. Collected from a deposit NW of Stara Baška: Location: 14° 40' 30" E longitude - 44° 58' 18" N latitude.

Similar bauxites, with slightly different texture and color, have also been identified in the Baška area, a few kilometers away (see sample 4 - Fig. 7). It can therefore be defined as a common lithotype. Diffractometric analysis reveals the predominant presence of boehmite (approximately 90%) and a subordinate presence of goethite. It is therefore a rock with a high aluminum content. In Fig. 80 a shows a microscopic detail of the thin section of the lithotype (photo Merlak).

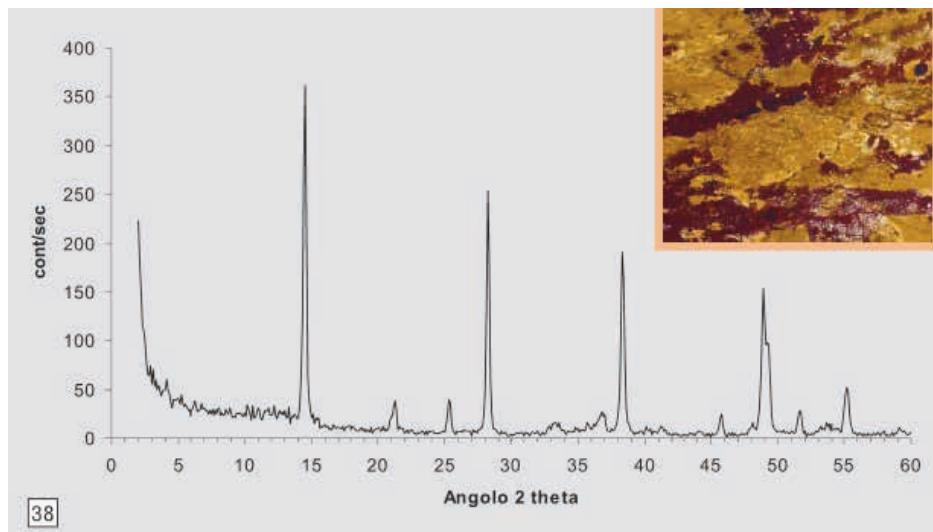
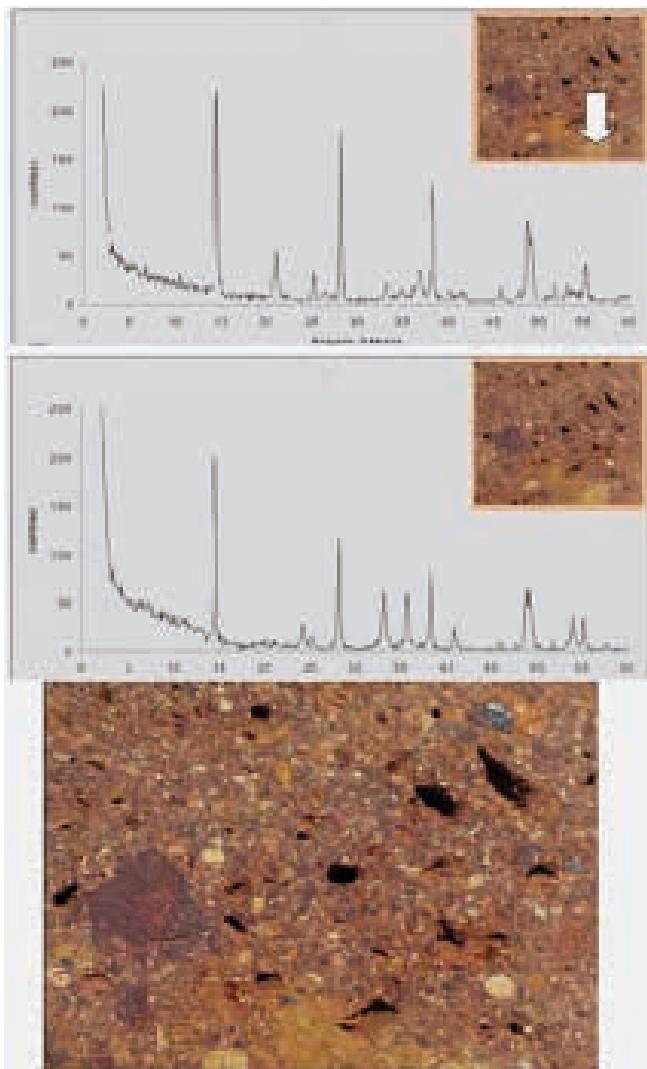


Fig. 81 - Diffrattometria del campione della fig. 80.

Fig. 81 - Diffractometry of the sample in fig. 80.



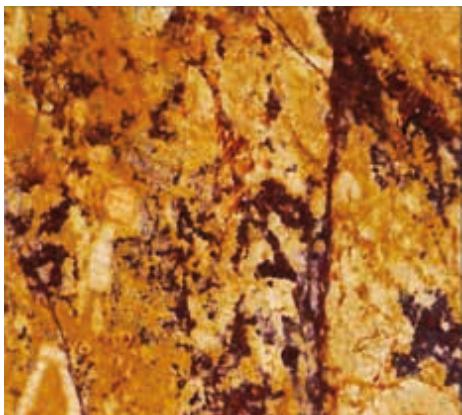


Fig. 83 - Bauxite molto compatta con massa di fondo colore beige chiaro con venature, chiazze e striature ad andamento scistoso di colore rosso-viola. Le concentrazioni minerali rosso-viola sono distribuite nella massa in maniera eterogenea. Peso specifico 2,6. Non porosa, molto resistente alla percussione. Raccolta in un giacimento a NW di Stara Baška (foto Merlak).

Fig. 83 - Very compact bauxite with a light beige groundmass with red-purple veins, patches, and schistose streaks. The red-purple mineral concentrations are heterogeneously distributed throughout the mass. Specific gravity 2.6. Non-porous, highly resistant to impact. Collected from a deposit northwest of Stara Baška (photo Merlak).

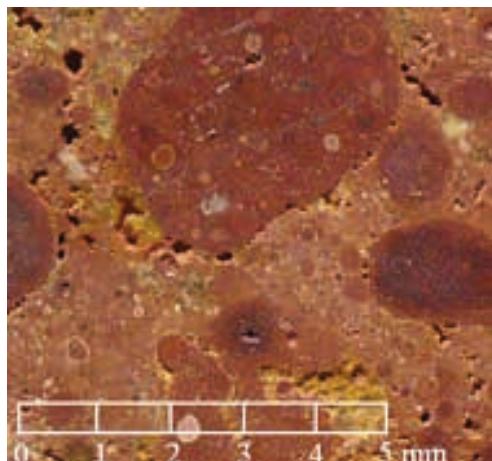
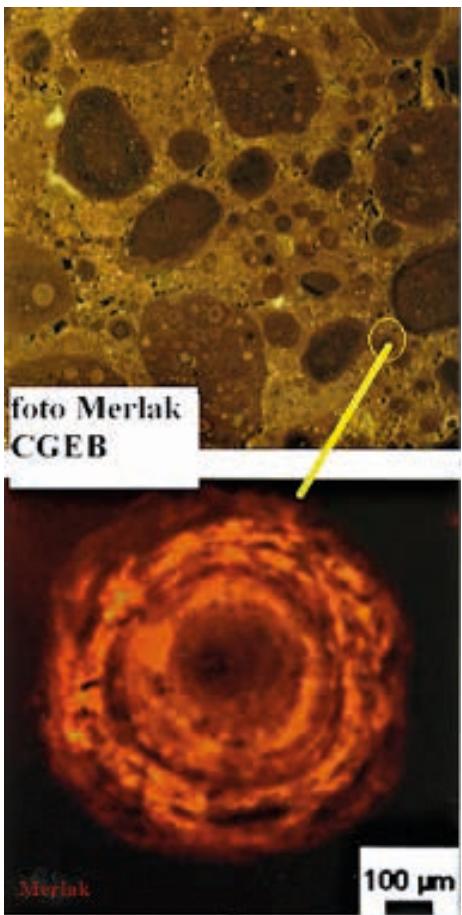


Fig. 84 a - Bauxite oolitica, molto compatta e molto resistente alla percussione, priva di porosità. Peso specifico 2,6. Raccolta sul versante nord che da Baška porta a Stara Baška. Molto rara (unico esemplare rinvenuto durante la ricerca).

Si tratta di una roccia con ooliti di dimensioni variabili tra 0,5 mm e 5 mm. L'esame mineralogico al taglio lucido rivela la presenza di numerosi piccoli nuclei oolitici di accrescimento all'interno delle singole ooliti.

In fig. 84 b è riportato un particolare ingrandito delle ooliti presenti nel litotipo 84 a.

In fig. 84 c un dettaglio del litotipo. All'interno degli ovoidi accrescimento di minuscole ooliti (foto Merlak).

Fig. 84 a - Oolitic bauxite, very compact and very resistant to percussion, without porosity. Specific weight 2.6. Collected on the northern slope that leads from Baska to Stara Baska. Very rare (only specimen found during the research).

It is a rock with oolites of variable size between 0.5 mm

and 5 mm. The mineralogical examination of the polished cut reveals the presence of numerous small oolitic growth nuclei within the individual oolites.

Fig. 84 b shows an enlarged detail of the oolites present in lithotype 84 a.

Fig. 84 c shows a detail of the lithotype. Inside the ovoids, growth of tiny oolites (photo Merlak).

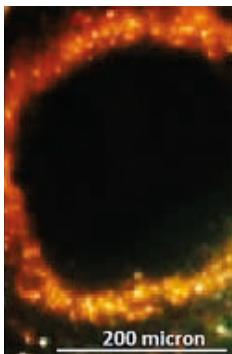


Fig.85 - Dettaglio ad elevato ingrandimento di un particolare di bauxite oolitica (rilievi tra Baska e Stara baska). Foto Merlak.

Fig. 85 - High-magnification detail of a piece of oolitic bauxite (reliefs between Baska and Stara Baska). Photo Merlak.

“Una bauxite oolitica (con clasti bauxitici e calcarei) è descritta da Venturini, Sartorio, Tentor e Tunis, 2008, in: Depositi bauxitici nel Cenomaniano-Santoniano del M. Sabotino (Gorizia, Italia nord-orientale): nuovi dati stratigrafici e implicazioni paleogeografiche inerenti il settore nord-orientale della piattaforma Friulana. Boll. Soc. Geol. Ital., 127, 2: 439-452, un estratto del quale è ripetuto in “Paleocarsismo del Monte Sabotino”: 2009 - Geositi del Friuli-Venezia Giulia: 308-309. Questi litotipi del Sabotino sono completamente diversi dal litotipo dalmato, come verificato direttamente durante un rilevamento sul posto.

Ooliti bauxitiche sono segnalate da Sandro Venturini et. al. nell’area del monte San Michele: Venturini S., Tentor M., Tunis G., 2008 – Episodi continentali e dulcicoli ed eventi biostratigrafici nella sezione Campaniano-Maastrichtiana di Cotici (M.te San Michele, Gorizia). Natura Nascosta, 36: 6-23.”

Queste ultime ooliti bauxitiche sono simili a quelle descritte da Šinkoveć B. et al., 1994 e riguardanti le bauxiti piritizzate di Minjera (centro Istria).

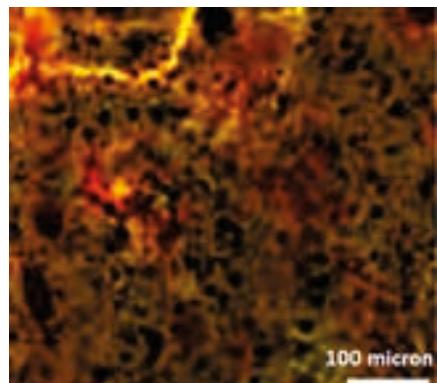


Fig. 86 - Bauxite carsica proveniente dal sentiero Rilke (Duino Aurisina). È un raro esempio di bauxite presente nel Carso classico. Per gentile concessione degli autori.

Fig. 86 - Karst bauxite from the Rilke Trail (Duino Aurisina). This is a rare example of bauxite found in the Classical Karst. Courtesy of the authors.

Anna Tentor segnala la presenza di piccole sacche di ooidi bauxitici presso il sentiero Rilke di Trieste: Tentor A., 2009 - Le stromatoliti del sentiero Rilke (Duino, Trieste). Natura Nascosta, 39: 19-25.

In questo caso specifico il litotipo illustrato dalla Tentor è simile alla bauxite pisolitica (oolitica) di Baška (fig. 86).

Gli studi sulle bauxiti carsiche di Baska e Stara Baska hanno comportato 6 anni di ricerche, campionamenti, analisi. Durante i lunghi e faticosi attraversamenti del territorio sono stati individuati molti depositi di piccole dimensioni, quasi tutti già sottoposti ad assaggi compiuti nel novecento per l'estrazione.

MINJERA - CENTRO ISTRIA - BUZET

Le bauxiti della località Minjera, Centro Istria, sono state le prime al mondo ad essere analizzate. Sono bauxiti piritizzate che si sono depositate nel corso di una fase di esposizione sub-aerea nel tardo Cretaceo e Paleocene nell'area settentrionale della penisola istriana.



Fig. 87 a - Ingresso del giacimento d15 di Minjera. Una faglia di notevole ridgetto separa un deposito di bauxite piritifera dai calcari paleocenici, che qui hanno un assetto sub-orizzontale. (Foto Laila Merlak). Base della foto 3 metri.

Fig. 87 a - Entrance to the Minjera deposit d15. A severely displaced fault separates a pyritiferous bauxite deposit from Paleocene limestones, which are sub-horizontal here. (Photo: Laila Merlak). Base of photo: 3 meters.

