

STJEPAN SCAVNIČAR

## TERMIČKE, STRUKTURNE I KEMIJSKE KARAKTERISTIKE KLORITA S PAPUKA

S 2 tabele i 1 crtežom u tekstu

U radu su iznijeti rezultati mineraloških istraživanja klorita s Papuka - lokalitet: prvi desni pritok potoka Vranovo, NE od sela Kamenski Vučjak; istraživanja su se sastojala od termičkih, rendgenografskih i kemijskih analiza.

### UVOD

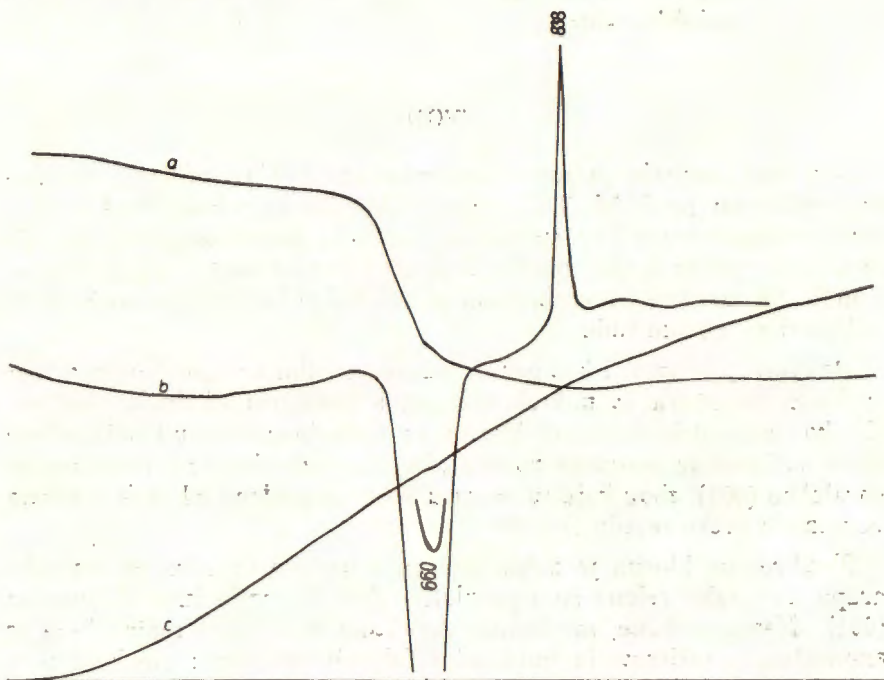
Terenska geološko-petrografska istraživanja Slavonskog gorja pod rukovodstvom prof. M. Tajdera zahvatila su tokom 1959. god. i seriju nisko-metamornih stijena na području Kamenskog Vučjaka. Tu je na ušću prvog desnog pritoka u potok Vranovo uzet i uzorak s oznakom Š-26; rezultati laboratorijskih mineraloških ispitivanja uzorka Š-26 sadržani su u ovom radu.

Makroskopski gusti i kompaktni monomineralni agregat klorita zelene je boje. Struktura je mikrokristalasta s česticama ojednake veličine. Kratko prizmatski kristalići klorita su često blago svinuti - helminti; samo svijanje je popratna pojava plastične deformacije s translacijom paralelno (001), zbog koje su zrnca u stvari izgrađena od tankih paketa povezanih preko zajedničkih (001) ravnina.

Pleohroizam klorita je dobro izražen u bojama tipičnim za kloritsku grupu minerala: zelena boja paralelno (001) i svjetlo žuta okomito na (001). Nasuprot tome, mesingasto do zlatno žuta interferentna boja je anomalna, a orijentacija indikatriše (okomito na bazni pinakoid titra najsporija zraka) neuobičajena za kloritsku grupu minerala i općenito za skupinu filosilikata. Upravo te optičke karakteristike, koje zaslužuju posebnu pažnju te će zajedno s genezom biti obrađene u jednoj odvojenoj publikaciji, potakle su nas na detaljna strukturna, termička i kemijska istraživanja klorita s Papuka. Dobiveni rezultati, osim što predstavljaju novi prilog mineralogiji kloritske grupe, pružit će kvantitativnu podlogu za studij geneze i optike konkretnog materijala.

