

POVIJEST KEMIJE I KEMIJSKOG INŽENJERSTVA

Tućanova geokemija krša i teorija postanka boksita

N. Raos*

ProGEO-Hrvatska, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License

Sažetak

Hrvatski geolog i mineralog Fran Tućan (1878. – 1954.) i Mijo Kišpatić (1851. – 1926.), njegov bivši profesor na Zagrebačkom sveučilištu, postavili su 1912. godine teoriju prema kojoj je crvenica nastala trošenjem vapnenaca i dolomita, dok je boksit nastao od nje. To su temeljili na Tućanovim mineraloškim i kemijskim analizama dalmatinskih i bosansko-hercegovačkih boksita, koje su pokazale da su kemijski slični u kiselini netopljivom ostatku krških karbonatnih stijena. Teoriju su većinom prihvatili hrvatski, a poslije i jugoslavenski znanstvenici, ali je danas dovedena u sumnju zbog najmanje tri konkurentne teorije. U radu se razmatra sadržaj i povijest Tućanove teorije, a usto se govori o povijesti iskorištavanja boksita i industrije aluminija u Hrvatskoj i Jugoslaviji.

Ključne riječi

Boksit, crvenica, krš, vapnenac, aluminijske rude, aluminijski minerali, povijest geologije, Fran Tućan, Mijo Kišpatić

1. Uvod

Boksit je najvažnija aluminijska ruda. Namjerno kažem "ruda" jer iako ga u geološkim priručnicima često nalazimo među mineralima, boksit je zapravo stijena,** dakle smjesa minerala, poglavito hidratiziranih aluminijskih oksida (tablica 1) uz primjese hematita (Fe_2O_3), kremena (SiO_2) i minerala gline (poglavito kaolinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), uz možebitni sadržaj apatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$, psilomelana, $(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$, rutila (TiO_2), cirkona (ZrO_2) i drugih rijetkih minerala. Boksit se kuha s natrijevom lužinom pri tlaku 5 – 7 bar i temperaturi 160 – 170 °C, pri čemu nastaju topljivi natrijevi aluminati, a zaostaje "crveni mulj" (Bayerov postupak). Hlađenjem otopine izdvaja se hidratizirani aluminijski oksid koji se potom grije te prelazi u glicinu (Al_2O_3), sirovinu za dobivanje aluminija elektrolizom taline. Natrijev aluminat može se dobiti i prženjem boksita (1200 °C) s kalciniranom sodom (Le Chatelierov sinter-postupak iz 1873.).^{1,2} Za povijest tehnologije zanimljiv je i Pedersenov alkalično-elektrokemijski postupak u kome se boksit žari u električnoj lučnoj peći (1200 °C) uz dodatak vapna (CaO) i koka, pri čemu nastaje nečisto željezo te troska koja sadržava kalcijev aluminat. Temperatura se taline može sniziti na 500 °C (Hanglandov postupak) ako se vapno zamijeni piritom (FeS_2), pri čemu se dobiva aluminijski sulfid (Al_2S_3), koji se potom hidrolizira uz oslobađanje sumporovodika. Svojevrsni je povijesni kuriozitet dobivanje gline reakcijom boksita s ugljikom i dušikom pri 1800 °C (Serpekov postupak).³ Pri tome nastaje aluminijski nitrid (AlN) i ugljikov monoksid. Hidrolizom nitrida nastaje

aluminijski hidroksid uz izdvajanje amonijaka. Postupak je pogodan za dobivanje aluminija iz boksita s visokim sadržajem silicijske dioksida.

Tablica 1 – Mineralni sastav boksita – osnovni (aluminijski) minerali

Table 1 – Mineralogical composition of bauxite – basic (aluminium) minerals

Ime	Mol. formula	Gustoća/ g cm^{-3}	Tvrdoća po Mohsu	Kristalni sustav	Prostorna grupa
gibsit (hidragilit)	$\text{Al}(\text{OH})_3$	2,4	2,5 – 3,5	monoklinski	$P2_1/n$
boemit	$\text{AlO}(\text{OH})$	3,00 – 3,07	3 – 3,5	ortorompski	$Amam$
dijaspor	$\text{AlO}(\text{OH})$	3,4	6,5 – 7	ortorompski	$Pbnm$

Iako je boksit, kao što reko, najvažnija aluminijska ruda, ona nije i jedina. Važna, no rijetka aluminijska ruda bio je kriolit, Na_3AlF_6 , a za dobivanje aluminija isprva se upotrebljavao alunit, $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. U Njemačkoj se, zbog neimanja ležišta boksita, gline dobivala iz gline, poglavito kaolina.^{2,4} Glina se otapa u kiselini (solnoj, sumpornoj ili dušičnoj), no najisplativiji je postupak u kojem se upotrebljava sumporov dioksid. Pri tome, naime, nastaje hidratizirani bazični aluminijski sulfid, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, koji žarenjem prelazi u glicinu uz regeneriranje SO_2 . Japanska tvrtka Nippon-Manshukao-Aluminium Co. proizvodila je pak glicinu iz gline u okupiranoj Mandžuriji. Aluminij se može dobivati i iz feldšpata (plagioklasa): nekoć su ga u Norveškoj dobivali iz labradorita,⁵ a danas se istražuje mogućnost njegova dobivanja iz anortozita.⁶

* Dr. sc. Nenad Raos

E-pošta: raos@imi.hr

** "Strictly speaking, bauxite should be classified as rock, but it is sometimes grouped with minerals" (ref. 52). Zbrka vjerojatno dolazi od toga što je riječ mineral isprva bila istoznačna s riječju ruda: "Although bauxite is not a mineral, it is nonetheless one of the most important ores, since it is the sole source of aluminium" (ref. 53).