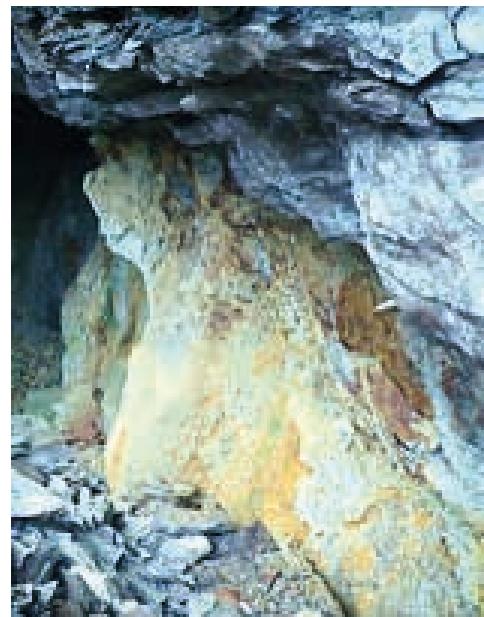


Fig. 87 b - La volta è costituita da calcari neri, lamellari, molto friabili, ed è soggetta a continui crolli. La parete ovest è costituita da calcari compatti paleocenici intensamente mineralizzati. Sul lato destro della foto è ubicata la colata di cristalli aghiformi di gesso (foto Laila Merlak). Base della foto 2 metri.

Fig. 87 b - The vault is composed of black, lamellar, highly friable limestones and is subject to continuous collapse. The west wall consists of compact, intensely mineralized Paleocene limestones. On the right side of the photo is a flow of needle-shaped gypsum crystals (photo: Laila Merlak). Base of photo: 2 meters.

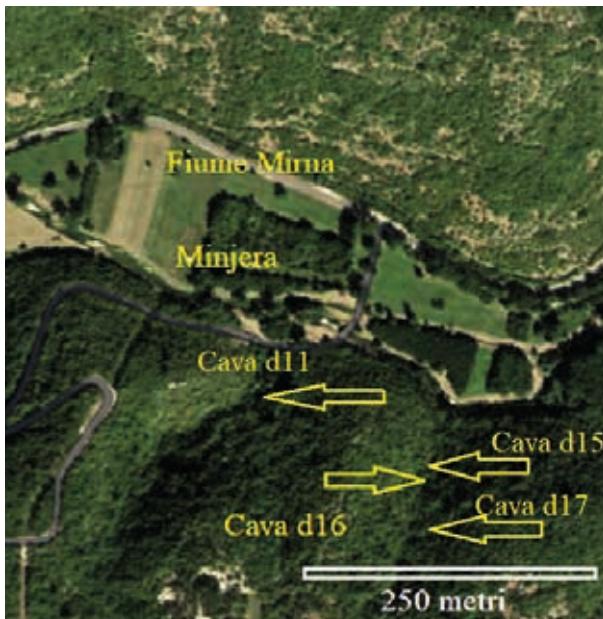


Fig. 87 c - Mappa aerea di Minjera con indicazione dei depositi studiati.

Fig. 87 c - Map of the deposits in Minjera.



Fig. 87 d - Ubicazione geografica di Minjera.

Fig. 87 d - Geographic location of Minjera.

Il primo lavoro moderno e completo sulle bauxiti piritizzate di Minjera è attribuibile a ŠINKOVEC B. et al. (1994).

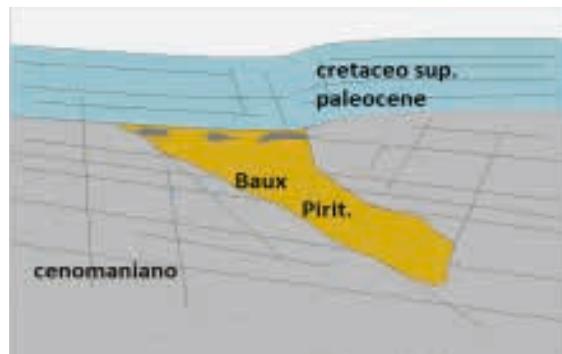
Una accurata descrizione dei giacimenti si trova anche nell' "Excursion Guide Book" del Primo Congresso Geologico Croato del 1995 (GABRIĆ A. et al., 1995).

Agli Atti dello stesso Congresso sono riportati i risultati delle ricerche compiute sui radio-nucleidi presenti nelle bauxiti di Minjera (GABRIĆ A. & PROHIC E., 1995).

Altre notizie sui giacimenti sono riportate da Marusić et al., 1993 e 1995 e da SAKAĆ ET AL., 1993.

Le bauxiti di Minjera si sono sviluppate sopra i calcari carsificati del Cenomaniano superiore, testimonianza della fase di una lunga esposizione subaerea secondo lo schema di fig. 88.

Fig. 88 - Schema generalizzato dei depositi di bauxite di Minjera. I depositi lateritici si sono accumulati e bauxitzati in canyon carsici e doline sviluppatesi sui calcari del Cenomaniano superiore. Le caratteristiche di esposizione subaerea hanno anticipato la lunga fase di carsismo alla quale è seguita la sedimentazione del Cretaceo sup-Paleocene. Fig. 88 - Generalized diagram of the Minjera bauxite deposits. The lateritic deposits accumulated and bauxitized in karst canyons and sinkholes that developed on the Upper Cenomanian limestones. The sub-aerial exposure characteristics anticipated the long karst phase followed by the Upper Cretaceous-Paleocene sedimentation.



FORMAZIONE

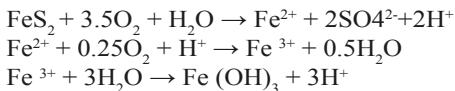
Il processo di piritizzazione nelle bauxiti di Minjera è avvenuto in più stadi. Nella prima fase si sono formate pirite anedrale e framboideale di dimensioni micrometriche, che sono state successivamente ricoperte e sostituite da una pirite a struttura di tipo *colloforme* (semi-fluida, senza struttura) nella seconda fase. La fase finale della piritizzazione è stata caratterizzata dalla formazione di vene di pirite.

Le rocce di Minjera contengono, in misura diversa, quarzo e fillosilicati (caolinite, clorite, illite). Sono presenti ossidi di titanio. Si rinvengono in traccia: manganese, cromo, nichelio, stronzio, vanadio, cobalto, rame e zirconio. Nei depositi della area è presente la pirite associata a marcasite, anatase, tormalina e zircone.

I principali litotipi bauxitici di Minjera hanno un colore generalmente da rosso a rosso bruno, talvolta giallastro; questi litotipi sono frequentemente associati a litotipi grigio-biancastri che sono caratterizzati da un elevato contenuto di Al(OH)_3 .

Nella realizzazione del progetto “*Map of Mineral Deposits of Republic of Croatia*”, e relativamente alla stessa area di Minjera, è stata accertata la presenza, nei litotipi di queste bauxiti piritifere, di radionucleidi quali: ^{40}K , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U , ^{137}Cs (GABRIC A. & PROHIC E., 1995).

I minerali di pirite sono instabili in superficie e, a contatto con acqua e ossigeno e quindi, se sottoposti ad intensa alterazione, si decompongono facilmente. Nella reazione si libera Fe^{2+} dalla struttura della pirite e ioni H^+ dalle molecole d'acqua, che reagiscono con l'ossigeno formando Fe^{3+} e acqua. Questo ferro ferrico reagisce con l'acqua producendo Fe(OH)_3 . Le reazioni sotto sotto indicate:



L'ossidazione della pirite è stata collegata anche all'attività batterica.

L'effetto complessivo di questi processi chimici è il rilascio di idrogenioni che abbassano il pH locale attivando la solubilità di Fe^{2+} e di Fe^{3+} . Tutto ciò avviene in fase diagenetica iniziando dalla deposizione dei sedimenti. Le fasi successive, in prossimità della barriera geochemica, possono creare condizioni maggiormente neutre o alcaline. Queste condizioni favoriscono la precipitazione dell'idrossido di ferro (III) con formazione della goethite. Tutti questi processi si riscontrano anche nelle zone di arricchimento supergenico dei depositi.

Nei depositi piritiferi come quello di Minjera l'alterazione più evidente della bauxite è il cambiamento di colore da una bauxite rosso-mattone a quella di una miscela di roccia con colori gialli, beige e biancastri, processo questo è spesso definito “sbiancamento”, dove la bauxite bianca rappresenta il prodotto finale. Lo sbiancamento è associato a una diminuzione degli ossidi di ferro e a un relativo aumento degli idrossidi di alluminio, a volte fino a concentrazioni superiori al 60% e quindi con un arricchimento della qualità del deposito. Il processo di sbiancamento testimonia la ri-mobilizzazione del ferro (e di altri elementi più mobili), ed il movimento discendente che avviene con la percolazione delle soluzioni e la riprecipitazione. Il tutto va a formare concrezioni, depositi lenticolari e strati di pirite a vari livelli all'interno della bauxite (VALETON ET AL., 1987). Un processo simile è quello in cui vengono precipitati solfati secondari anziché solfuri, e questo giustificherebbe la presenza di strutture cristalline di gesso trovate all'entrata della miniera n. d15.

NIA (1971) ha suggerito che lo sbiancamento è anche associato a una perdita di cristallinità dell'ematite. La goethite che si forma dove lo sbiancamento è più evidente è generalmente

ben cristallizzata. Vi è comunque un consenso generale in tutta la letteratura sul fatto che lo sbiancamento non influenzi il tipo di minerali di alluminio presenti nella bauxite ma anzi rappresenti un arricchimento in idrossidi ed ossidi di alluminio (vedi fig. 90).

I LITOTIPI

Sono state eseguite campionature ritenute di maggiore interesse ritenute di maggiore interesse in prossimità dei depositi 11d, 15d, 16, 17d.

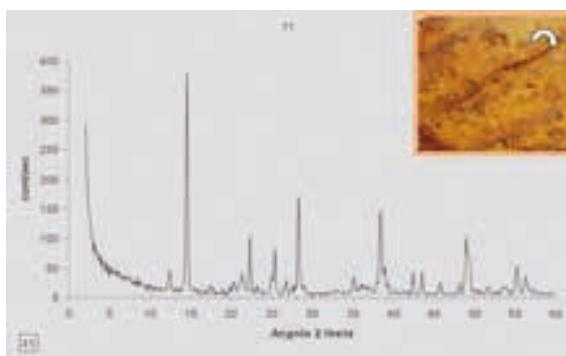
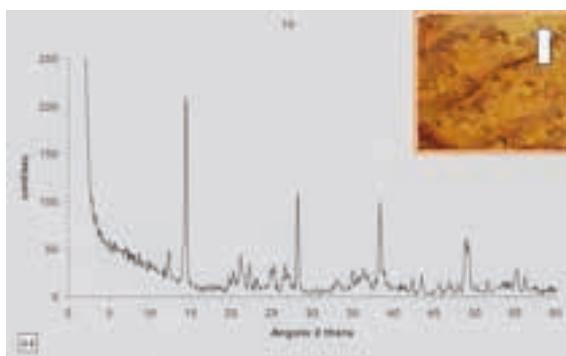
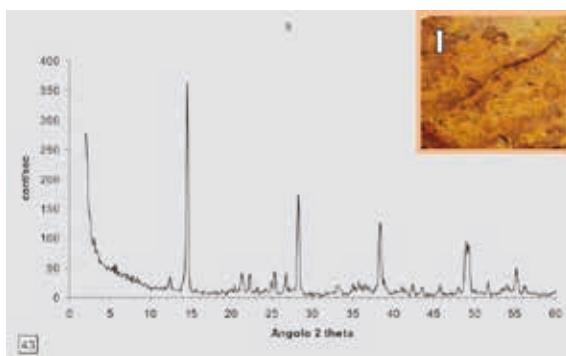


Fig. 89 a, b, c, d - Bauxite compatta caratterizzata dalla presenza di strutture simili ad ovoidi o pisoliti, di colore rosso mattone e grigio, immerse in una pasta di fondo beige chiaro. Piuttosto rara.

Peso specifico 2,1. Poco porosa, resistente alla percussione.

Non sono stati rintracciati altri esemplari.

Gli esami diffrattometrici rivelano:

- per la pasta di fondo beige chiaro: boehmite, goethite, quarzo e diasporo (fig. 89 b)
- per la parte rosso-marrone: boehmite, goethite, quarzo e diasporo (fig. 89 c)
- per le parti grigio-chiaro: boehmite, goethite e diasporo (fig. 89 d).

Fig. 89 a, b, c, d - Compact bauxite characterized by the presence of ovoid-like or pisolite-like structures, brick red and gray in color, immersed in a light beige groundmass. Rather rare. Specific gravity 2.1. Slightly porous, resistant to percussion. No other specimens have been found. Diffractometric tests reveal:

- for the light beige groundmass: boehmite, goethite, quartz, and diasporo (fig. 89 b)
- for the red-brown portion: boehmite, goethite, quartz, and diasporo (fig. 89 c)
- for the light gray portions: boehmite, goethite, and diasporo (fig. 89 d).



Fig. 90 a, b, c, d - Bauxite compatto, a struttura parzialmente cariata, caratterizzata dalla presenza di numerosi ovoidi o pisoliti di dimensioni molto variabili immersi in una pasta di fondo beige chiaro. Peso specifico 2,1. Molto porosa, poco resistente alla percussione, in alcuni punti quasi friabile. Raccolta in un giacimento abbandonato di Minjera. Non sono stati rintracciati altri esemplari simili.