## TERMIČKE KARAKTERISTIKE

Termičko ponašanje minerala kloritske grupe bilo je predmet ispitivanja niza istraživača, kao što su Orcel (1929), Sabatier (1950), Brindley i Ali (1950), Brindley i Youell (1953), Cail-lère i Hénin (1957) i drugi. Njihovi nalazi mogli bi se kratko ovako sumirati: 14 Å - kloriti (osim ripidolita i turingita) pokazuju dvije endotermne reakcije, jednu jaču na oko 600° C i drugu slabiju na oko 800° C; ove reakcije predstavljaju dvostepenu dehidraciju klorita s time da je prvo zahvaćen brucitni a zatim talkni sloj; sa smanjenjem veličine čestica dva procesa dehidratacije se sve jače razlučuju; na oko 900° C formira se nova kristalizirana faza (redovito olivin) uz oslobađanje energije. Gubitak vode iz brucitnog sloja prati određena reorganizacija strukture, što se očituje na znatnoj promjeni intenziteta 001 refleksa rendgenskih zraka.



Sl. 1. a) Termogravimetrijska krivulja; b) diferencijalno-termička krivulja; c) temperaturna krivulja.

Fig. 1. a) Thermogravimetric curve; b) differential-thermal curve; c) temperature curve.

Krivulje na slici 1. prikazuju termičko ponašanje klorita s Papuka unutar intervala od 20 do 1100° C i kod brzine zagrijavanja od c. 10°/min. Diferencijalno-termička krivulja ima samo dva maksimuma,

jedan vrlo duboki endotermni s pikom na 660° C i drugi uzak egzotermni s pikom na 838° C. Ispitan je utjecaj smanjenja veličine čestica na tok DT krivulje; on se sastojao u neznatnom pomaku (najviše za 10° C) endotermnog pika na nižu temperaturu.

Krivulju promjene težine uzorka u ovisnosti o temperaturi karakterizira samo jedna dobro izražena stepenica, koja počinje kod 520° C i završava kod 670° C. Iz razlike u težini uzorka na početku zagrijavanja i na kraju reakcije dobije se gubitak od 11,4 težinskih %.

DT i TG analiza su u potpunom skladu. One pružaju siguran dokaz da se dehidratacija brucitnog i talknog sloja kloritskog strukturnog paketa zbiva u jednom jedinom procesu, a ne odvojeno kod različitih temperatura, iako klorit s Psunja predstavlja dobro kristaliziranu tvar. Da bi se veze metal – hidroksil mogle prekinuti kod približno iste frekvencije termičkih vibracija, potrebno je da spomenute veze budu jednake ili vrlo bliske po jakosti i da suma jakosti veza koje završavaju u hidroksil ionu bude za sve hidroksil ione statistički ojednaka, neovisna o tome da li OH pripada brucitnom ili talknom sloju; to svakako ovisi o raspodjeli kationa (po vrsti i broju) u oktaedrijskim šupljinama između brucitnog i talknog sloja, kao i o udjelu elektrostatskih sila, odnosno vodikovih mostova, u međusobnom povezivanju strukturnih paketa. Na to ćemo se osvrnuti kasnije prilikom diskusije kemijskog sastava klorita s Papuka.

#### STRUKTURNE KARAKTERISTIKE

U nedostatku monokristala kod uzorka klorita s Papuka za istraživanje strukturnih karakteristika pomoću difrakcije rendgenskih zraka mogla je biti primjenjena jedino Debye-Scherrerova metoda. U radu su paralelno korišteni cilindrična kamera s nominalnim radiusom od 114,6 mm uz filtrirano zračenje od kobaltne antikatode i veliki Philipsov difraktograf s Geigerovim brojačem i Cu K $\alpha$  zračenjem. Kod filmske registracije interziteti refleksa mjereni su u piku pomoću mikrofotometra. Kod određivanja strukturnog faktora 001 refleksa na bazi integralne refleksije iskorišten je difraktogram. Da bi se utvrdili točni položaji difrakcijskih maksimuma i iz njih dobile što pouzdanije vrijednosti geometrijskih parametara rešetke, snimanja su vršena uz dodatak NaCl i ponovno uz dodatak Si kao standarda.

