

Geol. vjesnik	27	209—215	3 tabele, 1 tab.	Zagreb, 1974
---------------	----	---------	---------------------	--------------

549.1.:553.2(161.14.45)

DRAGUTIN SLOVENEC i BORIS SINKOVEC

UEVELIT ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) i VEDELIT ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  
IZ GORNJOKREDNOG VAPNENCA KRAJ ŽMINJA U ISTRI  
(HRVATSKA, JUGOSLAVIJA)

U radu su izneseni rezultati rendgenografskih istraživanja uevelita i vedelita iz okolice Žminja u Istri, a razmotrena je i geneza spomenutih minerala.

Prilikom istraživanja krednih karbonatnih stijena, koja su vršena radi proučavanja geneze donjopaleogenih istarskih boksita (Šinkovec, 1973), u netopivom ostatku jednog uzorka vapnenca utvrđena su i dva vrlo rijetka minerala: uevelit ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) i vedelit ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Ispitivani uzorak vapnenca koji pripada bazalnom dijelu turona uzet je na području Žminja, 2 km istočno od sela Milotić Breg, oko 100 m sjeverno od ležišta boksita I—183 (6/7).

Vapnenac je izgrađen od vrlo sitnozrnog kalcita (promjer zrna do 5  $\mu$ ), a nalaze se i krupnija, pretežno detritična zrna kalcita i krhotine fosila. Stijenu presijecaju žilice krupnije kristaliziranog kalcita. Vapnenac sadrži ugljevitvu tvar u obliku niti debelih 3—6  $\mu$ , koje vjerojatno predstavljaju biljne ostatke.

Vapnenac je otapan u razrijeđenoj HCl (pH > 3). Ispitivani uzorak sadržavao je 1,62% netopivog ostatka, a rezultat djelomične kemijske analize tog ostatka prikazan je u tabeli I.

Rendgenografski\* je utvrđen slijedeći mineralni sastav netopivog ostatka: kaolinit > uevelit, vedelit > anatas > kvarc > plagioklas, hidroksiapatit, klorit, bemit, rutil i hematit. Kaolinita u netopivom ostatku ima oko 50%. Ako se sav kalcij kojeg sadrži netopivi ostatak preračuna u

\* Kod svih rendgenskih snimanja korišteno je  $\text{CuK } \alpha$  zračenje, uz napon u cijevi od 34 kV i jakost struje 18 mA.

Tabela I

SiO <sub>2</sub>	2,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,58
TiO <sub>2</sub>	1,25
CaO	8,20
H <sub>2</sub> O <sup>105</sup>	1,20
H <sub>2</sub> O <sup>180</sup>	6,47
G. Z.	28,85
	91,50

Analitičar: D. Šiftar

uevelit, njegov udio u netopivom ostatku iznosi 21,38%, odnosno u vapnencu 0,35%. Udio anatasa i kvarca u netopivom ostatku iznosi oko 1%. Kaolinit, uevelit, vedelit, anatas i kvarc utvrđeni su snimanjem uzorka praška u Guinier-de Wolffovoj kameri firme Enraf-Nonius. Plagioklas, hidroksiapatit, klorit, bemit, rutil, i hematit, u netopivom ostatku zastupljeni su sa nekoliko sitnih čestica promjera manjeg od 0,4 mm, a utvrđeni su snimanjem tih čestica u Gandolfi kameri firme Officina Elettrotecnica.

Na tabli I, sl. 1 prikazana su tri rendgenograma praška netopivog ostatka. Sl. 1a prikazuje rendgenogram neobrađenog uzorka netopivog ostatka. Uz reflekske kaolinita, uevelita i vedelita, registriran je i po jedan refleks anatasa i kvarca. Sl. 1b prikazuje rendgenogram istog uzorka nakon zagrijavanja na 200°C/2 sata. Refleksi vedelita nisu registrirani zbog djelomične dehidracije dihidrata i njegovog prelaza u monohidrat, uevelit. Na sl. 1c prikazan je rendgenogram istog uzorka nakon žarenja na 600°C/2 sata. Refleksi kaolinita nisu registrirani, jer je na toj temperaturi njegova rešetka razorena. Uz po jedan refleks anatasa i kvarca, registrirani su refleksi kalcita, koji je nastao iz uevelita nakon izlaska vode i CO.