Gli esami diffrattometrici rivelano:

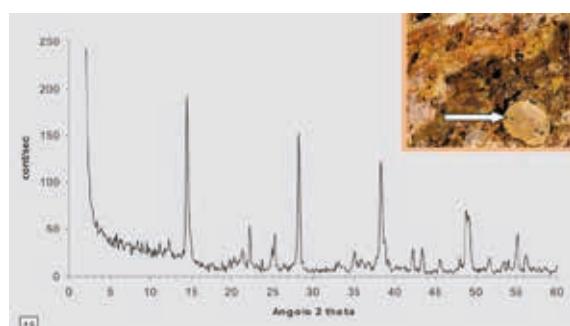
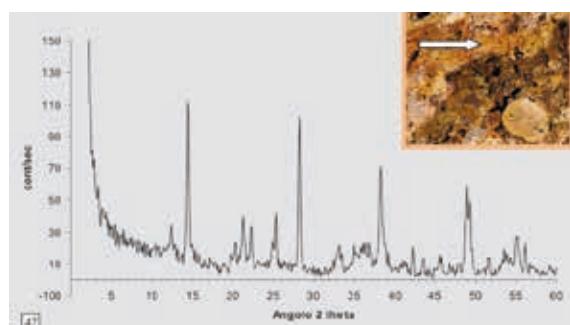
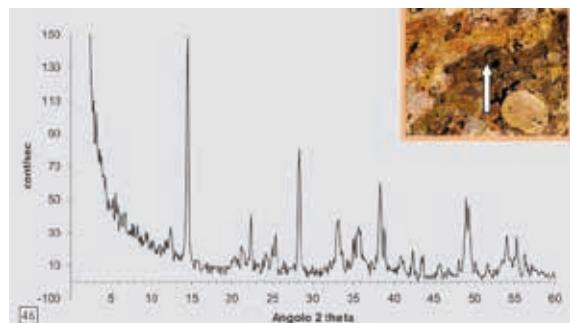
- per la pasta di fondo beige chiaro: boehmite, goethite, quarzo e diasporo
- per la parte rosso-marrone: boehmite, goethite, quarzo e diasporo
- per le parti grigio-chiaro: boehmite, goethite e diasporo.

Questa roccia è caratteristica per presentare molte zone di sbiancamento tipiche di una sedimentazione in ambiente estremamente riduttivo.

Fig. 90 a, b, c, d - Compact bauxite, with a partially carious structure, characterized by the presence of numerous ovoids or pisoliths of highly variable sizes immersed in a light beige groundmass. Specific gravity 2.1. Very porous, poorly resistant to percussion, almost friable in some areas. Collected from an abandoned deposit in Minjera. No other similar specimens have been found. Diffractometric tests reveal:

- for the light beige groundmass: boehmite, goethite, quartz, and diaspor (fig. 90 b)
- for the red-brown portion: boehmite, goethite, quartz, and diaspor (fig. 90 c)
- for the light gray portions: boehmite, goethite, and diaspor (fig. 90 d).

This rock is characterised by many bleaching zones typical of sedimentation in an extremely reducing environment.



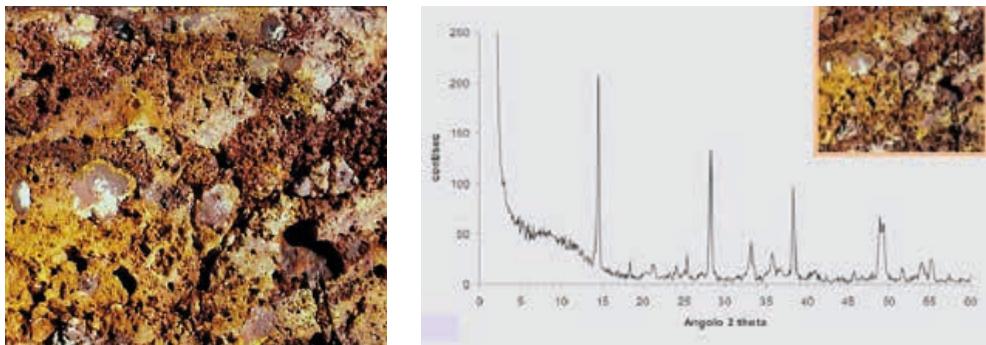


Fig. 91 - Bauxite compatta, a struttura parzialmente cariata, caratterizzata dalla presenza di numerosi ovoidi immersi in una pasta di fondo beige-scuro tendente al rosso. Peso specifico 2,2. Porosa, resistente alla percussione. Raccolta in un deposito di Minjera.

L'esame diffrattometrico delle polveri omogeneizzate rivela boehmite e goethite. Sono presenti tracce di gibbsite.
 Fig. 91 - Compact bauxite, with a partially carious structure, characterized by the presence of numerous ovoids immersed in a dark beige groundmass tending towards red. Specific gravity 2.2. Porous, resistant to percussion. Collected from a deposit in Minjera. Diffractometric analysis of the homogenized powders reveals boehmite and goethite. Traces of gibbsite are present.

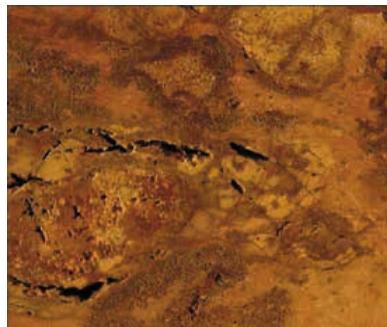


Fig. 92 - Bauxite cariata. Compatta e resistente alla percussione, molto porosa. Peso specifico 2,1.

Si tratta di una roccia molto cariata con variazioni di composizione che sfumano dal colore marrone al beige chiaro. Foto Merlak.
 Fig. 92 - Carious bauxite. Compact and resistant to impact, highly porous. Specific gravity 2.1. Collected in a Minjera deposit. This is a highly carious rock with compositional variations ranging from brown to light beige. Photo by Merlak.

Fig. 93 - Bauxite parzialmente cariata. Compatta ma poco resistente alla percussione, molto porosa. Peso specifico 2,2. Raccolta in un deposito di Minjera. Si tratta di una roccia con variazioni mineralogiche che presentano andamenti scistosi e circonvoluzioni, che sfumano dal colore marrone al beige chiaro e rosa. La colorazione è tipica di una bauxite piritifera caratterizzata da fenomeni di sbiancamento. Foto Merlak.

Fig. 93 - Partially decayed bauxite. Compact but poorly resistant to percussion, very porous. Specific gravity 2.2. Collected from a Minjera deposit. This rock exhibits mineralogical variations, including schistose and convoluted patterns, ranging from brown to light beige and pink. The color is typical of a pyritic bauxite characterized by bleaching phenomena. Photo by Merlak.



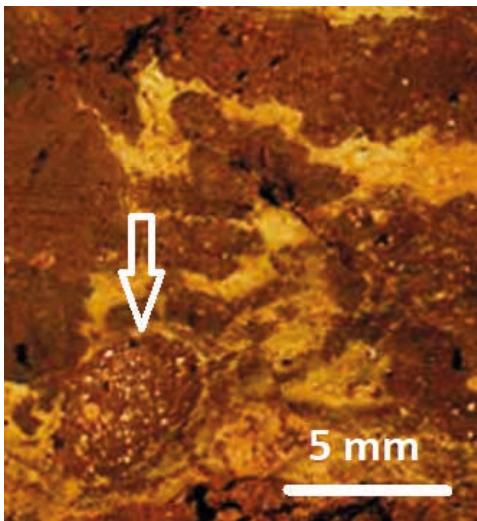


Fig. 94 - Bauxite parzialmente cariata, compatta ma poco resistente alla percussione, molto porosa, peso specifico 2,2. Minjera. Notevoli le variazioni minerali con andamenti sinuosi che sfumano dal colore marrone ad una colorazione beige chiaro-rosa, tipica della bauxite piritifera. Presenza di ovoidi con struttura e composizione diversa e con riempimento caratterizzato da piccole ooliti (vedi freccia). Foto Merlak.

Fig. 94 - Partially decayed bauxite, compact but poorly resistant to impact, highly porous, specific gravity 2.2. Minjera. Notable mineral variations with sinuous trends that fade from brown to a light beige-pink color, typical of pyritic bauxite. Presence of ovoids with varying structures and compositions, filled with small oolites (see arrow). Photo by Merlak.

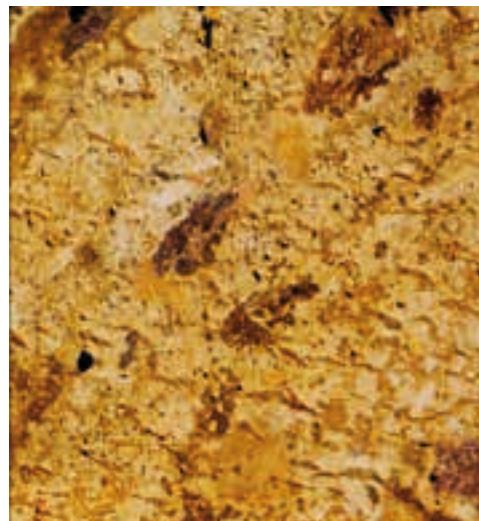


Fig. 95 - Bauxite compatta, resistente alla percussione, non porosa. Interessata da un quasi completo sbiancamento. Foto Merlak.

Fig. 95 - Compact bauxite, resistant to impact, non-porous. Affected by almost complete bleaching. Photo by Merlak.



Fig. 96 - Bauxite caratterizzata da ovoidi di diverso contenuto minerale. La pasta di fondo è particolarmente sbiancata. Foto Merlak.

Fig. 96 - Bauxite characterized by ovoids of varying mineral content. The groundmass is particularly bleached. Photo by Merlak.

I protoliti dai quali derivano le bauxiti di Minjera e quindi i prodotti lateritici si sono accumulati e successivamente bauxitizzati negli anfratti dei calcaro incarsiti del Cenomaniano superiore. L'area è stata successivamente soggetta ad una lunga fase di esposizione subaerea conseguente a riduzione della profondità dell'ambiente di deposizione.

Il fenomeno della piritizzazione, avvenuto in più stadi, ha avuto come conseguenze una differenziazione a zone tra l'originaria bauxite rossa e quella successivamente piritizzata. Il processo è avvenuto in condizioni euxiniche. La fase finale della piritizzazione è oggi testimoniata dalle vene di pirite presenti.

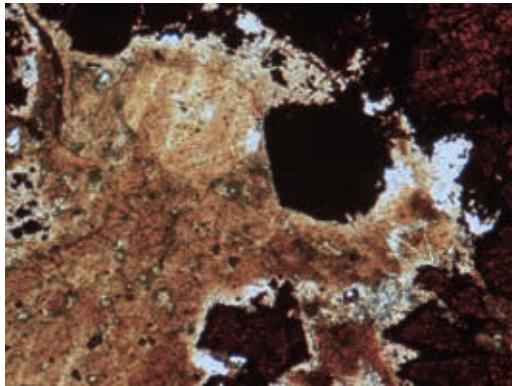
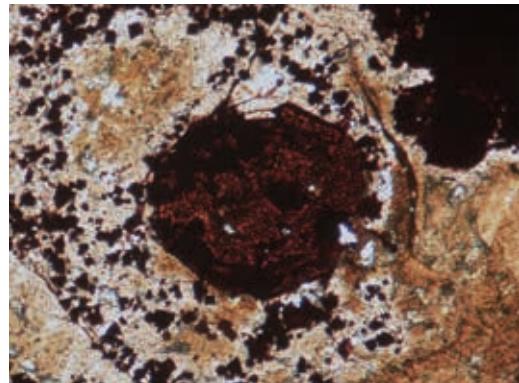


Fig. 96a - Bauxite piritizzata. Località Minjera. Cristalli euedrali di pirite della grandezza millimetrica immersi in pasta di fondo costituita da caolinite ed ossidi di ferro. Nelle aree di sbiancamento la bauxite bianca rappresenta il prodotto finale dell'alterazione dell'idrogeno solforato che riduce l'ossido di ferro con cambiamento del colore da rosso a chiaro. Base della foto 6 millimetri.

Fig. 96a - Pyritized bauxite. Minjera locality. Millimeter-sized euhedral pyrite crystals embedded in a groundmass consisting of kaolinite and iron oxides. In bleached areas, white bauxite represents the end product of hydrogen sulfide alteration, which reduces the iron oxide, changing the color from red to light. Base of photo: 6 mm.

Fig. 96b - Bauxite piritizzata con minuscoli cristalli subeudrali di pirite immersi in una pasta di fondo di caolinite, ed ematite. Località Minjera. La piritizzazione ha interessato anche la massa di ossido di ferro al centro. Base della foto 4 mm.
Fig. 96b - Pyritized bauxite with tiny sub-euhedral pyrite crystals embedded in a groundmass of kaolinite and hematite. Minjera locality. Pyritization has also affected the iron oxide mass at the center. Base of photo 4 mm.



La sequenza della copertura paleocenica indica una trasgressione nei terreni carsici con una transizione da ambiente riducente in ambiente marino, come testimoniato dalle variazioni micro-paleontologiche.

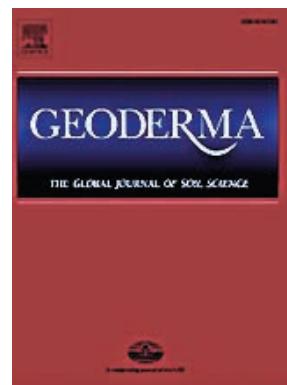
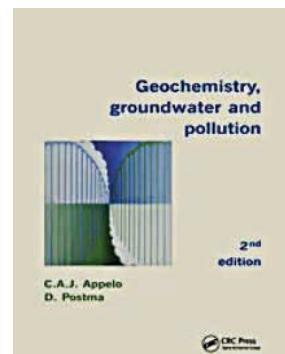
I depositi di Minjera mostrano come le differenze locali nelle morfologie di terreni carsici soggetti ad esposizione subaerea possano produrre bauxiti di diversa morfologia e mineralogia.

