

TALK-SERPENTIN-KLORITSKA ŽILA KOD SELA KUPRES U SREDNJEBOŠANSKOM ŠKRILJASTOM GORJU

S 6 tabela i 3 slike u tekstu

Istraživanja spomenute talk-serpentin-kloritske žile su poduzeta u cilju što detaljnije karakterizacije minerala žile. Rezultati tih nastojanja, popraćeni diskusijom, prikazani su u vidu podataka kemijskih analiza, kristalokemijskih formula, međumrežnih razmaka i intenziteta rendgenskih refleksa, dimenzija jediničnih ćelija, termograma, te IR spektra talka.

UVOD

Predmet ovog istraživanja bila je žilna mineralna pojava talka, serpentina i klorita unutar filita, otkrivena na lokalnosti »Jela«, u neposrednoj blizini sela Kupres i izletišta Tisovac; samo selo Kupres udaljeno je od Busovače oko 3 km zračne linije u pravcu jugozapada.

Okolica sela Kupres i izletišta Tisovac u dolini potoka Ivanovice i zgrađena je od paleozojskih filita. Prema Tajderu i Raffaelliju¹ (1967) stijene otkrivene u potocima iznad Tisovca, kao i u okolini Fojnice, pripadaju višetemperaturnom nivou grinšist facijesa, »a predstavljene su škriljcima pelitskog porijekla i zelenim škriljcima. Bitni sastojci škriljca pelitskog porijekla su kvarc, muskovit i klorit, te u varijetetima bogatijim željezom, kloritoid i magnetit. Kao akcesorni sastojci javljaju se epidot i turmalin«.

Kemijski i rendgenografski istražili smo uzorak filita iz neposredne blizine (1 m) talk-serpentin-kloritske žile. Stijena je sive boje i svilenastog sjaja na plohama škriljavosti. Bitni mineralni sastojci su sericit i kvarc; oni se često slažu naizmjenično paralelno plohama dobro izražene folijacije; klorit je sporedan sastojak stijene. U ispitanoj probi nema (u rendgenografski mjerljivom iznosu) ostalih (Tajder & Raffaelli, 1967) sporednih ni akcesornih minerala, ali se u vrlo maloj količini pojavljuje hematit. Iz debyegramama moglo se zaključiti da sericit posjeduje strukturu dobro kristaliziranog muskovita 2M tipa (Yoder & Eugster, 1965).

Analiza kemijskog sastava filita dala je slijedeće vrijednosti tež. % komponenata.

Analiza br. 1

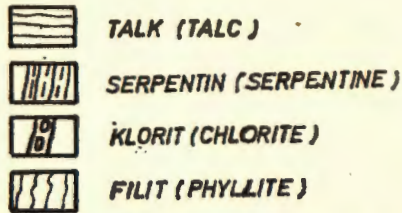
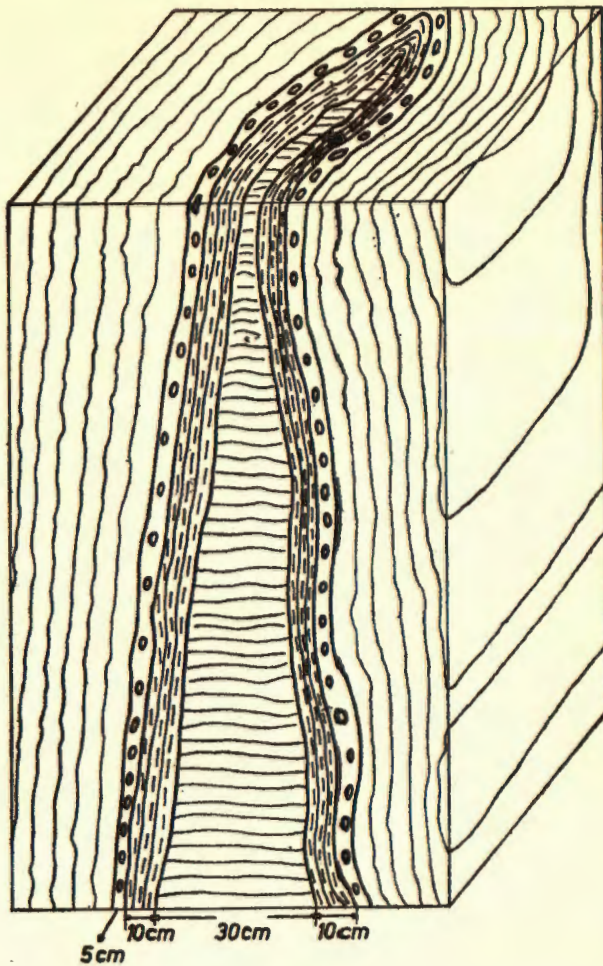
SiO ₂	59,68
TiO ₂	0,81
Al ₂ O ₃	18,50
Fe ₂ O ₃	7,70
FeO	0,42
MnO	0,09
MgO	2,02
CaO	1,26
Na ₂ O	1,43
K ₂ O	4,77
H ₂ O+	3,26
H ₂ O-	0,19
P ₂ O ₅	0,16
	100,29

Iznenaduje relativno visoki sadržaj Fe₂O₃ u filitu. Neznatan dio Fe₂O₃ vezan je u kloritu (i samog klorita u stijeni ima malo), a dio izdvojen kao hematit. Za ostatak Fe³⁺ iona mogla bi se prihvatiti mogućnost ugradnje u strukturu muskovita na položaje s oktaedrijskom koordinacijom. Pojava ferri-muskovita, odnosno tinjca sa sastavom između ferri-fengita i ferri-muskovita u metamorfnim stijenama bila je već više puta registrirana i studirana (Forster, Bryant & Hathavay, 1960; Butler, 1965); ukoliko naknadno uspijemo izdvojiti čistu sericitnu frakciju, moći će se utvrditi tačan iznos Fe³⁺ → Al dijadohije.

Na području oko Kupresa registrirano je više kvarcnih hidrotermalnih žila; jedna od njih probija filit na svega 50 metara od pajave talka. Prema Jurkoviću (1956) spomenute žile su katatermalne.

Talk-klorit-serpentinska mineralna žila je gledana u presjeku koncentrično zonalne građe i izduženo eliptičnog oblika. Analize su pokazale da je jezgra žile sastavljena od krupnolistićavog talka; oko talka je pojas kriptokristalastog (mikrolistićavog) antigorita zelenkasto sive boje, a zatim koncentrična zona sitnolistićavog klinoklora tamnozeleno boje.

Naša namjera je bila da pored određivanja mineralne asocijacije što bolje upoznamo kristalokemijsku prirodu prisutnih minerala; u tu svrhu analizirani su eksperimentalni podaci sakupljeni primjenom nekoliko metoda istraživanja. Najveće mogućnosti za takav rad postojale su kod talka, dok su već sama sitnoća zrna i nečistoća kloritskih i serpentinskih uzoraka postavile izvjesna ograničenja. Pored ovih javile su se i inače susretane teškoće koje proističu iz varijabilnosti kemijskog sastava, iz ponegdje vrlo malih razlika među strukturama pojedinih vrsta unutar jedne mineralne grupe, iz nepotpune sredenosti struktura i tome odgova-



Sl. 1. Blok dijagram talk-serpentin-kloritske žile kod sela Kupres.
Srednjobosansko škriljavo gorje

Fig. 1. Block diagram of talc-serpentine-chlorite vein near the village of Kupres.
Central Bosnian schists-mountains

rajućeg »nestandardnog« kemijskog i termičkog ponašanja. Bez obzira na izvedene zaključke prikupljen faktički materijal moći će se koristiti u mineralnoj analizi uzoraka sličnog sastava, kao i kod statističkih obrada radi iznalaženja korelacijskih odnosa između kemijskog sastava, strukture i svojstava pojedinih minerala.

