

Geol. vjesnik	28	217—241	4 sl. i 7 tabela u tekstu	Zagreb, 1975
---------------	----	---------	------------------------------	--------------

549.6(161.17.45)

VERA MARCI, STANISLAV MEĐIMOREC
i STJEPAN ŠCAVNICAR

ZILNE POJAVE KLORITA U JUGOZAPADNOM DIJELU PSUNJA

Zile u metamorfiziranim jugozapadnog Psunja ispunjene su interesantnim asocijacijama minerala vezanih za hidrotermalne procese a sadrže: klorit, kvarc, kalcit, pirit, turmalin, adular i hornblendu. Kloriti, najobilniji sastojak žilnih pojava i vrlo česti u različitim tipovima metamorfnih stijena, predstavljali su poseban interes. Monomineralne frakcije ispitane su optičkim, kemijskim, termičkim i rendgenskim metodama. Polarografskom metodom je određen sadržaj mikroelemenata. Proračunate su strukturne kemijske formule i izvršene klasifikacije. Izračunate vrijednosti dimenzija jedinične ćelije iz rendgenografskih podataka uspoređene su sa vrijednostima iz regresionih jednadžbi. Kloriti su trioktaedrijski i pripadaju IIb politipu prostorne grupe C2/m. Prisutni su ortokloriti (bavalit, Fe-ripidoliti, Fe-piknoklorit, piknoklorit) i leptokloriti (delesiti).

UVOD

U sklopu detaljnog istraživanja metamorfita jugozapadnog područja Psunja naišlo se na pukotine ispunjene mineralima koji tvore zasebnu asocijaciju, genetski vezanu za hidrotermalne procese. Od niza minerala koji su nađeni u tim žilama, posebnu pažnju izazvale su nakupine klorita, koji su zbog neznatnih primjesa drugih minerala bili pogodni za detaljna laboratorijska istraživanja. Ova skupina minerala je vrlo čest sastojak različitih tipova metamorfnih stijena Psunja, pa je zato bilo interesantno utvrditi vrste klorita i iz žila, te ustanoviti postoje li varijeteti ovih minerala.

Petrografska istraživanja Psunja započela su još u prošlom stoljeću (Stur, 1861, 1862). Detaljnije opise metamorfnih stijena nalazimo u radu M. Kišpatića (1892), gdje se kloriti spominju kao sastavni dio raznih tipova stijena, pa i kao glavni sastojak kloritnog škriljca.

Nakon F. K o c h a (1919) ovo područje Psunja malo je istraživano, dok se nije pristupilo kartiranju Slavonskog gorja. Istraživanja sjeverozapadnog i jugozapadnog područja Psunja omogućila su detaljno raščlanjivanje granitnih stijena i tumačenje njihove geneze (M a r c i, 1973), kao i raznih tipova metamorfnih stijena (T a j d e r, 1969; M a r c i, 1971); sa istočnih obronaka Psunja istražen je talk-kloritni škriljac (Š ć a v n i č a r & Š i n k o v e c, 1964).

