

Органични минерали от повърхностния почвен слой и скални повърхнини на територията на България

Йорданка Минчева-Стефанова*, **Иван Костов****, Светослав Петрусенко, Руслан И. Костов

Jordanka Minčeva-Stefanova, **Ivan Kostov**, Svetoslav Petrussenko, Ruslan Kostov. Organic minerals from the upper soil layer and rock surfaces on the territory of Bulgaria

Abstract. Organic minerals occur to be widely spread among upper soil layer linked also to the roots of trees together with mosses and lichens, or on rock surfaces. They have been studied from three mountain regions (Vitosha, Western Stara Planina and the Rhodopes) including 10 deposits. They form usually white to pale green fine crusts, with different forms of aggregates, including the spherulitic one. The most widespread among them are the minerals weddellite and whewellite, the first mineral being dominant. Other rare organic minerals which need additional study are kratochvilitite, Zn-bearing paceite (?), Zn-bearing moolooite and an unidentified phase. The organic occurrences are supposed to be a new genetic type of mineralizations in nature.

Key words: organic minerals, weddellite, whewellite, kratochvilitite, Zn-bearing paceite, Zn-bearing moolooite, Bulgaria

Addresses: S. Petrussenko – Natural Museum of Natural History, 1000 Sofia, Bulgaria; R. I. Kostov – University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski”, 1700 Sofia, Bulgaria; e-mail: rikostov@yahoo.com

* Статията се публикува по направените изследвания за над дванадесетгодишен период на ст.н.с. I ст. Й. Минчева-Стефанова (1923-2007) от Геологическия институт на БАН по материали на останалите трима съавтори, като заради нейната преждевременна кончина резултатите не са еквивалентно пълно представени за отделните находища. Описанието на разпространението на органичните минерали у нас и по света по генетични типове е направено от С. П. и Р. И. К.

** Академик Иван Костов (1913-2004) е първият, който обърна внимание на органичните минерали в припочвения слой, като той се явява откривател на няколко от описаните находища у нас и до своята кончина се интересуваше активно от изследванията на природните оксалати.

Увод

Органичните минерали и по-специално групата оксалатни минерали са широко разпространени в неорганична и органична

обстановка, включително и като биоминерали. В последния случай те най-често се наблюдават като сложни агрегати с глобуларна или друга форма. Най-разпространените от тях са увелит и уделит,

отбелязвани нашироко във въглищни пластове, битуминозни шисти, хидротермални предимно нискотемпературни рудни находища, солни и карбонатни залежи. Тези минерали се срещат в живото вещество предимно по нисши организми и някои растения, както и като патогенни образувания в организма на гръбначните животни и човека (до 70% сред състава на бърбечните камъни).

У нас беше установен и публикуван минералът уделит от припочвения слой от района на Витоша (Minčeva-Stefanova & Kostov 1994) и от района южно над с. Горнослав, Асеновградско (Костов 2007). В настоящата статия се дават нови данни за разпространението на този и на други органични минерали на територията на страната, които са разпределени в три географски района: Витоша, Западна Стара планина и Родопите.

Район Витоша

В североизточната и източната част на Витоша в района над селата Бистрица и Железница докъм местността Ярема са установени няколко проявления на органични минерали в припочвения слай и свързани с коренища на иглолистна или широколистна дървесна растителност. Те са условно обозначени с номерация от Витоша-1 до Витоша-6 (Фиг. 1). Органичната минерализация също така често е свързана и разположена предимно върху мъхове или лишеи.

Находище Витоша-1

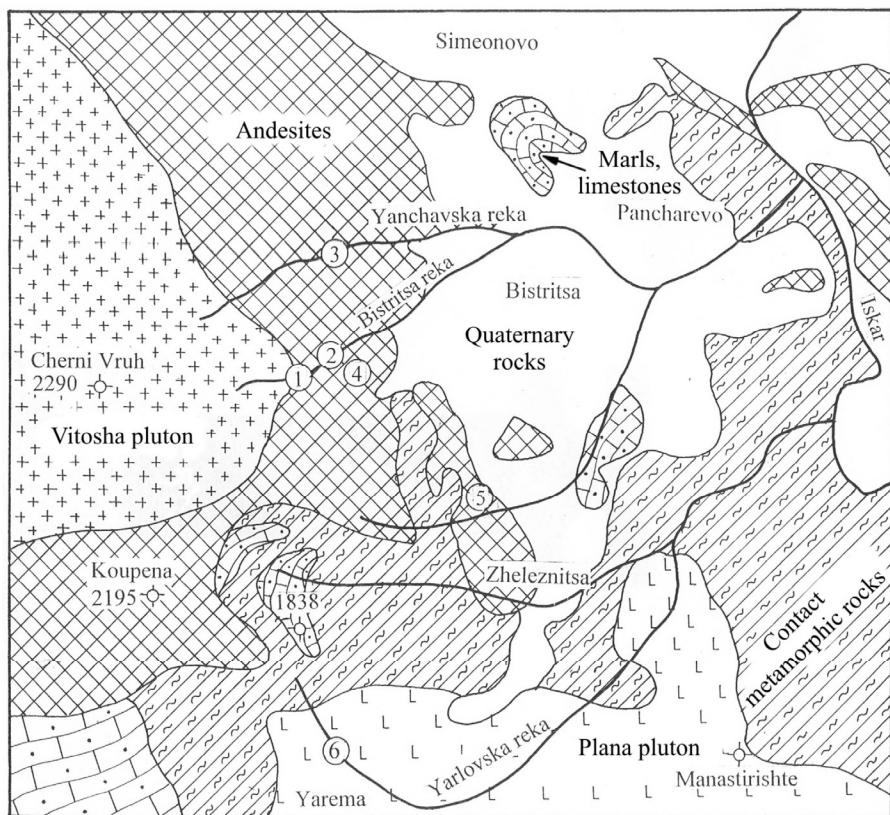
Находището е разположено по Стара река над с. Бистрица по пътеката за х. Алеко в пределите на резервата Бистришко бранище (Фиг. 1). Установено е от един от авторите (И. К.). Органичната минерализация е представена от снежнобели до жълтеникавобели прашести до микрогрануларни агрегати по мъхове и по-рядко по лишеи в почвения слой, които се оказаха изградени изключително от уделит (Minčeva-Stefanova & Kostov 1994). Представени са рентгено-

графски данни и фотографии от сканиращ електронен микроскоп на уделитови кристали с бипирамиден хабитус (изключително рядко се отчита призматична форма). Кристалите се отличават с една доминираща проста кристалографска форма – тетрагонална бипирамида {101} (Фиг. 3-а).

Допълнително в образци от това находище е установен един бледозелен вероятно също така органичен минерал. Уделитовите агрегати се развиват върху и вътре в него. В един случай при слаба дебаеграмата на този минерал се установяват следните силни линии $d(\text{Å})$: 6.61(10), 5.10 (9ш), 4.23 (3ш) и 3.31 (9). Тези данни отговарят най-близко на минерала кратохвилит със съответни силни линии $d(\text{Å})$ 5.10 (50), 4.24 (75), 4.59 (100) и 3.35 (85) (карта 28-2010 по JCPDS 1997), като кратохвилитът е безцветен до бледозеленикав или бледовиолетов. По тези данни минералът може да се обозначи най-вероятно като кратохвилит.

Находище Витоша-2

Находището е разположено по Стара река над с. Бистрица по пътеката за х. Алеко преди водопада (Фиг. 1). Установено е от един от авторите (И. К.). В находището са установени минералите уделит във вид на бели сферолити и в подчинено съдържание увелит (Фиг. 3-б), като вторият от тях е определен като нов минерал за страната (Kostov & Minčeva-Stefanova 2008). Допълнително, в това проявление също са отбелязани зелени сферолитни агрегати, подобно като в находище Витоша-1. Върху тях се развиват дантеловидно бели влакнести агрегати с органичен състав. Данните от дебаеграма (Табл. 1, обр. 3-1; проба 48-95; анод Cu/Ni; експозиция 23.40 часа) за този зелен минерал или на включените в него бели влакна са представени със следните силни линии $d(\text{Å})$: 4.25 (5), 3.44-3.34 (10), 1.821 (4) и 1.377 (4). Аналогия в силните линии се отбелязва с данните данните на органичния минерал



Фиг. 1. Скица на находките на органични минерали на планината Витоша (геоложка основа по С. Димитров, 1934): (1) Витоша-1, Стара река; (2) Витоша-2, Стара река; (3) Витоша-3, Янчовска река; (4) Витоша-4, между с. Бистрица и с. Железница; (5) Витоша-5, над с. Железница; (6) Витоша-6, Ярема

Fig. 1. Sketch of the occurrences of organic minerals at Vitosha Mountain (geological setting after S. Dimitrov, 1934): (1) Vitosha-1, Stara Reka; (2) Vitosha-2, Stara Reka; (3) Vitosha-3, Yanchovska Reka; (4) Vitosha-4, between v. Bistritsa and v. Zheleznitsa; (5) Vitosha-5, above v. Zheleznitsa; (6) Vitosha-6, Yarema

кратохвилит $C_{13}H_{10}$ (карта №28-2010 по JCPDS 1997).

Находище Витоша-3

Находището е разположено по Янчовска река над с. Бистрица по алтернативната пътеката за х. Алеко (Фиг. 1). Установено е от един от авторите (И. К.). В района е установено проявление само на уеделит във вид на слабо оформени сферолитови корички или влакнести агрегати с

бежовобял цвят, върху мъхове. Уеделитът е диагностиран по данни от рентгенофазов анализ (дебаеграми) в шест проби.