TALK

Talk se rezvio kao krupno listićavi agregat sedefastog sjaja i bijele boje sa slabom zelenkastom nijansom, koja mjestimično prelazi u smeđu zbog limonitne prevlake. Listići su izduženi u jednom smjeru pa izgledaju poput vrlo tankih traka dugih i do 30 cm. Karakteristično je da su trake međusobno slabo povezane i da su orijentirane okomito na stjenke žile.

Krupnokristalast i monofazni mineralni agregat talka iz Kupresa predstavljao je pogodan materijal za mineraloška istraživanja s ciljem da se odredi tačan kemijski sastav i formula minerala, te da se prikupe podaci o međumrežnim razmacima i intenzitetima refleksa, o parametrima jedinične ćelije, o termičkom ponašanju uzorka i o apsorpciji u infracrvenom području, o kutu optičkih osi.

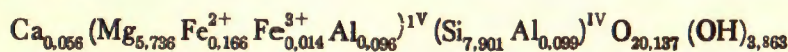
Kemijski sastav i formula talka

Sadržaj glavnih kemijskih komponenata određen je po standardnom postupku kemijske analize silikata. Rezultat analize je slijedeći:

Analiza br. 2.

SiO ₂	62,04 tež. %
TiO ₂	—
Al ₂ O ₃	1,30
Fe ₂ O ₃	0,15
FeO	1,56
MnO	—
MgO	30,24
CaO	0,41
Na ₂ O	—
K ₂ O	—
H ₂ O+	4,55
H ₂ O—	0,04
	100,29

Analizirani talk odlikuje se relativno malom supstitucijom silicija i magnezija s aluminijem i željezom. Formula, izračunata na bazi 24 (O,OH), glasi:



Suma kationa s oktaedrijskom koordinacijom veća je od teoretske vrijednosti (šest iona) za svega 0,012; kalcij je izdvojen, jer zbog prevelikog radiusa teško da bi se mogao ugraditi u oktaedrijske šupljine. Višak od c. 0,7% O⁻ iona (i odgovarajući manjak OH⁻ iona) u skladu je s viškom pozitivnih naboja nastalim uglavnom zbog uključivanja kalcija u formulu.

Rendgenografska analiza

Listovi talka su vrlo tanki i deformirani, pa se zbog toga nije mogla primijeniti metoda monokristala. S druge strane kod priređivanja uzorka za rendgenografsko ispitivanje metodom praška bilo je i opet teškoća zbog poznatih mehaničkih svojstava talka; nakon dvosatnog mljevenja u vibracionom mlinu, čestice su, iako vrlo usitnjene, još uvijek zadržale svoj ljuskavi oblik, tako da se preferirana orijentacija mogla izbjeći jedino kod punjenja kapilare, ali ne i kod pripreme uzorka za difraktogram.

Svi niže navedeni rendgenografski podaci temelje se na metodi praška uz registraciju refleksa na filmu. Dijagrami praška valjkastih uzoraka (promjer kapilare c. 0,2 mm) bili su snimljeni s bakrenim zračenjem (nikalni filter) u velikoj cilindričnoj Philipsovoj kameri, čiji je promjer određen na osnovu debyeograma germanija i naknadno provjeravan korišćenjem prednosti ulaganja filma po Straumanisu. Ocjena intenziteta izvršena je pomoću mikrodensitometra uz konstantan otvor pukotine pred fotočelijom; taj otvor bio je podešen prema prosječnoj širini simetričnih linija, pa je zbog toga vrijednost relativnog intenziteta potcijenjena i kod proširenih i kod jako uskih linija.

Tabela 1a sadrži vrijednosti međumrežnih razmaka (d-ova) i relativnih intenziteta (Irel.) za ukupno 41 difrakcijsku liniju, koliko ih se moglo razlučiti na dijagramu talka iz Kupresa. Debyevske linije br. 2 i 3, 11 i 12 te 35 i 36 tijesno se dodiruju pa je kod mjerenja položaja sigurno uočena dodatna greška. Nadalje je iz nesimetričnog profila zacrnjenja (u tabeli oznaka a uz Irel.) vidljivo da se na difrakcijsku liniju br. 13, 16, 21 i 25 nadovezuje po jedna slaba linija sa strane većeg Braggovskog kuta, a na liniju br. 17 i 26 sa strane manjeg kuta; riječ je o djelomičnoj superpoziciji zbog čega se položaj i intenzitet tih slabih linija nije mogao izmjeriti, tako da te linije nisu ni uvrštene u tabelu.

Dobivene vrijednosti međumrežnih razmaka i intenziteta u skladu su s literaturnim podacima (Brown, 1961; Meev, 1957) za talk; manje razlike treba pripisati razlikama u kemijskom sastavu, stupnju sredenosti strukture i veličini čestica. Treba, međutim, spomenuti da debyeogram uzorka iz Kupresa sadrži tri široke difrakcijske linije, koje do sada nigdje nisu citirane uz talk; to je linija 4,318 Å (slaba), linija 4,130 Å (slaba) i linija 3,900 Å (jedva zamjetljiva). Skloni smo da i ta tri refleksa pripišemo talku prvo zbog toga, što su za rendgenografsku analizu bili izdvojeni tanki listići u mikroskopski čistom stanju, i drugo što se na

osnovu izračunatih parametara rešetke linija 4,318 Å mogla približno indicirati kao refleks 111 (d opaženi j za 0,015 Å veći od izračunatog) a linija 4,130 Å tačno kao refleks 022. Ukoliko bi se ipak radilo o refleksima od neznatne primjese, u obzir bi trebalo uzeti nisko temperaturnu modifikaciju tridimita.

Tabela 1 a. Dijagram praška talka iz Kupresa
(Table 1a. X-ray powder data of talc from Kupres)

No	hkl	d (Å)	Irel.	No	hkl	d (Å)	Irel.
1	002	9,351	200	28	260*	1,3204	18
2	004	4,699	28	29	400*	1,2972	16
3	020; 11 $\bar{1}$	4,567	111	30		1,2716	6
4	111*	4,318	17 b	31		1,248	3 b
5	022*	4,130	14 b	32		1,191	2 b
6		3,900	2	33		1,1686	1
7		3,485	3	34		1,1189	2
8		3,242	2	35		1,050	1
9	006	3,177	124	36		1,042	4
10		2,720	2 b	37		0,9948	12
11	130*	2,636	32	38		0,9789	1
12	200	2,594	47	39		0,9371	2
13	132; 20 $\bar{4}$	2,480	111	40		0,9181	4 b
14		2,331	1	41		0,8850	15 b
15		2,271	1				
16	134; 20 $\bar{6}$	2,222	28 a				
17	222; 204; 13 $\bar{6}$	2,009	15 a				
18	136	1,941	4 b				
19	0,0,10	1,870	7 sh				
20	300*	1,729	17				
21	138	1,683	19 a				
22	0,0,12	1,558	4 sh				
23	060; 33 $\bar{2}$	1,528	70				
24	330; 062; 33 $\bar{4}$	1,511	21				
25	1,3,10	1,461	3 a				
26	2,0,10; 1,3,1 $\bar{2}$	1,391	19 a				
27	0,0,14	1,336	4				

b = proširena linija (broad line)
sh = vrlo oštra linija (very sharp line)
a = nesimetrična linija (asymmetric line)
* = novi indeksi (new indexes)

