

**MINERALOŠKA PRIMERJAVA PEŠČENIH LUTK  
IZ OKOLICE IVANJEGA SELA  
IN IZ VOLČJE JAME**

MINERALOGICAL COMPARISON BETWEEN SAND DOLLS FROM  
SURROUNDING OF IVANJE SELO AND FROM VOLČJA JAMA

N A D J A Z U P A N

**Izvleček**

UDK 552.54 : 551.442(497.12 Volčja jama)  
552.54(497.12 Ivanje selo)

**Zupan Nadja: Mineraloška primerjava peščenih lutk iz okolice Ivanjega sela in iz Volčje jame**

Prispevek je poizkus mineraloške obdelave drobnozrnatih mehanskih jamskih sedimentov. Z rentgensko difraktometrijo in optično mikroskopijo sta bila preiskana vzorca iz Volčje jame in iz okolice Ivanjega sela. Določena je bila mineralna sestava vzorcev in izvor klastičnega materiala, vendar je ostalo odprtih še veliko problemov in bodo zato potrebne nadaljnje preiskave.

**Abstract**

UDC 552.54 : 551.442(497.12 Volčja jama)  
552.54(497.12 Ivanje selo)

**Zupan Nadja: Mineralogical comparison between sand dolls from surrounding of Ivanje selo and from Volčja jama**

The article is an attempt of mineralogical treating of fine grained clastic sediments. Two samples, from Volčja jama and from Ivanje selo, were studied by x-ray diffraction and optical microscopy. The mineralogical composition and the provenance of clastic materials of samples were defined, but there are a lot of problems which must be studied more.

**Naslov — Address**

**NADJA ZUPAN**, dipl. ing. geol., raziskovalni asistent  
Inštitut za raziskovanje krasa ZRC SAZU  
66230 Postojna, Titov trg 2  
Jugoslavija

## UVOD

Mineraloške preiskave preperelih ostankov karbonatnih kamnin na krasu so zanimive zaradi tega, ker nam povedo, katere kamnine so preperevale, pod kakšnimi pogoji in kako hitro, ter kakšni minerali se skoncentrirajo v preperi. Glede na zaobljenost mineralnih zrn pa sklepamo na njihov možen transport in njegovo dolžino.

Karbonatne kamnine preperevajo, ko pridejo v območje atmosferskega tlaka in temperature ter pod vpliv atmosfere in površinske vode, ki je relativno bogata s CO<sub>2</sub> in O<sub>2</sub>. Zaradi teh dejavnikov začno razpadati in preperevati številni minerali, ki gradijo karbonatne kamnine. Različni minerali so pri atmosferskih pogojih različno obstojni, eni bolj, drugi manj. V coni vertikalnega prenikanja na krasu voda raztplja kalcit iz apnenca, potem pa ga spet izloči v jamah in razpokah v obliki sige. Kremen, ki ga apnenci vsebujejo kot primes, pa je zelo obstojen, njegovo razpadanje in preperevanje obsega zelo počasno drobljenje in topljenje v površinskih vodah. Minerale kot so glinenci, amfiboli, pirokseni, ki so veliko manj obstojni, največkrat nadomeščajo minerali glin.

Preperevanje pospešuje topla klima, večja količina površinske vode in tektonska razdrobljenost samih karbonatnih kamnin. Preperele ostanke kamnin voda potem nanaša v tektonске razpoke in v kraške jame, kjer se odlagajo, po odložitvi pa so ti ostanki podvrženi procesom diageneze.

Največkrat so do sedaj analizirali preperele ostanke karbonatnih kamnin na krasu samo zaradi nahajališč boksita v kraških žepih. S tem v zvezi so preučevali tudi terra rossa.

O boksitih in terra rossi na ozemlju Slovenije je pisalo več avtorjev. Že v začetku tega stoletja se je E. Kramer (1900) ukvarjal z nastankom terra rosse, o Kramerjevi teoriji je pisal tudi F. Seidl (1900), E. Kramer (1905) pa je opisal tudi boksit iz Borovnice. Boksite ter železne rude (1953) in oolitne boksite (1955) je preučeval M. Pleničar. V zborniku Alpi Giulie (1911) je neznan avtor obdelal mineralno sestavo terra rosse s Tržaškega krasa. Druge jugoslovanske boksite in terra rosso so v svojih delih obdelali L. Marić (1964), A. Grubić (1964), Z. Bešić s sodelavci (1965), itd.

Doslej se še niso ukvarjali veliko z mineraloškimi analizami alohtonih klastičnih jamskih sedimentov pri nas. V sklopu speleogeoloških raziskav in podteme Mineralogija jamskih sedimentov sem naredila mineraloško primerjavo med peščenima lutkama iz Ivanjega sela in Volčje jame.