Vrijedno je spomenuti da se kod priređivanja uzoraka za filmsku kameru – valjci dobiveni punjenjem kapilara s  $\phi = 0,3$  mm – preferirana orijentacija kristalita mogla gotovo izbjeći, i to mnogo lakše, nego kod pripreme planarnih uzoraka za rendgenski goniometar. U ovom drugom slučaju relativno dobri rezultati postignuti su tako da se na glatku površinu uzorka pažljivo utisnula mreža od 60 meša i time površina šagrinirala, ili opet tako da se već priređen uzorak navlažio s razrijeđenom otopinom kanadskog balzama, što je prilikom sušenja i sljepljivanja čestica dovelo do njihove relativne dezorijentacije.

Klorit s Papuka dao je vrlo jasan i kompletan dijagram praška s oštrim linijama, iz čega proizlazi da se supstancija nalazi u dobro kristaliziranom stanju. Indiciranje refleksa uz konsultaciju literature (Brown, 1961) moglo se izvršiti na bazi monoklinske jedinične ćelije. Millerovi indeksi navedeni su u prvoj koloni Tabele 1, dok druga kolona sadrži međuplošne razmake, a treća relativne intenzitete refleksa (iz filma) u skali od 1 do 100. Intenziteti refleksa, pripadni Braggovski kutevi kao i profil maksimuma isključuju svaku interstratifikaciju.

Parametri monoklinske jedinične ćelije izračunati su uz pomoć odgovarajućih relacija u recipročnom prostoru, a na bazi eksperimentalnih podataka za međuplošne razmake refleksa određenih indeksa.

$c^*$  određen je iz vrijednosti međuplošnih razmaka svih opaženih 001 refleksa

$$a^* \text{ određen je pomoću jednadžbe } \frac{Q_{hol} + Q_{h\bar{o}l}}{2} = h^2 a^{2*} + l^2 c^{2*}$$

$$b^* \text{ određen je iz jednadžbe } \frac{Q_{hkl} + Q_{h\bar{k}l}}{2} = h^2 a^{2*} + k^2 b^{2*} + l^2 c^{2*}$$

$$\beta^* \text{ određen je iz jednadžbe } Q_{hol} - Q_{h\bar{o}l} = 4 h l a^* c^* \cos \beta^*$$

$$Q_{hkl} = \left| \vec{H}_{hkl} \right|^2 = \left( \frac{1}{d_{hkl}} \right)^2; \vec{H}_{hkl} \text{ je vektor u recipročnom prostoru od}$$

ishodišta do čvora s koordinatama  $ha^*$ ,  $kb^*$  i  $lc^*$ .

Za svaku od gornjih recipročnih veličina korišteni su podaci međuplošnih razmaka od najmanje četiri para refleksa. Rezultat toga su sljedeće vrijednosti parametara jedinične ćelije u realnom kristalnom prostoru:

$$a = \frac{1}{a^* \sin \beta} = 5,347 \text{ \AA}; \quad b = \frac{1}{b^*} = 9,265 \text{ \AA}$$

$$c = \frac{1}{c^* \sin \beta} = 14,260 \text{ \AA}; \quad \beta = 180 - \beta^* = 97,20^\circ$$

Uz analizu rendgenograma originalnog uzorka izvršene su i analize promjena, koje nastaju u strukturi prilikom zagrijavanja. Kod toga smo se zadržali na ispitivanju strukturalnih stanja kod onih temperatura, koje su karakteristične za klorit s Papuka; one su vidljive iz diferencijalno-termičke krivulje.