Le analisi diffrattometriche sono state eseguite con un diffrattometro Siemens (a goniometro STOE D 500) utilizzando la radiazione Cu K α -monocromatizzata con cristallo di grafite. Tutte le analisi sono state eseguite da Matteo Velicogna del Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università degli Studi di Trieste.

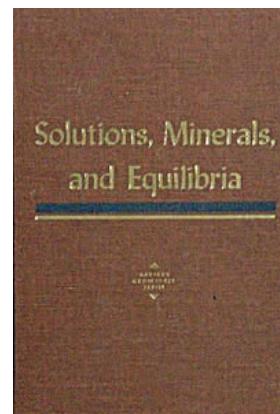
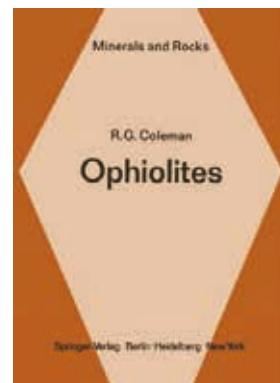
I tagli lucidi sono stati eseguiti dall'autore così come tutte le fotografie dei tagli e le fotografie al microscopio. Le sezioni sottili sono state eseguite da Lorenzo Furlan del laboratorio del Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università degli Studi di Trieste.

BIBLIOGRAFIA CONSULTATA

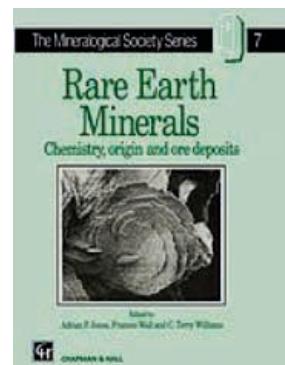
- ARKHANGELSKY A. D., 1933 – *Origin of bauxites of the U.R.S.S.* Bull. Soc. Nat. Moscow, Sect. Geol., 11: 434-43.
- APPELO C. A. J., POSTMAN D., 2005 - *Geochemistry, groundwater and pollution*. A. A. Balkema Publishers. 2nd Edition: 635 p.
- BARALDI F., 2020 - *Su due dissertazioni settecentesche di Deodato Galizi riguardanti le caverne naturali dei monti dell'Istria e la struttura geologica e mineralogica del territorio di Sovignacco in Croazia*. Accademia Nazionale Virgiliana di Mantova, Atti e Memorie, Nuova Serie, vol. LXXXVII.
- BARDOSSY Gy., 1958 – *Geochemistry of Hungarian bauxites*. Acta Geol. Akad. Sci. Hung., 5: 103-155; 255-285.
- BARDOSSY Gy., 1966 – *Bibliographie des Travaux concernant les Bauxites publiés en français, anglais, russe et allemand*. ICSOBA, Paris: pp.51.
- BARDOSSY Gy., 1970 – *Comparison des bauxites de karst*. Ann. Inst. Geol. Publ. Hung., 54: 51-65.
- BARDOSSY Gy., 1973 – *Bauxite formation and plate tectonics*. Acta geologica Academiae Scientiarum Hungaricae, 17, 1: 141-154.
- BARDOSSY Gy., 1973 – *Bauxite Formation and Plate Tectonics*. Acta Geol. Acad. Sci. Hung., 17, 1-3: 141-154
- BARDOSSY Gy., 1982 – *Karst bauxites. Bauxite deposits on carbonate rocks*. Elsevier Sci. Publ. Co. Amsterdam-Oxford-New York and Akadémiai Kiadó, Budapest, pp 441.
- BARDOSSY Gy., Aleva G.J.J., 1990 – *Lateritic Bauxites*. Elsevier, Amsterdam.
- BARDOSSY Gy, BONI M., DALL'AGLIO M., D'ARGENIO B., PANTO G., 1977 – *Bauxites of peninsular Italy; composition, origin and geotectonic significance*. Monograph Series of Mineral Deposits, 15, p. 61.
- BARDOSSY Gy, BOTTYÁN L., GADÓ P., GRIGER Á, SASVARI J., 1980 – *Automate quantitative phase analysis of bauxites*. American Meneralogist, 65: 135-141.
- BARDOSSY Gy, COMBES P. J., 2009 – *Karst Bauxites- Interfingering of Deposition and Paleoweathering*. Wiley-Online Library.
- Bardossy Gy, Pantò Gy, 1972 – *On the pyrite types in bauxites*. Acta Geologica Academiae Scientiarum Hungaricae, 16: 3-11.
- BAUXITSYMPORIUM, 1963 – *Symposium sur le Bauxites, Oxydes et Hydroxides d'Aluminium*, 1-3. Bauxit-symposium, Zagreb: 553 pp.
- BENESLAVSKY S. J., 1959 – *Chemical and mineralogical composition of bauxites and some problems concerning the genesis of their minerals*. Acta Geol. Akad. Sci. Hung., 6, 1-2: 55-64.



- BENESLAVSKY S. J., 1963 – *Minéralogie des bauxites (Critères d'Evaluation de la Quantité et des Propriétés technologiques des Minérais bauxitiques d'après leur Composition)*. Gosgeolve Khizdat, Moskow: pp. 170.
- BERTHIER P., 1821 - *Analyse de l'alumine hydratée des Beaux, département des Bouches-du-Rhône*" (*Analysis of hydrated alumina from Les Beaux, department of the Mouths-of-the-Rhone*), Annales des mines, 1st series, 6 : 531-534.
- BOEV B, JANKOVIC S., 1996 – *Nichel and nicheliferous iron deposits of the Vardar zone (SE Europe) with particolar reference to the Rzanovo-Studena Voda ore-bearing series*. University St Kiril and Metodij. Faculty of Mining and Geology. Geological Department. Special Issue 3: 273 p.
- BUSER S., LUKACS E., 1979 – *Bauxite in Slowenien*. Ann. Inst. Geol. Hungarici, 54, 3: 209-220.
- BUCHINSKY G. J., 1963 – *Type of Karst Bauxites deposits and their genesis*. Symp. ICSOBA. Zagreb, 1: 93-105.
- BUCHINSKY G. J., 1966 – *Progress in the study of the bauxite genesis for the last ten years (1955-1965)*. In: The genesis of Bauxites. Geol. Inst. Akad. Sci. U. S. S. R., Moskow: 3-30.
- BUCHINSKY G. J., 1971 – *Geology of Bauxites*. Publ. "Nedra", Moskva: pp. 307.
- BUCHINSKY G. J., 1975 – *Geology of Bauxites*. Nedra. Moskva. pp.307.
- CHARALAMPIDES G., KONSTANTINOS I. VATALIS I, BAKLAVARIDIS A, BENETIS PLOUTARCH N, 2015 - *Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe*. International Conference on Applied Economics (ICOAE) 2015
- COMIN CHIARAMONTI P., PIRINI RADDIZZANI C., STOLFA D. & ZUCCHI STOLFA M. L., 1982 – *Contributo alla conoscenza di alcuni termini carbonatici del Carso triestino (Monte Lanaro – CEDAS)*. Gortanica, 4: 5-30.
- CREMA C., 1920 – *Osservazioni sui giacimenti di bauxite dell'Istria e della Dalmazia*. Regia Acc. dei Lincei, 5A, 29, 1: 492-496.
- CREMA C., 1921 – *Le bauxiti dell'Istria e Dalmazia*. Miniera Italiana, 4: 3-10.
- CREMA C., 1934 – *Le risorse in minerali di alluminio delle due sponde adriatiche*. Soc. It. Per il Progr. delle Scienze. 21° Riun., 2: 120-144.
- CVETKOVIĆ Ž. e TANČIĆ P. (2019): “*Mineralogical and chystallographic characteristics of bauxites from some Grebnik's (Metohija, Serbia) ore deposits*”. Geološki anali balkanskoga poluostrva, 80, 1: 45-61.
- D’ARGENIO B. & MINDSZENTY A., 1987 – *Cretaceous bauxites in the tectonics framework of the Mediterranean*. Rend. Soc. Geol. Ital., 9: 257-262.
- D’ARGENIO B. e MINDSZENTY A., 1991 - “*Bauxites and related paleokarst: Tectonic and climatic event markers at regional unconformities*”. Eclogae geol. Helv., 88, 3: 453-499.
- D’ARGENIO, B., AND MINDSZENTY, A., 1992 - *Tectonic and climatic controls on paleokarst and bauxites*. Giorn. Geol. 54 (1), 207.
- D’ARGENIO B. & MINDSZENTY A., 1995 – *Bauxites and related paleokarst: tectonics and climatic events markers at regional unconformities*. Eclogae Geologicae Helveticae, 88: 453-499.
- DEADY E., MOUCHOS E., GOODENAUGH K., WILLIAMSON B., WALL. F., 2014 – *Rare earth elements in karst-bauxites: A novel untapped European resource?* <https://www.researchgate.net/publication/298576499> - Conference Paper - September 2014.
- DEVILLE SANTE-CLAIRE, 1861 – Annales de Chemique et de Physique, 3, 62: 269 p.



- DILEK, Y., FURNES H., 2014 – *Ophiolites and Their Origins*. Elements April 2014.
- DOZET S, Mišić M. & ŽUŽA T., 1993 – *New data on the Stratigraphic Position, Mineralogy and Chemistry of Nanos Bauxite Deposits and Adjacent Carbonate Rocks, Slovenia*. Geologija Croatica, 46, 2.
- DURN G., 2003 - *Terra Rossa in the Mediterranean Region: Parent Materials, Composition and Origin*. Geologija Croatica, 56, 1.
- DURN, G. & ALJINOVIĆ, D. (1995): Heavy mineral assemblage in terra rossa from the peninsula of Istria, Croatia.– 1st Croatian Geological Congress, Abstracts, Opatija, 31.
- DURN G., OTTNER F., Tišljar Josip, MINSZENTY A., BARUDZIJA U., 2003 : *Regional Subaerial Unconformities in Shallow-Marine Carbonate Sequence of Istria: Sedimentology, Mineralogy, Geochemistry and Micromorphology of Associated Bauxites, Paleosols and Pedo-Sedimentary Complexes*. 22nd IAS Meeting of Sedimentology – Opatija 2003: 209-264.
- DURN G., OTTNER F., MINSZENTY A., Tišljar J., MILEUSNIČ., 2006 – *Clay mineralogy of bauxites and paleosols formed during regional subaerial exposures of the Adriatic Carbonate Platform*.<https://www.researchgate.net/publication/264383901>.
- DURN, G., SLOVENEC, D. & ŠINKOVEC, B. (1992): *Eolian influence on terra rossa in Istria*.– 7th International Congress of ICSOBA, Abstracts, Balatonalmadi, 89
- EURARE, 2013, 2017 - *Research and development for the Rare Earth Element supply chain in Europe*. www.eurare.org
- FISCHER E. C., 1955 – Annotated Bibliography of the Bauxite Deposits of the World. Geological Survey Bulletin 999, USA, Washington: 234 p.
- GARRELS R., CHRIST C. L., 1965 – *Solutions, Minerals and Equilibria*.
- GYÖRI O., ORBAN R., MINDSZENTY A., FODOR L., POROS Zs., EROSS A., BENKO Zs., MOLNAR F.: “Red calcite: an indicator of paleo-karst systems associated with bauxitic unconformities”. Geofluids, 14, 4: 459-480.
- HALAMIĆ, J. AND MIKO, S. (Editors), 2009 - *Geochemical atlas of the Republic of Croatia* (Zagreb: Croatian Geological Survey).
- HALAMIĆ, J., PEH, Z., MIKO, S., GALOVIĆ, L., AND ŠORŠA, A., 2012 - *Geochemical atlas of Croatia: Environmental implications and geodynamical thread*. J. Geochem. Explor. 115, 36–46. doi:10.1016/j.jgeexplo.2012.02.006
- HARRASSOVITZ H., 1926 – *Laterit*. Fortschr. Geol. Paleontol., 4: 253-566.
- HARRASSOVITZ H. L.: 1926 – *Material und Versuch erdgeschichtlicher Auswertung*. Fortschr. Geol. Paleont. 4: 253-266.
- HERRINGTON R., ZAYKOV V., MASLENNIKOV V., BROWN D., PUCHKOV V. N., 2005. *Mineral Deposits of the Urals and Links to Geodynamics Evolution*. Economic Geology 100th Anniversary Volume: 1069-1095.
- HERRINGTON R., BONI M., SKARPELIS N. & LARGE D., 2007 – *Paleoclimate, Weathering and ore deposits. A European perspective*. Proceed. of the ninth Bienn. SGA Meet., Dublin: 1373-1376.
- HERRINGTON R., BONI M., SKARPELIS N., LARGE D., 2015 – *Paleoclimate, weathering and ore deposits –a European perspective*. Proceeding of the Ninth Biennal SGA Meeting, Dublin 2007: 1373-1376.
- HERRINGTON R., MONDILLO N., BONI M., THORNE R., TAVLAN M, 2016: *Bauxite and Nickel-Cobalt Lateritic Deposits of the Tethyan Belt*. Society of Economic Geologists. Inc. Special Publication 19: 349-387.