Находище Витоша-4

Находището е разположено над с. Бистрица по маркираната пътека за с. Железница (Фиг. 1). Установено е от един от авторите (И. К.). В района е установено проявление само на уеделит във вид на фина пухеста коричка от мрежовидни влакнести без-

цветни до бели агрегати, сред които се формират и сферолити – всичките върху дървесна кора (Фиг. 4-а). Уеделитът е диагностиран по данни от рентгенофазов анализ (дебаеграми) в четири проби (Табл. 2).

Находище Витоша-5

Находището е разположено над с. Железница по горската пътека за с. Бистрица (Фиг. 1). Установено е от един от авторите (Р. И. К.) в припочвения слой при коренищата на иглолистни и широколистни дървета.

В седем от пробите дадени за рентге-

нофазов анализ (дебаеграми) се установява уеделит във вид на светлобежови фини корички (Фиг. 5). В три проби се предполага наличието на пасеит, а в една – на кратохвилит. Пасеитът изгражда фина зеленикава с жълтеникав оттенък коричка като покриват по-ранната бяла фина коломорфна коричка от уеделит. Първият от посочените минерали е идентифициран по най-силната линия в дебаеграмите на проба1 (N46-05) и 2 (N50-05) с $d\text{Å}(I)$ съответно 7.87(9) и 7.90(9), съответстващи на данните от типовото находище на пасеита – 7.896(100)

Таблица 1. Междуплоскостни разстояния и интензитет на кратохвилит от Витоша-2 (а), Запачица (б) и синтетичен кратохвилит по карта №28-2010 на JCPDS, 1997 (в)

Table 1. X-ray data and intensity of kratochvilite from Vitosha-2 (a), Zapachitza (b) and synthetic kratochvilite after card №28-2010 of JCPDS, 1997 (c)

а		б		в		
$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I	hkl
-	-	-	-	9.30	75	002
6.98	2	5.86	3	-	-	-
5.07	2	4.90	4	5.10	50	-
4.70	1	-	-	4.78	50	110
-	-	-	-	4.59	100	004
4.25	5	-	-	4.24	75	200
-	-	4.16	5	4.15	80	201
-	-	-	-	3.86	25	202
-	-	-	-	3.77	25	113
3.65	1	3.60	2	3.70	25	-
3.44	-	-	-	3.53	25	203
3.34	10ш	3.35	10	3.35	85	211
3.13	1	-	-	3.13	10	204
2.99	1	-	-	3.00	25	213
2.81	1	2.89	<1	2.87	25	020
-	-	-	-	2.69	25	121
2.59	2	2.55	2ш	2.59	75	116
-	-	-	-	2.45	25	312
2.29	1	2.27	1ш	2.28	10	216
2.16	1	2.14	2	2.13	35b	400
2.02	<1	1.993	1	1.980	50	411
-	-	1.912	<1	1.920	10	323
1.821	4	1.822	5	1.830	25	132
-	-	-	-	1.700	25	035
1.675	1ш	1.660	1	1.670	25	135
1.612	1ш	1.610	<1	-	-	-
1.539	2	1.551	3	1.490	5	515
1.495	1	1.488	2	1.480	5	409
1.377	4	1.373	5	1.380	5	143
1.304	<1	-	-	1.310	5	338
-	-	1.280	1ш	1.270	5	2.3.10
1.192	1	1.204	<1	1.170	5	439
1.048	<1	1.037	1ш	-	-	-

Таблица 2. Междуплоскостни разстояния и интензитет на уеделит от Витоша-4 (а), Витоша-6 (б), Венеца (в), Маджарово (з) и синтетичен уеделит №17-0541 по JCPDS, 1997 (д)

Table 2. X-ray powder data and intensity for weddellite from: Vitosha-4 (a), Vitosha-6 (b), Venetsa (v), Madjarovo (z) and synthetic whewellite, №17-0541 JCPDS, (d)

а		б		в		г		д	
<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>
6.15	10	6.15	10	6.2	10	6.15	10	6.18	100
4.44	6	4.48	5	-	-	4.44	6	4.42	30
3.93	1	3.93	1	-	-	-	-	3.91	8
3.62	1	3.62	1	-	-	3.62	2	3.68	12
3.09	2	3.09	3	2.99	1	-	-	3.09	10
2.76	9	2.76	9	2.76	8	2.76	8	2.775	65
2.41	4	2.41	4	2.39	3	-	-	2.408	16
2.24	5	2.23	6	2.23	4	2.24	4	2.243	25
2.12	3	2.11	2	2.14	1	-	-	2.118	8
2.01	1	-	-	-	-	-	-	2.024	6
1.956	2	1.964	2	-	-	1.941	1	1.957	10
1.895	2	1.902	2	-	-	1.895	1	1.899	3
1.851	2	1.844	2	-	-	-	-	1.846	10
1.746	1	1.733	1	-	-	-	-	1.747	2
1.501	1	1.496	1	-	-	-	-	1.500	2
1.389	1	1.378	2	-	-	-	-	1.387	4
1.317	1	-	-	-	-	-	-	1.318	2

(Hibbs et al. 2002). Останалите характерни за пасеита линии са много слаби и може да са свързани със съвпадения от такива на уеделит или друг органичен минерал поради фините агрегатни примесвания. Поради наличие на установени съдържания от мед и цинк пасеитът е обозначен като цинков пасеит. Идеята на единия от авторите (Й. М.-С.) за наличие на примес и на мулуит поради зеления цвят на фините агрегати не може да бъде доказано поради липса на съответната най-силна линия в дебаеграмата.

Находище Витоша-6

Находището е разположено по пътя от с. Железница за с. Ковачевци в местността Ярема (Фиг. 1 и 2-а), приблизително на 1-1.5 km от мотел “Яремско ханче” в границите на Природен парк “Витоша” (надморска височина около 1450 m). Установено е от един от авторите (С. П.). Представена е предимно увелит-уеделитова минерализация, която се наблюдава в шарпа на горския път, по десния бряг на

река Вълчи дол, сред кварц-диоритовата наставка на Планския плутон (Бояджиев, 1971). Разкритието е с дължина до 4-4.5 m и ширина от 2-3 cm до 40-50 cm. Най-широката част е в коренището на голям смърч, а средната е около 10-12 cm. Кухините на надвисналия почвен слой, закрепен в коренищата на смърчовите, заедно с мъх, оскъдна тревна покривка и богата хвощова растителност са изпълнени с указаната органична минерализация във вид на сивобели, сивозеленикави тънки прашести корички с дебелина 1-2 mm. Белите до сивобежовите сферолитни кори са от уеделит (диагностиран по дебаеграмите на седем проби; Табл. 2), върху които се развиват фини зеленикави корички (псевдоморфози и епиморфози по органични образувания), вероятно от мулуит (в една от пробите под въпрос е поставено съдържание на пасеит; Фиг. 6). Мулуитът се наблюдава като тюркоазенозелени плочести кристалчета изграждащи агрегати и по данни на микросондовия анализ съдържа цинк, поради което може да се обозначи



Фиг. 2-а. Находище Витоша-6, общ изглед с органична минерализация

Fig. 2-a. Deposit Vitosha-6, general view of the organic mineralization



Фиг. 2-б. Находище Горнослав, общ изглед, бели кори от уеделит върху серпентинизирани ултрабазити

Fig. 2-b. Deposit Gornoslav, general view, white crusts of weddellite over serpentinized ultrabasic rocks

като цинкова разновидност. Мулуитът в агрегат с уеделит и увелит е идентифициран по силни линии в дебаеграмата на проба 39-05 с $d\text{\AA}(I)$ 3.87(9ш), 2.50(4), 2.30(7) и 2.16(2) съответстващи на данните от типовото находище на мулуита – 3.881(100), 2.493(30), 2.309(25) и 2.137(20) (Clarke & Williams 1986). Мулуитът и пасеитът са обозначени като цинк-съдържащи разновидности поради установяването чрез рентгеновия микроанализатор освен на мед и на по-високи концентрации от цинк. Последователността на образуване на органичните минерали при псевдоморфозирание на цилиндрични или други органични образувания (мъхове, лишей, дървесна кора) в конкретния случай би могла да се представи така: уеделит → увелит → Zn-съдържащ мулуит (Zn-съдържащ пасеит?). Възможно е в някои от пробите да присъства примес и от кратохвилит, който се характеризира с най-силни линии при 4.6-4.7 $d\text{\AA}$.

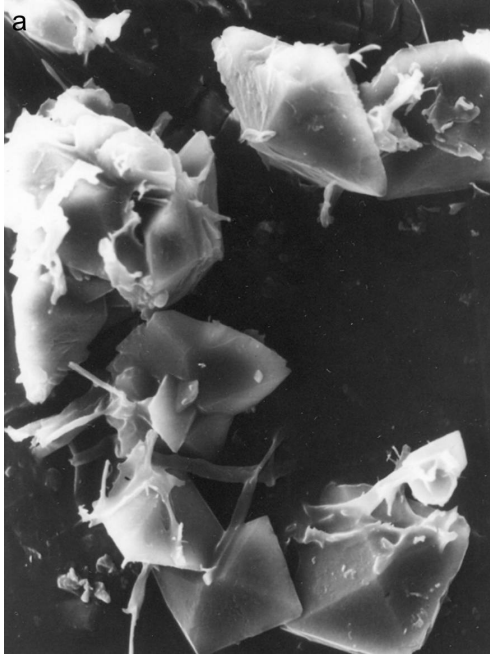
Район Западна Стара планина

Находище Венеца-7

Находището е разположено в околностите на находище Венеца над гара Лакатник. Установено е от двама от авторите (И. К. и С. П.) през 1996 година. Пробата е взета от изсъхнали коренища, вероятно от габър или бук, в разкрития почвен слой в близост до окислителната зона на орудяването. Минерализацията е развита като тънки петнисти финовлакнести корички или светлобежови сферолитни образувания по корените на дърветата, със сивобял или светлозеленикав цвят (Фиг. 4-б). В осем от пробите дадени за рентгенофазов анализ (дебаеграми) се установява уеделит (Табл. 2).