Na temperaturi od  $670^\circ \text{C}$ , kad je i prema DT i prema TG krivulji dehidracija kompletno završena, žarene su izotermički dvije probe – prva jedan a druga tri sata – zatim neposredno iza grijanja snimljeni rendgenogrami. Odgovarajući podaci za međuplošne razmake i intenzitete refleksa, dani u Tabeli 1 (kolona 4–7), odraz su nastalih strukturalnih promjena. Očekivalo bi se, da će kod te temperature kao posljedica potpune dehidracije talknog i brucitnog sloja biti dezintegracija strukture klorita. Međutim, izvršile su se promjene koje su zapažene i kod

Ščavničar: Klorit s Papuka

Tabela 1. Podaci iz Debye-grama originalnog i grijanih uzoraka  
 Table 1. X-ray powder data for original and heated samples

hkl	20° C		670° C (1h)		670° C (3h)	
	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	
001	14.150	38	13.70	vvs	13.40	vvs
002	7.069	100				
003	4.718	37	4.56	mv	4.46	w
020	4.630	3				
004	3.537	68	3.43	mw		
005	2.829	15	2.74	w		
200	2.665	8	2.63	mm	2.59	w
131;202	2.593	37	2.553	mw	2.50	w
132;201	2.549	39				
132;203	2.445	38	2.413	mw	2.39	ju-b
133;202	2.387	33				
133;204	2.262	29	2.225	mw	2.19	w
			2.159	vw	2.14	ju
134;205	2.066	8	2.030	vvw	2.01	ju-b
135;204	2.005	51	1.97	ju		
135;206	1.883	32	1.852	vw	1.84	vvw-b
136;205	1.822	22				
136;207	1.747	12	1.73	ju		
	1.713	11	1.68	ju		
137;206	1.662	22				
137;208	1.565	44				
060;331	1.545	58	1.523	m	1.49	mw
062;331	1.509	35	1.49	ju-b		
063 +	1.468	10				
0 0 10	1.414	26				
208 +	1.393	36	1.366	vvw-b	1.36	ju-b
065 +	1.356	8-b				
262 +	1.327	27				
2 0 10 +	1.307	15				

	20° C		670° C (1h)		670° C (3h)	
263 +	1.298	25				
066 +	1.284	18				
2 0 11 +	1.227	13	}			
4	1.220	14				
266 +	1.195	12				
0 0 12	1.179	10				
	1.148	7-b				
	1.132	14				
	1.100	12				
	1.044	13				
	1.037	10				
	1.011	14				
	1.007	10				
	1.000	11				
	0.986	9				

drugih klorita, ali nakon izdvajanja vode samo iz brucitnog sloja: nastupila je kontrakcija ćelije duž svih triju osi; refleks prvoga reda od (001) mrežne ravnine je postao znatno intenzivniji, dok su refleksi viših redova oslabili ili se pogasili; slabljenje ili gašenje zapaženo je i kod refleksa od ostalih mrežnih ravnina, zbog čega se stiče utisak kao da monoklinska struktura postepeno prelazi u orto-heksagonsku. Iz poređenja podataka rendgenograma dviju žarenih proba jasno se vidi da intenzitet opisanih promjena raste s trajanjem izotermičke obrade.

Kod dehidracije klorita sastav brucitnog sloja  $(\text{Mg, Al, Fe})_3(\text{OH})_6$  mijenja se u  $(\text{Mg, Al, Fe})_3\text{O}_3$ , a sastav »brucitnog« dijela talknog sloja  $(\text{Mg, Al, Fe})_3\text{O}_4(\text{OH})_2$  mijenja se u  $(\text{Mg, Al, Fe})_3\text{O}_5$  – četiri od pet kisika vezani su po jednom valencijom za atome silicija. Znači da su kemijske promjene drastičnije u brucitnom sloju i da one nužno uzrokuju: a) transformaciju brucitnog strukturnog motiva bilo u jedan novi motiv (najvjerojatnije od slojno povezanih  $\text{MgO}_4$  tetraedara) ili u neuređeni raspored; b) slabljenje međusobne povezanosti strukturnih paketa zbog udaljavanja vodika i time vodikovih mostova između brucitnog i susjednih talknih slojeva.