Uevelit i vedelit u netopivom ostatku su kriptokristalasti, radi čega nisu mogla biti izvršena optička određivanja. Zbog nemogućnosti izdvajanja čistih frakcija nije načinjena ni kemijska analiza.

U osnovnoj kriptokristalnoj kaolinitnoj masi netopivog ostatka, uevelit se nalazi u vrlo sitnim nakupinama bijele boje. Separacijom u teškoj tekućini i vrlo pažljivim izdvajanjem u stereomikroskopu, uspjeli smo izdvojiti pretežno uevelitsku frakciju s manjim sadržajem vedelita i kaolinita. Tab. I, sl. 2 prikazuje nekoliko gotovo čistih čestica uevelita. Na tab. I, sl. 3 prikazan je rendgenogram čestice kriptokristalnog uevelita promjera oko 0,2 mm, snimljene u Gandolfi kameri uz ekspoziciju od 6 sati. Uz reflekske uevelita, registrirana su samo dva refleksa vedelita.

Izdvojena pretežno uevelitska frakcija snimana je uz dodatak kvarca kao standarda, paralelno u Guinier-de Wolffovoj kameri i Debye-Scherre-

rovoj kameri nominalnog promjera 114,83 mm. Srednje vrijednosti međumrežnih razmaka uvelita dobivene na taj način, navedene su u tabeli II.

Istraživanjima monokristala uvelita utvrđena je prostorna grupa  $P2_1/n$  (Hoffmann, 1961), odnosno  $P2_1/c$  (Cocco, 1961). Kako u dostupnoj literaturi nisu navedeni indeksi refleksa uvelita, izvršili smo indiciranje njegovih refleksa na osnovi prostorne grupe  $P2_1/c$  (Tabela II). Indiciranje neregistriranih refleksa izvršili smo prema poznatim vrijednostima međumrežnih razmaka za uvelit (Pecora & Kerr, 1954). Dobivene vrijednosti parametara jedinične ćelije uvelita iznose:

$$a = 6,17 \text{ \AA} \quad b = 14,59 \text{ \AA} \quad c = 9,76 \text{ \AA} \quad \beta = 105,58^\circ$$

Tabela II Rendgenografski podaci za uvelit  
Table II X-Ray Powder Data for Whewellite

I	d(Obs.)	d(Calc.)	hkl	I	d(Obs.)	d(Calc.)	hkl
10	5,95	5,94	100	1	2,133	2,137	053; 241
1	5,78	5,76	021	2	2,077	2,082	250
		4,53	12 $\bar{1}$	1	1,976	1,976	044; 32 $\bar{1}$
1	3,78	3,76	130			1,954	162*
8	3,647	3,647	040	1	1,932	1,934	11 $\bar{5}$
		3,400	041	1	1,894 <sub>x</sub>	1,891	171*
1	3,330	3,306	131	<1	1,859	1,859	134; 32 $\bar{3}$
1	3,096	3,108	140	<1	1,846	1,852	223
		3,015	21 $\bar{1}$	<1	1,824	1,825	080; 311
5	2,972	2,972	200			1,813	215*
1	2,916	2,912	210	1	1,794 <sub>x</sub>	1,790	081*
1	2,840	2,835	22 $\bar{1}$ ; 141; 21 $\bar{2}$	1	1,740 <sub>x</sub>	1,737	173*
		2,640	133*	<1	1,696	1,690	181; 064
3	2,497	2,485	21 $\bar{3}$	<1	1,644	1,643	341; 204
		2,449	15 $\bar{1}$	<1	1,587	1,588	315; 34 $\bar{4}$
1	2,424	2,426	10 $\bar{4}$ ; 060	<1	1,553 <sub>x</sub>	1,556	234
<1	2,384	2,383	22 $\bar{3}$	<1	1,529	1,532	41 $\bar{2}$
6	2,356	2,353	004; 061; 24 $\bar{1}$	<1	1,504	1,501	41 $\bar{3}$
2	2,259	2,254	202			1,478	410
1	2,217	2,228	212			1,456	420