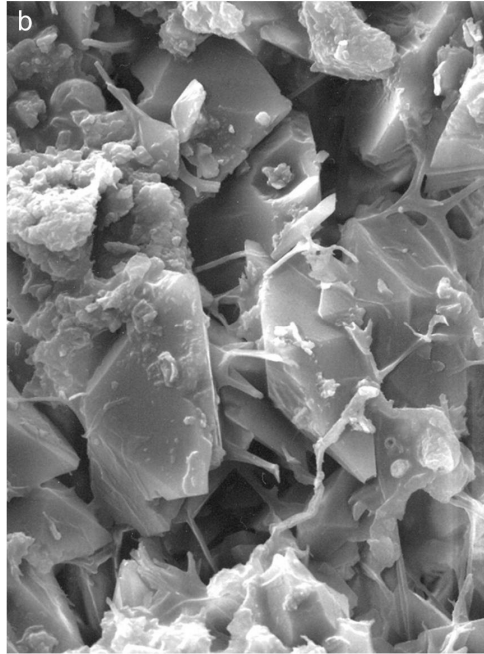
Находище Запачица-8

Находището е разположено в близост до рудното находище Запачица, Врачанско.



Фиг. 3-а. Находище Витоша-1, бипирамидални кристали от уеделит, СЕМ x1100

Fig. 3-a. Deposit Vitosha-1, bipyramidal weddellite crystals, SEM x1100



Фиг. 3-б. Находище Витоша-2, уеделитови тетрагонално-бипирамидални кристали, СЕМ x860

Fig. 3-b. Deposit Vitosha-2, tetragonal-bipyramidal weddellite crystals, SEM x860

Органичните минерали са установени при посещение на района от трима от авторите (Й. М., И. К., С. П.). Меднорудното находище Запчица е съставено главно от борнит, халкопирит и тенантит, при участие на галенит, на сулфиди и сулфарсениди на Fe, Co и Ni, на сребро-съдържащи минерали (главно щромайерит). Рудните тела са вместили сред долнотриаски пясъчници със серицитна, калцитна и най-често кварцова спойка, съобразно което рудните минерализации са разпространени като жили, прожилки и импрегнации. Пористостта на тези пясъчници е висока. Запачица се отнася към полиметалните strata-bound находища в Западния Балкан, формирани в карбонатни седиментни скали и по-рядко в пясъчници или палеозойски филити. Те са представени

от два типа орудявания – оловно-цинково и оловно-медно (с много арсен) - сребърно (с бисмут) (Минчева-Стефанова 1988). В окислителната зона на находище Запачица е съобщавано многократно за разпространение на вторични арсенатни минерали – страшимирит, корнвалит, корнубит, тиролит, оливенин, конихалцит, арсениосидерит, колфанит, миметизит, барит-фармакосидерит, парнауит, на карбонатни минерали – азурит, малахит, на сулфатни минерали – брошантит, пошнякит, лангит, барит и други (Mincheva-Stefanova 2001).

Минерал 8-1. Въпреки дългогодишните изследвания върху образци от находище Запачица, едва през последните години се попадна на два минерала, които според опитите за електронно-микроскопни ана-



Фиг. 4-а. Находище Витоша-4, уделитова минерализация на дървесна кора

Fig. 4-a. Deposit Vitosha-4, weddellite mineralization on a tree crust

лиз следва да се отнесат към органичните минерали. Миниатюрните количества, в които са намерени не позволяват засега извеждане на видовата им принадлежност. Интересът, който представляват тези минерали обаче като образувания налага отбелязването на формата на техните агрегати и получените за тях данни за между-плоскостни разстояния и химичен състав.

В един малък образец от пясъчника с размери 3.5x3x1.5 cm, отличаващ се с много повлекла и фини корички от азурит, в едната му страна бяха наблюдавани със стереомикроскоп многобройни фини сферолити, най-често плътно разположени един до друг. Те са безцветни до сивкави с преходи към бледожълт или бледо оранжев цвят, явно в резултат на изветряне. В диаметър размерите на сферолитите варират от 30-40 μm (Фиг. 7).

При подготовката на микропроба за рентгенофазов анализ се установи, че



Фиг. 4-б. Находище Венеца, уделитова кора върху мъх

Fig. 4-b. Deposit Venetsa, weddellite encrustation on moss

сферолитите са много меки и мазни и лесно се отделят от подложката, която представлява тънка непостоянна корица от черно, също мазно образувание. Получените между-плоскостни разстояния са показани в Табл. 1. Електронно-микросондовият анализ указва, че минералът съдържа леки елементи в големи количества. В рентгеновия спектър се проявява главно мед и в още по-подчинено количество калций, сяра и фосфор. По тези данни се предполагаше, че минералът е меден оксалат от типа на мулута. Тъй като по повърхността, по която са образувани описаните сферолити липсват напълно следи от растителни или общо органични материали може да се допусне, че такива е имало в съседство на малки разстояния и че във връзка с тях е образуван например калиев оксалат, който като разтворим е бил излужен и преотложен при включване вместо калий на мед (в среда, която е богата на азурит).

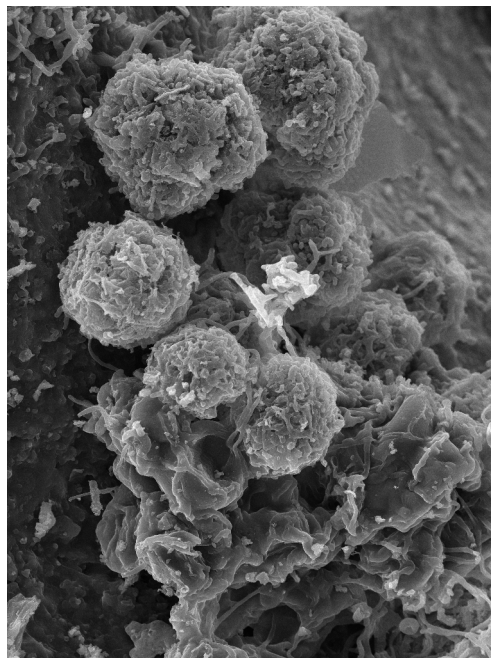
Таблица 3. Междуплоскостни разстояния и интензитет на неидентифициран минерал от Запачица (а) и идриалит по карта 28-2006 на JCPDS, 1997 (б)

Table 3. X-ray data and intensity of unidentified mineral from Zapachitza (a) and idrialite after card 28-2006 of JCPDS, 1997 (b)

а		б		
<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>hkl</i>
7.25	<1	7.08	20	004
6.61	<1	-	-	-
4.87	3	4.94	100	111
4.48	10	4.43	20	113
4.06	5	4.04	60	200
-	-	3.72	5	115
3.34	3	3.40	80	210
-	-	3.22	5	020
-	-	3.13	5	121
2.98	1	2.98	5	121
2.73	2ш	-	-	-
2.52	<1	2.48	30	222
2.34	<1	-	-	-
2.18	<1	-	-	-
2.01	<1	2.06	20	131
1.888	9	1.92	10	420
1.845	2	-	-	-
1.642	5	1.71	10	420
1.185	5ш	-	-	-

Данните от рентгенофазовия анализ (по най-силните линии при слаба дебаеграма, обр. 200; проба 22-94; анод Cu/Ni; експозиция 24.40 часа) обаче са най-близки и напълно отговарят на тези за органичния минерал кратохвилит (антрацен) C₁₃H₁₀, кристализиращ в ромбично-пирамидалния клас на симетрия. Той обикновено е бял, бледожълт до кафяв на цвят и описанието на агрегатите му отговаря на наблюдаваните.

Минерал 8-2. Макар и много рядко, по време на прочистване с помощта на стереомикроскоп на мономинерални проби от непосредствено “изстърган” материал от образци от минерализиран пясъчник от участък Рого на находище Запачица се наблюдават черни малки дендрити, често спирално извити. Те са образувани от скелетно развити субпаралелни късостълбчести индивиди, оформящи вътрешен “канал” по дължината на дендрита.

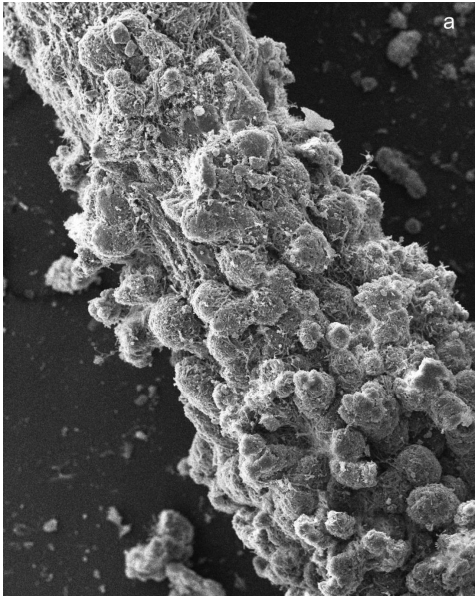


Фиг. 5. Находище Витоша-5, оформяне на сферолити или псевдосферолити от уеделит, СЕМ x180

Fig. 5. Deposit Vitosha-5, formation of spherulites or pseudospherulites of weddellite, SEM x180

Вероятно тези дендрити израстват след изолирането на пробата чрез сублимация. Трудно е да се допусне, че толкова меки и толкова фини дендрити с ширина от 15 до около 80 μm и значителна дължина 1-1.5 mm биха се запазили при изолирането им от образеца.