Primerjavo sem naredila med že na oko različnima konkrecijama, tako imenovanima peščenima lutkama, ki sta mi ju v analizo prinesla P. Habič — rumen vzorec iz Ivanjega sela, in T. Slabe — rdečerjav vzorec iz Volčje

jame na Nanosu. Vzorca sem preiskala z metodo rentgenske difraktometrije in s presevno optično mikroskopijo.

Difraktogramne so posneli na Katedri za mineralogijo, VTOZD Montanistika FNT, na rentgenskem difraktometru znamke Philips. Pogoji snemanja so bili naslednji: rentgenski žarki CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \times 10^{-1}$  nm) pri napetosti 40 kV in toku 20 mA. Vključen je bil Ni filter, grafitni monokromator in proporcionalni števec. Območje snemanja pri kotu  $2\theta$  je bilo od  $4^\circ$  do  $70^\circ$ . Hitrost goniometra je znašala  $20 = 2^\circ/\text{min}$ , hitrost papirja pa 20 mm/min. Obseg zapisa je bil pri obeh vzorcih  $4 \times 10^2$  udarcev na sekundo, časovna stalnica pa je bila 4.

## GEOLOŠKA ZGRADBA OKOLICE NAJDIŠČ

Po osnovni geološki karti, list Postojna 1 : 100 000 (1967), gradijo okolico Ivanjega sela jurski dolomiti ter apnenci in kredni apnenci z vložki bituminoznih (peščenih) dolomitov. V jurskih apnencih SZ od Ivanjega sela je Rjavi grič, na katerem so boksitni žepi (M. Pleničar, 1970). Rumena lutka (peščena konkrecija) je bila najdena v zapoljeni razpoki ob graditvi avtoceste v useku severno od Ivanjega sela, na nadmorski višini 516 m. Razpoka je v sivem, srednje in tanko plastovitem apnencu, ki je aptijsko-albijske starosti, v katerem so nepravilno razporejene leče temno sivega bituminoznega peščenega dolomita in apnenci z roženci (J. Čar, R. Gospodarič, 1984). Ozemlje pripada coni idrijskega preloma, zato je apnenec precej razpokan.

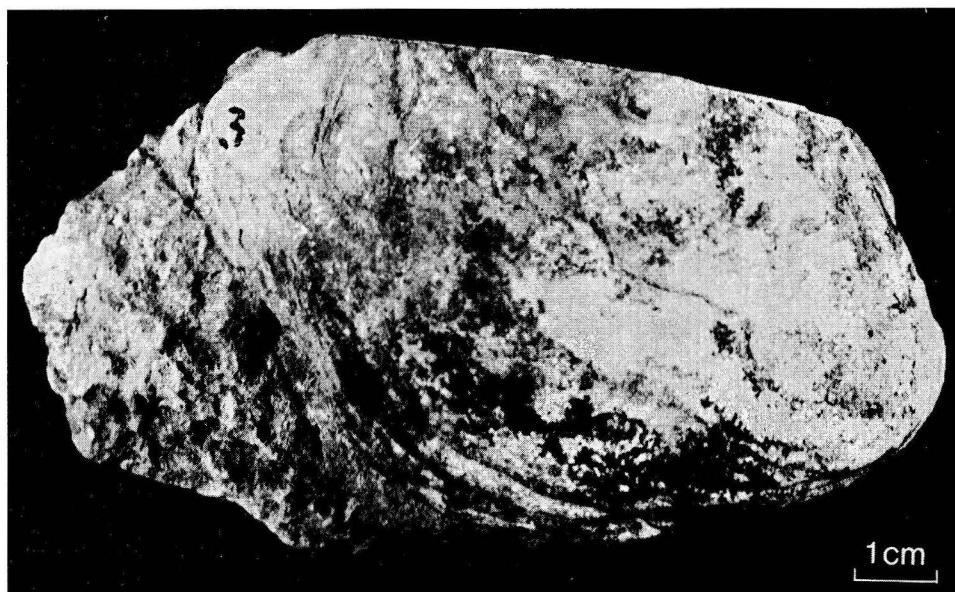
Rdečerjava lutka je iz Volčje jame na Nanosu, na nadmorski višini 1040 m. Volčja jama leži po osnovni geološki karti, list Postojna, v sivem in gostem oolitnem apnencu z vložki zrnatega dolomita. Blizu vhoda v Volčjo jamo je znano nahajališče boksita Železni klanec, ki nastopa v obliki leče (M. Pleničar, 1970). Rdečih peščenoglinenih konkrecij je v jami polno, nastopajo kot zapolnitve luknjic v stenah jame, njihov nastanek naj bi bil pojasnjen s korozijo ob stiku ilovnatega sedimenta z apnencem, ki gradi jamske stene (T. Slabe, 1988, rokopis).