Dehidracija talknog sloja mijenja sastav svega jedne trećine oktaedrijskih uglova, kod čega na jednom uglu nastane vakancija, a na suprotnom zamjena  $\text{OH}^-$  sa  $\text{O}^-$ ; strukturno to izaziva deformaciju

Tabela 2. Podaci iz Debye-grama grijanih uzoraka  
Table 2. X-ray powder data for heated samples

hkl (epinel)	1100° C (2h)		950° C (3h)		850° C (2h)	
	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I
111	4.73	mw	4.71	vw		
	4.34	vw	4.35	ju		
			3.42	ju	3.42	w-sh
	3.28	vw-sh	3.28	vvw		
	3.16	w-sh	3.14	vvw		
022	2.90	m	2.90	mm-b	2.90	vvw-b
	2.69	vvw				
113	2.479	vs	2.476	vs-b	2.473	m
222	2.361	ju				
	2.19	ju				
	2.12	ju				
604	2.054	ms	2.049	m	2.040	mm
224	1.677	w	1.680	vw-b		
	1.610	vvw	1.608	vvw		
115	1.580	mm	1.580	mm-b	1.570	vw-b
	1.522	vvw				
	1.486	vvw				
044	1.454	s	1.452	s-b	1.448	ms-b
135	1.385	vvw				
026	1.30	ju-b				
335	1.258	w	1.255	vw-b		
444	1.186	vw	1.185	vw		
246	1.100	vw				
137	1.070	mw	1.069	mw-b		
008	1.028	w	1.025	mw-b		
228	0.970	vw				
157	0.946	w-b				

s = jak, m = srednji, w = slab, ju = jedva vidljiv, v = vrlo, b = širok, sh = oštar  
(strong) (middle) (weak) (hardly visible) (very) (broad) (sharp)

oktaedra i izvjestan pomak kationa iz centra oktaedra prema uglu sa slobodnim kisikom. Rezultat opisanih promjena je jedna napregnuta struktura, koja se pri dugom grijanju na temperaturi završetka dehidracije, a još lakše pri višoj temperaturi, neminovno mora dezintegrirati.

Drugo interesantno područje termički aktiviranih strukturalnih izmjena kod klorita proteže se od temperature egzotermnog maksimuma (na DT krivulji) na više. Rendgenografski su ispitani produkti kristalizacije, koji su nastali prilikom dvo- do trosatnog žarenja klorita s Papuka na  $850^{\circ}\text{C}$ , na  $950^{\circ}\text{C}$  i na  $1100^{\circ}\text{C}$ ; odgovarajući eksperimentalni podaci sabrani su u Tabeli 2. Iz analize tih podataka slijedi: da je spinel (a ne olivin, kao što je uobičajeno kod 14 Å klorita) ona nova kristalna faza, koja uz navedene uvjete nastaje iz kloritske materije i za čiju kristalizaciju je vezan egzotermni maksimum kod c.  $840^{\circ}\text{C}$ ; da više temperature (iznad  $840^{\circ}\text{C}$ ) pogoduju sve boljem središtu strukture spinela; da u probama, koje su prije žarenja bile komprimirane pod tlakom od c.  $17.500\text{ atm/cm}^2$  radi uspostavljanja tješnjeg kontakta između čestica, nije primijećen pojačani rast spinelskih zrnaca. Iznenaduje, što je cijeli spektar spinelskih linija (intenzitet linija, međuplošni razmaci, kao i brid jedinične ćelije u iznosu od  $9,22\text{ Å}$ ) vrlo blizak spektru prirodnog spinela (M i h e v, 1957) sa sastavom  $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ . Budući da u sastavu originalnog uzorka nema kroma (kemijski provjereno) i budući da je sve željezo pri žarenju na zraku prešlo u ferri stanje, sastav dobivenog spinela najvjerojatnije se nalazi negdje između pravog spinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) i magnezioferita ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ).

Dijagram praška od uzorka žarenog na  $1100^{\circ}\text{C}$  sadrži uz kompletan niz spinelskih linija još devet vrlo slabih od jedva zamjetljivih linija, koje pripadaju hematitu i dijelom orto-piroksenu; nije međutim, primijećeno izdvajanje bilo neke od kristalnih  $\text{SiO}_2$  modifikacije, bilo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ili  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ .

#### ANALIZA I DISKUSIJA KEMIJSKOG SASTAVA

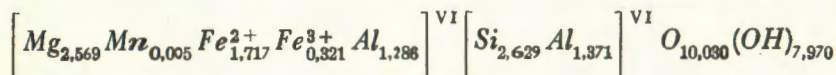
Kod analize kemijskog sastava klorita s Papuka (analitik M. T a j d e r), sve komponente su određene metodom klasične silikatne analize. Rezultat analize, izražen u težinskim postocima, je slijedeći:

$\text{SiO}_2$	. . .	25,58%
$\text{TiO}_2$	. . .	tr.
$\text{Al}_2\text{O}_3$	. . .	21,92
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	. . .	4,14
$\text{FeO}$	. . .	19,99
$\text{MnO}$	. . .	0,08
$\text{MgO}$	. . .	16,77
$\text{H}_2\text{O}^-$	. . .	0,07
$\text{H}_2\text{O}^+$	. . .	11,63

100,18



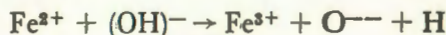
Te vrijednosti su dalje korištene pri izračunavanju kemijske formule minerala. Račun je sproveden na bazi 18 atoma kisika ( $O^{--}$ ,  $OH^-$ ) u formuli, s time da se u tetraedrijskoj koordinaciji uz silicij nalazi samo aluminij (do iznosa od ukupno četiri atoma). Formula minerala glasi



U oktaedrijskom dijelu strukture nalazi se 5,897 kationa po formuli umjesto mogućih šest; znači da svega 1,72% od ukupnog broja oktaedrijskih šupljina nije popunjeno, pa prema tome klorit s Papuka pripada grupi t. zv. trioktaedrijskih filosilikata.

Uz gornju raspodjelu kationa tetraedrijski dio strukture nosi po svakoj formuli 1,371 negativnih naboja (broj  $Al^{IV}$  atoma), a oktaedrijski dio isto toliko pozitivnih naboja; (do te vrijednosti pozitivnog naboja dođe se na taj način da se od suficita + naboja, koji u oktaedre unose  $Fe^{3+}$  i  $Al^{3+}$ , a koji iznosi 1,607, odbije dvostruki iznos nepopunjenih oktaedara, kao i broj kisikovih atoma iznad deset). Na taj način kod povezivanja slojeva u trodimenzionalnu strukturu pored vodikovih mostova značajnu ulogu imaju i Coulombovske sile.

Povećanje odnosa  $O^{--} : OH^-$  iznad teorijskog (10 : 8) danas se općenito smatra sekundarnim procesom, koji se zbio u zoni slobodnog kisika. Spomenutu »dehidrataciju« prati oksidacija željeza iz ferro u ferri stanje, i to prema shemi:



Oslobodeni vodik veže se s kisikom iz okoline i izlazi u obliku vode.

U konkretnom slučaju kod klorita s Papuka moglo bi se svega oko 9% od ukupno prisutnog trovalentnog željeza vezati za takav sekundaran proces oksidacije, dok glavninu ferri željeza možemo smatrati primarnom u tom smislu da je bilo ugrađeno u strukturu u fazi nastajanja klorita. Tu konstataciju treba naglasiti, jer u naučnoj literaturi prevladava suprotno mišljenje, koje je L. Albee (1962) izrazio slijedećim riječima: »Much, perhaps most, of the  $Fe^{3+}$  reported in analyses of chlorite seems to have been originally  $Fe^{2+}$  which has been oxidized with loss of H from hydroxyl groups«.

U vezi sa strukturnom formulom osvrnimo se još na pitanje raspodjele željeza na talkni i brucitni sloj. Poznato je da se iz podataka kemijske analize o tome ne može ništa doznati. Međutim, intenziteti refleksa rendgenskih zraka ovise manje ili više, već prema izrazu za geometrijski strukturni faktor, o raspodjeli željeza na talkni i brucitni sloj. Zbog superpozicije refleksa kod većine kloritskih Debyeovskih linija analiza intenziteta je bila ograničena na reflekske od baznog pinakoida; upotrebljena je integralna refleksija i izvršena odgovarajuća korekcija za Lorentz-polarizacijski faktor. Najbolje slaganje odnosa eksperimentalnih strukturnih amplituda s odnosima izračunatih strukturnih amplituda spomenutih refleksa postignuto je za slučaj gotovo jednolike raspo-

djele željeza na talkni i brucitni sloj – dobivena razlika od 0,09 atoma po formuli u korist talknog sloja je zanemariva, jer iznosi svega oko 4% od ukupnog željeza, a vjerojatno je u granici grešaka. Sličan postupak nije mogao biti primijenjen kod aluminijski budući da  $Al^{3+}$  i  $Mg^{2+}$  imaju isti broj elektrona, a upravo elektroni su odgovorni za intenzitet raspršenih rendgenskih zraka na nekom atomu.