2. Fran Tućan i analiza boksita

Život i rad hrvatskog geologa i mineraloga Frana Tućana (slika 1)⁷ usko su povezani s dvojicom naših znanstvenika: njegovim učiteljem Mijom Kišpatićem (slika 2)⁸ i studentom, a poslije bliskim prijateljem kemičarem Franom Bubenovićem.^{9–11} Rođen na selu (Divuša kraj Dvora na Uni) Tućan je kroz cijeli život zadržao s jedne strane sklonost boravku u prirodi (tj. terenskom radu), a s druge zdrav odnos prema njoj: priroda nije nekakva romantična iluzija gradskog čovjeka, nego je nešto u čemu i od čega čovjek živi. Stoga čovjek-mineralog treba pristupiti svijetu stijena i minerala kao što seljak pristupa svome polju. Kao iskren jugoslavenski domoljub bio je predan istražiti rudna bogatstva nove države, Kraljevine Srba, Hrvata i Slovenaca. A rudnog je blaga u toj državi bilo napretek: živa se kopala u Sloveniji (Idrija), željezo i ugljen u Bosni i Hercegovini, bakar u Srbiji (Bor), olovo na Kosovu (Trepča). Ali najviše od svega bilo je boksita kojeg se nalazilo po našem kršu, poglavito u južnoj Hrvatskoj i Hercegovini.



Slika 1 – Fran Tućan (1878. – 1954.)
Fig. 1 – Fran Tućan (1878–1954)

Još prije uspostavljanja nove države, pisao je ratne 1917. godine za najšire narodne mase: *U ovo ratno doba mnogo se piše i govori o tom rudnom materijalu i čini se, da je boksit osobito važan za ratnu industriju. Važnost je njegova u tom, što je boksit danas jedina ruda, iz koje umijemo vaditi aluminij. A potreba je aluminija u ovo doba, koje proživljavamo, upravo golema. Ne ćemo spominjati one množine posudja, što se pravi od aluminija, ne ćemo isticati, koliko ga se potroši za razne uresnine, pa za mnoge aparate, tek ćemo naglasiti, da je u avijatici – a ta je danas i te kako važna – od preke potrebe, jer bez ove lake, ali čvrste kovine teško bi bilo graditi aeroplan.*¹²

Unatoč bogatstvu boksitnih nalazišta, proizvodnja aluminija je – poglavito zbog nedovoljne proizvodnje električne energije – u Kraljevini Jugoslaviji bila nerazvijena. Godine 1937. proradila je prva tvornica aluminija, poslije poznata kao Tvornica lakih metala (TLM), u Lozovcu kod Šibenika,



Slika 2 – Mijo Kišpatić (1851. – 1926.)
Fig. 2 – Mijo Kišpatić (1851–1926)

ka,¹³ no ona je u prvoj godini rada proizvela samo 250 tona aluminija, da bi 1939. godine dostigla, a s njome i čitava jugoslavenska proizvodnja, 1795 tona.¹⁴ Srećom se proizvodnja glinice može odijeliti od njezine elektrolize, od proizvodnje aluminija.* Godine 1939. proizvodnja je boksita u Jugoslaviji iznosila 700 tisuća tona,¹⁵ no on se većinom izvezio neprerađen preko jadranskih luka. Kolika je bila važnost boksita za jugoslavensko gospodarstvo, najbolje pokazuje podatak da je Njemačka podmirivala četvrtinu svojih potreba za aluminijem iz dalmatinskih i bosansko-hercegovačkih rudnika.¹⁶ Tućan je svjestan činjenice da bez boksita nema aluminija, jer očito nije znao za postupke dobivanja boksita iz drugih ruda o kojima sam pisao u Uvodu:

Spomenemo li, da sva ilovača, glina, koja služi u keramici kao važan materijal, sastoji također u priličnom opsegu od aluminija, onda je dosta očito, da je aluminij zaista jako raširena kovina. Susrećemo ga na svakom koraku, pa kad bi čovjeku uspjelo, da nadje zgodne metode, kako da izluči aluminij iz njegovih silikatnih spojeva, bilo bi aluminij najjeftinija kovina, imali bismo ga na pretek, gotovo više nego ikoje druge kovine. Ali čitavo to mnoštvo aluminijevih ruda nailazi pri fabricaciji aluminija na tolike zapreke, da je čovjek pred njim nemoćan (str. 97 – 98).¹⁷

Prvo što što upada u oči iz analiza uzoraka boksita što ih je Fran Tućan skupio u svim krajevima Hrvatske i Jugoslavije, a potom analizirao na Mineraloškom institutu Filozofskog fakulteta, najprije kao Kišpatićev asistent a potom, nakon Kišpatićeve smrti 1918. godine, kao njegov pročelnik, je njihova raznolikost (tablica 2, slika 3). Maseni udjel aluminija, određenog kao Al_2O_3 , kreće se od 50,61 do 66,02 %. Još je važnija varijacija udjela silicijeva dioksida (0,37 – 12,22 %) jer su boksiti s visokim sadržajem silicija vrlo loša ruda, budući da silicijev dioksid i silikati reagiraju s natrijevom lužinom. Toga je dakako svjestan i Tućan:

* Za proizvodnju tone glinice troši se 300 – 350 kWh energije, dok za proizvodnju tone aluminija treba utrošiti 15,5 – 17 MWh električne energije (ref. 1).