## OPIS PREISKANIH VZORCEV

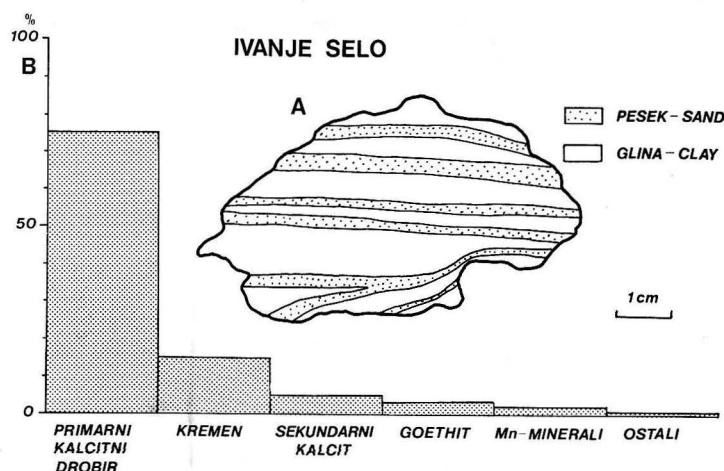
### Vzorec IVANJE SELO

#### Makroskopski opis

Vzorec je rumene barve (1OYR 7/6), velik približno 10 cm, po površini je posut s črnim oprhom (slika 1). Lepo so izražene posamezne plasti. Nekatere so peščene, sivkaste barve, druge pa glinene in rumene. Plasti si sledijo druga vrh druge (slika 2 A). Peščena lutka je še prhka, ni še vezana v trdno kamnino, prepredajo jo tanke kalcitne žile. V njej ni opaznih nikakršnih fosilov.



Sl. 1. Rumena peščena lutka iz Ivanjega sela  
Fig. 1. Yellow sand doll from Ivanje selo



Sl. 2. A. Prečni prerez vzorca  
B. Mineralna sestava vzorca iz Ivanjega sela v %  
Fig. 2. A. Cross-section of the sample  
B. Mineral composition of Ivanje selo sample in %