Получени са следните междуплоскостни разстояния от дебаеграма (Табл. 2, обр. 143; проба 182-91; анод Cu/Ni; експозиция 32 часа). В този минерал също така беше установено при микросондов анализ високо съдържание на лесно летливи компоненти, а в редицата на елементи с ниски съдържания се открояват натрий, калий, мед и цинк. Това насочва вниманието към класа на органичните минерали. По съвпаденията на рентгено-

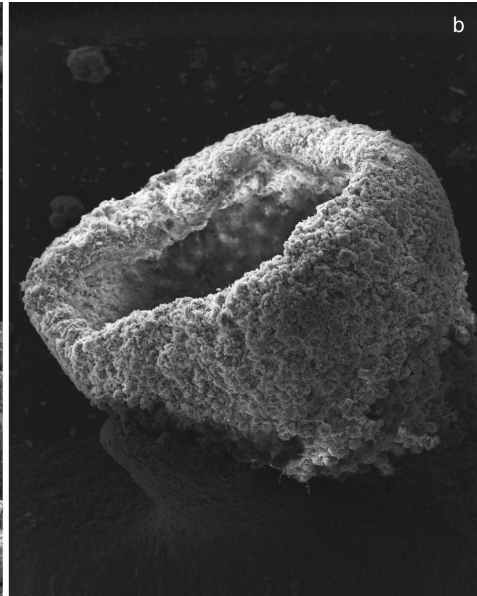


Фиг. 6-а. Находище Витоша-6, цилиндрична псевдоморфоза от органични минерали на повърхността с пасейт-мулуитови(?) сферолитни агрегати, SEM x78

Fig. 6-a. Deposit Vitosha-6, cylindrical pseudo-morph of organic minerals on the surface with spherulites of pascite-moolooite(?) aggregates, SEM x78

структурните данни (слаба дебаеграма) минералът има някаква близост с тези за идриалит.

Изводът за израстването на дендритите по време на прочистването на пробата, както и изводът за състав на органичен минерал насочват към следното тълкуване на този минерал: по пукнатини в сред орудените пясъчници са проникнали съвременни органични образувания, при постепенното разлагане на които са се образували газове, които са се задържали в някои от празнинките или по-големите пори, останали или запазили се затворени и при по-късните размествания, включително по време на експлоатацията. При отварянето им по време на механичното въздействие за изолиране на проба при наличие на влага по сублимационен път от тези газове са из-



Фиг. 6-б. Находище Витоша-6, епиморфоза от органични минерали по призматична форма, x72

Fig.6-б. Deposit Vitosha-6, epimorph of organic minerals after a prismatic shape, SEM x72

растнали описаните дендрити. Тези случаи следва да се разглеждат като рядко явление.

Район Родопи

Находище Горнослав-9

Находището е разположено сред разкритие на ултрабазитовото тяло над с. Горнослав, Асеновградско, в най-северните части на Родопите, на самото шосе по пътя за с. Мостово (Фиг. 2-б). Установено е от един от авторите (Р. И. К.), като по рентгенографски данни се доказва наличие на органичния минерал уделит (Костов 2007). Той се развива като бели корички. В конкретния случай с подложка от променени ултрабазични скали интерес представлява проучването на поведението на растителността върху богата на магнезий и желязо среда и

връзката с оксалатните минерали (Edwards et al. 2003). Увелит и уделит в този контекст са отбелязани съвместно от район на „офиолитови” скали в Италия (Tirelli 1976-1977). Редкият магнезиален оксалат глушинският е открит при изветряне на серпентините в Шотландия (Wilson et al. 1981; за изветряне на базалт в присъствие на лишеи срв. Jones et al. 1980).

Находище Маджарово-10

Органичната минерализация е локализирана в района на бившето оловно-цинково полиметално находище Маджарово в Източните Родопи. Тя е установено от един от авторите (С. П.) в район (надморска височина около 300 m) над хвостохранилището на обогатителната фабрика в близост до една от рудоносните жили на изчерпаното находище. Пробата е събрана от кореновата система на млада дъбова горичка. Минерализацията се наблюдава в петнисти сивобели кори, развити по корените.

От четиринадесет проби за рентгенофазов анализ (дебаеграми), в девет от тях се установява увелит, а в пет проби – уделит (Фиг. 8). Представени са междуплоскостни разстояния за съответните минерали по данни от дебаеграмите (Табл. 2 и 4).

Бележки върху мъховете

В пробите с органични минерали от повечето от изучените находища са определени общо 26 вида мъхове, като в определени случаи при някои проби определенията са до род без възможност за определяне на видовата принадлежност. Те са отразени в Табл. 5 като към списъка от 23 вида могат да се добавят и трите вида за находището на уделит Витоша-1: *Bartramia hallerana*, *Tortella tortuosa* и *Polytrichum formosum* (Minčeva-Stefanova & Kostov 1994).

В по-големия си брой мъховете от находищата на органични минерали от Витоша не съвпадат с тези от Стара планина (Венеца), както и с тези от Източните Родопи (Маджарово). Изключение прави

видът *Brachytecium velutinum* (Hedw.) Schimp., отбелязан в проба и от Витоша и от находище Венеца, както и видът *Wessia controversa* Hedw., отбелязан в трите планински района на опробване.

Таблица 4. Рентгеноструктурни прахови данни за увелит от: (а) Маджарово; (б) синтетичен увелит (JCPDS, N20-0231)

Table 4. X-ray powder data for whewellite from: (a) Madjarovo; (b) synthetic whewellite (JCPDS, N20-0231)

а		б		
<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>hkl</i>
6.0	10	5.93	100	101
-	-	5.79	30	110
-	-	4.77	2	200
-	-	4.64	1	011
-	-	4.52	4	101
-	-	3.78	6	211
3.64	8	3.65	70	020
3.35	2	3.41	2	120
-	-	3.12	2	021
-	-	3.11	2	121
-	-	3.01	10	002
-	-	2.966	45	202
-	-	2.915	10	310
2.88	2	2.897	8	220
-	-	2.840	10	121
-	-	2.523	4	301
-	-	2.494	18	112
2.45	2	2.447	4	312
-	-	2.417	6	321
-	-	2.384	4	311
2.34	4	2.355	30	130
-	-	2.347	12	411
-	-	2.320	1	022
-	-	2.301	2	222
2.24	2	2.263	8	202
-	-	2.2254	6	031
-	-	2.210	6	402
-	-	2.130	2	231
-	-	2.089	2	103
2.075	1	2.075	14	321
-	-	1.995	2	501
-	-	1.978	10	303
-	-	1.957	2	231
-	-	1.950	10	411
1.933	1	1.933	8	013

Бележки върху органичните минерали

Увелит $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Минералът увелит от неопределено находище е бил описан за пръв път от Вгооке (1840) първоначално под названието „оксалат на калция“, а по-късно пренаименуван в чест на историка на науката и кеймбриджски професор W. Whewell (1794-1866). Приема се, че типовото находище е в Унгария (Рекск), където минералът е бил установен в кварц-сулфидни жили съвместно с доломит, сяр и барит. От находище Капнибаня е описан голям 65x45 mm кристален двойник (Коч

1926), а още по-големи сърцевидни кристални срастъци с размери до 7 cm са познати от Саксония и Тюрингия в Германия (Hofmann 1991).

Увелитът кристализира в моно-клинно-призматичния клас, $P2_1/n$, a 6.29, b 14.58, c 10.12 Å, β 109°46', $Z=8$, с добра $\{101\}$ и неясна цепителност по $\{010\}$, $\{001\}$ и $\{110\}$, притежаващ скелетна структура изградена от Ca полиедри и C_2O_4 групи (Tozzoli & Domeneghetti 1980). Структурата на минерала е била обект на определяне и прецизиране от редица автори (Hoffmann 1960, 1961; Cocco 1961; Arnott et al. 1965; Leavens 1968; Tazzoli & Domeneghetti 1980; Deganello & Piro 1981; Echigo et al. 2005).

Таблица 5. *Разпределение на мъхове от проби с предимно увелит-увелитова минерализации в находищата: Витоша-2 (1), Витоша-3 (2), Витоша-4 (3), Витоша-5 (4), Витоша-6 (5), Венеца-7 (6) и Маджарово-10 (7)*

Table 5. *Distribution of mosses in samples with weddellite-whewellite mineralization in the deposits: Vitosha-2 (1), Vitosha-3 (2), Vitosha-4 (3), Vitosha-5 (4), Vitosha-6 (5), Venetza-7 (6) and Madjarovo-10 (7)*