Tablica 2 – Tućanova kemijska analiza boksita iz više nalazišta izražena kao maseni udel¹⁷Table 2 – Tućan's chemical analysis of bauxites from different locations (in mass percentage)¹⁷

Komponente	Nalazište													
	Grgin brijeg	Vratce kod Gračaca			Rudo polje			Skočaj Veliki		Moseć planina		Studená vrela	Široki brijeg	
		(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(1)	(2)		(1)	(2)
Kremične kiseline / %	10,29	12,17	12,22	8,04	6,30	25,15	20,97	14,72	15,83	0,89	0,87	0,37	0,57	5,33
Aluminijskoga oksida / %	50,61	54,82	56,09	60,99	66,02	53,68	62,79	56,30	56,44	51,85	59,27	55,37	59,66	57,82
Željeznoga oksida / %	26,89	21,38	21,36	17,62	14,82	9,25	1,85	13,51	15,29	26,82	21,36	21,76	26,75	20,53
Mangana / %	trag	trag	trag	1,07				trag	0,79	1,21	trag			
Vapna / %	trag							0,79						
Vapna i mangana / %					trag	trag	0,22							
Titanova oksida / %								0,86				8,51	1,69	
Cirkonova oksida / %								0,41				0,45		
Vode / %	11,29	12,14	11,29	11,78	12,70	13,23	14,17	13,05	12,18	19,97	15,93	13,45	12,21	16,27
Svega / %	99,08	100,51	100,29	99,50	99,84	100,72	99,95			100,74	100,43	99,91	100,21	99,95

Kemijska analiza (od M. Tajdera) pokazuje ovaj sastav:

SiO ₂		15,78
TiO ₂		2,71
Al ₂ O ₃		57,78
Fe ₂ O ₃		9,54
Cr ₂ O ₃		tragovi
MnO		tragovi
CaO		0,95
MgO		0,46
V ₂ O ₅		0,031
H ₂ O –		0,87
H ₂ O ⁺		11,87
		99,991

Specifična težina određena metodom piknometra iznosi $d_{4,0}^{20} = 3,012$.

Ako vodu većemo u aluminijski monohidroksid i kaolinit, možemo dobiti ovaj virtualni sastav:

SiO ₂		4,65
kaolinit		24,03
sporogelit	}	56,76
dijaspor		
Fe ₂ O ₃		9,54
TiO ₂		2,71

Slika 3 – Analiza boksita iz Grgina brijega (ref. 56, str. 68) ponešto se razlikuje od analize objavljene 1919. godine (ref. 17, tablica 2). Mineralni sastav nije izravno, nego "virtualno" određen, tj. rekonstruiran prema kemijskom sastavu.

Fig. 3 – Analysis of bauxite from Grgin brijeg (Ref. 56, p.68) differs somewhat from the analysis published in 1919 (Ref. 17, Table 2). The mineralogical composition was not determined directly, but rather "virtually", i.e., reconstructed from the chemical composition.

Samo oni boksiti, koji imaju sasvim malo ove [kremične] kiseline (0 do 6 %) mogu se uporebiti za proizvodnju aluminija. U tom je pogledu na osobito dobru glasu francuski boksitni materijal, pa američki. Mnogi naši boksiti ne zaoštaju valjanošću ni najmanje za francuskima. Takvi su naši boksiti u Istri, Dalmaciji, Bosni i Hercegovini.¹²

Tućan naročito hvali boksite iz Mosaća, Studenih vrela i Širokog brijega,¹² ali se čudi boksitu iz Rudog polja čija analiza na tri uzorka daje sasvim oprečne rezultate (6,30 – 25,15 % SiO₂, 53,68 – 66,02 % Al₂O₃), no nalazi objašnjenje u činjenici da je riječ o velikom rudnom nalazištu: "Tu stvaraju boksitne naslage čitavo brdo, koje je dugačko jedno 6 kilometara, a široko 1 kilometar" (str. 105).¹⁷ Sve u svemu, još se prije završetka Prvog svjetskog rata znalo da naši krajevi obiluju aluminijevom rudom, ali kako primjećuje Fran Bubanović: "I kod nas u Hrvatskoj našli su naši mineralozi M. Kišpatić i F. Tućan rudu, iz koje bi se dao vaditi aluminij, ali se još nije našlo poduzeće, koje bi se prihvatilo tog posla."¹⁸ Kao što sam već rekao, takvo se poduzeće (TLM) našlo, ali tek 20 godina nakon što je objavljena ova rečenica.

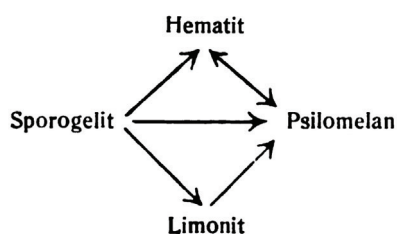
3. Tućanova teorija postanka boksita

Tućan je svjestan činjenice da je boksit stijena vrlo raznog kemijskog i mineralnog sastava, no i toga da u našim krškim krajevima, u kojima nalazimo ležišta boksita, praktički nema drugih stijena osim karbonatnih (vapnenačkih i dolomitnih). To ga je dovelo do jednostavne teorije, naime da je crvenica nastala trošenjem sedimentnih karbonatnih stijena, a da je boksit nastao, kao metamorfna stijena, iz

crvenice: ** Zemlja crljenica iz prijašnjih geologijskih doba stvara čitave ležaje; dospjela je i pod veliki tlak, koji ju je tako stlačio, da je postala gusta, čvrsta, a mjestimice upravo tvrda kao kamen. Ta zemlja crljenica iz prijašnjega geološkoga doba nije ništa drugo nego naš boksit (str. 102).*¹⁷