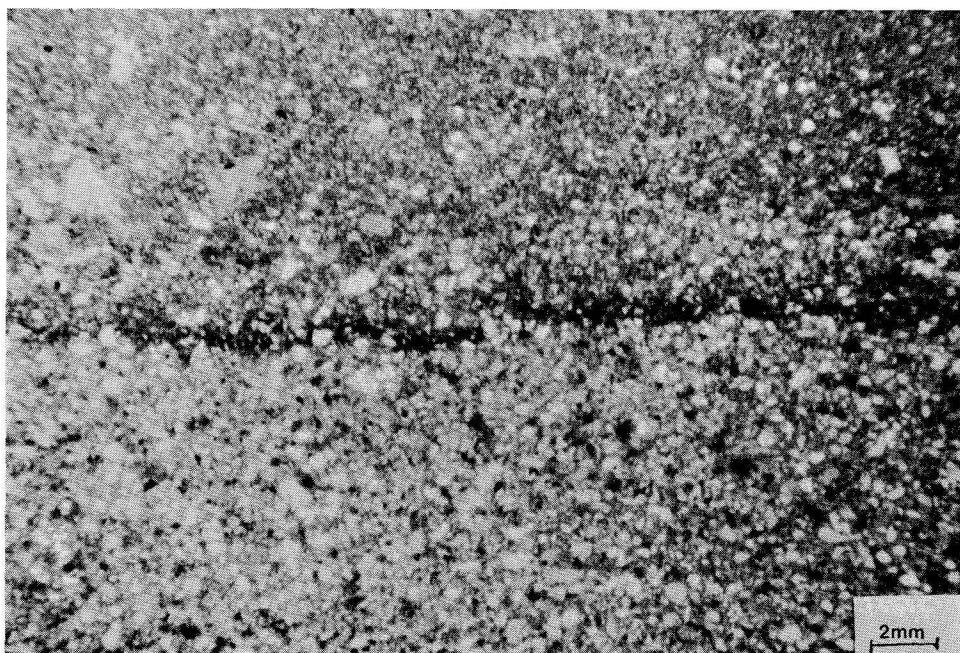
## Mikroskopski opis

### Struktura

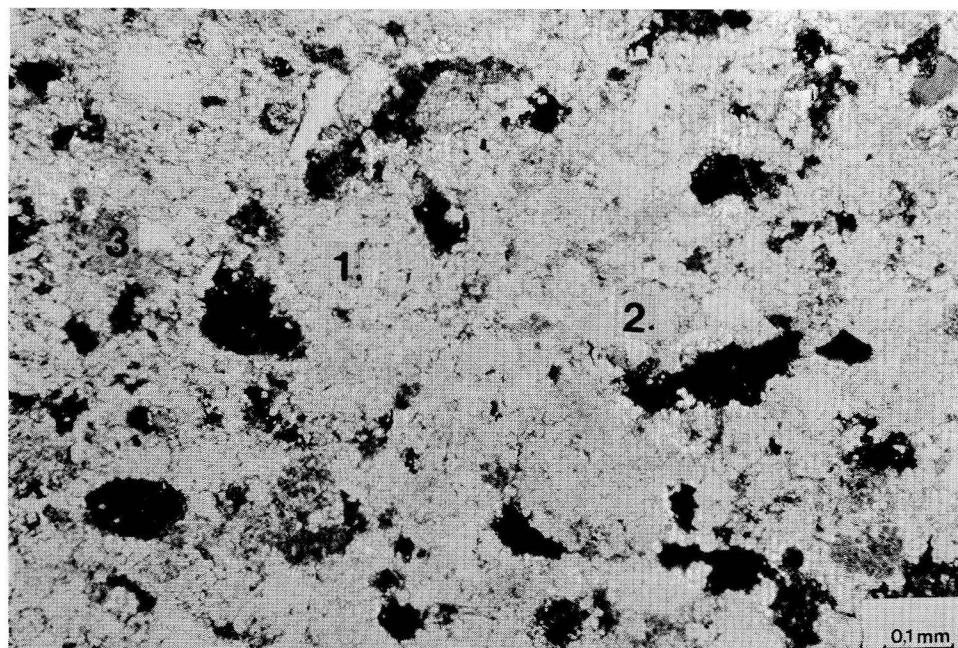
Vzorec ni homogen, opazna je ciklična plastovita sedimentacija. V nekaterih plasteh, ki so ločene med seboj z limonitiziranim delom, je opazna normalna postopna zrnavost, od grobih do drobnih zrn, v drugih pa vso plast predstavljajo velika zrna. Večja zrna so neurejena v vsem vzorcu in tudi kakršna koli orientacija teh zrn ni opazna (slika 3). 60 % površine vzorca zavzema drobnozrnatna karbonatna osnova, poroznost 15 %, ostala površina pa pripada posameznim zrnom kremera. Zrna so v glavnem majhna, približno 0,02 mm, nekaj pa je tudi večjih, okrog 0,1 mm. Preseki zrn so različnih oblik: pravokotni, trikotni, rombični, kvadratni, okroglji in nepravilni. Le redka zrna so rahlo zaobljena. V razpoki, ki je vzporedna s plastovitostjo, med dvema cikloma, je kristalil kalcit.

### Mineralna sestava

Mineralna sestava vzorca obsega detritična in avtigena mineralna zrna (slika 4). Od detritičnih zrn v vzorcu nastopata kremen in kalcit, litičnih zrn pa v vzorcu ni.



Sl. 3. Struktura vzorca, normalna postopna zrnavost; vzporedni nikoli  
Fig. 3. Texture of the sample, normal granulation; parallel nicols



Sl. 4. 1. primarni kalcitni drobir,  
2. kremen,  
3. sekundarni kalcit; navzkrižni nikoli

Fig. 4. 1. primary calcite particles,  
2. quartz,  
3. secondary calcite; crossed nicols

Kremenova zrna so nesistematično raztresena po vzorcu, samo v nekaterih delih, kjer so skoncentrirana groba zrna, jih je več. Kremen zavzema približno 15 % vsega vzorca, nastopa pa v velikih, do 0,1 mm, nezaobljenih zrnih. Preseki kremenovih zrn so pravokotni, trikotni in kvadratni. Veliko zrn vsebuje okrogle prozorne vključke.

Kalcitova zrna so drobna, velika do 0,03 mm, in tvorijo osnovo. Zrna so precej preperela, njihovi preseki pa so nepravilni, v bistvu gre za karbonatni drobir.

Avtigena mineralna zrna so tista, ki nastanejo sekundarno pri strjevanju peščenih in glinenih delcev v kamnino. V vzorcu so naslednji avtigeni minerali: kalcit, limonit in neprozorni črni minerali. Sekundarna kalcitna zrna predstavljajo 5 % vzorca, so različnih velikosti, največja so velika do 0,1 mm. Nastopajo v obliki rombov ter zapoljujejo pore in razpoke. V porah nastopajo kot cement in tvorijo vezivo z drobnozrnatim detritičnim kalcitom.