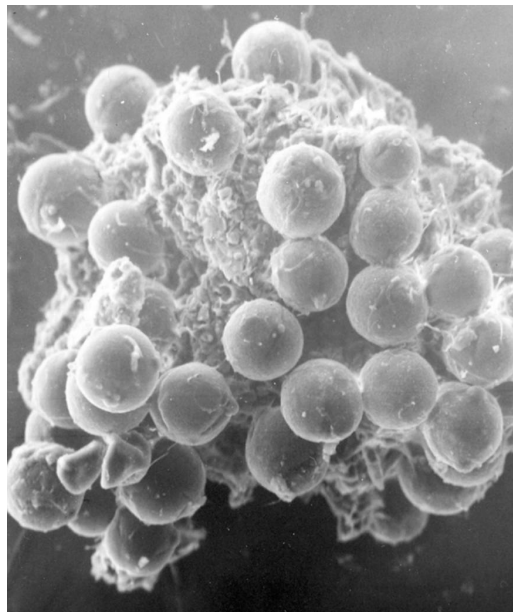
Вид	1	2	3	4	5	6	7
<i>Marchantiophyta (Чернодробни мъхове)</i>							
1. <i>Metzgeria conjugata</i> Lind.				+			
2. <i>Radula complnata</i> (L.) Dumort.				+			
3. <i>Porella</i> sp.			+				
<i>Bryophyta (Листнати мъхове)</i>							
4. <i>Amblystegium serpens</i> (Hedw.) Schimp.							+
5. <i>Atrichum undulatum</i> (Hedw.) P. Beauv.					+		
6. <i>Brachytecium velutinum</i> (Hedw.) Schimp.	+	+		+	+	+	
7. <i>Bryum subelegans</i> Kindb.			+				
8. <i>Campylophyllum calcareum</i> (Crundw. & Nyholm) Hedenäs							+
9. <i>Dydimodon rigidulus</i> Hedw.							+
10. <i>Fissidens bryoides</i> Hedw.				+			
11. <i>Gymnostomnum aeruginosum</i> Sm.							+
12. <i>Hypnum cupressiforme</i> Hedw.		+		+			
13. <i>Isoetecium alopecuroides</i> (Dubois) Isov.				+			
14. <i>Mnium stellare</i> Hedw.						+	
15. <i>Orthotricum pumilum</i> Sw.				+			
16. <i>Plagiothecium nemorale</i> (Mitt.) Jaeger		+	+				
17. <i>Pohia cruda</i> (Hedw.) Lindb.		+	+				
18. <i>Pseudoleskea incurvata</i> (Hedw.)			+				
19. <i>Pseudoleskeella nervosa</i> (Brid.) Nyholm				+			
20. <i>Rhizomnium punctatum</i> (Hedw.) Loeske							+
21. <i>Sanionia uncinata</i> (Hedw.) Loeske		+					
22. <i>Schistidium apocarpum</i> (Hedw.) Bruch & Schimp.		+	+				
23. <i>Wessia controversa</i> Hedw.					+	+	+

Данни за кристалографията на минерала, включително срастъците му от различни находища, публикувани в ранната литература, е събрана и описана в атласа на Goldschmidt (1923), като се отбелязват 82 прости кристалографски форми (Kolbeck & Goldschmidt 1908; Aquilano & Franchini-Angela 1981; Cody & Cody 1987). Анализирана е морфологията на минерала в теоретичен аспект (Franchini-Angela & Aquilano 1979, 1984; Millan 2001). Изследвано е влиянието на пресищането върху образуването на калциевия монохидрат (El-Shall et al. 2004). За минерала е предложена субклетка с половин стойности на параметрите b и c , обуславящи псевдоизометрично $(I)^a$ отношение $2a/(b'+c')=1.02$, откъдето се предлага като възможна следната тенденция на кристаломорфологична последователност $(I)^a_i \rightarrow (I)^a_{(110)}$ (Kostov & Kostov 1999).

Близостта в структурите на увелита и уделита дава възможност за честа промяна на втория в първия минерал (Tazzoli & Domeneghetti 1980), като се разглеждат и възможни механизми на епитаксиални взаимоотношения (Lonsdale 1968). Увелитът се разглежда и като гемологичен материал (Bank 1974).

Генетичните типове находища са предимно два типа (Hintze 1933; Palache et al. 1951; Дзена и др. 1954; Quellmalz 1989; Зузук & Павлишин 2003)

А. Абиогенен, към хидротермални находища. В Елзас при рудника Св. Силместър, Франция увелитът е установен в кварцова жила съвместно с графит и сулфидни минерали (Ungemach 1909), сред които и тетраедрит. В това находище от V. Durrfeld се съобщава за кристал с размери 7 см. Увелит с хубави кристали е бил описан със сферосидерит във вентилационна шахта в Германия (Becke 1907; за минералната парагенеза срв. Ježek 1911). Рядко е отбелязван в празнини на лава при Ханебахер Лей в планините Айфел, Германия, но



Фиг. 7. Находище Запачица, сферолити от вероятен кратохвилит, СЕМ х360

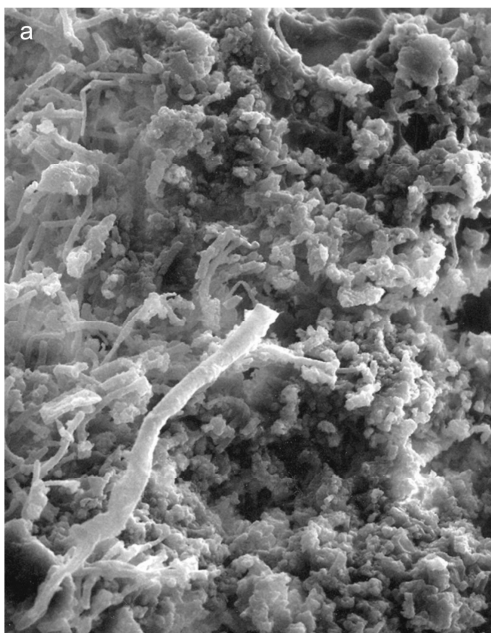
Fig. 7. Deposit Zapachitsa, spherulites of probably kratochvilite, SEM x360

най-големи кристали и срастъци с размери 7-10 см са отбелязани от рудните находища Пршибрам в Чехия, от Фрайберг, Шлема-Хартенщайн (Bi-Co-Ni) и Ронебург (U) в Германия, от Кавник в Трансилвания, Румъния и от Далнегорск в Приморския край на Русия (Bernard & Hyršl 2006). Увелитът е отбелязан още на заключителния етап в хидротермално находище от уран-молибденовата формация вместиено сред ефузивно-седиментни скали съвместно с кварц, хлорит, калцит и флуорит (Черных & Пилоян 1971; Галимов и др. 1975; Бугаенко и др. 1983), както и в разлом съвместно с целестин от уранов рудник в щата Юта (Gude et al. 1960). Към нискотемпературните хидротермални находища се отнасят още находките на увелит от живачни асоциации в Украйна съвместно с калцит (с включения от цинабарит и

марказит) и целестин или с анкерит, цинабарит и пирит (Кузнецова & Литвин 1968; Зацха и др. 1973, 1985; Лазаренко и др. 1975; Любинецкая и др. 1980;) и от кварц-калцит-флуоритови жили в Забайкалието (Наумов и др. 1971).

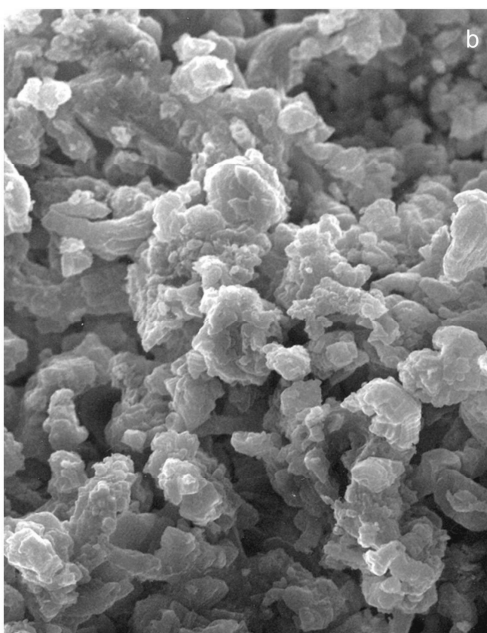
Б. Биогенен, по скални откоси, към почвения слой. Приема се че калциевият оксалат се образува при диагенетични процеси във въглищни пластове, както и е случаят при Бургк до Дрезден в парагенеза с калцит, сфалерит, пирит и барит (Weissbach 1884; Ježek 1908, 1909) или при Шлан в Бохемия (Slavic 1908), както и в контакт с органични останки (Орлов & Успенский 1936). Редица автори отбелязват, че оксалати се отделят в клетките на растения. При Цвикау в Саксония, Германия, минералът е описан върху фелдшпат, съвместно

с халкопирит и борнит (Frenzel 1889), но пак във връзка с въглищни пластове. Отбелязан е също така в девонски аргилити по река Ярега, която е приток на р. Ухта в южната част на Тиман, Русия (Калюжный 1948). Минералът образува жилки със сивобял цвят, стъклен блясък и дебелина 1 см, намаляваща до фини нишковидни разклонения. Приема се, че неговият генезис е свързан с разтвори получени при непълно окисление на органични останки, като минерализацията има локално разпространение в аргилитовата пачка. За подобен се приема генезисът на увелит, описан от конкреции в плътни мергели от район Хадиженска на Майкопския регион в Северен Кавказ (Вассоевич & Разумовский 1928). На цвят е жълт и са наблюдавани



Фиг. 8-а. Находище Маджарово, сферолитна кора от увелит, SEM x400

Fig. 8-a. Deposit Madjarovo, spherulitic crust of weddellite, SEM x400



Фиг. 8-б. Находище Маджарово, агрегати от увелит, SEM x1200

Fig. 8-b. Deposit Madjarovo, aggregates of whewellite, SEM x1200

срастнали плочести кристали с размери 1-3x2x0.2 cm. Стените на конкрециите са покрити с прашест калцит. Уевелитът и уеделитът са установени в горнокредни варовици в Истрия (Slovenec & Šinkovec 1973, 1974 a, b). Минералът е открит също така в карбонатни конкреции от варовици в щата Монтана (Pecoga & Kerr 1954), от сондаж с алевроито-глинест скали с пермска възраст в Кузбас на контакта с анкеритова конкреция (Пелдяков & Карпенко 1984) и в черни шисти с къснодевонска възраст в щат Охайо съвместно барит, анкерит, кварц и доломит (Carlson 2003).