- KOMLÓSSY GJ, 1970 – The *Iskaszentgyörgy bauxite. Problems of genesis and mineral formation*. Ann. Inst. Geol. Publ. Hung., 54: 347-358.
- KOMLÓSSY GJ, 1985 – *Paleogeographic implication of kast bauxites genesis*. Travoux, 14-15: 15-22.
- KOVAČEVIĆ GALOVIĆ, E., ILIJANIĆ, N., PEH, Z., MIKO, S., AND HASAN, O., 2012: *Geochemical discrimination of early Palaeogene bauxites in Croatia*. Geol. Croat. 65 (1), 53–65. doi:10.4154/GC.2012.04
- KIŠPATIĆ M., 1921 – *Bauxite der kroatischen Karst und ihre Entstehung*. Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paleont., 34: 513-552.
- KOMLOSSY G., 1967 – *Contribution a la connaissance de la genese des bauxites hongroise*. Cta Geol. Sci. Hung., 11, 4: 477-489.
- KOMLOSSY G., 1985 – *Paleogeographic implication of karst bauxite genesis*. Travoux, 14-15: 15-22.
- IGCP, 1992-1993 - PROJECT 287 "TETHYAN BAUXITES", - DANGIC A. (Yugoslavia), MINDSZENTY A. (Hungary), SIMONE L. (ITALY).
- ILIJANIĆ N., KOVAČEVIĆ E., GIZDAVEC N., IVKIĆ FILIPOVIĆ I., MIKO S., PEH Z., 2023 *Geochemical records in subaerial exposure environments in Croatia using discriminant function analysis of bauxite data*. Frontiers in Earth Science. Croatian Geological Survey, Zagreb, Croatia.
- LENAZ D., 1999 – *87Sr/ 86Sr Isotopic characterisation of dolina soils and flysch rocks from Trieste Area (NE Italy)*. Annales-ser. /hist. nat., 9 (2): 239-242.
- LENAZ D., 2008 – *Detrital pyroxenes in the Eocene flysch of the Istrian Basin (Slovenia, Croatia)*. Geologica Acta, 6, 3: 259-266.
- 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., KAMENETSKY V. & PRINCIVALLE F., 2003 – *Cr-spinel supply in Brkini, Istrian and Krk Island basins (Slovenia, Italy and Croatia)*. Geological magazine, 140: 335-372.
- LENAZ D. & MERLAK E., 2011 – *Litotipi bauxitici dell'isola di Krk (Baška e Stara Baška-Croatia)*. Atti e Memorie della Commissione Grotte “E. Boegan”, 43: 3-29.
- LENAZ D., SCHMITZ B., ALVAREZ W., 2019 – *The terrestrial Cr-spinels in the Maiolica Limestone: Where are they from?* – Manoscritto del 2019, per gentile concessione di Davide Lenaz.
- MAKSIMOVİĆ Z., 2004 – *Rare earth elements and nickel in the Grebnik diasporic bauxite deposit, Metohija (Kosovo)*. Acta Geologica Hungarica, 47, 2-3: 259-268.
- MAKSIMOVİĆ Z., PANTO G., 1985 – Neodymian goyazite in the bauxite deposit of Vlasenica, Yugoslavia. Mineralogy and Petrology, 34, 2: 159-165.
- MALYAVKIN W. F., 1926 – *Bauxite*. Acad. Sci. U.R.S.S., Bull. 1926: 145-178.
- MARUSIĆ R., SAKAĆ K., VUJEC S., 1995 – *The World's oldest bauxite mining*. Travaux ICSOBA, 22: 81-98.
- MERLAK E., 2012 – *Indirect dating of two speleothems in a field of pyritized bauxites (Mirna Valley-Minjera-Central Istria-Croatia)*. II International Symposium on Mine Caves. Iglesias. Abstract Book: 23-24.
- MERLAK E., 2014 – *Prime indagini sulle bauxiti carsiche dell'Hekurave (Albania-Spedizione CGEB 2013)*. Progressione, 61: 51.



REPORT OF THE
INTERNATIONAL GEOLOGICAL CORRELATION
PROGRAMME (IGCP)



MERLAK E., 2014 – *Una bibliografia selezionata delle bauxiti carsiche e terre rosse (Carso classico italiano, Slovenia, Grazia, Paesi dell'ex Jugoslavia, Albania, Ungheria, Romania)*. Atti Mus. Civ. Nat. Trieste, 57: 5-20.



MERLAK E., 2017 – *Nuove indagini sulle bauxiti carsiche dell'Albania*. Progressione, 64: 117-118.

MERLAK E., VELICOGLA M., LENAZ D., 2013 – *Caratterizzazione mineralogica di due filoni bauxitici rilevati in prossimità di Baška (isola di Krk – Croazia)*. Atti e Memorie della Commissione Grotte “E. Boegan”, 44: 99-113.

MIKHAJLOV M., 1975 - "Evolution of Bauxite Deposition Settings in the Geological History of the Earth," in *Genesis of Bauxites* (Nauka, Moscow).

MILLOT G., 1970 - *Geology of clay*. Springer-Verlag Wien GmbH.

MINDSZENTY A., 1983 – *Late Senonian morphological evolution of the Iharkút karst area as reconstruction on the basis of sedimentological features of the bauxites*. Travaux ICSOBA, 13, 18: 29-38.

MINDSZENTY A., 1984 – *The lithology of some Hungarian bauxites: a contribution of the paleogeographic reconstruction*. Acta Geol. Acad. Sci. Hung., 27, 3-4: 441-455.

MINDSZENTY A., 1996 – *Geodynamics of Bauxites in the Tethyan Realm* in: *The Tethys Ocean*. Springer U.S.: 347-365.

MINDSZENTY A., CSOMA A., TÖRÖK A., HIPS K., HERTELENDI E., 2000 – *Rudistid limestones, bauxites, paleokarst and geodynamics. The case of the Cretaceous of Transdanubian Range*. Földtani Közlöny, 131, 1-2: 107-152.

MINDSZENTY A., 2004 - On the controversial nature of paleosols related to shallow marine carbonate depositional environments. Sekcija za sedimentarno geologijo. Slovensko geološko društvo.

MINDSZENTY A., 2016 - *Bauxites: Feedbacks of System Earth at Greenhouse times*. Geologia Croatica. www.geologia-croatica.hr doi:10.4154/gc.2016.07: 79-87.

MINDSZENTY A., 2019 - "Unconformities, Bauxites and Tectonics. The case of the Transdanubian Range (Hungary).

NATIONAL SECURITY RESOURCES BOARD, 1953 – *Bauxite*. Geological Survey. United States Department of the Interior Bureau of Mines.

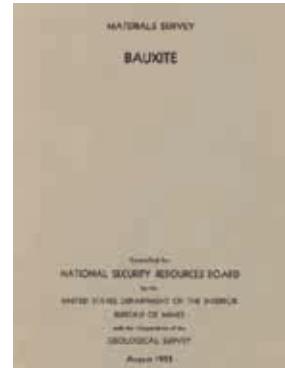
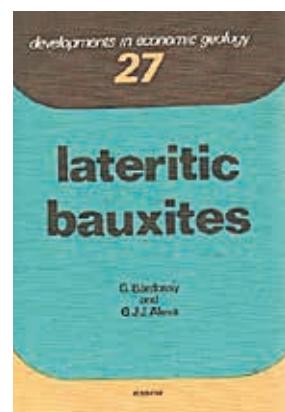
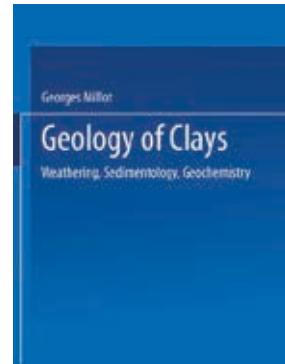
NIA R., 1971 – *Genesis of boehmite and diasporite in Greek Upper Cretaceous bauxites of the Parnasse-Gjona zone*. Proc. 2nd Int. Symp. ICSOBA, Budapest.

PAJOVIĆ M., 2009 – *Genesis and genetic types of karst bauxites*. Iranian Journal of Earth Sciences, 1 (2009): 44-56.

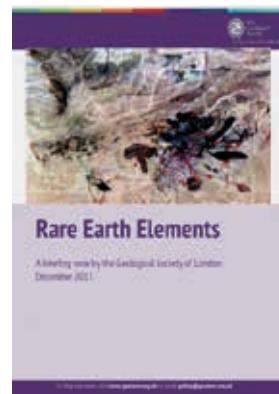
RADUSINOVIC S. (2019), "Rare Earth Elements in Bauxites of Montenegro". 1st REEBAUX workshop (under authority of the University of Zagreb).

RADUSINOVIC S., 2017 - *Metallogenesis of Jurassic Bauxites of Vojnik-Maganik and Prekornica Mining Areas, Montenegro*. Faculty of Mining and Geology, Belgrade: pp. 1-349.

RADUSINOVIC S., 2019 - *Rare Earth Elements in Bauxites of Montenegro*. 1st REEBAUX Workshop, Dalmatia Inland, Croatia - Zagabria.



- RADUSINOVIC S., JELENKOVIĆ R., PAČEVSKI A., SIMIC V., BOZOVIC D., HOLCLAJTNER, ANTUNOVIC I., ZIVOTIC D., 2017 - *Content and mode of occurrences of rare earth elements in the Zagrad karstic bauxite deposit (Niksic area, Montenegro)*. Ore Geol. Rev., 80: 406-428.
- RADUSINOVIC S., Papadopoulos A., 2021 - *The Potential for REE and Associated Critical Metals in Karstic Bauxites and Bauxite Residue of Montenegro*. Minerals, 11, 975. <https://doi.org/103390/min11090975>.
- ROBERTSON A., 2002 – *Overview of the genesis and emplacement of Mesozoic ophiolites in the Eastern Mediterranean Tethyan region*. Lithos, 65, 1-2: 1-67.
- ŠINKOVEĆ B., 1970 – *Geology of the Triassic bauxites of Lika, Yugoslavia*. Acta Geologica, 7, 1: 1-70.
- ŠINKOVEĆ B., 1973 – *The Congress for the study of Bauxites, Alumina and aluminium ICSOBA*: 822-837. 4th Intern. Congres for the study of Bauxites, Alumina and aluminium Travaux ICSOBA, 3: 151-164.
- ŠINKOVEĆ B., 1974 - Porijeklo terra rosse Istre. (*The origin of terra rossa in Istria*). Geološki vjesnik, 27: 227-237.
- ŠINKOVEĆ B., 1974 – *Jurassic clayey bauxites of western Istria*. Geol. Vjesnik, 27: 217-226.
- ŠINKOVEĆ B. & SAKAĆ K., 1981 – *The early Paleogene Bauxites of the North Adriatic Island*. Geol. Vjesnik, 33: 213-225.
- ŠINKOVEĆ B. & SAKAĆ K., 1991 – *Bauxite deposits of Yugoslavia-the state of the art*. Acta Geologica Hungarica, 34, 4: 307-315.
- ŠINKOVEĆ B. & SAKAĆ K., DURN G., 1994 – Pyritized bauxites from Minjera, Istria, Croatia. Natura Croatica, 3: 41-65.
- ŠINKOVEĆ B. & SAKAĆ K., PALINKAŠ L., MIKO S., 1989 – Geology of bauxite deposits in the Lištica (Herzegovina) and Itmoski (Dalmatia) regions. Travaux ICSOBA, 19, 22: 459-477.
- ŠINKOVEĆ B. & ŠIMUNIĆ A., 1996 – *The Bauxites discovered on Mt. Ravna Gora in Hrvatsko Zagorje (Geological Setting, Composition, Origin)*. Rudarsko Geološko Naftni Zbornik, 8: 67-76.
- ŠINKOVEĆ B., SACAĆ K., DURN G., 1994 – *Pyritized bauxites from Minjera, Istria, Croatia*. Natura Croatica, 3: 41-65.
- SCHWERTMANN U., 1971- *Transformation of Hematite to Goethite in Soils*. Nature, 232: 624-625.
- TENYAKOV A. V., 1975 – *Problems of source and the mode of forming bauxites deposits*. Problems of Bauxite Genesis, ANSSSR, Nauka, Moskva: 18-31.
- TENTOR A., 2009 – *Le stromatoliti del sentiero Rilke (Duino, Trieste)*. Natura Nascesta, 39: 19-25.
- TROJANOVIC D., 1973 – *Jurski boksiti zapadne Istre*. II Jug. Simpozij o istraživanju i exploataciji boksita, A, 3: 1-6.
- TUČAN F., 1912 – *Terra rossa, deren Natur und Entstehung*. Neues Jahrbuch Min. Geol. Paleont., 34: 401-430.
- TUČAN F., 1924 – *Terra rossa und bauxite in Yugoslav Karst*. Herald of Geographic Society, 10. Belgrade.
- TURINI P., 1808 – *Della preparazione dell'allume nella miniera di S. Pietro nel dipartimento dell'Istria...* Stamperia Curti in Venezia.
- VADASZ E., 1951 – *Bauxitföldtan*. Akad Kiado, Budapest, 129pp.
- VALETON I., 1972 – *Bauxites*: in: *Developments in Soil Science*. Elsevier Publishing Company: p. 226.
- VALETON I., BIERMANN M., RECHE R., ROSENBERG F. 1987 - *Genesis of nickel laterites and bauxites in greece during the jurassic and cretaceous, and their relation to ultrabasic parent rocks*. Ore Geology Reviews 2, 4: 359-404.



VELIC I., VLAHOVIC I., MATICEC D., 2002 – *Depositional sequences and Paleogeography of the Adriatic Carbonate Platform*. Mem. Soc. Geol. It., 57: 141-151.

VIND J., MALFIET A., BLANPAIN B., TSAKIRIDIS P., TKACZYK A., VASSILIADOU V., PANIAS D., 2018 - *Rare Earth Elements Phases in Bauxite Residue*. Minerals, 8, 77; doi:10.3390/min8020077.

VLAHOVIĆ I., TIŠLJAR J., VELIĆ I., MATIĆEC D., 2000 – *Accumuli bauxitici e cicli peritidali shallowing-upwards del Giurassico superiore-dintorni di Rovigno (Rovinj)*. Società Geologica Italiana. Universita degli studi di trieste: 245-253.

VLAHOVIĆ I., TIŠLJAR J., VELIĆ I., & MATIĆEC, D., 2002 - *The Karst Dinarides are composed of Relics of a single Mesozoic Platform: Facts and Consequences*.– Geol. Croat., 55/2: 171–183.