Limonit nastopa v drobnih zrnčih v obliki oprha na drugih mineralih. Je rjave barve, posebno veliko ga je na vrhu vsakega posameznega cikla postopne zrnavosti.

Neprozorni črni, verjetno Mn minerali nastopajo v igličastih skupkih, prevlečenih čez druge minerale.

### Rentgenski opis

V vzorcu močno prevladuje kalcit z  $d_{100} = 3,04 \times 10^{-1}$  nm. Relativno predstavlja 80 % vsega vzorca. Po količini sledi kremen z  $d_{100} = 3,34 \times 10^{-1}$  nm. V vzorcu je tudi nekaj kaolinita in goethita, v sledovih pa so prisotni boehmit in Mn minerali, kot sta psilomelan in piroluzit.

### Interpretacija

V vzorcu sem z rentgensko in mikroskopsko analizo določila naslednje minerale: kalcit, kremen, goethit, Mn okside, kaolinit in boehmit (slika 2 B). Vzorec je še precej porozen, veliko je nezapopljenih por, nekatere pa so zapolnjene z velikimi, kalcitnimi zrni. Ta kalcit je sekundarnega nastanka, tam, kjer je imel za rast dovolj prostora, so zrasli lepi rombični kristali. V razpoki, ki je vzporedna plastovitosti, so rasla velika kalcitna zrna od obeh robov razpoke proti sredini.

Veliko število por, 15 % površine vzorca, kaže na to, da vzorec še ni popolnoma litificiran, torej še ni trdna kamnina.

Ciklična sedimentacija v vzorcu je večkrat prekinjena. Do prekinitev je verjetno prišlo zaradi izsušitve, vsakič je bil vrh posameznega sedimentacijskega cikla postopne zrnavosti rahlo limonitiziran. Verjetno so bila zrna limonitizirana, ko še niso bila prekrita z novimi. Iz tega sledi, da je material v razpoko prihajal postopno in se normalno usedal, spodaj groba zrna, zgoraj pa vedno bolj drobna. Groba velika zrna v glavnem pripadajo kremenu. Glede na nezaobljenost zrn, njihov transport ni bil dolg, so lahko netopen ostanek apnenca, ki prepereva v okolici (R. Gospodarič, E. Grobelšek, 1970), vendar bi bilo potrebno za potrditev izvora narediti več preiskav.

### Vzorec VOLČJA JAMA

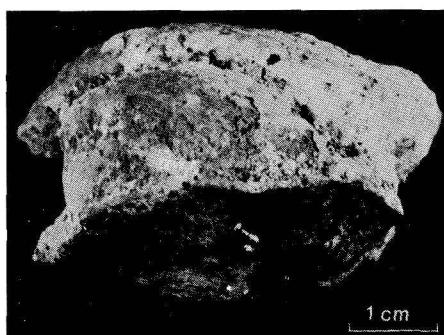
#### Makroskopski opis

Vzorec je rdečerjav (2,5 YR 5/8), velik približno 5 cm (slika 5). Po površini je prevlečen s črno prevleko. Vzorec je dokaj homogen (slika 6 A), makroskopsko ni opaziti plastovitosti. Prepredajo ga črni dendriti in kalcitne žile. Lutka je že precej trda in kompaktna.