По мраморните колони на Партедона в Атина първоначално неопределен органичен минерал е описан като резултат от дейността на лишей с разновидността си “тиршит” – Thierschite (Liebig 1853; една от ранните работи за лишей върху варовик, даващ оксалати е на Braconnot 1825; за калциевите оксалати по паметници на културата срв. Del Monte et al. 1987; Sabbioni &

Zappia 1991; Cezar 1998). По-късно се доказва, че “тиршитът” е уевелит (Frondel 1962). Уевелитът се отбелязва нашироко главно във връзка с лишей и мъхове или свързан с растения (Frey-Wyssling 1924; Frey 1925; Fry 1927; Syers et al. 1967; Russ et al. 1996, 1999; Clarke et al. 2001; Beazley et al. 2002; Edwards et al. 2003; Giordani et al. 2003).

Калциевите оксалати се образуват още при кактуси (Monje & Baran 2002). Уевелитът и уеделитът са едни от главните биоминерални видове (до 70%) в състава на камъните образувани в отделителната система на гръбначни животни и на човека (Daudon & Réveillaud 1984; Mandel & Mandel 1989; Carmona et al. 1997; Kontoyannis et al. 1997; Paluszkiwicz 2000). Двата минерала се отбелязват по художествени произведения – скална живопис и стенописи (Lamprecht et al. 1997; Edwards et al. 2005; Watchman et al. 2007). Откриват се още в почвите (Graustein et al. 1977) и

Таблица 6. Установени (+) органични минерали в описаните находища: (++) преобладаващ минерал; (?) минерал нуждаещ се от допълнително доказване

Table 6. Determined (+) organic minerals in the described deposits: (++) dominant mineral; (?) mineral demanding additional prove

Находище	уеделит	уевелит	кратох-вилит	Zn-съд. пасеит	Zn-съд. мулутит	неопределен минерал
1. Витоша-1 – по Стара река	++		+			
2. Витоша-2 – по Стара река	++	+	+			
3. Витоша-3 – по Янчовска река	++					
4. Витоша-4 – с.Бистрица-Железница	++					
5. Витоша-5 – над с.Железница	++		+?	+?		
6. Витоша-6 – м. Ярема	++	+	+?	+?	+	
7. Стара планина – нах. Венеца	++					
8. Стара планина – нах. Запачица			+			+
9. Родопи – над с.Горнослав	++					
10. Родопи – нах. Маджарово	++	++				

предположително в сметохранилища (Manning 2000).

Уеделит $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Структурата на минерала е била обект на определяне и прецизиране от редица автори (Sterling 1965; Tazzoli & Domeneghetti 1980). Минералът, който кристализира в тетрагонална сингония, е формално аксиален тип, но няма целителност и отгук се приема редуцирана наполовина елементарна клетка, даваща (I) структурен тип с морфологична последователност $(\text{I})_{(101)} \rightarrow (\text{I})_i \rightarrow (\text{I})_{(110)} \rightarrow (\text{I})_f$ (Kostov & Kostov 1999; Heijnen & Duijneveldt 1984). Уеделитът е установяван по-рядко от увелита (Palache et al. 1951; Дъна и др. 1954). Открит е в района на Антарктида (Earland et al. 1936; Van de Vijver et al. 1997), в септарийни конкреции от щат Охайо (Hyde & Landy 1966), в дънни седименти от реки в Северна Америка (Marlowe 1970), в езерни седименти в щат Орегон (Mandarino & Witt 1983), в торфища и богати на органика седименти от щата Флорида (Griffin et al. 1984), в морски седименти от Северозападните Територии в Канада (Gault 1986), по офиолитови скали в Апенините в Италия (Tirelli 1976-1977), както и по мрамори (Mandarino 1983), включително паметници на културата (Del Monte & Sabbioni 1983; Del Monte et al. 1987). Често уеделитът и увелитът се срещат заедно (Slovenec & Šinkovec 1973, 1974 a, b; Marlowe 1974). Отбелязано е заместване на уеделита от увелит и апатит (Зузук 2000), включително като частични псевдоморфози в уролитите (Каткова и др. 2007). Анализирани са процесите на разложение на минерала при нагряване (Klopprogge et al. 2004), както и формите на растеж при синтетичен уеделит (Nenow & Vitkov 1997).

Други органични минерали

Каокситът $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ е трихидратният калциев оксалат, безцветен и срещащ се във вид на сферолитни агрегати съвместно с

кварц, барит и манганов оксид от мангановото находище Черкиара в източна Лигурия, Италия (Basso et al. 1997; Echigo et al. 2005; за структурата Deganello et al. 1981), който е установен и като биопродукт в растенията (Grey 1925).

Мед-съдържащи оксалатни и ацетатни минерали са съответно синьозеленият или зеленият на цвят мулуит (Clarke & Williams 1986), синкавозеленият хоганит и тъмно-синият пасеит (Hibbs et al. 2002), всичките установени за пръв път в Австралия (за природни ацетати Palache et al. 1951; Žáček 1991; за медни оксалати с увелит или уеделит в лишеи върху мед-съдържащи скали Purvis 1984; Chisholm et al. 1987). Установеният по най-силната линия от дебаеграмите у нас (находища Витоша-5 и Витоша-6) и обозначен като Zn-съдържащ пасеит (другите линии са много слаби и могат да са резултат от налагане с примес от различни други органични минерални фази) се нуждае от допълнителни проучвания (това е втората му находка при потвърждение). Същото важи и за обозначеният като Zn-съдържащ мулуит от находище Витоша-6 (това е третото му съобщаване като находка). Той е установен в типовото находище в Западна Австралия с тюркоозено зелен цвят (Clarke & Williams 1986) и възможно намира по-широко разпространение като фин примес в описаните корички от оксалатни и други органични минерали, придаващ им бледозелен цвят.

Природните органични минерали, сред които освен увелит и уеделит, може да се отбележат мулуит, хумболдтин, глушинскит, натроксалат и оксамит се отличават по своите инфрачервени и Раманови спектри (Varetti & Volponi 1995; Frost & Weier 2003; Frost et al. 2003; Frost 2004).

Описът на установените в настоящата статия и на публикуваните органични минерали в припочвения слой и в коренищата на дървета, както и по скални повърхнини от територията на България е представен в Табл. 6. Явно тяхното разпространение е много по-широко и би

могло да се регистрира и в други райони на страната. В регистъра на минералите на България към органичните минерали освен уделита е включен минералоидът кехлибар, описан с негови разновидности (Минчева-Стефанова & Костов 2000).

Заклучение

В резултат на обобщения и нови изследвания върху минерализации в припочвения слой или по скални повърхнини от няколко района в България (Витоша, Западна Стара планина и Родопите) са установени и описани редица органични минерали: уделит, увелит, крадохвилит, Zn-съдържащ пасеит(?), Zn-съдържащ мулуит и един неопределен минерал. Сред тях най-разпространени са уделитът и увелитът, като преобладаващ е уделитът. Другите минерали са нови за страната, но се нуждаят от допълнителни по-детайлни изследвания. Посочените органични минерализации се разглеждат като специфичен генетичен тип съвременен минералообразуване (в тясна връзка с развитието на мъхове и лишеи, при които в редица случаи образуват псевдоморфози или епиморфози), който явно има много по-широко разпространение в природата, включително на територията на страната.

Благодарности: Авторите изказват благодарности за извършените рентгенофазови анализи на Т. Бояджиева, А. Георгиева и М. Семчова от Геологическия институт на БАН и на инж. А. Цветанов от Минно-геоложкия университет „Св. Иван Рилски“, както и на н.с. Ц. Илиев от Геологическия институт на БАН за микросондовите анализи и снимките на сканиращ електронен микроскоп. За определяне на мъховете благодарност се изказва на ст.н.с. д-р А. Ганева от Ботаническият институт на БАН, а за графичното оформяне – на Л. Граменова от Националния природонаучен музей на БАН.

Литература

- Бояджиев С (1971) Петрология на Планския плутон. *Известия на Геологическия институт, Серия Геохимия, минералогия и петрография*, **20**, 219-242
- Бугаенко ЛТ, Джуриная МБ, Зубаров ВЕ и др. (1983) Природная радиоактивность и образование вевелита на урановых гидротермальных месторождениях. *Доклады Академии наук СССР*, **271**, 4, 962-963
- Вассоевич НБ, Разумовский НК (1928) Юйлит (whewellite, Brooke 1840) из третичных слоев Майкопского округа (Сев. Кавказ). *Записки Российского Минералогического общества*, **57**, 2, 275-300
- Галимов ЭМ, Тугаринов АИ, Никитин АА (1975) О происхождении вевелита в гидротермальном урановом месторождении. *Геохимия*, **5**, 676-683
- Димитров С (1934) Геоложки и петрографски изучавания в югоизточните отдели на Витоша и северните отдели на Плана планина с особен оглед на контактните зони около интрузивните скали. *Годишник на Софийския университет, ФМФ*, **30**, 3, 41-130
- Дэна ДжД, Дэна ЭС, Пэлач Ч, Бергман Г, Фрондель К (1954) *Система минералогии. Том II. 2. Иностранная литература*, Москва, 560-570
- Зацixa БВ, Петриченко ОИ, Долишний БВ, Лысаков В (1973) Генетические особенности минералообразования Славянского ртутного месторождения. *Минералогический сборник*, **27**, 4, 326-332
- Зацixa БВ, Диденко АВ, Долишний БВ, Иориш ЗИ, Скульская ЛИ (1985) Морфология и условия образования ювеллита Славянского рудопоявления ртuti. *Минералогический журнал*, **7**, 3, 74-78
- Зузук ФВ (2000) Заміщення уделіту ювелітом і апатитом. *Мінералогіческїї збірник*, **50**, 2, 111-118
- Зузук ФВ, Павлишин ВІ (2003) Ювеліт. *Мінералогіческїї журнал*, **25**, 1, 6-19.
- Калюжный ВА (1948) Уэвеллит на южном Тимане. *Доклады Академии наук СССР*, **59**, 9, 1631-1633
- Каткова ВИ, Ракин ВИ, Макеев БА (2007) Псевдоморфизации уэделлита в уrolитах. *Доклады Российской Академии наук*, **413**, 3, 375-378