VLAHOVIĆ I., TIŠLJAR J., VELIĆ I., MATIĆEC D., 2005 – *Evolution of the Adriatic Carbonate Platform: Paleogeography, main events and depositional dynamics*. Elsevier. Palaeo – Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 220: 333-360.

VLAHOVIĆ I., 2019: “General stratigraphy of the bauxite deposits in the Dinarides. 1st REEBAUX workshop (under authority of the University of Zagreb).

VLAHOVIĆ I., VELIĆ I., TIŠLJAR J., MATIĆEC D., 1999 – *Lithology and origin of Tertiary Jelar Breccia within the framework of tectogenesis of Dinarides*. Zagreb. Institut za geološka istraživanja, HGD, PMF: 23-25.

VUKOTIĆ P., DRAGOVIĆ D., 1981 – *Rare earth elements distribution patterns in red bauxites of Crna Gora (Yugoslavia)*. Travaux ICSOBA, 16: 367-381.

VUKOTIĆ P., DRAGOVIĆ D., 1982 – *The contribution of intermediate igneous rocks to the source material of Montenegrin red bauxites*. Travaux ICSOBA, 17: 283-291

WILLIAM R. J., 2014 – *Karst-Associated Bauxite Deposits of Parnassos-Ghiona, Central Greek: Ore Genesis and Structural Evolution*. Tesi di Laurea - University of Brighton.

* * *

Un estratto della bibliografia delle bauxiti in Italia

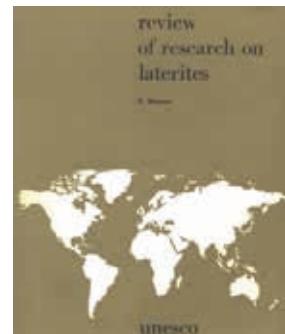
Una sezione bibliografica utile agli studiosi è dedicata ad alcuni articoli scientifici significativi sulle bauxiti carsiche in Italia.

BONI, M., REDDY, S., MONDILLO, N., BALASSONE, G., AND TAYLOR, R. (2012). *A distant magmatic source for Cretaceous karst bauxites of Southern Apennines (Italy), revealed through SHRIMP zircon age dating*. Terra nova. 24, 326–332. doi:10.1111/j.1365-3121.2012.01068.x

BONI M., ROLLISON G., MONDILLO N., BALASSONE G., SANTORO L., 2013 – *Quantitative Mineralogical Characterization of Kars Bauxites Deposits in the Southern Apennines, Italy*. Economic Geology, 108, 4: 813-833.

MONDILLO, N., BALASSONE, G., BONI, M., AND ROLLINSON, G. (2011). *Karst bauxites in the Campania Apennines (southern Italy): A new approach*. Period. Mineral. 80, 407–432. doi:10.2451/2011PM0028

MONDILLO N., BALASSONE G., BONI M., MICHOU C., CRETTELLA S., BALASSONE G., PAPA A. P., BONI M., MORMONE A., PUTZOLU F., SANTORO L., SCOGNAMIGLIO G., TARALLO M., 2019 – *Rare Earth Elements (REE) in Al- and Fe-(Oxy)-Hydroxydes in Bauxites of Provence and Languedoc (Southern France): Implications for the Potential Recovery od REEs as By-Products of Bauxite mining*. Minerals, 9, 9, 504.



- MONDILLO N., BONI M., BALASSONE G., ROLLISON G., 2012 – *REE in karst bauxites: the Campania example (southern Italy)*. Geophysical Research Abstracts, 14; EGU2012-7482, EGU General Assembly 2012.
- MONDILLO, N., NUZZO, M., KALAITZIDIS, S., BONI, M., SANTORO, L., AND BALASSONE, G. (2022). *Petrographic and geochemical features of the B3 bauxite horizon (Cenomanian-Turonian) in the Parnassos-Ghiona area: A contribution towards the genesis of the Greek karst bauxites*. Ore Geol. Rev. 143, 104759. doi:10.1016/j.oregeorev.2022.104759
- MONDILLO N., ROLLISON G., BONI M., BALASSONE G., SANTORO L., BUCCIONE R., 2014 – *X-ray diffraction and scanning electron microscopy quantitative mineralogical evaluation of the karst bauxite deposits in Campania, Southern Italy*. MDSG Conference, AT Leicester University.
- MONGELLI, G. (2002). *Growth of hematite and boehmite in concretions from ancient karst bauxite: Clue for past climate*. Catena 50, 43–51. doi:10.1016/S0341-8162(02)00067-X
- MONGELLI G., BONI M., BUCCIONE R., SINISI R., 2014 – *Geochemistry of the Apulian karst bauxites (southern Italy): Chemical fractionation and parental affinities*. Ore Geology Reviews, 63: 9-21.
- MONGELLI, G., BONI, M., OGGIANO, G., MAMELI, P., SINISI, R., BUCCIONE, R., ET AL. (2017). *Critical metals distribution in Tethyan karst bauxite: The cretaceous Italian ores*. Ore Geol. Rev. 86, 526–536. doi:10.1016/j.oregeorev.2017.03.017
- PUTZOLU F., PAPA A. P., MONDILLO N., BONI M., BALASSONE G., MORMONE A., 2018 - *Geochemical Characterization of Bauxite Deposits from the Abruzzi Minino District*. Minerals 2018, 8(7), 298; <https://doi.org/10.3390/min8070298>
- SINISI, R. (2018). *Mineralogical and geochemical features of Cretaceous bauxite from San Giovanni Rotondo (Apulia, southern Italy): A provenance tool*. Minerals 8, 567. doi:10.3390/min8120567.

Discussione

Le attività di ricerca ed estrazione della bauxite dai depositi ubicati in Croazia ed in particolare nell’area nord-adriatica (Istria ed isole della Dalmazia settentrionale), hanno fornito importanti dati sulla chimica e sulla mineralogia di queste rocce. Ciò nonostante, la genesi della bauxite, i suoi rapporti con la paleo-geografia ed il paleo-carso e le relazioni con le strutture tetttonico-stratigrafiche sono state in parte trascurate.

La stessa letteratura scientifica italiana, ad eccezione delle intense ed accurate ricerche condotte dalle Università di Bari e della Federico II di Napoli, è rimasta carente per lungo tempo, anche sul piano nazionale della didattica.

Dagli anni settanta in poi, sono state affrontate dagli studiosi croati le problematiche dei processi geochimici e mineralogici rapportati al paleo-clima (ŠINKOVEC, 1973; ŠINKOVEC E SAKAČ, 1982, 1991; SAKAČ E ŠINKOVEC, 1991) e della tettonica locale (BLAŠKOVIĆ ET AL., 1989). Un’evoluzione degli studi con nuove interpretazioni scientifiche, avvalorate da dati geochimici, è avvenuta con la creazione dei moderni modelli dell’evoluzione orogenetica delle Dinaridi esterne ed interne, e con le nuove interpretazioni paleogeografiche sulla Piattaforma Carbonatica dell’Adriatico (AdCP).

Attraverso il riconoscimento delle discordanze e delle lacune stratigrafiche presenti nelle successioni mesozoico-terziarie delle Dinaridi, i depositi di bauxite carsica hanno assunto la configurazione di “marcatori di eventi tetttonici e climatici in corrispondenza di discordanze regionali” (D’ARGENIO & MINDSZENTY, 1995), dando inizio alla creazione di nuovi schemi stratigrafici e di nuove e sempre più raffinate correlazioni con paleo-clima, tetttonica e provenienza delle lateriti, e quindi ricerca dei protoliti, riconoscendo nei residui ofiolitici affioranti nei Balcani e nei parossismi vulcanici la possibili origini.

Dagli anni novanta la geochimica ha avuto un impulso fondamentale per la risoluzione dei dubbi che ancora esistevano riguardo origine dei materiali nel trasporto e del meccanismo di formazione dei depositi, oltre che nei meccanismi di idratazione e de-idratazione degli alluminio-silicati.

Un nuovo panorama si è aperto con la presenza di terre rare nelle bauxiti in giacitura carsica dei Balcani.

Gli studi pionieristici di MAKSIMOVIĆ E PANTÓ (1980, 1985, 1987) e MAXIMOVIC ET AL. (1993) hanno consentito di accettare che nei depositi di bauxiti carsiche sottoposte ad intenso weathering per un lungo periodo di tempo, alcune delle terre rare trasportate da altri siti, attraverso mobilizzazione, rimaneggiamento e ridistribuzione, hanno subito un arricchimento in corrispondenza del fondo dei depositi al contatto con la barriera geochimica dei depositi rappresentata dai calcari.

Le successive esplorazioni e le risultanze degli studi e delle analisi chimiche, geochimiche e mineralogiche, hanno accertato che le bauxiti e soprattutto i fanghi residui di lavorazione del processo Bayer (red mud), rappresentano quindi una potenziale risorsa.

Nell'area europea sud-orientale dell'ESEE sono in fase di esplorazione molti depositi di bauxiti carsiche alcuni dei quali potrebbero essere considerati di interesse economico.

Da allora i depositi di bauxiti carsiche sono investigati come una nuova futura risorsa per supportare i fabbisogni conseguenti al fabbisogno di questi materiali. Attualmente le pubblicazioni scientifiche in questo settore sono moltissime.

Va ricordato il progetto europeo EURARE del 2014 e le conferenze REEBAUX I e II degli anni 2019 e 2020.

BOEV ET AL. (1966) hanno esplorato depositi di nickel associati a calcari carsificati in diverse aree della regione occidentale della Tetide (Serbia). Sono lateriti di origine autoctone, sviluppate ed evolute dal weathering di sottostanti formazioni ultrabasiche. Una parte di questi depositi hanno migrato verso le confinanti formazioni calcaree costituendo accumuli nelle fratture e nei vani già carsificati dei calcari.

Queste strutture sono conosciute e classificate come “giacimenti minerari di Ni-silicati di tipo carsico”. Si tratta di processi non inquadrabili nella categoria delle bauxiti carsiche in quanto il materiale è derivato direttamente da Ni-lateriti con contenuto mineralogico differente da quello che genera le bauxiti; l'analogia tra i due tipi di giacimenti consiste nella somiglianza morfologica

Sul fenomeno esiste un'ampia letteratura scientifica: SERAFIMOVSKI ET AL. (2012), BOEV ET AL. (1995 e 1996), MAXIMOVIC ET AL. (1982).

Appendice N. 1

LE ESTRUSIONI DI OSSIDI DI FERRO IN TERRENI CALCAREI DEL NORD-ADRIATICO

Il fenomeno delle estrusioni di ossidi di ferro nei calcari del Cretaceo sup. e del Paleocene dell'area orientale del Nord-Adriatico è stato poco o niente studiato e nella letteratura scientifica non compaiono ricerche specifiche.

In assenza di altre indicazioni specifiche lo stesso termine “estrusione” è stato adottato dall'autore per spiegare la presenza apparentemente anomala di corpi solidi di ossidi (prevalentemente goethite) all'interno di calcari compatti in aree carsiche che sono state soggette ad intensi movimenti tettonici.

Il primo rinvenimento significativo è stato registrato durante l'esplorazione iniziale della Grotta *Impossibile* di Cattinara presso Trieste e segnalato al XXI Congresso Nazionale di Speleologia di Trieste: MERLAK E. (2013): *Prime indagini su estrusioni da micro-fessurazioni di ossidi di ferro (goethite) in terreni carsici di Dalmazia, Istria e Carso triestino*. In: CUCCHI F., GUIDI P. (eds.), Atti del XXI Congresso Nazionale di Speleologia “Diffusione delle conoscenze”, Sessione Attività di esplorazione e ricerca. Trieste 2-5 giugno 2011. Edizioni Università di Trieste, Trieste: 427-432.

Ricerche sul terreno condotte dall'autore negli anni 2005-2012 hanno portato ad ulteriori rinvenimenti nel Golfo di Baška (isola di Krk - Croazia) e in località Minjera -Centro Istria (fig. 1 app. 1).

Questa relazione in appendice contiene una galleria di immagini che possono essere utili per fornire a studiosi e ricercatori un punto di partenza per approfondimenti che consentano di inserire il fenomeno in una specifica categoria.

L'argomento può rientrare nel nella complessa e vasta tematica delle bauxiti in giacitura carsica essendo le estrusioni un fenomeno privo di fase calcitica con composizione prevalente di goethite e caolinite.

* * *

Durante le prime esplorazioni della nuova grotta *Impossibile* di Cattinara, presso Trieste, l'autore ha individuato una prima serie di quelle strutture che vengono qui descritte come estrusioni. Successivamente nella stessa cavità sono state individuate, a grande distanza dalle prime, altre 3 estrusioni.

Le analisi diffrattometriche, eseguite da Davide Lenaz del Dipartimento di Matematica e Scienze della Terra dell'Università degli Studi di Trieste, hanno accertato una composizione di goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$ e con quantità minori di caolinite $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, fillosilicati in genere e tracce di ematite. Nelle estrusioni è verificata l'assenza della fase calcitica. Gli stessi contorni delle estrusioni rivelano un netto stacco tra il calcare contenitore e l'ossido. Nella Grotta *Impossibile* alcune estrusioni sono tuttora in fase di movimento in quanto, almeno per un caso ben documentato, i corpi intrusi sono riemersi in superficie trovandosi una via attraverso la pellicola di calcite formata dopo la prima fase di estrusione.

Il fenomeno è stato contemporaneamente accertato nel Golfo di Baska -Isola di Krk, Croazia).

La frequenza delle estrusioni suggerisce una forma di ricerca sul campo atta ad individuare l'affioramento di ossidi sulle superfici di calcaro poco fessurati ed estremamente compatti. Complessivamente sono registrate 22 estrusioni, tutte rinvenute in calcari del Cretaceo sup. e del Paleocene, in tre aree diverse e soggette a forti compressioni tettoniche (fig. 1 app.).