## Mikroskopski opis

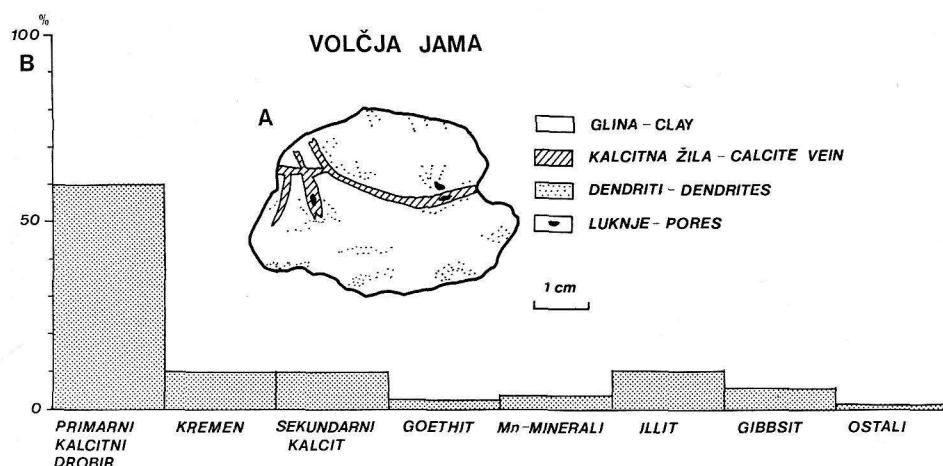
### Struktura

Vzorec ni homogen. V drobno zrnati osnovi so večja mineralna zrna, usmerjena (orientirana) so v isto smer v eni ravnini, kar se večkrat ponavlja (slika 7). Osnova predstavlja 50 % vsega vzorca, 10 % predstavljajo pore. Zrna so v glavnem velikosti do 0,03 mm, nekaj pa je tudi večjih. Precej je tudi zelo drobno kristalnih, neprozornih mineralov, ki zapoljujejo nekdanje pore. Pravokotno na orientacijo zrn je nekaj večjih razpok, ki so zapolnjene z velikimi kalcitnimi kristali.



Sl. 5. Rdečerjava lutka iz Volčje jame na Nanosu

Fig. 5. Red-brown doll from Volčja jama on Nanos



Sl. 6. A. Prečni prerez vzorca  
B. Mineralna sestava vzorca iz Volčje jame v %

Fig. 6. A. Cross-section of the sample  
B. Mineral composition of Volčja jama sample in %

### Mineralna sestava

V vzorcu so detritična in avtigena mineralna zrna. Detritična zrna pripadajo kremenu in kalcitu, litičnih zrn pa v vzorcu ni.

Kremenova zrna so raztresena po vsem vzorcu. Predstavljajo približno 10 % vsega vzorca. Nastopajo v velikih, do 0,1 mm, kristalih. Preseki zrn so rahlo zaobljeni, prevladujejo pa pravokotni in kvadratni.

Kalcitna zrna so zelo drobna, pod 0,03 mm, in predstavljajo osnovo, ki je obarvana rjavo (slika 8). Avtigenega nastanka so sekundarni kalcit v porah in razpokah, katerega zrna so velika do 0,3 mm, in črni neprozorni minerali v porah.

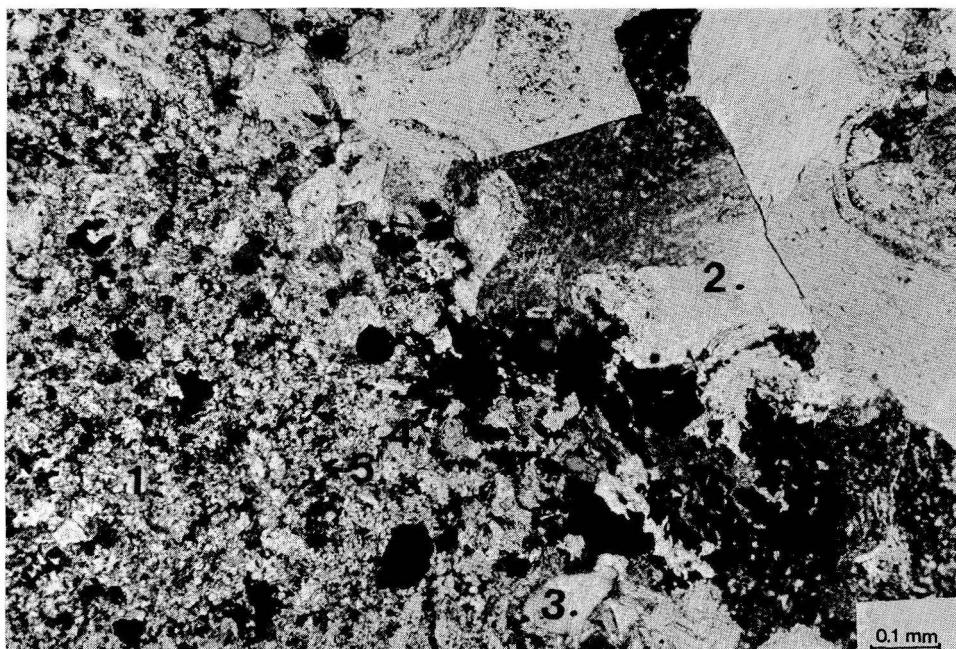
### Rentgenski opis

Tudi v tem vzorcu močno prevladuje kalcit, relativno predstavlja 70 % vsega vzorca. Količinsko sledi illit,  $d_{100} = 3,35 \times 10^{-1}$  nm, kremen in gibbsit,  $d_{100} = 4,85 \times 10^{-1}$  nm. V sledovih so kaolinit, goethit, psilomelan, piroluzit, boehmit in hematit.