I — intenzitet određen vizuelno

d — izražen u Å

d(Calc.) — izračunat prema određenim parametrima ćelije

x — prekrivanje s refleksom vedelita

\* — mogući su i drugi indeksi

I — intensity estimated visually

d — spacings in Å

d(Calc.) — based on  $a=6.17 \text{ \AA}$ ,  $b=14.59 \text{ \AA}$ ,  $c=9.76 \text{ \AA}$ ,  $\beta=105.58^\circ$

x — overlapping with weddellite reflection

\* — signifies other possible indices

Vedelit je u netopivom ostatku potpuno dispergiran u osnovnoj kaolinitnoj masi žutosmeđe boje, i radi toga nije bilo moguće izdvojiti čistu vedelitsku frakciju. Nešto obogaćenija frakcija dobivena je prethodnom separacijom u teškoj tekućini i izdvajanjem uvelita. Srednje vrijednosti međumrežnih razmaka dobivene mjerenjem rendgenograma snimljenih uz dodatak kvarca kao standarda u Guinier-de Wolffovoj kameri i Debye-Scherrerovoj kameri nominalnog promjera 114,83 mm, navedene su u tabeli III.

Parametri jedinične ćelije izračunati na osnovi tih vrijednosti i poznatih indeksa refleksa (ASTM-kartica 17—541), iznose:

$$a = 12,34 \text{ \AA}$$

$$c = 7,37 \text{ \AA}$$

Uvelit i vedelit često se nalaze među kamencima koji se razvijaju u urinskom traktu sisavaca. Nađeni su i u ćelijama živih biljaka (Philipsborn, 1952, cit. Tröger, 1967). U zemljinoj kori uvelit je utvrđen u različitim sedimentima koji sadrže ugljen ili druge organske materije, a najčešće se nalazi u šupljinama i pukotinama.

Ungemach (1909), opisuje uvelit koji se javlja u karbonatno-sulfidnim žicama u Sant Sylvester rudniku, Urbeis, Alzas, te pretpostavlja da je uvelit hidrotermalnog porijekla (cit. Pecora & Kerr, 1954). Poznate su pojave uvelita u podini ugljenog sloja u Burgku kod Drezdena, zatim u ugljenu i lignitu kod Kladna, Pchery-a i Brůx-a u Čehoslovačkoj (Palache i dr., 1951). Porijeklo uvelita koji je nađen u konkrecijama lapora u eocenskim glinama u pokrajini sjeverni Kavkaz (Vassoyevicz & Razumovsky, 1928), te u kalcitnim žicama u devonskim aržilitima Timera (Kalyuzhnyi, 1948), spomenuti autori vežu za oksidaciju organske materije, koja se nalazi u tim sedimentima (cit. Pecora & Kerr, 1954). Pecora & Kerr (1954) ispitivali su uvelit u vapnenjačkim konkrecijama, koje se nalaze u gornjokrednim šejlima u Montani. Mišljenja su, da je uvelit precipitirao iz cirkulirajućih talnih voda, u koje je dospio oksalat od organske materije sedimenata. Istražujući uvelit iz konkrecija gornjodevonskog šejla u Ohio, Leavens (1968) je potvrdio mišljenje Pecora & Kerra.