Osnovni geokemijski mehanizam kojim nastaje kako crvenica tako i boksit temelji se na sporogelitu, koloidnom hidratiziranom aluminijskom oksidu: *Na osnovi kemijskih analiza mnogih naših terra rossa došao sam do zaključka, da je glavna substancija, od koje je sastavljena terra rossa, a koja se pokazala potpuno amorfnom, aluminijski monohidrat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, koji bi odgovarao po svom kemijskom sastavu kristaloidu [kristalnom] diasporu, radi čega ju je Kišpačić nazvao sporogelitom želeći time naglasiti njenu koloidnu prirodu, t. j. da je ona diasporov gel (str. 10).*¹⁹

Koloidna narav dijaspora u crvenici mnogo toga objašnjava jer koloidne čestice, u ovom slučaju aluminijska oksida, apsorbiraju druge minerale koji su potom podložni kemijskim promjenama. To pokazuje jednostavna Tućanova shema (slika 4). U njoj se vidi da se hematit, Fe_2O_3 , transformira u limonit, $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, dok adsorpcijom manganovih minerala nastaje na česticama sporogelita hidratizirani manganov oksid, psilomelan.



Slika 4 – Tućanova shema nastajanja minerala na koloidnim česticama sporogelita

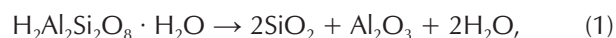
Fig. 4 – Tućan's schematic representation of mineral formation on colloidal particles of sporogelite

Sve to dovodi Tućana do neizbježnog zaključka: *I zaista ako istražujemo kemijski i mineraloški vapnenjake i dolomite jugoslavenskoga krša, naći ćemo u njima uz vapnenjačku (CaCO_3) i dolomitsku ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) tvar i sve one tvari i minerale, koje nalazimo i u terra rossa. Zato sam došao do zaključka, da terra rossa imamo smatrati neotopljenim ostatkom vapnenjaka i dolomita. Taj zaključak nije plod pukoga domišljanja, nego dugotrajnoga kemijskoga i mineraloškoga istraživanja karbonatskoga kamenja i potkrepljen je dokazima (str. 12).*¹⁹

Temeljni dokaz na kojem Tućan gradi svoju teoriju je da iako u vapnencu ima tek 0,3 – 0,5 % u ugljičnoj kiselini netopljivog ostatka,** on kemijskim sastavom odgovara cr-

venici.¹⁹ Štoviše, Tućan nalazi zrnca sporogelita u vapnencima i dolomitima. No kako su ona dospjela u vapnenačku stijenu?

Tućan to tumači činjenicom da amonijev karbonat, budući da je bazičan, izaziva taloženje hidrata aluminijske oksida.^{***} Prilikom nastanka vapnenaca, u vodi je naime bilo mnogo organske tvari od koje je nastajao amonijak, koji je potom reakcijom s ugljikovim dioksidom prešao u amonijev karbonat. Reakcijom s njime formirale su se koloidne čestice sporogelita koje su potom, procesom adsorpcije, vezale za sebe druge, poglavito željezove i manganove minerale. Drugu je mogućnost Tućan našao u djelu V. I. Vernadskog.^{19,20} Vernadski je, naime, pronašao da dijatomne alge rastaću alumosilikatne minerale gline (poglavito kaolinit) da bi od silicijske dioksida izgrađivale svoje ljuštore.²¹ Pritom zaostaje hidratizirani aluminijski oksid u koloidnom stanju koji, po Tućanu, ulazi u sastav karbonatnih stijena (str. 74).²⁰



reakcijom koja bi se mogla jasnije, na današnjem kemičaru primjereniji način napisati:



Prelazak crvenice u boksite Tućan gleda kao kontinuiran proces: *“Zato ja smatram terra rossa recentnim boksitima, a boksite starom, fosilnom terra rossom” (str. 14).*¹⁹ To potkrepljuje činjenicom da postoje mlađi (meki) i stariji (tvrđi) boksiti, pa postoji zapravo kontinuirani prijelaz od crvenice do boksita. Štoviše, kad se najmlađe boksite polije vodom, nastaje tvar vrlo slična crvenici, i po konzistenciji i po mineraloškom i kemijskom sastavu. U tom pogledu Tućanova teorija iz 1924. godine¹⁹ ponešto se razlikuje od one iz 1919. jer po novoj teoriji crvenica prelazi u boksit naprosto starenjem, a ne metamorfozom u dubini zemlje, za što nema nikakva dokaza. (U tom bi slučaju boksit trebao pratiti metamorfne stijene, u našem slučaju mramor.)

No jedna velika zagonetka u Tućanovoj teoriji ostaje. Kako je moguće iz materijala, vapnenca, koji sadrži manje od jedan posto netopljivih minerala, dobiti čitave planine boksita? Toga je svjestan i Tućan kad u čudu kaže da *“Koliko su se onda brda vapnenca morala otopiti, dok je došlo do onih silnih boksitnih masa na našem kršu, gdje nalazimo (primjerice u Lici) čitava brda koja se sastoje od samoga boksita” (str. 103).*¹⁹ Nažalost, osim vjere da je to moguće unatoč sporosti – jer procesi u geologiji traju milijunima godina – Tućan nije dao nikakve, pa ni približne proračune koji bi potvrdili njegovu teoriju.

* Crvenica, crljenica, terra rossa su pučki nazivi za “crveno sredozemno tlo (red Mediterranean soil)”. Ti se nazivi u modernoj geologiji izbjegavaju ili, točnije, oni su napušteni u geološkoj taksonomiji (sustav FAO): crvenica pripada skupni fersialitičkih tala (ref. 54).

** Kemijski sastav vapnenaca i dolomita ovisi o njihovoj vrsti (starosti, postanku): 0,17 – 0,45 % Al_2O_3 , 0,29 – 3,24 % SiO_2 , 0 – 0,64 % Fe_2O_3 (ref. 55).