Premda svi kloriti imaju u biti isti tip kristalne strukture, ipak postoje znatne varijacije u kemijskom sastavu, a kao posljedica izomorfnog zamjenjivanja kationa unutar širokih granica i manjim dijelom kao rezultat oksidacije  $Fe^{2+}$  u  $Fe^{3+}$ . Počevši od Tschermaka (1890) bilo je predloženo nekoliko shema za kristalokemijsku klasifikaciju klorita.

Iskustvo je pokazalo da je klasifikacija na bazi dobro odabranih kemijskih parametara ne samo prirodna nego i racionalna, jer kod klorita (kao i kod drugih izotipnih minerala) postoji određena funkcionalna veza između kemijskog sastava i niza ostalih karakterističnih veličina (npr. perioda jedinične ćelije, gustoće, indeksa loma, tvrdoće). Teoretski je te odnose teško kvantitativno predvidjeti, ali je zato posljednjih godina bilo nekoliko pokušaja (Engelhardt, 1942; Hey, 1954; Shirazu, 1958 i drugi) da se empirički dobiju odgovarajuće korelacione jednadžbe. Tačnost i raspon tih jednadžbi su za sada još uvijek ograničeni, jer ovisi kako o broju i tačnosti raspoloživih eksperimentalnih podataka, tako i o raspodjeli ispitanih uzoraka preko cijelog područja sastava minerala kloritske grupe. Tako se računom parametara jedinične ćelije klorita s Papuka uz pomoć Hey-ovih korelacionih jednadžbi dobije  $a = 5,353 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,253 \text{ \AA}$ ,  $d_{001} = 14,086 \text{ \AA}$ , dok odgovarajuće eksperimentalne vrijednosti iznose  $5,347 \text{ \AA}$ ,  $9,265 \text{ \AA}$  i  $14,147 \text{ \AA}$ . Razlike su relativno male, ali još uvijek tolike da se izračunate vrijednosti mogu koristiti samo u orijentacione svrhe.

U konkretnom slučaju mi smo se poslužili s dvije sheme: autori prve su Orcel, Caillère & Hénin (1950) i prema njoj bi se klorit s Papuka po svom kemijskom sastavu nalazio u području turingita, ripidolita i afrosiderita; autor druge znatno detaljnije sheme je Hey (1954); prema toj shemi bi ispitani uzorak klorita pripadao vrsti ripidolita. Sam Hey je proizvoljno odabrao vrijednost od 4%  $Fe_2O_3$  kao granicu između normalnih ortoklorita i oksidiranih klorita te za svaku od tih grupa dao poseban dijagram sastava. Na temelju zaključaka o porijeklu  $Fe^{3+}$  (prethodno poglavlje) mi smo se kod klasifikacije služili dijagramom koji vrijedi za normalne klorite, iako ispitani uzorak sadrži nešto iznad 4%  $Fe_2O_3$  (tj. 4,14%).

Koristim priliku da se još jednom iskreno zahvalim prof. M. Tajderu, predstojniku Mineraloško-petrografskog zavoda, za dozvolu upotrebe podataka kemijske analize.

Primljeno 12. 12. 1964.

Mineraloško-petrografski zavod  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta  
Zagreb, Demetrova 1