Fig. 1 app. 1 - Location of the two investigated areas, characterized by presence of goethite extrusions in the limestones of the karst areas of the northern Adriatic.

La grotta Impossibile

Latitude & Longitude (WGS84): 45° 38' 13" North , 13° 50' 47" East Latitude & Longitude (decimal): 45.63705,13.84655. Numero catasto: 6800. Numero catasto locale: 6300VG.

Le estrusioni sono state individuate nella grande Caverna Finocchiaro in 3 punti. La prima estrusione individuata è sul settore est della grande caverna. Le successive estrusioni sono state individuate al centro della caverna (fig. 2 app. 1).

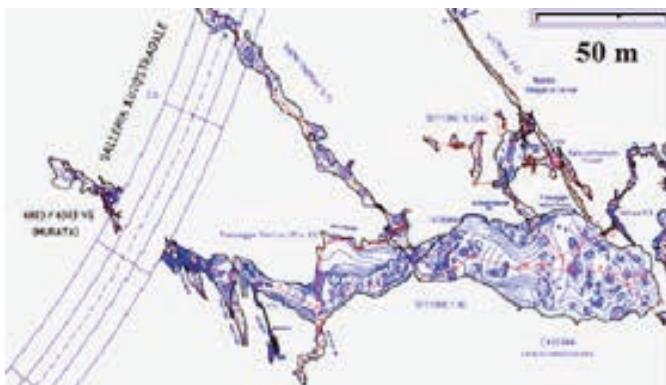


Fig. 2 app. 1 - Plan of the Impossible Cave with the indicative location of the extrusions detected. Survey: Caves Commission "E. Boegan", S.A.G.-C.A.I. Trieste.

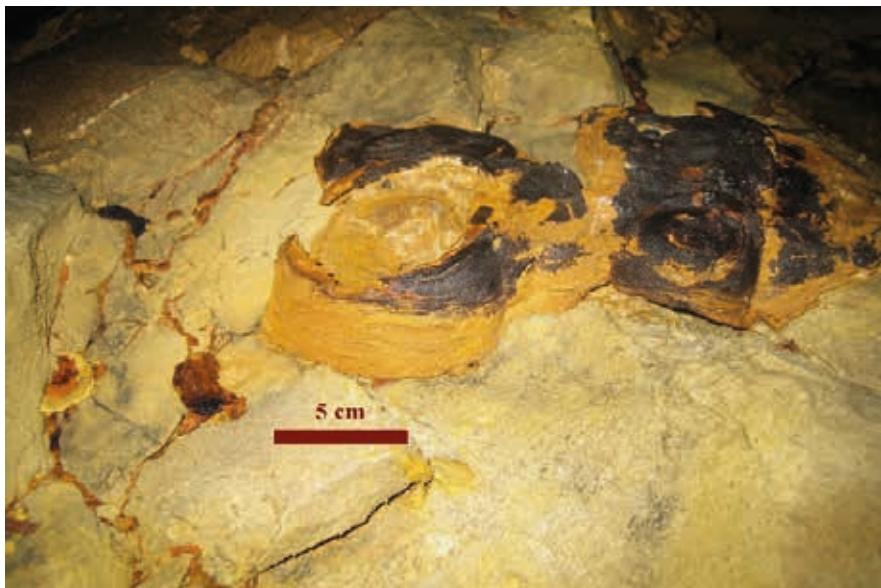


Fig. 3 app. 1 – The first extrusion recorded in the eastern sector of the Finocchiaro Cave, Grotta Impossibile, Trieste. Photo Enrico Merlak.

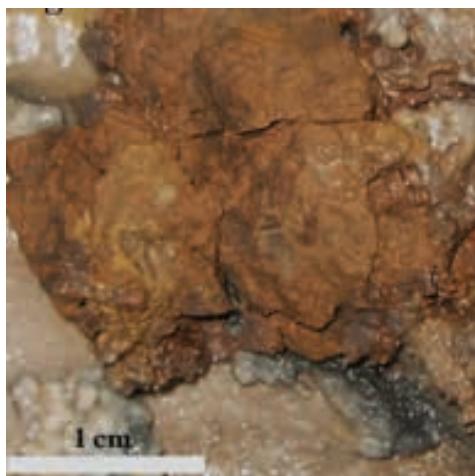


Fig. 4 app 1 - Extrusion emerging from a previously formed calcite film. East sector Caverna Finocchiaro. Photo Enrico Merlak.



Fig. 5 app 1 - Extrusion detected in the center of the Finocchiaro Cave, Grotta Impossibile, Trieste. Photo Louis Torelli.

Il Golfo di Baška

Le estrusioni sono presenti sui lati settentrionale e meridionale del Golfo di Baska, ma si rinvengono anche all'interno della costa nel settore nord-orientale di Baska. Particolarmente interessanti sono le estrusioni marine, che emergono dall'acqua come piccoli filoni o corpi isolati, spesso di notevole spessore (10-15 cm).



Fig. 6 app. 1 – Indicative locations of the extrusions detected in the areas surrounding the Gulf of Baška. (Krk - Croatia).

L'area è interessante per la presenza di due importanti dislocazioni tettoniche. Inoltre l'intera zona è conosciuta per la presenza di depositi di bauxiti carsiche.

Il fenomeno delle estrusioni è però estraneo ai giacimenti e compare solamente in corrispondenza di calcari compatti.

Interessanti e poco conosciuti sono gli affioramenti marini, visibili esclusivamente da niente. Questi affioramenti marini non trovano riscontro nella letteratura scientifica.

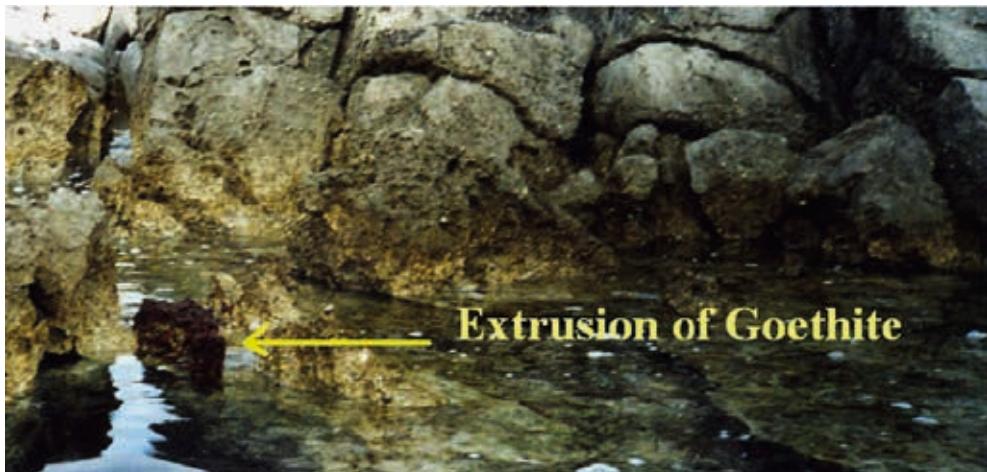


Fig. 7 app. 1 - Marine extrusions on the north side of the Gulf of Baška. Photo Merlak.

Gli affioramenti in terra ferma in prossimità di dislocazioni tettoniche (Baška)

Estrusioni sono frequenti all'interno della costa sia sul lato settentrionale che su quello meridionale del Golfo di Baska. Sono presenti con morfologie diverse tra loro ma accomunate dalla presenza di microfessure.

Le estrusioni di ossidi di ferro sono contenute principalmente in calcari del Paleocene e del Cretaceo superiore. Il fenomeno è registrato in aree carsiche del Nord-Adriatico che sono state soggette ad intensa attività tettonica compressiva e rappresenta un nuovo aspetto che riguarda la complessità dei terreni calcarei interessati dal fenomeno carsico in generale.



Fig. 8, 9 app 1 - Extrusions in dry land. North of the Baška Gulf. Photo Laila Merlak.



Fig. 10, 11 app 1 - Extrusions south of the Gulf of Baška. Photo Laila Merlak.



Fig. 12, 13 app 1 - Extrusions near a bauxite quarry. Baška. Photo Enrico Merlak.

La stessa definizione di “estrusione”, data dall’autore, può essere considerata impropria ma non esistono al momento altre definizioni specifiche. Il fenomeno non è specificatamente citato nella bibliografia scientifica riguardante i terreni del Nord-Adriatico e quindi mancano correlazioni con analoghi studi.

La finalità è interessare studiosi e ricercatori sul campo per un maggiore approfondimento del fenomeno.

Abstract

EXTRUSIONS OF IRON OXIDES IN CALCAREOUS SOILS OF THE NORTH ADRIATIC. A GALLERY OF IMAGES.

The phenomenon of the extrusions of iron oxides in the limestones of the Upper Cretaceous and Paleocene in the eastern area of the North-Adriatic has been little or nothing investigated and in the scientific literature there are not specific research. In the absence of other specific indications, the same term “extrusion” was adopted by the author to explain the apparently anomalous presence of solid oxide bodies within compact limestone in those karst areas that have been subject to intense tectonic movements.

The first significant finding was recorded during the initial exploration of the Grotta *Impossibile* in Cattinara near Trieste and reported at the XXI Congresso Nazionale di Speleologia di Trieste: MERLAK E. (2013): *Prime indagini su estrusioni da micro-fessurazioni di ossidi di ferro (goethite) in terreni carsici di Dalmazia, Istria e Carso triestino*. In: CUCCHI F., GUIDI P. (eds.), Atti del XXI Congresso Nazionale di Speleologia “Diffusione delle conoscenze”, Sessione Attività di esplorazione e ricerca. Trieste 2-5 giugno 2011. Edizioni Università di Trieste, Trieste, 427-432.

Soil research conducted by the author in the years 2005-2012 led to further findings in the Gulf of Baška (island of Krk - Croatia).

This article contains a mini-gallery of images that can be useful in providing scholars and researchers with a starting point for in-depth studies that allow the phenomenon to be included in a specific category.

The term *extrusion* is here adopted in the absence of other specific terminologies.

During the first explorations of the new Grotta Impossibile in Cattinara, near Trieste, the author identified a first series of those structures here described as extrusions. Subsequently, 3 other extrusions were identified in the same cavity, at a great distance from the first ones.

The diffractometric analyses, performed by Davide Lenaz of the Department of Mathematics and Earth Sciences of the Università Degli Studi of Trieste, have ascertained a prevalent composition of goethite $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)}$, with smaller quantities of kaolinite $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, phyllosilicates in general and traces of hematite. The total absence of the calcareous phase is verified in the extrusions. The contours themselves of the extrusions reveal a clear separation between the limestone container and the oxide. In the Grotta Impossibile some extrusions are still in the movement phase as, at least in one well-documented case, the oxidized bodies have re-emerged on the surface, finding their way through a thin film of calcite formed after the first extrusion phase. The phenomenon was simultaneously ascertained in the Gulf of Baska - Island of Krk, Croatia).

The frequency of extrusions suggests a form of field research to detect the emerging of oxides on the surfaces of slightly cracked and extremely compact limestones. Overall, 22 extrusions are recorded, all found in Upper Cretaceous and Paleocene limestones, in areas subject to strong tectonic compressions.

The Grotta Impossibile (Cattinara, Trieste-Galleria del Carso)

Latitude & Longitude (WGS84): 45° 38' 13" North, 13° 50' 47" East Latitude & Longitude (decimal): 45.63705, 13.84655. Cadastre number: 6800. Local cadastre number: 6300VG.

The extrusions were detected in 3 places of the large Caverna Finocchiaro. The first extrusion was identified on the eastern sector of the large cave. The subsequent extrusions were identified in the center of the cave.

The Gulf of Baška

The extrusions are present on the northern and southern sides of the Gulf of Baska, but are also found within the coast in the north-eastern sector of Baska. Of particular interest are the marine extrusions, which emerge from the water as small veins or isolated bodies, often of considerable thickness (10-15 cm).

The area is particularly interesting due to the presence of two important tectonic displacements. Furthermore, the entire area is known for the presence of karst bauxite deposits, now abandoned.

The phenomenon of extrusions, however, is foreign to the deposits and only appears in correspondence with compact limestones.

The marine outcrops are interesting and visible only from a boat. These extrusions do not find confirmation in the scientific literature. Their evidence in the sea is due to differential erosion, which highlights the oxide vein compared to the limestone.

Land outcrops and tectonic displacements

Extrusions are frequent within the coast on both the northern and southern sides of the Gulf of Baska. They are present with different morphologies but have in common the presence of micro cracks with a tendency that is discordant with that of the encapsulated limestones.

They take on different layouts: radial, reticulated, irregularly spread or simply linear.

The article contains a gallery of images of iron oxide extrusions contained mainly in Paleocene and Upper Cretaceous limestones. The phenomenon is recorded in karst areas of the North Adriatic which have been subject to intense compressive tectonic activity and represents a new aspect that concerns the complexity of the calcareous soils affected by the karst phenomenon in general.

The definition "extrusion" itself, given by the author, can be considered a misnomer, but no other specific definition currently exists. The phenomenon is not mentioned in the scientific bibliography concerning the soils of the North Adriatic and, therefore, correlations with similar specific research are lacking.

The purpose of the article is to interest scholars and researchers in the field for a greater in-depth study of the phenomenon.

Appendice n.2

RED CALCITE (CALCARI ROSSI) E PALEOSUOLI CARSICI

Un filone di ricerca riguarda i calcari rossi-rossastri – *red calcite* – presenti nelle successioni carbonatiche del Mesozoico. Il fenomeno è attribuito alla contaminazione ed alla miscelazione di materiale bauxitico nelle acque di superficie. Qui, in fase di precipitazione del carbonato di calcio, vengono intrappolate sostanze colloidali e cristalline – prevalentemente ematite – che colorano di rosso intenso la calcite. La presenza della colorazione è considerata indice di fasi di emersione con apporto e diffusione di materiale bauxitico e rientra nel quadro degli studi sugli indicatori dei sistemi paleo-carsici associati a discontinuità superficiali.