*** Proces djelovanja amonijeva karbonata na taloženje kalcijeva karbonata te hidratiziranog aluminijske i željezove oksida Tućan prikazuje jednadžbama:

$$\text{CaSO}_4 + \text{Am}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + \text{Am}_2\text{SO}_4$$

$$3 \text{Am}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Am}_2\text{SO}_4 + 3 \text{CO}_2$$

$$3 \text{Am}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Am}_2\text{SO}_4 + 3 \text{CO}_2$$

gdje Am označava amonij, NH_4^+ . Temelj za takvo tumačenje Tućan nalazi u činjenici da “u 100 dijelova vode Jadranskoga mora ima 1,3 do 1,5 dijela kalcijevog sulfata (CaSO_4) i 0,002 do 0,003 dijela aluminijskoga i željeznoga oksida [ispravno: sulfata]” (ref. 17, str. 101).

4. Reakcije

Tućanova, ili – bolje – Kišpatić-Tućanova teorija bila je općenito, ali i nekritički u nas prihvaćena. Tako znanstveno-popularni časopis *Priroda* kao odgovor na stvarno ili simulirano pitanje čitatelja bez imalo dvojbe odgovara da su boksiti i crvenica nastali trošenjem vapnenca ("Po svom kemijskom i rudnom sastavu crljenica je isto što i boksit: to je spoj aluminija s kisikom i vodikom, ili kako se to u nauci velik, aluminijev hidroksid"). Štoviše, crvenica se "u vapnencima nalazi od iskona", a za potvrdu toga anonimni autor navodi čitatelja da otopi vapnenac u solnoj kiselini te obrati pozornost na talog.²² Članak Tućanova suradnika Miroslava Tajdera u istom časopisu tumači postanak boksita Tućanovom teorijom bez ikakva odmak.²³ Tućanova teorija ulazi i u srednjoškolske udžbenike ("T. zv. zemlja crvenica (terra rosa) je materijal, iz kojeg nastaje boksit"),²⁴ a nalazi mjesto u leksikonima (Crvenica: "Razvilo se [tlo] iz neotopivog ostatka (željezni i aluminijevi spojevi) vapnenca i dolomita")²⁵ i enciklopedijama (Crvenica: "Nastala je otapanjem vapnenca i dolomita, djelovanjem atmosferske... Od starih naslaga crvenice nastala su ležišta boksita...").²⁶ Hrvatska enciklopedija pod natuknicom Tlo piše o crvenicama: "Nastale su od netopivog ostatka vapnenaca i dolomita u procesu tzv. rubifikacije."²⁷ Ipak, u sveučilišnom udžbeniku Vladimir Njegovan se drži skeptično:

Naši su boksiti nastali prema tumačenju naših naučnika Mije Kišpatića i Frana Tućana iz krečnjaka delovanjem ugljene kiseline i vode na taj način, što su one rastvorile i odnele karbonate, a ostalo je sve ono što se nije moglo rastvoriti u ugljenoj kiselini i vodi, i što mi sad zovemo boksit. F. Tućan je istraživao ličke boksite mineraloški i hemijski i našao da se oni sastoje iz hidragilita (gibzita) ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), bemita odnosno dijaspora ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), kaolinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) i slobodnog kvarca (SiO_2), a u jednom primerku iz Mazina našao je znatnu količinu pirofilita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$).²⁸

Njegovanovu skepsu ne dijeli akademik Luka Marić: "Takvo jedinstvo pogleda na genezu terra rosse i boksita poslužila je kao osnova Tućanovoj novoj teoriji o postanku boksita iz terra rosse", no već se u sljedećoj rečenici demantira: "Za sada nećemo ulaziti u raspravu o mogućnosti postanka boksita i na drugi način, kemijskim promjenama minerala iz skupine alumosilikata, kao sastojaka sedimentnih, eruptivnih i metamornih stijena, što se danas u naučnom svijetu uspješno razrađuje". Iz članka se međutim vidi da se "jedinstvo pogleda" svodi na podršku Mije Kišpatića, koautora teorije.²⁹ Ipak, u obranu akademika Marića treba reći da je nastavio Kišpatić-Tućanova istraživanja boksita tražeći potvrdu za njihovu teoriju.³⁰

Zanimljiv je citat iz našeg udžbenika geologije i petrologije: "Kišpatić-Tućanovu teoriju o postanku zemlje crvenice i boksita prihvatila je, samo ne u cijelosti, većina stručnjaka. Nije točno, na primjer, da se u vapnencu i dolomitu od aluminijevih minerala nalaze samo aluminijev hidroksid, dijaspor, bemit, hidrargilit i sporogelit. Uz te minerale pojavljuju se još mnogi aluminijev silikati, minerali glina i dr., koji u vrijeme otapanja karbonatskih stijena, a i kasnije, procesima sličnim lateritizaciji, prelaze u aluminijev hidroksid." Ali nakon takvog čvrstog stava, koji je donekle ublažen opaskom "samo ne u cijelosti" slijedi: "Nadalje,

mogao je dio minerala koji sada izgrađuju zemlju crvenicu i boksit biti donesen u područje krša iz drugih predjela, a isto tako dio tih minerala može potjecati iz rastrošenih eruptiva i tufova kakve nalazimo u kršu."³¹ Time se otvara mogućnost alternativnog tumačenja, o kojem će biti riječi u drugom dijelu ovog odlomka.