LITERATURA

- Albee, A. L. (1962): Relationships between the mineral association, chemical composition and physical properties of the chlorite series. - *Am. Min.* 47, 851-870.
- Brindley, G. W. i Ali, S. Z. (1950): X-ray study of thermal transformations in some magnesian chlorite minerals. - *Acta Cryst.* 3, 25-30.
- Brindley, G. W. i Youell, R. F. (1953): Ferrous chamosite and ferric chamosite. - *Min. Mag.* 30, 57-70.
- Brown, G. (1961): »The X-ray identification and crystal structures of clay minerals«. - *Min. Soc. London.*
- Caillère, S. i Hénin, S. (1957): The chlorite and serpentine minerals u »The differential thermal investigation of clays«. *Min. Soc. London.*
- Engelhardt, W. von (1942): Die Strukturen von Thuringit, Bavalit und Chamosit und ihre Stellung in der Chloritgruppe. - *Zeit. Krist.* 104, 142-159.
- Hey, M. H. (1954): A new review of the chlorites. - *Min. Mag.* 30, 277-292.
- Mihcev, V. I. (1957): »Rentgenometričeskij opredelitelj mineralov« - Gosnaučehizdat, Moskva.
- Orcel, J. (1929): Complément à l'analyse thermique des chlorites. - *Bull. Soc. franç. Minér.* 52, 194-197.
- Orcel, J., Caillère, S. i Hénin, S. (1950): Nouvel essai de classification des chlorites. - *Min.* 29, 329-340.
- Sabatier, G. (1950): Sur l'influence de la dimension des cristaux de chlorites sur leur courbes d'analyse thermique différentielle. - *Bull. Soc. franç. Min. Crist.* 73, 43-48.
- Shirozu, H. (1958): X-ray powder patterns and cell dimensions of some chlorites in Japan, with a note on their interference colours. - *Min. Journ. Japan*, 2 209-223.

S. ŠČAVNIČAR

THERMAL, STRUCTURAL, AND CHEMICAL PROPERTIES OF CHLORITE FROM PAPUK

The microcrystalline aggregate of chlorite, now described, has its provenience from the zone of low-grade schists near the village Kamenski Vučjak in Papuk mountain; it belongs to the collection of rock samples gathered during a geological and petrological field investigation in this region in 1959. By reason of some peculiar optical properties of the chlorite (brass- to golden-yellow interference colours and the direction of Ng nearly normal to the cleavage plane), a detailed thermal, structural, and chemical investigation of the sample was undertaken.

As to the thermal behaviour (20-1100° C) of the chlorite from Papuk, it is characterized by two phenomena: a) simultaneous (within the same interval of temperature) loss of water from brucite and from talc layer - only one deep endothermic maximum is observed on the DT curve, with its peak at 660° C, and only one steep slope on the TG curve (Fig. 1); b) very quick formation of a new crystalline phase at 838° C - sharp exothermic maximum of the DT curve.

X-ray powder diagrams (film and Geiger counter method) were made on the original sample as well as on the samples isothermally heated at 670° C (1h), 670° C (3h), 850° C (2h), 950° C (3h) and 1100° C (2h); corresponding experimental data are given in Table 1 and Table 2. From these diagrams very useful informations were obtained concerning the structure of the chlorite and of its thermal treatment products. Complete series of very sharp X-ray reflections from the original sample provided evidence of a good crystallinity of the chlorite, and made possible the cal-

culations of monoclinic unit cell parameters as well as the distribution of iron between talc and brucite layer.

Loss of water from both layers does not cause a disintegration of the structure; only a marked contraction of the unit cell is observed, and a considerable rearrangement of the structure takes place, as it is shown by changes in X-ray reflection intensities and by disappearance of some reflections; the described alterations become more and more pronounced with the prolongation of heating (compare the data for two samples heated at 670° C - Table 1).

New crystalline phase, formed at c. 840° C, was identified as spinel (olivine was expected). Its X-ray powder pattern (at the temperature of crystallization) was very poor and incomplete; with heating at higher temperatures the cubic structure of the spinel got more and more ordered, as could be seen from the X-ray data for the samples heated to 950 and 1100° C - Table 2.

Weight - percent data of chemical analysis were used for the calculation of the chlorite formula and for the determination of the species of the mineral; according to Hey's scheme (1954) the substance was classified as ripidolite. The formula was calculated on the basis of 18 oxygen atoms (O<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>) per molecule. It was found that nearly all octahedral sites were occupied by cations, and that only a small fraction of ferric iron had to be connected with a secondary process of oxidation, accompanied by a loss of hydroxyl ions in favour of proportional increase of oxygen ions.

*Received 12th December 1964.*

*Mineralogical-petrological institute  
Faculty of Science,  
Zagreb, Demetrova 1*