Filmska metoda; ocjena intenziteta pomoću mikrodensitometra i vizuelna sa različito eksponiranih filmova.
(Film method; estimation of intensities by microdensitometer and visually from differently exposed diagrams)

U monoklinskom sustavu je ovisnost međumrežnog razmaka, d_{hkl} , o parametrima recipročne rešetke i o indeksima mrežnih ravnina dana slijedećom relacijom:

$$Q_{hkl} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hla^* \cdot c^* \cdot \cos\beta^*$$

u kojoj je $Q_{hkl} = \left(\frac{d_{hkl}}{1}\right)^2$, $a^* = \frac{d_{100}}{1}$, $b^* = \frac{d_{010}}{1}$, $c^* = \frac{d_{001}}{1}$ i $\beta^* = 180 - \beta$.

Koristeći ovu relaciju pokušali smo na osnovu međumrežnih razmaka refleksa, čiji indeksi su poznati (Brown, 1961) i uvršteni u tabelu 1a, odrediti parametre rešetke talka iz Kupresa. U tom postupku kao prvo izračunata je srednja vrijednost za d_{001} iz opaženih vrijednosti d -ova za šest bazalnih refleksa – refleks 004 nije bio uzet u obzir zbog netačnog mjerenja položaja. Dobivena srednja vrijednost $d_{001} = 18,701 \text{ \AA}$ razlikuje se od pojedinačnih vrijednosti za najviše $\pm 0,004 \text{ \AA}$.

d_{010} izjednačen je sa šesterostrukom vrijednosti d_{000} i iznosi $9,170 \text{ \AA}$, što je za $0,003 \text{ \AA}$ veće od vrijednosti izračunate na osnovu 062 refleksa uz korištenje prije citiranog srednjeg d_{001} .

Iz refleksa 200, 400 i para $204/204$ izvedena je vrijednost za $d_{100} = 5,186 \pm 0,003 \text{ \AA}$.

Za izračunavanje recipročnog monoklinskog kuta poslužila su tri dobro razlučena refleksa $11\bar{1}$, $33\bar{2}$ i $33\bar{4}$, te prije navedene srednje vrijednosti pinakoidalnih međumrežnih razmaka.

Rezultat tih izračunavanja su slijedeći parametri jedinične ćelije u talku iz Kupresa:

$$\begin{aligned} a &= 5,291 \pm 0,007 \text{ \AA} \\ b &= 9,170 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c &= 19,08 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ \beta &= 101,4 \pm 0,2^\circ \end{aligned}$$

Koristeći ove parametre odredili smo indekse za šest do sada neindiciranih Debyeovskih linija talka. Novi indeksi, u tabeli 1a označeni zvjezdicom, u skladu su s općim pogašenjima za C tip prostorne rešetke talka (Gruner, 1934; Hendricks, 1938), a jedino je indeks 300 linije br. 20 izuzetak nastalu dilemu o tipu rešetke trebalo bi riješiti na osnovu rendgenograma monokristala, koji se mogu jednoznačno indicirati.

Perioda a i b ($5,29 \text{ \AA}$ i $9,17 \text{ \AA}$) talka znatno su kraće od odgovarajućih perioda kod brucita (Swanson, Gilfrich & Cook, 1956) ($5,45 \text{ \AA}$ i $9,44 \text{ \AA}$), što je dokaz da je komenzurabilnost vanjskih siloksanskih i srednjeg brucitnog lista u talknom sloju postignuta zahvaljujući uglavnom kontrakciji oktaedrijskog lista. Zapaža se razlika od $0,13 \text{ \AA}$ između prije citirane vrijednosti za b i vrijednosti od $9,30 \text{ \AA}$ izračunate na osno-

vu ionskih brojeva (vidi formulu) prema jednadžbi koju je predložio R a d o s l o v i c h (1962) za minerale s kaolinskom strukturom.

Polazeći od konkretne formule talka izračunata gustoća za dvije molekule u elementarnoj ćeliji iznosi $2,79 \text{ gcm}^{-3}$.

Termička analiza talka

Ponašanje talka iz Kupresa prilikom zagrijavanja (10°C/min) od 20°C do 1200°C ispitano je pomoću diferencijalno-termičke i termogravimetrijske analize. DT krivulja snimljena je na automatskom instrumentu firme Gebrüder Netzch (Selb/Bayern) uz Al_2O_3 kao etalon, keramičke čašice i sobnu atmosferu. Očekivana endotermna reakcija dehidroksilacije talka dala je na DT krivulji maksimum u području od 870°C do 950°C (mjerene su karakteristične temperature) s vrhom kod 908°C . Radi se o jednokratnom procesu otpuštanja hidroksilne vode ($4\text{H}_2\text{O}$ na jednu elementarnu ćeliju), budući da svi OH ioni pripadaju tzv. brucitnom listu kombiniranog talknog sloja. Na termo-gravimetrijskoj krivulji, snimljenoj pomoću Cahn Rg Electromicro Balance, registrirana je u intervalu od 835°C do 980°C svega jedna reakcija gubitka težine od $4,4\%$. Nalazi obiju termičkih analiza (DTA i TGA) su prema tome u potpunom međusobnom skladu i ujedno karakteristični za talk.

Radi cjelovitosti slike o termičkom ponašanju talka analiziran je i fazni sastav ostatka žarenja talka. Rendgenografska istraživanja (tabela 1b) pokazala su da je ohlađeni dehidratizirani ostatak talka (nakon DT analize) kristaliziran te da se sastoji od protoenstatita i kristobalita. Protoenstatit, kao jedna od mogućih modifikacija MgSiO_3 , trebao bi se transformirati u klinoenstatit (A t l a s, 1952; S m i t h, 1959) ili u toku duljeg stajanja na sobnoj temperaturi, ili zbog samog mrvljenja ili zagrijanja na 1400°C . Naši uzorci su, međutim, i nakon mjesec dana stajanja i uz ponavljano mrvljenje zadržali metastabilnu protoenstatitsku strukturu. Zanimljivo je i to da kod reorganizacije ostatka žarenja talka u strukturu kristobalita i protoenstatita nije zapaženo (na DT krivulji) oslobađanje energije kristalizacije. Vjerojatno je rekristalizacija sinhrona s dehidroksilacijom pa egzotermni efekt ostaje zakamufliran unutar intenzivnijeg entotermnog maksimuma. U prilog tome, barem što se tiče formiranja protoenstatita, govori činjenica (A t l a s, 1952) da enstatit – faza s potpuno uređenom strukturom – prelazi u protoenstatit kod temperature od 982°C , koja nije mnogo viša od temperature dekompozicije talka.

Infracrveni spektar talka

Zbog velikog broja (preko 60) normalnih vibracija strukture talka, koje mogu biti aktivne u infracrvenom području gotovo je nemoguće izvršiti potpunu analizu infracrvenog spektra talka. F a r m e r (1958) je empiričkim pristupom kvalitativno objasnio glavne apsorpcijske vrpce talka, koje se javljaju u području $3670, 1010, 660$ i 460 cm^{-1} .