Teorija o nastanku crvenice i boksita iz karbonatnih stijena, objavljena 1912. godine,^{32,33} dovela je do polemika s M. Lazarevićem, C. Doelterom i E. Dittlerom,^{34–38} no one su se više odnosile na mineraloški sastav boksita, naime na pitanje koloidnog stanja dijaspora, nego na samu teoriju (slika 5). Nešto se može pripisati i nesporazumu jer Lazareviću nije bilo jasno koji je dio vapnenca netopljiv. Ozbiljnih pokušaja da se Tućanova teorija preispita, koliko mi je poznato, nije bilo. Stoga bismo je mogli svrstati u one "istine" koje bivaju općenito prihvaćene, čak do razine udžbenika, a da nikad nisu bile kritički razmotrene, a ponajmanje znanstveno dokazane. Kao primjer takvog naopakog pristupa mogu navesti teoriju prema kojoj se fosintezna temelji na reakciji formoze.^{39,40}

Indem wir die Frage über die Kolloidnatur des „Bauxits“ für gelöst hielten, haben wir uns damit nicht beschäftigt, sondern hielten sie für eine bekannte Tatsache. Beim Bauxit war aber eine andere Frage ungelöst, ja sogar verwickelt — und das war die Entstehung des Bauxits, die DOELTER und DITTLER in ihren Abhandlungen nicht berühren. In unseren Arbeiten ist hauptsächlich die Rede über die Bauxitentstehung. Auf Grund unserer Untersuchungen haben wir die Bauxitentstehung in Zusammenhang mit der Terra rossa bzw. mit den Kalksteinen und Dolomiten gebracht und so den Bauxit von einem anderen Standpunkt aus beleuchtet.

Slika 5 – Godinu dana nakon objavljivanja svoje teorije (1912.) Tućan je ustao u obranu njezine originalnosti: C. Doelter i E. Dittler govore o koloidnoj prirodi boksita, ali ne – kao Tućan i Kišpatić – i o njegovom postanku od vapnenaca i dolomita (ref. 37)

Fig. 5 – One year after publishing his theory (1912), F. Tućan was forced to defend its originality: C. Doelter and E. Dittler wrote about the colloid nature of bauxite, but not – like F. Tućan and M. Kišpatić – about its origins from chalk and dolomite (Ref. 37)

Problem s Tućanovom teorijom je u tome što je danas općenito prihvaćeno da su boksiti nastali trošenjem magmatskih stijena.⁴¹ Te stijene sadrže mnogo više aluminija od vapnenaca, pa objašnjenje o nastanku takvih, laterit-skih boksita, nalazimo u novijim udžbenicima ("Trošenjem alumosilikata u prirodnim uvjetima nastale su aluminijev rude, od kojih je za dobivanje aluminija najvažnija boksitna ruda"),⁴² dok se pitanje o nastanku krških boksita prešućuje. Novo svjetlo na staro pitanje daje studija o utjecaju vulkanskog pepela, bogatog alumosilikatima, na nastanak crvenice.⁴³ Sustavno razmatranje problema nudi četiri rješenja. Crvenice i boksiti su nastali: (1) trošenjem vapnenčanih stijena (Tućanova teorija), (2) iz vodenih nanosa silikatnog mulja na niža područja, (3) iz zračnog nanosa pustinskog pijeska i (4) iz zračnog nanosa vulkanskog pepela.⁴⁴ Moderna istraživanja istarske crvenice⁴⁵ pokazuju neodrživost Tućanove teorije. U crvenici su pronađeni minerali gline, posebice kaolinit, koji ne može potjecati od vapnenca, a razlika u omjeru natrija i kalija u vapnencu i

crvenici govori u prilog tomu da je materijal odnekud donesen, najvjerojatnije vjetrom iz Sahare. Protiv Tućanove teorije govori i proračun da bi za stvaranje pola metra debelog sloja zemlje trebalo istrošiti 50 metara vapnenačke stijene, što je proces koji bi trajao dva milijuna godina.⁴⁸ Rezultat tog proračuna je u potpunom neskladu s Tućanovom teorijom, tvrdi Goran Durn,⁴⁵ budući da je crvenica nastala za vrijeme posljednjeg ledenog doba, koje je trajalo samo 27,5 tisuća godina (40 – 12,5 ka).⁴⁷ Nasuprot tome, za tisuću godina mogao bi nastati 7 – 21 mm debeo sloj od nanesenog saharškog pijeska.⁴⁵ Postoje također indikacije da bi u formiranju crvenice, pa i one u našem kršu, mogao utjecati i vulkanski pepeo.^{48,49}

6. Zaključak

Pri ocjeni Tućanove teorije postanka crvenice i boksita najprije treba uzeti u obzir da se Tućan ili, točnije, njegov suradnik Miroslav Tajder, koji je radio analize, služio mukotrpnim klasičnim metodama kvantitativne analize.⁵⁰ Koristio se, no vrlo ograničeno, i rendgenskom difrakcijskom analizom, koja je u to vrijeme bila još u začetcima, posebice u Hrvatskoj: prvi je uređaj za difrakcijsku analizu nabavljen u Zagrebu 1938., a prva je kristalna struktura riješena 1951. godine.⁵¹ Stoga se moglo očekivati da će nove analitičke metode baciti novo svjetlo na pitanje postanka krškog boksita.

Drugo što treba uzeti u obzir je da se teorije u geologiji ne mogu egzaktno pobiti jer ne postoji eksperiment koji bi mogao vjerno oponašati geološke procese koji traju milijunima godina. Pa ipak, kemijska i mineraloška analiza mogu učiniti neka tumačenja geoloških pojava posve nevjerojatnim. To se upravo dogodilo s Tućanovom, ili točnije rečeno Kišpatić-Tućanovom teorijom o postanku crvenice iz boksita. Pojavile su se bolje, preciznije kako kemijske tako i mineraloške analize, a one su govorile u prilog novih, a na štetu starih teorija. Tućan nije znao ili nije mogao naći novih dokaza za svoju teoriju, nego se oslanjao na stare nalaze nastojeći pridobiti kako stručnu tako i širu javnost uvjerenjem u ispravnost svojih pogleda. No uvjerenje u znanosti ne pomaže: znanost traži dokaze.