- Костов РИ (2007) Находка на уеделит от село Горнослав, Асеновградско. *Геология и минерални ресурси*, **14**, 4, 11-13
- Кузнецова СВ, Литвин ОЛ (1968) Ювеліт з ртутного і поліметалічного рудопроявів у Північно-Західному Донбасі. *Доповедни Академіи наук УРСР*, **1**, 65-68
- Лазаренко ЕК, Панов БС, Груба ВИ (1975а) *Минералогія Донецького басейна. Частина I*. Наукова думка, Київ, 252 с.
- Лазаренко ЕК, Панов БС, Павлишин ВИ (1975б) *Минералогія Донецького басейна. Частина II*. Наукова думка, Київ, 502 с.
- Любинецкая АВ, Зацixa БВ, Шабо ЗВ, Мамчур ГП (1980). Природа и генетические особенности органических минералов и веществ Славянского ртутного рудопоявления. *Минералогический сборник*, **34**, 1, 32-39
- Минчева-Стефанова Й (1988) Стратиформна полиметална формация. В: Димитров Р (Редактор) *Оловно-цинковите находища в България*. Техника, София, 175-192
- Минчева-Стефанова Й, Костов РИ (2000) Регистър на минералите в България. *Списание на Българското геологическо дружество*, **61**, 1-3, 111-131
- Наумов ГБ, Никитин АА, Наумов ВБ (1971) Гидротермальный вевеллит из флюоритовых жил Забайкалья и условия его генезиса. *Геохимия*, **2**, 180-186
- Орлов НА, Успенский ВА (1936) *Минералогия каустобиолитов*. АН СССР, Москва-Ленинград, 198 с.
- Пелдяков НИ, Карпенко МВ (1984) Об уэвеллите в Кузбассе. *Записки Всесоюзного минералогического общества*, **113**, 1, 83-85
- Черных ИВ, Пилюян ГО (1971) Уэвеллит на урановом гидротермальном месторождении. *Доклады Академии наук СССР*, **201**, 6, 1449-1452
- Aquilano D, Franchini-Angela M (1981) Twin laws of whewellite, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A structural and growth approach. *Journal of Physical Chemistry*, **7**, 124-129
- Arnott HJ, Pautard GE, Steinfink H (1965) Structure of calcium oxalate monohydrate. *Nature*, **208**, 1197-1198
- Bank H (1974) Farbloser durchsichtiger geschliffener Whewellit. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, **23**, 3, 189-191
- Basso R, Lucchetti G, Zefiro L, Palenzona A (1997) Caoxite, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{O}_4)$, a new mineral from the Cerchiara mine, northern Apennines, Italy. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Monatshefte*, **1**, 84-96
- Beazley MJ, Rickman RD, Ingram DK, Boutton TW, Russ J (2002) Natural abundances of carbon isotopes (^{14}C , ^{13}C) in lichens and calcium oxalate pruna: implications for archaeological and paleoenvironmental studies. *Radiocarbon*, **44**, 3, 675-683
- Becke F (1907) Whewellit von Brück. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **26**, 391-402
- Bernard JH, Hyršl J (2006) *Minerals and their Localities*. Granit, Prague, 827 p.
- Braconnot H. (1825) De la presence de l'oxalate de chaux dans le régime mineral; existence du meme sel en quantite e norme dans les plantes de la famille des lichens, et moyen avantageux d'en extraire l'acide oxalique. *Annales de Chimie et de Physique*, **28**, 318-322
- Brooke HI (1840) On crystallied native oxalate of lime. *London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science*, **3 Ser.**, **16**, 449-450
- Carlson EH (2003) Whewellite in carbonate concretions and its genetic implications. In: *Seattle Annual Meeting, November 2-5, Geological Society of America, Abstracts with Programs*, **35**, 6, 599
- Carmona P, Bellanato J, Escolar E (1997) Infrared and Raman spectroscopy of urinary calculi – a review. *Biospectroscopy*, **3**, 331-346
- Cezar TM (1998) Calcium oxalate: a surface treatment for limestone. *Journal of Conservation & Museum Studies*, **4**, online only
- Chisholm JE, Jones GC, Purvis OW (1987) Hydrated copper oxalate, moolooite, in lichens. *Mineralogical Magazine*, **51**, 363, 715-718
- Clarke BM, Clair LLSt, Mangelson NF, Rees LB, Grant PG, Bench GS (2001) Characterization of mycobiont adaptations in the foliose lichen *Xanthoparmelia chlorochroa* (Parmeliaceae). *American Journal of Botany*, **88**, 1742-1749
- Clarke RM, Williams IR (1986) Moolooite, a naturally occurring hydrated copper oxalate from Western Australia. *Mineralogical Magazine*, **50**, 295-298
- Cocco G (1961) La struttura della whewellite. *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Serie IX. Memorie Lincee. Matematica e Applicazioni*, **31**, 292-298

- Cody AM, Cody RD (1987) Contact and penetration twinning of calcium oxalate monohydrate ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). *Journal of Crystal Growth*, **83**, 4, 485-498
- Daudon MR, Réveillaud J (1984) Whewellite and weddellite: toward a different etiopathogenesis. The significance of morphological typing of calculi. *Nephrologie*, **5**, 5, 195-201
- Deganello S, Piro EO (1981) The crystal structure of calcium oxalate monohydrate (whewellite). *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte*, **1**, 81-88
- Deganello S, Kampf RA, Moore BP (1981) The crystal structure of calcium oxalate trihydrate, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{O}_4)$. *American Mineralogist*, **66**, 859-865
- Del Monte M, Sabbioni C (1983) Weddellite on limestone in the Venice environment. *Environmental Science and Technology*, **17**, 9, 518-523
- Del Monte M, Sabbioni C, Zappia G (1987) The origin of calcium oxalates on historical buildings, monuments and natural outcrops. *The Science of the Total Environment*, **67**, 17-39
- Earland A, Bannister FA, Hey MH (1936) Report on some crystalline components of the Weddell Sea deposits. *Discovery Reports*, **13**, 60-69
- Echigo T, Kimata M, Kyono A, Shimizu M, Hatta T (2005) Re-investigation of the crystal structure of whewellite [$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$] and the dehydration mechanism of caoxite [$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$]. *Mineralogical Magazine*, **69**, 1, 77-88
- Edwards HGM, Seaward MRD, Little SJ, de Oliveira LFC, Tretiach M (2003) FT-Raman spectroscopy of lichen on dolomitic rocks: an assessment of metal oxalate formation. *Analyst*, **128**, 1218-1221
- Edwards HGM, Farwell DW, Jenkins R, Seaward MRD (2005) Vibrational Raman spectroscopic studies of calcium oxalate monohydrate and dihydrate in lichen encrustations on renaissance frescoes. *Journal of Raman Spectroscopy*, **23**, 3, 185-189
- El-Shall H, Jeon J-H, Abdel-Aal EA, Khan S, Gower L, Rabinovich Y (2004) A study of primary nucleation of calcium oxalate monohydrate: I-Effect of supersaturation. *Crystal Research and Technology*, **39**, 3, 214-221
- Favero-Longo SE, Isocrono D, Piervittori R (2004) Lichens and ultramafic rocks: A review. *Lichenologist*, **36**, 391-404
- Franchini-Angela M, Aquilano D (1979) Growth morphology of whewellite $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{xH}_2\text{O}$. *Journal of Crystal Growth*, **47**, 719-726
- Franchini-Angela M, Aquilano D (1984) Theoretical growth morphology of whewellite $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Physics and Chemistry of Minerals*, **10**, 114-120
- Frenzel A (1889) Whewellit von Zwickau. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **NF**, 82-83
- Frey A (1925) Calciumoxalat-Monohydrat und -Trihydrat in der Pflanze. *Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft, Zurich*, **70**, 1-65
- Frey-Wyssling A (1924) Vergleich des Whewellit mit Mikrokristallen von Calciumoxalat-Monohydrat. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **4**, 16-23
- Frondel C (1962) Thierschite (=whewellit). *American Mineralogist*, **47**, 786
- Frost RL (2004) Raman spectroscopy of natural oxalates. *Analytica Chimica Acta*, **517**, 1-2, 207-214
- Frost RL, Weier ML (2003) Raman spectroscopy of natural oxalates at 298 and 77 K. *Journal of Raman Spectroscopy*, **34**, 10, 776-785
- Frost RL, Yang J, Ding Z (2003) Raman and FTIR spectroscopy of natural oxalates: Implications for the evidence of life on Mars. *Chinese Science Bulletin* **48**, 17, 1844-1852
- Fry EJ (1927) The mechanical action of crustaceous lichens on substrata of shale, schist, gneiss, limestone and obsidian. *Annals of Botany*, **41**, 437-460
- Gault CD (1986) Weddellite: a new occurrence. *Mineralogical Magazine*, **50**, 4, 738-739
- Giordani P, Modenesi P, Tretiach M (2003) Determinant factors for the formation of the calcium oxalate minerals, weddellite and whewellite, on the surface of foliose lichens. *Lichenologist*, **35**, 3, 255-270
- Goldschmidt V (1923) *Atlas der Kristallformen. Bd. IX. Text*, Heidelberg, 70 p.
- Graustein WC, Cromack JrK, Sollins P (1977) Calcium oxalate: Occurrence in soils and effect on nutrient and geochemical cycles. *Science*, **198**, 4323, 1252-1254
- Griffin GM, Sawyer RK, Melkote SR (1984) Weddellite occurrence in peats and other organic-rich sediments of Florida. *Journal of Sedimentary Petrology*, **54**, 3, 861-868
- Gude AJ, Young EJ, Kennedy VC, Riley LB (1960) Whewellite and celestite from a fault opening in