S. Ščavničar i Trubelja: Talk-serpentin-kloritska žila

Tabela 1b. Dijagram praška nakon žarenja talka do 1200°C

Table 1b. X-ray powder data after heating of talc to 1200°C

No	d (Å)	Irel.	No	d (Å)	Irel.
1	6,335	2	26	1,6865	2
2	4,681	1	27	1,6595	2
3	4,362	2	28	1,6394	6
4	4,055	10	29	1,6166	2
5	3,720	1	30	1,5861	1
6	3,517	1	31	1,5617	1
7	3,246	5	32	1,5390	1
8	3,167	20	33	1,5175	1
9	2,909	7	34	1,4950	7
10	2,851	1	35	1,4566	4
11	2,785	1	36	1,4411	2
12	2,719	6	37	1,4031	1
13	2,550	8	38	1,3761	3
14	2,471	4	39	1,3593	3
15	2,304	6	40	1,3350	1
16	2,232	4	41	1,3179	6
17	2,180	1	42	1,3037	1
18	2,119	2	43	1,2780	1
19	2,0570	1	44	1,2649	5
20	2,0350	1	45	1,2327	5
21	1,9681	9	46	1,2029	2
22	1,8227	1	47	1,1729	2
23	1,8059	1	48	1,1450	3
24	1,7448	2	49	1,1185	2
25	1,7127	5			

Filmska metoda; vizuelna ocjena intenziteta
(Film method; visual estimation of intensities)

Indeksi refleksa sve do linije 39 sadržani su u radu J. V. Smitha.¹²
(Indices of reflections may be found in the paper of J. V. Smith.¹²)

Infracrveni spektar talka iz Kupresa u KBr pastili snimljen je pomoću Perkin-Elmer spektrografa, model 221. Istražena je apsorpcija u intervalu valnih brojeva od 4000 do 560 cm^{-1} i podaci su prikazani tabelarno (Tabela 2). Posebna karakteristika spektra je u tome, što su u području apsorpcije od valentnog O-H titranja (okomitog na sloj talka) strukturne

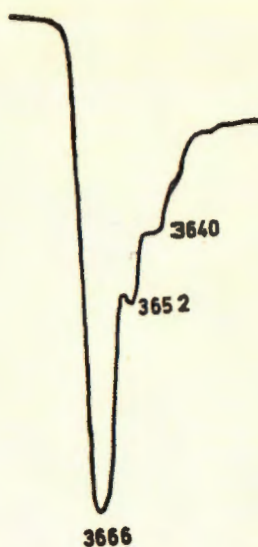
Tabela 2. IR spektar talka iz Kupresa; 4000 – 560 cm^{-1}
 Table 2. IR spectrum of talc from Kupres; 4000 – 560 cm^{-1}

Valni broj, cm^{-1} (Wave number)	Jakost apsorpcije (Intensity of absorption)	Uzrok apsorpcije (Source of absorption)
3666, 3652 i 3640	Srednje slaba uska vrpca	Istezanje O–H veze u hidroksilnoj grupi; titranja okomito na sloj
3413	Vrlo slaba i široka vrpca	Valentno titranje u adsorbiranoj vodi
2326	Jedva zamjetljiva i široka vrpca	
1626	Slaba i široka vrpca	Deformacija H_2O molekule (adsorbirana voda)
1029	Jaka vrpca	Istezanje Si–O veza; titranje okomito na sloj, ν_1
1007	Vrlo jaka vrpca	Istezanje Si–O veze uz malu deformacijsku komponentu; titranje paralelno sloju, ν_3
660	Srednje slaba asimetrična vrpca, koja polako slabi u smjeru manjih frekvencija	Kombinacija istezanja i deformacije Si–O veza; titranje okomito, ν_2 , i paralelno, ν_4 , sloju.

hidroksilne grupe dobivene tri apsorpcijske vrpce s pikovima kod 3666 cm^{-1} , 3652 cm^{-1} i 3640 cm^{-1} ; vrpce su različitog intenziteta i povezane u jedan zajednički maksimum (slika 2). Kod idealne strukture talka trebalo bi očekivati samo jednu apsorpcijsku vrpcu za spomenutu O–H vibraciju, budući da je svaki kisik iz hidroksilnog iona vezan jednako jakim vezom za tri magnezijeva iona raspoređena simetrično oko O–H dipola (simetrija trigire) – to je uostalom do sada i opaženo (F a r m e r, 1958). Opisano cijepanje na tri frekvencije uvjetovano je izvjesnim odstupanjem strukture sloja od idealnog strukturnog modela (u vidu neplanarnosti sloja ili slabe dezorijentacije poliedara iz tačno heksagonalnog rasporeda ili tačkastih defekata dijadohijskog i vakancijskog tipa), što povlači za sobom i promjenu konstante sile, k_0 , O–H veze. Račun k_0 prema izrazu (B a r r o w, 1964) $\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_0}{\mu}}$ (ν = frekvencija valentne vibracije u cm^{-1} , c = brzina svjetlosti, μ = reducirana masa oscilatora) dao je slijedeće vrijednosti:

ν (cm^{-1})	k_n (din/cm)	$\Delta k_n \rightarrow$ ($\%$)
3666	$30,05 \cdot 10^5$	0,80
3652	$29,81 \cdot 10^5$	0,64
3640	$29,62 \cdot 10^5$	

Slično cijepanje kod kaolinita i serpentina (tzv. 1 : 1 strukture) u području valentne O-H vibracije nastaje zbog toga što je dio OH iona (oni s površine jednog sloja) vezan vodikovim mostovima za ione kisika na površini susjednog sloja.



Sl. 2 Cijepanje IR apsorpcijske vrpce koja odgovara valentnom titranju O-H veze u hidroksilnom ionu talka

Fig. 2. Splitting of IR absorption band due to O-H bond-stretching vibration of hydroxyl in talc

Kut optičkih osi je izmjeren pomoću teodolitnog mikroskopa u konvergentnom svjetlu i iznosi $2V = 7^\circ$.

SERPENTIN

Talk je obrubljen do 10 cm debelim pojasom zelenkastosive supstance, koja je blaga i masna opipa, mikrolističave građe i optički neodrediva.

Interpretacijom rendgenograma praška došlo se do zaključka da se u uzorku talk pojavljuje kao akcesoran, a da je glavni dio sastavljen od minerala serpentinske grupe. Opći izgled rendgenograma (Tabela 3a) s tri

izrazito jaka refleksa (7,184 Å, 3,599 Å i 2,522 Å) među brojnim srednje do vrlo slabim refleksima, kao i refleks 1,5645 Å srednjeg intenziteta govori u prilog antigoritu. Treba, međutim, spomenuti da ne postoji potpuna podudarnost između rendgenograma antigorita, kako ga daju *Whittaker & Zussman* (1956) i naših podataka (isključivši refleks talaka). Niz slabih linija se ni na preekspoziranim filmovima nije pojavio,

Tabela 3a. Serpentin iz Kupresa – rendgenografski podaci
(Table 3a. X-ray powder data of serpentine from Kupres)