ZAHVALA

Zahvaljujem mr. sc. Jasni Dravec Braun za pomoć pri prikupljanju i izboru literature.

Literatura References

1. V. Fettich, V. Ledinski, F. Hranuelli, *Aluminijum, Tehnička enciklopedija*, Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb, 1963., I. sv., str. 223–247.
2. B. Neumann, *Lehrbuch der Chemischen Technologie und Metallurgie*, Vol. I, Berlin, Springer, 1939., str. 436–443, doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-92056-1>.
3. J. W. Richards, The Serpek process for the manufacture of aluminium nitride, *J. Ing. Eng. Chem.* **5** (4) (1913) 335–336, doi: <https://doi.org/10.1021/ie50052a024>.
4. G. S. Tilley, R. W. Millar, O. C. Ralston, *Acid Processes for the Extraction of Alumina*, Department of Commerce, Bureau of Mines, Bulletin 267, Washington, 1927.
5. R. Debar, *Die Aluminium-Industrie*, 2. Ausfl., Springer, 1925., str. 6, doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-663-06976-8>.
6. URL: <https://eng.heroya-industriepark.no/en/news/2022/norwegian-raw-material-for-aluminum-creates-great-interest> (pristupljeno 19. 9. 2025.).
7. N. Raos, Fran Tućan (1878. – 1954.), *Antologija hrvatske popularizacije prirodnih znanosti*, In.Tri, Zagreb, 2025, str. 64–79.
8. N. Raos, Mijo Kišpatić (1851. – 1926.), *Antologija hrvatske popularizacije prirodnih znanosti*, In.Tri, Zagreb, 2025, str. 28–45.
9. N. Raos, Fran Bubanović (1883. – 1956.), *Antologija hrvatske popularizacije prirodnih znanosti*, In.Tri, Zagreb, 2025, str. 80–98.
10. A. Lutkić, Fran Bubanović (Sisak, 1883. – Zagreb, 1956.), *Prirodoslovlje* **7** (1-2) (2007) 33–46.
11. N. Raos, Letters of Svante Arrhenius to his former Croatian student, *Bull. Hist. Chem.* **33** (1) (2008) 12–28, doi: <https://doi.org/10.70359/bhc2008v033p012>.
12. F. Tućan, Aluminij i naši boksiti, *Hrvatska njiva* **1** (7) (1917) 111–113.
13. M. Šmit, *Izgradnja hrvatske aluminijske industrije*, Tivornica lakih metala, Šibenik, 1997.
14. R. Marušić, Aluminij, *Enciklopedija Jugoslavije*, Leksikografski zavod FNRJ, I. sv., Zagreb, 1955., str. 85–86.
15. V. Mikić, Boksit, *Enciklopedija Jugoslavije*, Leksikografski zavod FNRJ, I. sv., Zagreb, 1955., str. 662–663.
16. S. Brkljača, Bosanskohercegovački boksit kao strateška sirovina (1918. – 1945.), *Čas. Suvr. Pov.* **31** (2) (1999) 341–357, url: <https://hrcak.srce.hr/212213>.
17. F. Tućan, Aluminijске rudače. Boksit, Naše rudno blago, Matica hrvatska, Zagreb, 1919., str. 96–114.
18. F. Bubanović, *Slike iz kemije*, Matica hrvatska, Zagreb, 1917., str. 49.
19. F. Tućan, Terra rossa i boksit u jugoslavenskom kršu, *Glas. Geogr. Društ.* (1924) 9–16.
20. F. Tućan, Pogledi na geokemiju dinarskog krša. *Rad Jugosl. akad. znan. umjetn.* **246** (Matem. prir. razr. **76**) (1933) 37–108, url: <https://dizbi.hazu.hr/?pr=v.pdf&id=170580>.
21. V. J. Vernadsky, Sur le probleme de la décomposition du kaolin par les organisme, *Compt. Rend.* **175** (1922) 450.
22. Razgovori, *Priroda* **6** (1) (1916) 22–23.
23. M. Tajder, Boksit – jedina aluminijska ruda, *Priroda* **34** (4-5) (1944) 49–54.
24. Z. Pinterović, *Kemija za više razrede srednjih i sličnih škola*, Naklada školskih knjiga i tiskarnica Banovine Hrvatske, Zagreb, 1940., str. 130.
25. Hrvatski opći leksikon, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 1996., str. 166.
26. *Enciklopedija Leksikografskog zavoda*, Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb, 1966., I. sv., str. 668.
27. Hrvatska enciklopedija – mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 2013. – 2025., url: <https://www.enciklopedija.hr/clanak/tlo> (pristupljeno 19. 9. 2025.).
28. V. Njegovan, *Osnove hemije*, Naučna knjiga, 5. izdanje, Beograd, 1965., str. 420.
29. L. Marić, Tućanit – novi mineral u boksitu, *Priroda* **51** (5)