Sl. 7. Nehomogena struktura vzorca; vzporedni nikoli

Fig. 7. Non-homogeneous texture of the sample;  
parallel nicols



Sl. 8. 1. primarni kalcitni drobir,  
2. sekundarni kalcit,  
3. kremen,  
4. pore,  
5. Mn minerali;  
navzkrižni nikoli

Fig. 8. 1. primary calcite particles,  
2. secondary calcite,  
3. quartz,  
4. pores,  
5. Mn minerals;  
crossed nicols

### Interpretacija

Z mikroskopsko in rentgensko analizo sem določila naslednje minerale: kalcit, kremen, illit, gibbsit, goethit, Mn okside, kaolinit, hematit in boehmit (slika 6 B).

Vzorec je še precej porozen, čeprav večino por zapoljujejo drobnozrnati Mn minerali. V razpokah in porah je iz raztopin kristaliziral sekundarni kalcit.

V vzorcu je opazna rahla sprememba sedimentacije, ker je v drobnozrnati osnovi zaslediti plasti z večjimi kremenovimi zrni. Kremenova zrna so precej velika in groba, iz tega sledi, da niso bila prinesena od daleč. Osnova je v glavnem kalcitna. Drobna zrna v osnovi so nastala pri razpadu apnenca in so bila tudi prinesena od daleč. Illit je glinen mineral in je netopen ostanek apnenca. Iz teh podatkov se da sklepati, da je material za lutko nastal v bližini, v jamo pa ga je naplavila voda.

## PRIMERJAVA

Že makroskopska primerjava obeh vzorcev nam pokaže razlike med njima. Lutka iz Ivanjega sela je rumene barve, izražena je plastovitost in je še prhka, druga iz Volčje Jame pa je rdečerjave barve, precej kompaktna in sprijeta. Obe pa sta prepredeni s kalcitnimi žilami in prevlečeni s črnim oprhom.

Mikroskopska primerjava je potrdila že na oko vidne razlike v strukturi obeh lutk. V lutki iz Ivanjega sela je plastovita struktura, kjer se menjavajo cikli s postopno normalno zrnavostjo, v lutki iz Volčje Jame pa je struktura bolj homogena.

Rentgenska primerjava nam pokaže, da je v vzorcu iz Volčje Jame malo manj kremena ter da je v vzorcu precej illita in gibbsita. Ostali minerali pa

	<b>Ivanje selo</b>	<b>Volčja jama</b>
<b>KALCIT</b>		
<b>KREMEN</b>		
<b>ILLIT</b>		
<b>GIBBSIT</b>		
<b>GOETHIT</b>		
<b>Mn-MINER.</b>	.	
<b>KAOLINIT</b>	.	
<b>HEMATIT</b>		
<b>BOEHMIT</b>	.	

*Legenda: relativna količina posameznih mineralov v vzorcu*

	veliko a lot		srednje middle		malo little		sledovi traces
--	-----------------	--	-------------------	--	----------------	--	-------------------

*Legend : relative quantity of particular minerals  
in the sample*

Sl. 9. Rentgensko in mikroskopsko ugotovljeni minerali

Fig. 9. With x-ray diffractometry and optical microscopy established minerals

v obeh vzorcih nastopajo v sledovih, eden takih je tudi hematit v vzorcu iz Volčje jame.

Iz slike 9 je razvidno, da v obeh vzorcih prevladuje kalcit, sledi kremen. Illit, gibbsit in hematit so samo v vzorcu iz Volčje jame. Goethit, kaolinit, boehmit in Mn minerali so v obeh vzorcih.

Obe lutki sta si glede na mineralno sestavo dokaj podobni, to pa je razumljivo, saj sta obe nastali iz zrn, ki so nastala pri razpadu apnena.

### SKLEP

Peščeni lutki sta nastali v nevezanem klastičnem sedimentu, z izločevanjem sekundarnega kalcita iz prenasičenih vodnih raztopin tako, da je kalcitno vezivo povezalo posamezna mineralna zrna. Po mineralni sestavi sta si lutki dokaj podobni, po strukturi pa sta si različni. Obe sta v glavnem kalcitni, ostali minerali so v podrejenem položaju.

Razlika v barvi med obema lutkama izhaja iz vsebnosti hematita in goethita. Rumeno barvo dajeta kaolinit in goethit, rdečo pa hematit, saj po literaturi (F. J. Pettijohn, P. E. Potter, R. Siever, 1972) rdeč pigment stoji edino le iz hematita. Rdečerjava lutka iz Volčje jame vsebuje hematit in je že precej strjena, bolj je bila podvržena diagenezi. Diageneza vključuje staranje in tudi dehidratacijo Fe oksidov. Pri dehydratraciji pa goethit prehaja v hematit (F. J. Pettijohn, P. E. Potter, R. Siever, 1972); tako spremembo rjavega, limontinega pigmenta, ki prekriva peščena zrna, pospešuje topla klima. Te konkrekcije so nastale s kompakcijo peščenih in glinenih zrn, ki jih je v votline naplavila voda, vendar zaradi nezaobljenosti zrn verjetno ne od daleč.