No	hkl	d (Å)	Irel.	No	d (Å)	Irel.
1		9,300	2,5	28	1,4407	1
2	001	7,188	30	29	1,4162	1
3		6,228	1	30	1,3804	0,5
4		5,191	1	31	1,3403	0,5
5	020	4,589	6	32	1,3159	5
6		4,188	3,5	33	1,2981	1,5
7	002	3,599	19	34	1,2660	1
8		3,448	0,5	35	1,2041	1
9		3,326	0,5	36	1,0152	1
10		3,100	2	37	1,0006	1
11		2,655	0,5	38	0,9744	1
12		2,585	1	39	0,9506	1
13	16,0,1	2,522	23	40	0,8965	1
14		2,50 – 2,39	2 d			
15		2,214	1			
16	16,0,2	2,155	6			
17		2,101	1			
18		1,835	1			
19		1,804	1			
20		1,780	2			
21		1,725	1 b			
22		1,588	0,5			
23	24,3,0	1,5645	7			
24	060	1,5395	7			
25		1,5225	2			
26	061	1,5050	3			
27		1,4754	0,5			

b = proširena linija (broad line)

d = difuzno zacrnenje (diffuse blackening)

Filmska metoda; vizuelna ocjena intenziteta uz korištenje različito ekspoziranih rendgenograma. (Visual estimation of intensities from powder diagrams of different time of exposure).

vjerojatno zbog nedovoljne sredenosti strukture. Postoje manje razlike u odnosu intenziteta kod nekih srednjih do slabih refleksa, kao i razlike u međumrežnim razmacima – d_{001} je npr. za oko 0,1 Å kraći; te razlike se mogu objasniti izomorfnom supstancijom. Pored refleksa 4,183 Å (linija br. 6) koji ukazuje na neznatno prisustvo getita, opaženi su i novi, čuduše vrlo slabi, refleksi kao br. 3, 4, 8, 9 i 22. S druge strane rendgenografski podaci ne pružaju dovoljno argumenata za zaključak da uz antigorit u sastavu uzorka učestvuje bilo hrizotil, ili lizardit, ili 6-slojni orto-serpentin (K r s t a n o v i ć, 1967); u rendgenogramu nedostaju po dvije ili više karakterističnih linija za svaku od spomenutih mineralnih vrsta.

Za račun dimenzija jedinične ćelije uz $\beta = 91,6^\circ$ moglo se iskoristiti malo refleksa (to su refleksi s naznačenim indeksom u tabeli 3a) pa je zbog toga i tačnost dobivenih podataka ograničena.

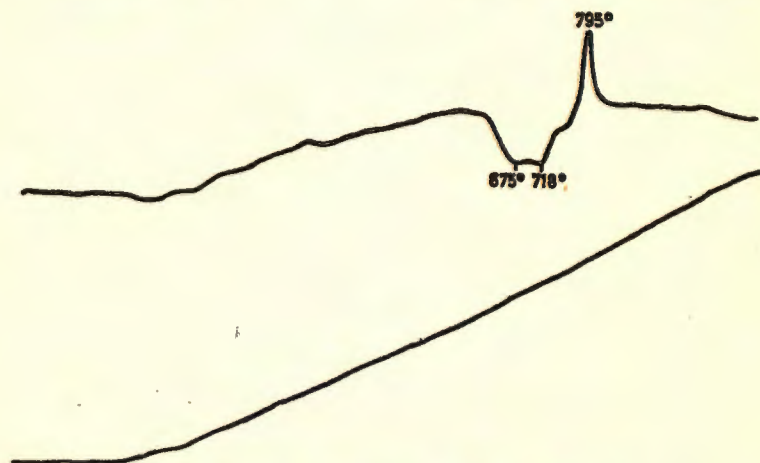
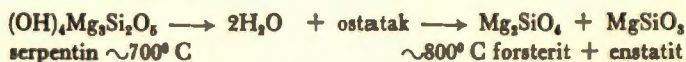
$$a = 43,3 \pm 0,2 \text{ \AA}$$

$$b = 9,237 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$c = 7,20 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

Vrijednost od 9,28 Å za periodu b kao funkciju sastava antigorita (R a d o s l o v i c h, 1962) nešto je veća od izmjerene vrijednosti.

Diferencijalno termička krivulja (slika 3) odlikuje se ostrim egzotermnim maksimumom kod 795°C , koji je karakterističan za minerale serpentinsek grupe (Š č a v n i ć a r, 1965) i predstavlja kristalizaciju novih faza iz ostatka termičke dekompozicije serpentina. Analiza rendgenograma praška (tabela 3b) novo nastalog produkta pokazala je da se on sastoji iz forsterita i enstatita; tok termičkih reakcija serpentina se, prema tome, može prikazati jednostavnom shemom



Sl. 3. Diferencijalno-termička krivulja serpentina

Fig. 3. DT curve of serpentine

Tabela 3b. Dijagram praška smjese forsterita i enstatita nastalih iz serpentina kod c. 800° C u toku DT analize

Table 3b. X-ray powder data for the mixture of forsterite and enstatite formed from serpentine (at c. 800° C) during DT analysis

No	d(Å)	Irel.	No	d(Å)	Irel.
1	5,091	3	23	1,7880	1
2	4,337	1	24	1,7417	7
3	3,870	6	25	1,6899	1
4	3,702	3	26	1,6645	1
5	3,474	4	27	1,6319	1
6	3,286	1	28	1,6078	2
7	3,160	4	29	1,5851	1
8	2,994	3	30	1,5656	1
9	2,867	6	31	1,5189	1
10	2,758	6	32	1,4903	4
11	2,691	1	33	1,4746	5
12	2,504	10	34	1,4338	1
13	2,449	8	35	1,3901	2
14	2,337	1	36	1,3457	3
15	2,251	6	37	1,3106	2
16	2,203	1	38	1,2896	1
17	2,150	3	39	1,2617	1
18	2,107	1	40	1,2403	1
19	2,0195	1	41	1,2195	1
20	1,9379	1	42	1,1855	1
21	1,8668	1	43	1,1652	1
22	1,8303	1	44	1,1363	1

Vizuelna ocjena intenziteta
(Visual estimation of intensities)

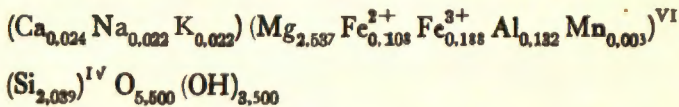
Endotermni maksimum na DT krivulji, koji odgovara dehidroksilaciji serpentina plići je i širi nego što je to obično kod serpentina, a umjesto vrha razvio se gotovo ravni plato. Dobiva se utisak da postoji superpozicija dviju blago razmaknutih (40 do 50° C) endotermnih reakcija s vrhovima kod 675° C i 718° C. Premda pokušaji razdvajanja mijenjanjem DT uvjeta nisu uspjeli, opisani oblik maksimuma kao da pokazuje da je anti-goritu primješana još jedna vrsta serpentinskog minerala.

Kemijska konstitucija uzorka vidljiva je iz slijedećih podataka kemijske analize:

Analiza br. 3

SiO ₂	42,31 tč. %
TiO ₂	tr.
Al ₂ O ₃	2,32
Fe ₂ O ₃	5,20
FeO	2,67
MnO	0,08
MgO	35,34
CaO	0,46
Na ₂ O	0,24
K ₂ O	0,36
H ₂ O ⁺	10,89
H ₂ O ⁻	0,43
P ₂ O ₅	0,01
	100,31

Formula serpentina preračunata na bazi 9 (O, OH) glasi:



Iako bliska serpentinskoj, formula u potpunosti ne odražava kristalokemijsku prirodu spoja, budući da je izračunata iz globalnog kemijskog sastava bez odvajanja talka i getita i uz uvrštenje Ca, Na i K, čija eventualna pripadnost nekoj novoj fazi se ni rendgenografski ni mikroskopski nije mogla utvrditi. Primjesi talka može se pripisati višak silicija (iznad 2) i višak kisika (iznad 5) uz odgovarajući manjak OH iona.