Vedelit je utvrdio Banister 1936. (cit. Pecora & Kerr, 1954), u mulju kojeg je škotska ekspedicija 1902—1904. izvadila s dna Weddel mora na Antarktiku, na dubini od 4434—5008 m.

Postanak uvelita i vedelita u krednim vapnencima iz okolice Žminja nije moguće jednoznačno objasniti. Moguće je da su ti minerali dospjeli u karbonatni mulj za vrijeme njegove sedimentacije s biljkama, čije ostatke nalazimo u vapnencu. Tome u prilog govori činjenica što su u istraživanom vapnencu nađena oba oksalata (monohidrat i dihidrat), kao što su nađeni i u ćelijama živih biljaka. Na to ukazuje i kriptokristalasta veličina tih minerala. Druga je mogućnost da su uvelit i vedelit nastali na-

Tabela III Rendgenografski podaci za vedelit  
Table II X-Ray Powder Data for Weddellite

I	d(Obs.)	d(Calc.)	hkl	I	d(Obs.)	d(Calc.)	hkl
2	8,72	8,73	110			1,711	640
2	6,31	6,33	101	1	1,696	1,697	224
10	6,17	6,17	200			1,676	523
5	4,41	4,417	211	2	1,666z	1,666	314
4	4,36z	4,363	220			1,652	721
2	3,90	3,902	310	1	1,621	1,620	730
2	3,68	3,685	002			1,577	712; 552
10	3,572z	3,592	301	<1	1,564	1,564	613
		3,395	112			1,552	642
<1	3,163	3,164	202			1,532	424
		3,104	321			1,499	811; 741
2	3,093y;z	3,085	400			1,496	820
3	2,815	2,815	222	4	1,488z	1,483	732
10	2,773	2,773	411			1,472	633
3	2,736	2,759	420			1,466	514
<1	2,685	2,679	312	<1	1,456y	1,454	660
2	2,424y	2,420	510			1,434	750
2	2,406	2,409	103			1,432	703
		2,366	402	<1	1,423	1,423	802; 215
8	2,341z	2,340	501; 431			1,417	831
		2,283	332	<1	1,395	1,395	723
3	2,242	2,244	213	<1	1,390	1,386	822; 305
1	2,210y	2,209	422			1,380	840
		2,188	521			1,372	604
1	2,120	2,116	530			1,363	910
1	2,024	2,023	512			1,353	622; 325
<1	1,995	1,996	323			1,348	901
2	1,961	1,956	611			1,329	653
1	1,953y	1,951	620			1,322	415
2	1,898	1,899	413			1,317	921; 761
		1,877	442	<1	1,298	1,299	813; 743
2	1,835	1,835	532			1,292	842
1	1,793y		602			1,278	912
		1,785	631			1,267	714; 554
		1,765	204	<1	1,247	1,247	770; 833
		1,745	710; 550			1,240	525
1	1,741y	1,741	503; 433			1,227	932; 006
		1,724	622	<1	1,217	1,217	734

I — intenzitet određen vizuelno

d — izražen u Å

d(Calc.) — izračunat prema određenim parametrima ćelije

y — prekrivanje s refleksom uevelita

z — prekrivanje s refleksom kaolinita

I — intensity estimated visually

d — spacings in Å

d(Calc.) — based on  $a=12,34 \text{ Å}$ ,  $c=7,37 \text{ Å}$ 

y — overlapping with whewellite reflection

z — overlapping with kaolinite reflection

kon što je vapnenac djelovanjem erozije dospio na površinu. Organska materija u vapnencu djelomično je oksidirala, a oksalatni ioni reagirali su s kalcijevim ionima iz cirkulirajućih talnih voda, pri čemu su precipitirali uvelit i vedelit.

Autori se zahvaljuju prof. Dr. S. Šćavničaru na savjetu prilikom indiciranja rendgenograma.

Primljeno 25. 02. 1974.