È un tema che dovrebbe essere inserito nell'argomento specifico degli “speleotemi”.

Il processo di formazione è stato descritto da Györi O. et. al.: in “*Red calcite: an indicator of paleo-karst systems associated with bauxitic unconformities*”. Geofluids, 14, 4: 459-480.

I minerali della bauxite, come ematite, gibbsite e boehmite, sono rinvenuti come inclusioni solide nella calcite rossa, e indicano che la calcite rappresenta uno speleotema precipitato in un sistema carsico al di sotto di una discordanza bauxitica.

Pertanto, la presenza o l'assenza di questo tipo di calcite rossa può essere utilizzata come criterio distintivo tra episodi carsici con o senza formazione di bauxite, anche se la bauxite è stata successivamente rimossa dall'erosione.

La calcite rossa, quando presente nei campioni di carotaggio, può anche fornire una valida prova della formazione di bauxite associata alla discordanza sovrastante, anche se successivamente rimossa dall'erosione.

Pertanto, la presenza o l'assenza di calcite rossa può essere utilizzata come criterio distintivo tra episodi carsici con o senza formazione di bauxite.

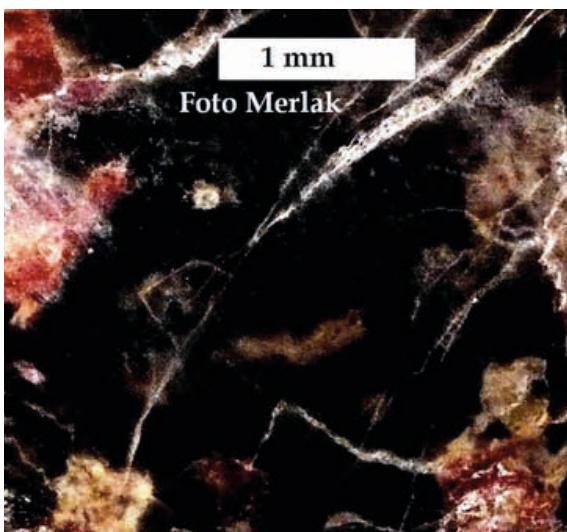


Fig. 1 app. 2 - Sezione lucida ci calcare mesozoico nero, compatto, con concentrazioni rosse di ematite diffuse nella pasta micritica. Località Hekurave (Alpi settentrionali albanesi). Campionatura eseguita da speleologi dalla Commissione Grotte “Boegan” della S.A.G. Trieste. Foto Merlak.

Fig. 1 app. 2 - Polished section of compact, black Mesozoic limestone with reddish concentrations of hematite scattered throughout the micritic paste. Hekurave locality (Northern Albanian Alps). Sampling carried out by speleologists from the “Boegan” Cave Commission of the S.A.G. – Trieste. Photo Merlak.

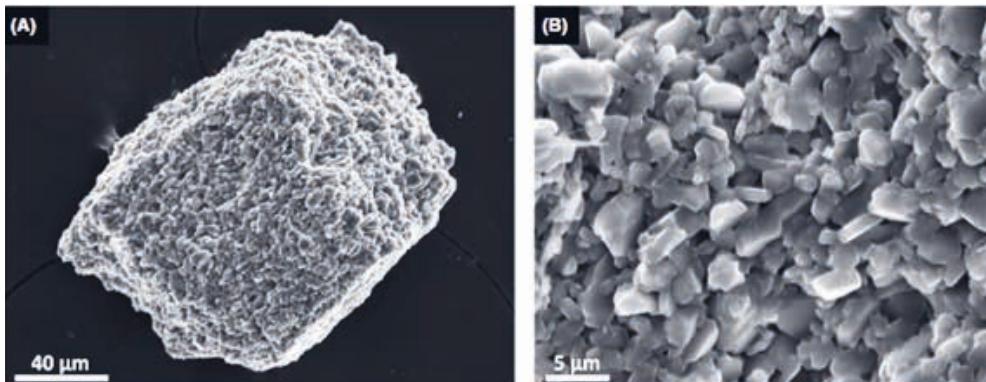


Fig. 2 app 2 - Immagine SEM-SE di un aggregato di granuli di AlOOH dal residuo di de-dissoluzione della calcite rossa (a) e cristalli di AlOOH a struttura tabulare. Immagine a maggiore ingrandimento del granulo in fig. (a). Riproduzione autorizzata.

Fig. 2 app 2 - SEM-SE image of an AlOOH aggregate grain from de dissolution residue of the red calcite (a) and tabular habit AlOOH crystals higher magnification image of the grain on fig. (a). Reproduction authorized.

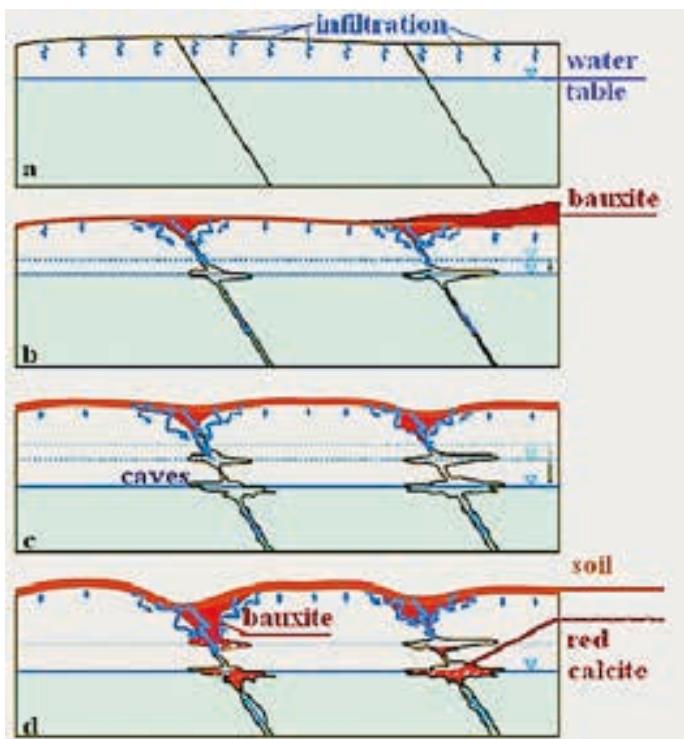


Fig. 3 app. 2 – Gli speleotemi di calcite rossa si sviluppano lungo le grotte della falda freatica in più fasi. a) Il flusso diffuso è dominante su tutta la superficie esposta. b) Le fratture concentrano il flusso, mentre i depositi di bauxite iniziano ad accumularsi in superficie, dove il drenaggio è migliore e si formano le cavità. c) Il flusso è concentrato lungo le fratture che si sviluppano in condotti. A causa del sollevamento della regione, la falda freatica si sposta verso il basso. Le grotte si formano al livello della nuova falda freatica. d) Le particelle di bauxite vengono trascinate nel carsismo: da Gyori O. ET AL., 2015. Modificato.

Fig. 3 app. 2 - Red calcite speleothems develop up the water-table caves. a) Diffuse

flow is dominant throughout the exposed surface. b) Fractures focus the flow, while deposits of bauxites starts to accumulate on the surface, where drainage is best and cave form. c) Flow is concentrated along the fractures that develop to conduits. As result of uplift of the region, water-table moves downward. Caves form at level of the new water-table. d) Particles from the bauxite are washed down into the karst: From Gyori O. et al., 2015. Modified.



Fig. 4 app. 2 - Detail of a coring in the Triassic limestones of Halimba (Hungary): infiltration of bauxites resediment in freatic zone. From Minszenty et al., 2000. Authorized reproduction.

Fig. 4 app. 2 - Detail of a coring in the Triassic limestones of Halimba (Hungary): infiltration of bauxites resediment in phreatic zone. From Minszenty et al., 2000. Authorized reproduction.

Nel Carso classico presso Trieste i paleosuoli sono strutture già ben conosciute e diversamente descritte da più autori, rappresentate da una serie di livelli incassati in rocce di età attribuibile ad un intervallo tra l'Albiano superiore ed il Cenomaniano inferiore medio. Presentano caratteristiche litologiche e morfologiche uniche nel territorio in quanto riferibili ad un lungo episodio di esposizione subaerea e di paleo-carsismo. Scopo dell'indagine è mettere a disposizione degli studiosi il maggior quantitativo possibile di dati per definire alcune proprietà diagnostiche utili all'individuazione dei processi di formazione di questi paleosuoli. Sono stati eseguiti diversi studi e raccolti diversi dati per definire alcune proprietà diagnostiche utili all'individuazione dei processi di formazione di questi paleosuoli.

Nel 2012-2013 l'autore ha condotto una campagna di ricerche che ha individuato una serie di litotipi individuabili come altrettanti paleosuoli carsici.

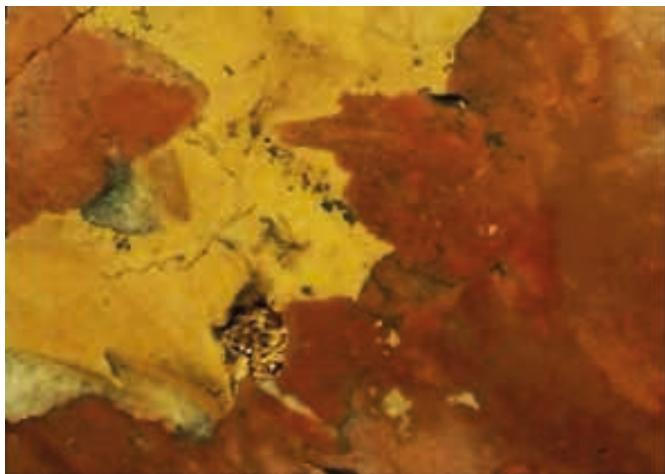


Fig. 5 app 2 - Struttura di breccia compatta rilevata in paleosuolo carsico, composta da elementi spigolosi di calcari micritici rossi e gialli ed interne concrezioni di calcite con accrescimenti di piccoli cristalli. La diversa colorazione delle micriti è imputabile alla presenza ossidi ed idrossidi di ferro, non rilevabili alla diffrattometria in quanto presenti allo stato amorfo (gel). Le caratteristiche sono riconducibili a quelle dei red-limestones. Sezione di Sgonico, Carso triestino. Base della foto 9 cm. Foto Merlak.

Fig. 5 app. 2 - Compact breccia structure detected in karst paleosol, composed of angular elements of red and yellow micritic limestone and internal calcite concretions with growths of small crystals. The different coloration of the micrites is attributable to the presence of iron oxides and hydroxides, which cannot be detected by diffractometry as they are present in an amorphous state (gel). The characteristics are attributable to those of red limestones. Sgonico section, Trieste Karst. Base of photo 9 cm - Photo Merlak.

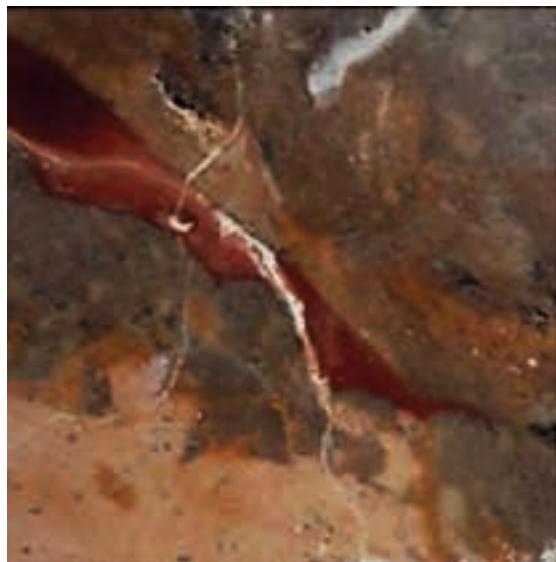


Fig. 6 app 2 - Roccia compatta estremamente variegata con intense venature, chiazze e striature distribuite nella massa in modo eterogeneo. Al centro: una venatura rosso intenso ad andamento quasi plastico attribuibile alla presenza di ematite. Le colorazioni variano dal beige chiaro al marrone scuro, passando per il rosso. Si potrebbe suggerire una struttura reomorfica indicativa di flussi viscosi manifestatisi dopo la messa in loco dei materiali. Questo litotipo proviene da Sagrado di Sgonico (M. Lanaro). Base della foto 8 cm. Foto Merlak.

Fig. 6 app. 2 - Extremely variegated compact rock with intense veining, patches, and streaks distributed heterogeneously throughout the mass. At the center: a deep red vein with an almost plastic appearance attributed to the presence of hematite. Colors range from light beige to dark brown, including red. A rheomorphic structure may be suggestive of viscous flows that occurred after the materials were deposited. This lithotype comes from Sagrado di Sgonico (Mount Lanaro). Base of photo 8 cm. Photo Merlak.

INDICE

Introduzione	pag.	3
La bauxite carsica	"	7
Note storiche. La scoperta delle bauxiti	"	15
Genesi delle bauxiti carsiche	"	25
Gli studi moderni	"	33
La piattaforma carbonatica dell'Adriatico (Adriatic carbonate platform - ADCP)	"	39
I depositi secondari delle terre rare (REE) nelle bauxiti carsiche	"	45
Ofioliti, terre rare e bauxiti nei Balcani	"	55
Baška	"	59
Stara Baška	"	69
Minjera - Centro Istria - Buzet	"	79
Bibliografia consultata	"	87
Appendice 1 Le estrusioni di ossidi di ferro in terreni calcarei del Nord-Adriatico	"	97
Appendice 2 Red calcite (calcaro rossi) e paleosuoli carsici	"	105

Luglioprint - Trieste