KLORIT

Prostor žile između serpentina i okoline filitskog sastava ispunjava sitnolistićavi agregat tamnozeleno boje i blaga opipa koji je većinom aglomeriran u gomoljaste forme do veličine oraha. U mikroskopskom preparatu se na pojedinim nešto krupnijim listićima mogla promatrati in terferencija u sivoj boji i nepravilno potamnjenje. Definitivna mineraloška determinacija izvršena je na osnovu rendgenograma praška i potvrđena kemijskom analizom.

Na osnovu poređenja vrijednosti međumrežnih razmaka i intenziteta refleksa (tabela 4) s literaturnim podacima (Brown, 1961) jednoznačno je zaključeno da uzorak predstavlja monomineralni agregat sastavljen od listića klorita s dobro uređenom strukturom; svega tri jedva vidljive linije (br. 7, 8 i 14) nisu se mogle pripisati difrakciji na kloritu. S druge strane odnos intenziteta bazalnih refleksa parnog i neparnog indeksa (Schoen, 1962; Petruk, 1964) odgovara kloritu iz grupe ortoklorita.

Tabela 4. Debyeogram klorita
(Table 4. X-ray powder data of chlorite)

No	hkl	d(Å)	Irel.	No	hkl	d(Å)	Irel.
1	001	14,901	6	28		1,9034	1,5
2	002	7,138	10	29		1,2923	3
3	003	4,763	7,5	30		1,2777	0,5
4	020	4,585	4,5	31		1,2265	2
5	004	3,567	8,5	32	0,0,12	1,1935	1,5
6	005	2,856	3	33		1,1807	0,5
7		2,722	0,5	34		1,0969	1,5
8		2,647	0,5	35		1,0468	1,5
9	131;202	2,585	5	36		1,0969	1,5
10	132;201	2,540	9	37		1,0025	1,5
11	132;203	2,440	8	38		0,9921	2
12	133;202	2,382	4	39		0,9811	1
13	133;204	2,262	4	40		0,9569	1,5
14		2,200	0,5	41		0,8952	2
15	134;205	2,070	1	42		0,8884	2
16	135;204	2,0085	7	43		0,8602	2 b
17	135;206	1,8886	3	44		0,8526	1
18	136;205	1,8282	3				
19	136;207	1,725	1 d				
20	137;206	1,6684	1,5				
21	137;208	1,5718	4				
22	060;331	1,5390	3				
23	062;331;333	1,5024	3,5				
24	063;332;334	1,4642	1,5				
25	139;208	1,4017	4 b				
26	065	1,3531	1				
27	400;139;401	1,3214	3				

b = proširena linija (broad line)

d = difuzna linija (diffuse line)

Vizuelna ocjena intenziteta
(Visual estimation of intensities)

Rendgenogram klorita se odlikuje vrlo oštrim linijama, tako da su se mogle izračunati pouzdane vrijednosti dimenzija jedinične ćelije. Kod toga su iskorišćeni slijedeći refleksi ili parovi refleksa

002, 003, 004 i 005 za c^*

$20\bar{2}$ — 202 , $20\bar{4}$ — 204 , $20\bar{6}$ — 206 i $20\bar{8}$ — 208 za a^* i β^*

$13\bar{2}$ — 132 , $13\bar{3}$ — 133 , $13\bar{5}$ — 135 i 060 za b^* ,

pa je dobiveno:

$$a = 5,327 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$b = 9,236 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$c = 14,39 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$\beta = 97,2^\circ \pm 0,2^\circ$$

Pitanje ovisnosti parametara jedinične ćelije klorita o kemijskom sastavu razmatralo je više autora kao Engelhardt (1942), Gruner (1944), Hey (1954), Shirozu (1958), Radoslovich (1962). Kepežinskas (1965) je statističkom obradom pouzdanih kemijskih i rendgenografskih podataka za 47 uzorka izračunao nove regresione jednadžbe za $c \cdot \sin\beta$ i b . Primjena tih jednadžbi kod klorita iz Kupresa dala je vrlo dobro slaganje kao što se vidi iz slijedećih podataka:

	Regresiona jednadžba	Rendgenogram
$c \sin\beta$:	$14,280 \pm 0,04 \text{ \AA}$	14,278 \AA
b :	$9,244 \pm 0,013 \text{ \AA}$	9,236 \AA

Perioda duž osi b izračunata na osnovu sastava prema relaciji Radoslovicha (1962) iznosi 9,30 \AA, pa je prema tome i u ovom slučaju (kao i kod serpentina i talka) veća od mjerene.

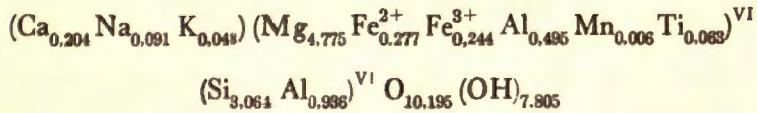
Kemijskom analizom dobivene su slijedeće vrijednosti težinskih postotaka.

Analiza br. 4

SiO ₂	31,19 tež. %
TiO ₂	0,86
Al ₂ O ₃	12,36
Fe ₂ O ₃	4,30
FeO	3,37
MnO	0,07
MgO	32,63
CaO	1,94
Na ₂ O	0,48
K ₂ O	0,38
H ₂ O ⁺	11,92
H ₂ O ⁻	0,41
P ₂ O ₅	0,03
	99,94

Komparirajući podatke naše analize s podacima za niz klorita (D e e r, H o w i e & Z u s s m a n, 1962) vidi se da postoci za CaO, Na₂O i K₂O premašuju (barem za faktor 2) do sada nađene iznose. Kako u uzorku pored klorita nismo mogli konstatirati odgovarajuće minerale za koje bi spomenute komponente bile vezane, mi smo te komponente u cjelini uvrstili u formulu klorita, izdvojivši ih ipak kao posebnu grupu koja ne može imati oktaedrijsku koordinaciju. U korist hematita, čija su zrnca primjećena u mikroskopskim preparatima, odvojen je 1% (približna procjena) od ukupnog sadržaja Fe₂O₃ prije računa ionskih brojeva za kloritsku molekulu.

Formula klorita glasi:



Kod određivanja vrste klorita korišten je ključ koji su, oslanjajući se na H e y a (1954), predložili T r ö g e r i T r o c h i m (T r ö g e r, 1967). Prema tom ključu, a na osnovu slijedećih parametara:

$$Fe_2O_3 < 4\%; \text{ mol}\% \text{ fe} = \frac{Fe^{2+} + Fe^{3+}}{2 + Si} \cdot 100 = 10,28\%;$$

$$\text{mol}\% \text{ al} = (4 - Si) \cdot 50 = 46,80\% \text{ i } Al^{IV} = 0,936,$$

izlazi da istraženi klorit pripada vrsti klinoklora, s time da se njegovi parametri malo razlikuju od gornjih graničnih vrijednosti za penin.