Zavod za mineralogiju, petrologiju,  
i ekonomsku geologiju,  
Rudarsko-geološko-naftni  
fakultet Sveučilišta,  
41000 Zagreb, Pierottijeva ul. 6/II

#### LITERATURA

- Cocco, G. (1961): La struttura della whewellite. — Atti Accad. Naz. Lincei Rend. Classe Sci. fis., mat. e nat., 31, 292—298.
- Hoffmann, W. (1961): Über die Kristallstruktur des Whewellits  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Fortschr. Mineral., 39, 346—347.
- Leavens, P. B. (1968): New data on whewellite. — Am. Min., 53, 455—463.
- Palache, C., Berman, H. & Frondel, C. (1951): Dana's System of Mineralogy, 7 th ed., vol. 2, 1099—1102. Wiley, New York & Chapman and Hall, London.
- Pecora, W. T. & Kerr, J. H. (1954): Whewellite from a septarian limestone concretion in marine shale near Havre, Montana. — Am. Min. 39, 208—214.
- Šinkovec, B. (1973): The origin of Early Paleogene bauxites of Istria, Yugoslavia. — III Inter. cong. I.C.S.O.B.A., 151—164, Nice.
- Tröger, W. E. (1967): Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale, Teil 2, 794—796. E. Schweiz. Verl., Stuttgart.

#### D. SLOVENEK and B. SINKOVEC

#### WHEWELLITE ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) AND WEDDELLITE ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) FROM THE UPPER CRETACEOUS LIMESTONE NEAR ŽMINJ IN ISTRIA (CROATIA, YUGOSLAVIA)

In the insoluble residue of the Upper Cretaceous limestone (dissolved in HCl pH > 3) from the environs of Zminj in Istria, two very rare minerals — whewellite ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) and weddellite ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), have been found by x-ray powder analysis. The investigated sample of limestone contained 1.62% of insoluble residue, and the result of a partial chemical analysis of that residue is shown in Table I. If the whole of calcium is converted into calcium oxalate monohydrate, then its share in the limestone is 0.35%.

The following minerals have been determined by x-ray diffraction analysis:\* kaolinite > whewellite, weddellite > anatase > quartz (Guinier de Wolff ca-

\* In all x-ray investigations performed in this work,  $\text{CuK}\alpha$  radiation was used.

mera), plagioclase, hydroxyapatite, boehmite, chlorite, rutile and hematite (Gandolfi camera). Pl. I, fig. 1 shows x-ray powder patterns of insoluble residue, taken with Guinier de Wolff camera.

Whewellite and weddellite in the insoluble residue are kryptocrystalline, so that no optical determinations could be carried out, while because of the impossibility of separating pure fractions, no chemical analysis was performed either.

In the basic kryptocrystalline kaolinite mass, whewellite was found in tiny lumps, white in colour. Pl. I, fig. 2 shows a few particles of whewellite. Pl. I, fig. 3 shows x-ray diffraction pattern of a whewellite particle 0.2 mm in diameter. Preponderantly whewellite fraction with the addition of quartz as a standard was investigated parallelly in the Guinier de Wolff camera and Debye-Scherrer camera of a nominal diameter of 114.83 mm. The mean values of the spacings of whewellite obtained in this way are presented in Table II. As no reflection indices of whewellite are mentioned in the available literature, we performed the indexing of its reflections (Table II) on the basis of the space group  $P2_1/c$  (Cocco, 1961). The indexing of nonregistered reflections was performed according to the well-known values of spacing for whewellite (Pecora & Kerr, 1954). The obtained values of the unit-cell-parameters of whewellite are as follows:

$$\begin{array}{ll} a = 6.17 \text{ \AA} & c = 9.76 \text{ \AA} \\ b = 14.59 \text{ \AA} & \beta = 105.58^\circ \end{array}$$