Kalcitna osnova je nastala z mehanskim razpadanjem apnena, tako verjetno iz njega izhaja tudi kremen; sekundarni kalcit, Mn minerali, goethit, illit, pa so nastali z diagenezo. Fe in Mn hidroksidi in oksidi, ki nastanejo pri preperevanju karbonatnih kamnin, so zelo slabo topni in se zato skoncentrirajo v preperelih ostankih. Izvora kremena nisem mogla pojasniti, vendar je verjetno netopni ostanek apnena. Boksitne leče, ki so v bližini nahajališč preiskanih lutk, nimajo vpliva na izvorni material lutk, kajti v njih ni bilo veliko boksitnih mineralov.

Vprašanje izvornega materiala teh peščenih lutk še ni dokončno razjasnjeno, potrebne bodo nadaljnje preiskave.

## LITERATURA

- Anonim, 1911: Psammografia di alcune »terre rosse« italiane. Alpi Giulie 16/3, 80—83, Trieste.
- Besić, Z., Vuković, V., Cicović, B., 1965: Boksiti Crne Gore. Rudnici boksita Nikšić, 1—165, Nikšić.
- Čar, J., Gospodarič, R., 1984: O geologiji krasa med Postojno, Planino in Cerknico. Acta carsologica SAZU, 12 (1983), 93—106, Ljubljana.
- Gospodarič, R., Grobelšek, E., 1970: O limonitnih prodnikih na Postojnskem krasu. Naše Jame 11 (1969), 83—88, Ljubljana.
- Grubić, A., 1964: Les bauxites de la province dinarique (Yugoslavie). Bull. Soc. géol. de France, 382—388.
- Kramer, E., 1900: Terra rossa und Eisensaurlinge des Karstes. Mitt. des Musealvereines f. Krain, 13, 2—3, 77—92, Laibach.
- Kramer, E., 1905: Das Laibacher Moor. 1—205, Ljubljana.
- Marić, L., 1964: Terra Rossa u karstu Jugoslavije. Predavanja održana u JAZU, 32, 1—58, Zagreb.
- Osnovna geološka karta SFRJ, list Postojna, L 33—77, 1 : 100 000, 1967, Beograd.
- Pettijohn, F. J., Potter, P. E., Siever, R., 1972: Sand and Sandstone. Springer-Verlag, 1—618, Berlin, Heidelberg, New York.
- Pleničar, M., 1953: Boksiti in železne rude v Nadrti, Hrušici in pod Nanosom. Arhiv geol. zavoda Ljubljana.
- Pleničar, M., 1955: Oolitni boksit v kredi na Primorskem. Geologija 3, 198—203, Ljubljana.
- Pleničar, M., 1970: Tolmač za Osnovno geološko karto, list Postojna, 1—62, Zvezni geološki zavod, Beograd.
- Seidl, F., 1900: Director Kramers Theorie der Bildungsweise der terra rossa des Karstes. Mitt. des Musealvereines f. Krain, 13, 2—3, 70—77, Laibach.
- Slabe, T., 1988: Oblikovanost skalnega oboda Volčje jame. Rokopis, IZRK, Postojna.

## MINERALOGICAL COMPARISON BETWEEN SAND DOLLS FROM SURROUNDING OF IVANJE SELO AND FROM VOLČJA JAMA

### Summary

Mineralogical analyses of carbonate rocks weathering rests are interesting because they tell us about rock fragments origin, conditions and speedness of weathering. The roundness of rock fragments is indication for transport length.

By x-ray diffractometry and optical microscopy I analyzed two samples of the sand dolls. The first one was from cave Volčja jama and the seconde one from karst pocket in road cut near motorway in Ivanje selo. The sand doll from Ivanje selo consists of calcite, quartz, goethite, Mn-oxydes, kaolinite and boehmite. Quartz and most of calcite fragments have detritical origin, but goethite, Mn-oxydes and calcite cement have secundary origin from solution. The doll from Volčja jama consists of detritical calcite, quartz, illite, gibbsite, kaolinite, boehmite and secundary calcite cement, goethite, Mn-oxydes and hematite.

Dolls probably have the same mineral composition because they are composed by detritical grains originating by weathering of limestone. I didn't explain the proveance of quartz grains in this article, they descent from insoluble rests of limestone probably.