PITANJE GENEZE

Prema K o r e n b a u m u (1967) mogu se izdvojiti tri glavna genetska tipa talknih ležišta:

Ležišta talkita, nastala kao rezultat metasomatskih procesa u ultrabazitima, magnezijским skarnovima i magnezitima.

Ležišta talknog kamena, nastala pri metamorfozi magnezijem bogatih eruptivnih i sedimentnih stijena.

Ležišta talkita i talk-karbonatnih stijena u dolomitima.

Po zonalnosti i dimenzijama prije opisana mineralna pojava slična je pojavama talka na Šetlandskim otocima (K o r e n b a u m, 1967). Tamo se na kontaktu između gnajsa i malih serpentinskih tijela unutar gnajsa razvio niz koncentrično zonalnih mineralnih asocijacija, čija geneza se pripisuje metasomatskim procesima; u redoslijedu zona (od ruba prema centru) – biotitska-kloritska-aktinolitska-talkna – katkada po jedna od prvih triju može izostati.

Kod razmatranja pitanja geneze mineralne asocijacije u žili kod Kupresa treba pored već navedenih karakteristika – zonalnost rasporeda minerala, orijentacija talknih listića, odnos prema okolini – uzeti u obzir slijedeće.

1. Serpentinско-peridotitske stijene s olivin-piroksen-serpentinском asocijacijom nisu do sada otkrivene na području Srednjobosanskih škrljastih planina. Male pojave neutralnih do bazičnih intruziva nađene su na više lokalnosti južno od Travnika. Stijene dijabaz-spilitskog tipa pojavljuju se također na više mjesta.

2. Pored filita kao najbližih okolnih stijena susrećemo škrljce s kloritom i biotitom na udaljenosti od c. 0,5 km od žice te dolomite na većoj udaljenosti (5–10 km).

3. U neposrednoj blizini istražene mineralne pojave nalaze se kvarcne žile, kao i znatne mase kvarcporfira.

Na osnovu informacije iz tačke 1. gotovo je isključena mogućnost postanka talk-serpentin-kloritske žile putem hidrotermalne izmjene peridotita.

Oblik mineralnog tijela je takav da bi se njegova geneza teško mogla dovesti u vezu s metasomatskom izmjenom in situ neke magnezijem bogate sedimentne (dolomita, lapora) ili metamorfne stijene (kloritsko-biotitskog škrljca).

Skloni smo mišljenju da izvor komponenata, potrebnih za formiranje talk-serpentin-kloritske mineralne asocijacije treba tražiti u bližim i daljim okolnim stijenama paleozojskog regiona. To su kloritsko-biotitski škrljci ili dolomiti kao potencijalni izvor magnezija, te kvarc-porfiri, odnosno za njih vezane kisele hidroterme kao izvor silicija i aluminijske, s tim da ne treba isključiti mogućnost migracije Si i Al iz okolne filitske stijene.

Iz koncentrično zonalnog rasporeda mineralnih sastojaka žile nameće se zaključak da se ispunjavanje pukotine odigravalo u nekoliko hidrotermalnih faza. U svakoj od tih faza nastao je različiti, gotovo monomineralni produkt odlaganja zavisno od sastava i temperature hidrotermi; kao prvi odlagao se klorit, zatim serpentin s malo sitnolistićavog talka, a kao posljednji i najzastupljeniji čisti krupnolistićavi talk.

Koristimo priliku da se najiskrenije zahvalimo kolegama dr Štefci Mesarić i Zlatku Despotović (Institut »Ruder Bošković«, Zagreb) za izradu IR spektrograma odnosno DT i TG dijagrama, kao i kolegi Stanku Međimorc (Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb) za pomoć kod izrade i čitanja rendgenograma.

Primljeno 30. 10. 1968.

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

*Katedra za mineralogiju i petrografiju
Prirodno-matematičkog fakulteta
Sarajevo, Maršala Tita 114*

LITERATURA

- Atlas, Z. (1952): The polymorphism of $MgSiO_3$ and solid state equilibria in the system $MgSiO_3$ - $CaMgSi_2O_6$. J. Geol. Chicago, 60, 125.
- Barrow, G. M. (1964): The structure of molecules, W. A. Benjamin, Inc., New York.
- Brown, G. (1961): The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Mineralogical Society, London.
- Butler, B. C. M. (1967): Sostav sljud v metamorfičeskijh porodah. Iz Priroda metamorfizma, izd. »Mir«, Moskva, p. 303; ruski prijevod Controls of metamorphism, Ed. by W. S. Pitcher and G. W. Flinn, Edinburgh 1965.
- Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J. (1962): Rock-forming minerals. Vol. 3, Longmans, London.
- Engelhardt, W. (1942): Die Strukturen von Thuringit, Bavalit und Chamosit und ihre Stellung in der Chloritgruppe. Z. Kristallogr., 104, 142.
- Farmer, V. C. (1958): The infra-red spectra of talc, saponite, and hectorite. Min. Mag. 31, 829.
- Forster, M. D., Bryant, B. & Hathaway, J. (1960): Iron-rich muscovitic mica from the Grandfather mountain area, North Carolina. Am. Mineral., 45, 839.
- Gruner, J. W. (1934): The crystal structure of talc and pyrophyllite. Z. Kristallogr., 88, 412.
- Gruner, J. W. (1944): Kaolinite structure of amesite. Am. Mineral., 29, 422.
- Hendricks, S. B. (1938): On the crystal structure of talc and pyrophyllite. Z. Kristallogr., 99, 264.
- Hey, M. H. (1954): A new review of the chlorites. Min. Mag., 30, 277.
- Jurković, I. (1956): Mineralne parageneze Srednjobosanskog rudogorja s osobitim osvrtom na tetradrite. Disert. Sveuč. Zagreb.
- Kepežinskas, K. B. (1965): Statističeskij analiz kloritov i ih paragenetičeskije tipy. Izd. »Nauka«, Moskva.
- Korenbaum, S. A. (1967): Mineral'nye paragenezisy tal'kovyh mestoroždenij. Izd. »Nauka«, Moskva.
- Krstanović, I. (1967): X-ray study of six-layer ortho-serpentine. Am. Mineral., 52, 871.
- Miheev, V. I. (1957): Rentgenometričeskij opredelitelj mineralov I, Moskva.
- Petruk, W. (1964): Determination of the heavy atom content in chlorite by means of the X-ray diffractometer. Am. Mineral., 49, 61.
- Radoslovich, E. W. (1962): The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates, II Regression relations. Am. Mineral., 47, 617.
- Schoen, R. (1962): Semi-quantitative analysis of chlorite by X-ray diffraction. Am. Mineral., 47, 1384.
- Shirozu, H. (1958): X-ray powder patterns and cell dimensions of some chlorites in Japan, with a note on their interference colours. Mineral. J. Japan, 2, 209.
- Smith, J. W. (1959): The crystal structure of proto-enstatite, $MgSiO_3$. Acta Cryst., 12, 515.
- Swanson, H. E., Gilfrich, N. T. & Cook, M. I. (1956): Standard X-ray diffraction patterns, Nat. Bur. Stand. Wash., Circular 539, 6, 30.
- Šćavničar, S. (1965): Serpentin iz Bosanskog Petrovog Sela - mineraloška studija. Acta Geol., 4, 251. Zagreb.
- Tajder, M. & Raffaelli, P. (1967): Metamorfizirani porfirit-keratofiri u Srednjobosanskom škriljavom gorju. Geol. vjesnik, 20, 153. Zagreb.