In the insoluble residue, weddellite is completely dispersed in the basic kaolinite mass, and therefore it was not possible to obtain a pure weddellite fraction. The mean values of the spacings obtained by measurements of x-ray powder diagrams prepared with the addition of quartz as the standard in the Guinier de Wolff camera and Debye-Scherrer camera, diameter 114.83 mm, are presented in Table III. The unit-cell-parameters computed on the basis of these values and the well-known reflection indices (ASTM-card 17-541) are as follows:

$$a = 12.34 \text{ \AA} \qquad c = 7.37 \text{ \AA}$$

It is not possible to clarify fully the genesis of whewellite and weddellite in the Cretaceous limestone of the surroundings of Žminj. It might be assumed that those minerals found their way to the carbonaceous mud during its sedimentation with plants whose traces are found in limestone. This is supported by the fact that both types of oxalates (monohydrate and dihydrate) were found in the cells of living plants. This is also indicated by the kryptocrystalline size of those minerals. The other assumption is that whewellite and weddellite were formed when limestone had been brought to the surface through erosion. The organic matter in the limestone oxidized in part, and the oxalate ions reacted with calcium ions from circulating ground waters precipitating whewellite and weddellite.

Received 25 February 1974

*Department of Mineralogy, Petrology and  
Economic Geology, Faculty of Mining,  
Geology and Petroleum Engineering,  
University of Zagreb,  
41000 Zagreb, Pierottijeva ul. 6*

TABLA — PLATE I

Sl. 1. Rendgenogrami netopivog ostatka. (a) Originalni uzorak. (b) Isti uzorak nakon zagrijavanja na 200° C. (c) Isti uzorak žaren na 600° C.

Fig. 1. X-ray powder patterns of insoluble residue. (a) Original sample. (b) Heated to 200° C. (c) Heated to 600° C.

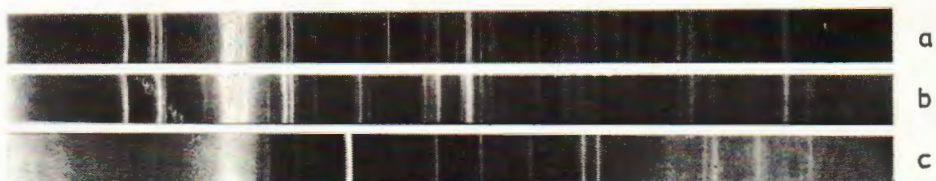
Sl. 2. Čestice uevelita.

Fig. 2. Particles of whewellite.

Sl. 3. Rendgenogram čestice uevelita promjera 0,2 mm. Gandolfi kamera promjera 57,3 mm.

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of whewellite particle with 0.2 mm in diameter; Gandolfi camera diameter 57.3 mm.

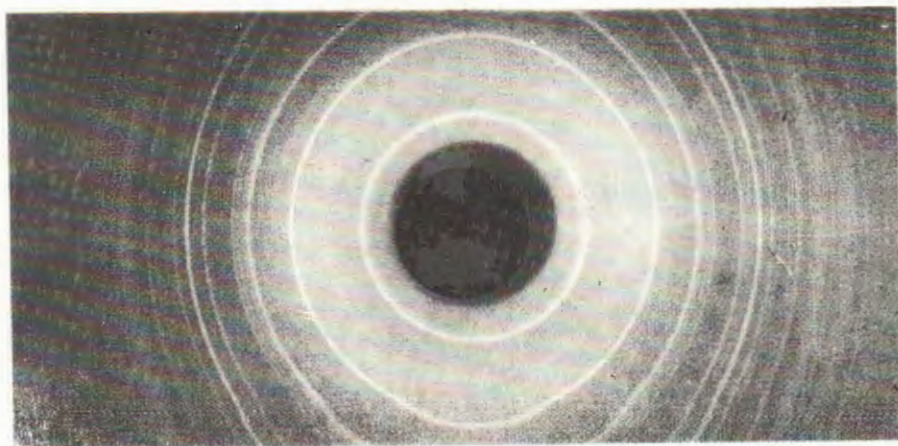




1



2



3