- San Juan County, Utah. *American Mineralogist*, **45**, 11-12, 1245-1265
- Heijnen WMM, van Duijneveldt FB (1984) The theoretical growth morphology of calcium oxalate dihydrate. *J. Crystal Growth*, **67**, 2, 324-336
- Hibbs DE, Kolitsch U, Leverett P, Sharpe JL, Williams PA (2002) Hoganite and paceite, two new acetate minerals from the Potosi mine, Broken Hill, Australia. *Mineralogical Magazine*, **66**, 459-464
- Hintze C (1933) *Handbuch der Mineralogie*. I. Abt. 4, Teil 2, 1340p.
- Hoffmann W (1960) Zur Optik und Struktur des Whewellits. *Naturwissenschaften*, **47**, 2, 38-39
- Hoffmann W (1961) Über die Kristallstruktur des Whewellits $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Fortschritte der Mineralogie*, **39**, 3, 346-347
- Hofmann F (1991) Die Whewellit-Vorkommen in Sachsen und Thüringen. *Lapis*, **16**, 5, 34
- Hyde C, Landy RA (1966) Whewellite from septarian concretions near Milan, Ohio. *American Mineralogist*, **51**, 228
- JCPDS. 1980 [1997] *Mineral Powder Diffraction Data*. International Centre for Diffraction Data. Pennsylvania, 1168 p.
- Ježek B (1908) Beitrag zur Kenntnis des Whewellits. *Bulletin International de l'Academie des Sciences de Boheme*, **17**, 60-70
- Ježek B (1909) Zweiter Beitrag zur Kenntnis des Whewellits. *Bulletin International de l'Academie des Sciences de Boheme*, **18**, 60-70
- Ježek B (1911) Whewellit von Bruch. bei Dux. *Bulletin International de l'Academie des Sciences de Boheme*, **20**, 9-19
- Jones D, Wilson MJ, Tait JM (1980) Weathering of a basalt by *Pertusaria corallina*. *Lichenologist*, **12**, 277-289
- Klopogge JT, Bostrom TE, Weier ML (2004) In situ observation of the thermal decomposition of weddellite by heating stage environmental scanning electron microscopy. *American Mineralogist*, **89**, 1, 245-247
- Koch A (1926) Whewellitkristall von Kapribanya. *Zeitschrift für Kristallographie*, **63**, 175-179
- Kolbeck F, Goldschmidt V (1908) Whewellit mit neuer Formen und neuem Zwillingsgesetz. *Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie*, 659-661.
- Kontoyannis CG, Bouropoulos NC, Koutsoukos PG (1997) Urinary stone layer analysis of mineral components by Raman spectroscopy, IR spectroscopy, and X-ray powder diffraction: a comparative study. *Applied Spectroscopy*, **51**, 1205-1209
- Kostov I, Kostov RI (1999) *Crystal Habits of Minerals*. Bulgarian Academic Monographs, 1. Sofia. Co-published by Pensoft Publishers and Prof. Marin Drinov Academic Publishing House, 415 p.
- Kostov I, Minčeva-Stefanova J (2008) Whewellite – a mineral new to Bulgaria. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology*, **46**, 31-34
- Lamprecht I, Reller A, Riesen R, Wiedemann HG (1997) Ca-oxalate films and microbiological investigations of the influence of ancient pigments on the growth of lichens: Thermogravimetric/thermomicroscopic analyses. *Journal of Thermal Analysis*, **49**, 3, 1601-1607
- Leavens PB (1968) New data on whewellite. *American Mineralogist*, **53**, 3-4, 455-463
- Liebig JV (1853) Über den Thierschit. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, **86**, 113-115
- Lonsdale K (1968) Epitaxy as a growth factor in urinary calculi and gallstones. *Nature*, **217**, 56-58
- Mandarino JA (1983) Weddellite from Lutterworth Township, Haliburton County, Ontario. *Canadian Mineralogist*, **21**, 3, 509-511
- Mandarino JA, Witt NV (1983) Weddellite from Biggs, Oregon, U.S.A. *Canadian Mineralogist*, **21**, 3, 503-508
- Mandel NS, Mandel GS (1989) Urinary tract stone disease in the United States veteran population. II: Geographical analysis of variations in composition. *Journal of Urology*, **142**, 6, 1516-1521
- Manning DAC (2000) Carbonates and oxalates in sediments and landfill: monitors of death and decay in natural and artificial systems. *Journal of the Geological Society*, **157**, 1, 229-238
- Marlowe LI (1970) Weddellite in bottom sediments from the St. Lawrence and Saguenay rivers. *Journal of Sedimentary Petrology*, **40**, 499-509
- Millan A (2001) Crystal growth shape of whewellite polymorphs: Influence of structure distortions on crystal shape. *Crystal Growth & Design*, **1**, 3, 245-254
- Minčeva-Stefanova J (2001) Arsenate minerals diversity in oxidation zones of the polymetallic stratabound deposits in Western Balkan Mountain. *Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences*, **54**, 6, 39-42
- Minčeva-Stefanova J, Kostov I (1994) Weddellite – a mineral new to Bulgaria. *Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences*, **47**, 1, 69-72

- Monje PV, Baran EJ (2002) Characterization of calcium oxalates generated as biominerals in cacti. *Plant Physiology*, **128**, 707-713
- Nenow D, Vitkov L (1997) Effect of the opposite directions on the crystal face upon the growth kinetics of weddellite. *Journal of Crystal Growth*, **182**, 461-464
- Palache C, Berman H, Frondel C (1951) *The System of Mineralogy*. 7th Ed. Vol. II. John Wiley & Sons, New York, London, 1124 p.
- Paluszkiwicz C (2000) Near-FTIR spectroscopy application for analysis of kidney stones. *Prace Mineralogiczne*, **89**, 69-75
- Pecora WT, Kerr JH (1954) Whewellite from a septarian limestone concretion in marine shale near Havre, Montana. *American Mineralogist*, **39**, 3-4, 208-214
- Purvis OW (1984) The occurrence of copper oxalate in lichens growing on copper sulphide-bearing rocks in Scandinavia. *Lichenologist*, **16**, 197-204
- Quellmalz W (1989) The calcium oxalate whewellite: mineralogy and natural occurrences. In: *Proceedings of International Symposium on the Oxalate Films: Origin and Significance in the Conservation of Works of Art. Milano 25-26 October*, 103-112
- Russ J, Palma RL, Loyd DH, Boutton TW, Coy MA (1996) Origin of the whewellite-rich crust in the Lower Pecos Region of southwest Texas and its significance to paleoclimate reconstructions. *Quaternary Research*, **46**, 1, 27-36
- Russ J, Kaluarachchi WD, Drummond L, Edwards HGM (1999) The nature of a whewellite-rich rock crust associated with pictographs in southwestern Texas. *Studies in Conservation*, **44**, 91-103
- Sabbioni, C., G. Zappia. 1991. Oxalate patinas on ancient monuments: the biological hypothesis. *Aerobiologia*, **7**, 1, 31-37
- Slavic F (1908) Whewellite von Schlan. *Bulletin International de l'Academie des Sciences de Boheme*, **17**.
- Slovenec D, Šinkovec B (1973) Whewellite and weddellite from the upper Cretaceous limestone near Žminj in Istria. *Bulletin of Science, Academy of Sciences and Arts, Yugoslavia*, **A18**, 10-12, 228-229
- Slovenec D, Šinkovec B (1974a) Whewellite and weddellite from the upper Cretaceous limestone near Žminj in Istria (Corrigenda). *Bulletin of Science, Academy of Sciences and Arts, Yugoslavia*, **A19**, 1-2, 3
- Slovenec D, Šinkovec B (1974b) Uvelit, uedelit iz gornjokredneg vapnenca kraji Žminja u Istri (Hrvatska, Jugoslavija). *Geološki Vjesnik*, **27**, 209-215
- Sterling C (1965) Crystal-structure analysis of weddellite, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot (2+x)\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica*, **18**, 917-921
- Syers J, Birnie AC, Mitchell BD (1967) The calcium oxalate content of some lichens growing on limestone. *Lichenologist*, **3**, 409-414
- Tazzoli V, Domeneghetti C (1980) The crystal structures of whewellite and weddellite: Re-examination and comparison. *American Mineralogist*, **65**, 3-4, 327-334
- Tirelli G (1976-1977) Weddellite e whewellite dell'Appennino modenese. *Mineralogica et Petrographica Acta*, **21**, 93-100
- Ungemach MH (1909) Note sur les cristaux de whewellite rencontrés dans un filon métallifère alsacien. *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, **32**, 20-34
- Van de Vijver B, Vochten R, Geys J., Verbruggen C, Beyens L (1997) Mineralogical observation of weddellite from South Georgia, Subantarctica. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte*, 193-202
- Varetti EL, Volponi CR (1995) Characterization of crystals in plant cells using FTIR microspectroscopy. *Applied Spectroscopy*, **49**, 537-539
- Watchman A, O'Connor S, Jones R (2007) Dating oxalate minerals 20-45 ka. *Journal of Archaeological Science*, **32**, 2, 369-374
- Weissbach A (1884) Ein neuer Fund von Whewellit. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Band II*, 48-49
- Wilson MJ, Jones D, McHardy WJ (1981) The weathering of serpentinite by *Lecanora atra*. *Lichenologist*, **13**, 167-176
- Žáček V (1991) Natural occurrence of orthorhombic calcium acetate monohydrate (Kladno, central Bohemia, Czechoslovakia). *Časopis pro Mineralogii a Geologii*, **36**, 77-82

Prpuema na 23. 05. 2008 z.
Accepted May 23, 2008