- (1964) 129–131.
30. V. Mayer, In memoriam: akademik Luka Marić, Geol. Vjesn. **33** (1981) 283–286, url: <https://geoloski-vjesnik.hgi-cgs.hr/volumeni-33-1981/>.
 31. M. Tajder, M. Herak, Petrologija i geologija, Školska knjiga, Zagreb, 1972., str. 100.
 32. F. Tućan, Terra Rossa, deren Natur und Entstehung, N. Jb. Min. Geol. Pal. **34** (1912) 401–430.
 33. M. Kišpatić, Bauxites des Kroatischen Karstes und ihre Entstehung, N. Jb. Min. Geol. Geol. Pal. **34** (1912) 513–552.
 34. F. Tućan, Zur Boxitfrage, Centralbl. Geol. Min. Pal. (1913) 65–68.
 35. M. Lazarević, Zur Tućans "Boxitfrage", Centralbl. Geol. Min. Pal. (1913) 258–260.
 36. F. Tućan, Zu Tućan's Boxitfrage, Centralbl. Geol. Min. Pal. (1913) 378.
 37. F. Tućan, Bauexit in neuem Licht, Centralbl. Geol. Min. Pal. (1913) 495–497.
 38. F. Tućan, Wieder "Zu Tucans Boxitfrage", Centralbl. Geol. Min. Pal. (1913) 768–769.
 39. N. Raos, Reakcija formoze – sveti gral kemičara, Kem. Ind. **67** (3-4) (2018) 127–134, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2017.020>.
 40. N. Raos The formose reaction: A never-ending story, Bull. Hist. Chem. **49** (1) (2024) 15–20.
 41. G. J. Retallack, Lateritization and bauxitization events, Econ. Geol. **105** (2010) 655–667, doi: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.3.655>.
 42. A. Petreski, B. Borovnjak-Zlatković, M. Tkalčec, Kemija. Udžbenik za I. razred strukovnih škola s jednogodišnjim programom kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1998., str. 171.
 43. D. R. Muhs, J. R. Budahn, Geochemical evidence for African dust and volcanic ash inputs to terra rossa soils on carbonate reef terraces, northern Jamaica, West Indies, Quatern. Intern. **196** (1-2) (2009) 13–35, doi: <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2007.10.026>.
 44. D. R. Muhs, R. C. Crittenden, J. N. Rosholt, C. A. Bush, K. C. Stewart, Genesis of marine terrace soils, Barbados, West Indies: evidence from mineralogy and geochemistry, Earth Surf. Process. Landforms **12** (1987) 605–618, doi: <https://doi.org/10.1006/qres.2001.2237>.
 45. G. Durn, Terra rossa in Mediterranean region: Parent materials, composition and origin, Geol. Croat. **56** (1) 83–100, doi: <https://doi.org/10.4154/GC.2003.06>.
 46. D. H. Yaalon, Soils in Mediterranean region: What makes them different?, Catena **28** (1997) 157–169, doi: [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(96\)00035-5](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(96)00035-5).
 47. G. Gvirtzman, M. Wieder, Climate of the last 53,000 years in the eastern Mediterranean, based on soil-sequence stratigraphy in the coastal plain of Israel, Quat. Sci. Rev. **20** (18) (2001) 1827–1849, doi: [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(01\)00008-7](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(01)00008-7).
 48. D. H. Yaalon, Soils in the Mediterranean region: what makes them different?, Catena **28** (1997) 157–169, doi: [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(96\)00035-5](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(96)00035-5).
 49. A. Šušnjara, B. Ščavničar, A. Gabrić, The occurrence of vitric tuff in the Quaternary deposits of Gijev in Dalmatia (Southern Croatia), Geol. Croat. **47** (2) (1994) 193–198.
 50. S. Maričić, I. Lugar, T. Marin, Kvantitativna analiza mineralnog sastava bemitno-hidrargilitnih crvenih boksita, Arh. Kem. **26** (1954) 133–151, url: <https://hrcak.srce.hr/file/362997>.
 51. N. Raos, "Modeli molekula" Drage Grdenića i početci strukture kemije u Hrvatskoj, Kem. Ind. **67** (7-8) (2020) 399–406, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2019.051>.
 52. C. Pellant, Rocks and Minerals, Dorlings Kindersley Handbooks, London, 2000., str. 96.
 53. R. L. Bonewitz, Rocks and Minerals, Dorling Kindersley, London, 2012., str. 101.
 54. P. Duchaufour, Pedology: Pedogenesis and Classification, Allen and Unwin, London, 1982., str. 448, doi: <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6003-2>.
 55. E. Prohić, Geokemija, Targa, Zagreb, 1998., str. 347–348.
 56. F. Tućan, Prilog mineralnome i kemijskome poznavanju ličkih boksita. Rad Jugosl. akad. znan. umjetn. **249** (Matem. priro. razr. **77**) (1934) 46–79, url: <https://dizbi.hazu.hr/?pr=v.pdf&id=170591>.

SUMMARY

Tućan's Karst Geochemistry and His Theory of Bauxite Formation

Nenad Raos

In 1912, the Croatian geologist and mineralogist, Fran Tućan (1878–1954), and his former professor, Mijo Kišpatić (1851–1926), both at the University of Zagreb, proposed a theory that terra rossa had formed through the weathering of limestone and dolomites, and that terra rossa was subsequently transformed into bauxite. This hypothesis was based on Tućan's mineralogical and chemical analyses of bauxites from Dalmatia (Croatia) and Bosnia and Herzegovina, which showed similarities to the acid-insoluble fraction of karst carbonate rocks. The theory was generally accepted by the scientific community in Croatia and in the newly formed state of Yugoslavia (1918–1992), but it is now challenged by at least three competing theories. This contribution presents the argumentation and historical development of Tućan's theory, as well as the history of bauxite exploitation and the aluminium industry in Croatia and Yugoslavia.

Keywords

Bauxite, terra rossa, karst, limestone, aluminium ores, aluminium minerals, history of geology, Fran Tućan, Mijo Kišpatić

*ProGEO-Croatia
Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Croatia*

*Review
Received September 23, 2025
Accepted November 8, 2025*