- Tröger, W. E. (1967): Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale, Teil 2 Textband, p. 574. Schweizerbart, Stuttgart.
- Whittaker, E. J. W. & Zussman, J. (1956): The characterisation of serpentine minerals by X-ray diffraction. *Min. Mag.*, 31, 107.
- Yoder, H. S. & Eugster, H. P. (1955): Synthetic and natural muscovites. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 8, 225.

S. ŠČAVNIČAR and F. TRUBELJA

THE TALC - SERPENTINE - CHLORITE VEIN NEAR THE VILLAGE
OF KUPRES IN CENTRAL BOSNIAN SCHISTS-MOUNTAINS

In the study of layer-lattice silicates, known by wide variations of chemical composition, it is of wide theoretical and practical interest to have a reliable empirical formulae expressing the dependence of structural or physical parameters on the composition. The existence of a close relationship between cell dimensions and composition of layer-lattice silicates has long been apparent, and also attempts have been made (Radoslovich, 1962; Engelhardt, 1942; Gruner, 1944; Hey, 1954; Shirozu, 1958; Kepežinkas, 1965) to formulate these relationships by corresponding equations. The amount of available data is still insufficient for a good statistical analysis, so we tried to improve the situation a little with our contribution.

The paper discusses the results of a mineralogical investigation of talc, serpentine, and chlorite. This mineral association was found in a small vein near the village of Kupres (about 3 km in a SW direction from Busovača) in the Central Bosnian Schist-mountains. Phyllite, cut across by the vein, has quartz and well crystallized 2M muscovite as its main components; the role of chlorite is subordinate. The chemical constitution of phyllite is seen from analysis no. 1. Zonal distribution of talc, serpentine and chlorite with talc in the center and chlorite at the border of the vein is shown by fig. 1 in croatian text.

Talc has developed as a loosely bounded monomineral aggregate of lath-shaped particles of pearly luster and white to pale green colour; talc ribbons are oriented normally to the walls of the vein and their length may reach 30 cm. The data of chemical analysis of talc are tabulated (analysis no. 2); they were used in the calculation of the structural formula on the basis of 24(O, OH). Only a small substitution of Al for Si and Al+Fe for Mg was observed. The sum of cations with octahedral coordination is almost theoretical; calcium may be regarded as adsorbed to sheet surfaces.

There were some difficulties with the preparation of samples for X-ray analysis due to the parallel orientation of talc sheets (partly observed even after two-hours grinding in a molecular mill); preference was given to the film method over that with counters. X-ray powder data (CuK α radiation, cylindrical camera with $\phi = 114.6$ mm, film position after Straumanis), collected with a high precaution, are given in Table 1a. Indices for six reflections (indexed for the first time) were calculated on the basis of a monoclinic unit cell with following observed parameters: $a = 5.291 \text{ \AA}$, $b = 9.170 \text{ \AA}$, $c = 19.08 \text{ \AA}$ and $\beta = 101.4^\circ$.

The differential thermal curve (heating rate of $10^\circ/\text{min}$) shows a single endothermic maximum between 870°C and 950°C with peak temperature of 908°C . The data are consistent with those from thermogravimetric analysis where the loss of weight was recorded between 885°C and 980°C . Heated to 1200°C (during DT or TG analysis) talc was transformed into the protoenstatite and cristobalite - relevant X-ray powder

data may be found in Table 1b. Metastable structure of protoenstatite remained unchanged after one month (the time between preparation and control) and in spite of repeated grinding (Atlas, 1952; Smith, 1959).

Main features of IR spectrum of talc (KBr matrix; interval of observation: 4000 cm^{-1} - 560 cm^{-1}) are contained in Table 2. The splitting (Fig. 2) of the absorption band which corresponds to the O - H stretching vibration (normal to the layers) of hydroxyl ions was unexpected. The effect may be ascribed to the existence of three distinguishable distributions of neighbours around O - H dipoles and to their influence on the force constant, k_0 , of O - H bond; the obtained values of k_0 ($30,05 \cdot 10^8$ dyn/cm, $29,81 \cdot 10^8$ dyn/cm and $29,62 \cdot 10^8$ dyn/cm from 3666 cm^{-1} , 3652 cm^{-1} and 3640 cm^{-1} respectively) differ less than 1%. The splitting described was still observed after heating the talc for 3 hours at 350°C, but the intensity of absorption at 3652 cm^{-1} and 3640 cm^{-1} was lowered by more than 60%, probably due to some sort of recovering of the structure.

A greenish-gray zone around talc has a micro- to cryptocrystalline texture; it is composed of serpentine as the predominant and talc as the subordinate component. There are some discrepancies as to the mineral species of serpentine between the data of X-ray analysis and those of DT analysis. X-ray powder diagram with three extra strong reflections (Table 3a), with 1,564 Å line of moderate intensity, and without some of the diffraction maxima normally encountered in the case of lizardite, chrysotile or orthoserpentine was interpreted as belonging to antigorite. Endothermic maximum on DT curve (Fig. 3) is broad and rather shallow with a plateau instead of a sharp peak; this form may be the consequence of the superposition of two reactions (of two phases) with peak temperatures differing c. 40°C.

Crystallization of dehydrated serpentine (corresponding exothermic peak is at 795°C) resulted in the formation of forsterite and enstatite (Table 3b).

The chemical composition of the greenish-gray zone is seen from the analysis no. 3. The structural formula of serpentine, calculated from the percentage data for the average sample, is only approximate; so the surplus of oxygen and the deficit of hydroxyl is partly due to the presence of talc.

The rim of the vein consists of a dark green microcrystalline aggregate of chlorite with traces (~1%) of hematite. The corresponding X-ray powder data are given in Table 4. Very sharp reflections of chlorite enabled the calculation of reliable values of unit cell parameters amounting to $a = 5,327$ Å, $b = 9,236$ Å, $c = 14,39$ Å and $\beta = 97,2^\circ$. The percentage values of twelve components (see analysis no. 4) were used in the calculation of ionic proportions and the formula of chlorite; 1% of Fe_2O_3 was subtracted for the benefit of hematite.

On the basis of empirical chemical parameters proposed by Hey²³ and slightly modified by Tröger & Trochim (1967) it follows that chlorite belongs to the clinochlore species which is in accordance with X-ray data.

As a conclusion it may be noted that the experimental (from X-ray powder diagrams) unit cell edges along the b axis are significantly shorter than the values from regression relations (Radoslovich, 1962) on the basis of ionic proportions. The corresponding data are

	talc	serpentine	clinochlore
b_{exp} (this work)	9,170 Å	9,237 Å	9,236 Å
b_{calc} (Radoslovich, 1962)	9,30 Å	9,28 Å	9,30 Å
b_{calc} (Kepežinskas, 1965)	—	—	9,224 Å

Concerning the genesis of described mineral association a number of field observations (lack of ultramafic rocks even in the remoter environment, chlorite Biotite shists at about 500 m, dolomite at 5-10 km, hydrothermal quartz veins at a distance of 50 m, magmatic activity resulting in the formation of quartz-porphyre, zonal distribution of vein minerals with undisturbed growth of talc) speak in favour of a hydrothermal origin of the vein.

Received 30th October 1968.

*Department of mineralogy and petrology,
Faculty of Science,
Zagreb, Demetrova 1*

*Chair for mineralogy and petrology,
Faculty of Science,
Sarajevo, Maršala Tita 114*