NACIN POJAVLJIVANJA KLORITA

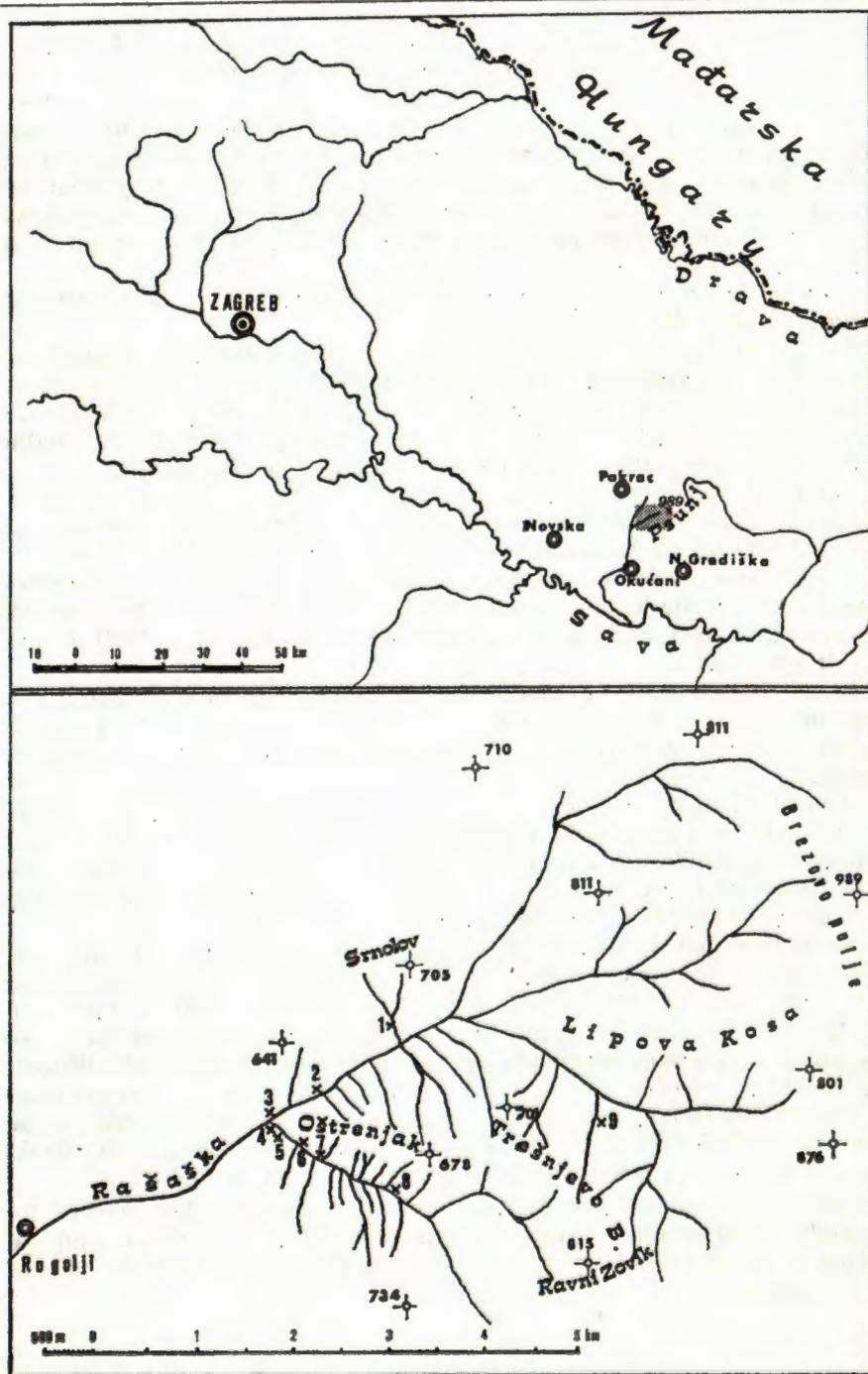
Jugozapadno područje Psunja vrlo je heterogenog petrografskog sastava. Pretežu amfibolske stijene koje se međusobno razlikuju po teksturi i mineralnom sastavu, a čije je detaljno određivanje i klasifikacija u toku istraživanja. Amfibolske stijene mjestimično presjecaju veći ili manji proboji granitnih žila, uzrokujući jaču ili slabiju granitizaciju okolnih stijena. Poput pokriva preko amfibolskih stijena leži serija niskometamorfoziranih stijena, zastupana također raznim varijetetima sericitnih, kloritnih i kloritoidnih škriljavaca. Tektonsko kretanje za koje je vezano i utiskivanje granita, formiralo je sistem pukotina u amfibolskim stijenama. Veličina pukotina varira od mikroskopskih dimenzija do nekoliko decimetara. Ove pukotine bile su glavni putovi duž kojih su cirkulirale otopine, stvarajući jednu zasebnu asocijaciju minerala, među kojima su zapažene vrlo obilne nakupine klorita.

Prema dosadašnjim terenskim zapažanjima pukotine sa žilnom asocijacijom vezane su za sve tipove amfibolskih stijena, tj. guste amfibolite, te sitnozrnate kao i krupnozrnate blastoofitske amfibolite. Osim toga, slična mineralna asocijacija zapažena je i u pukotinama granitnih stijena, ili na kontaktu granitnih i amfibolskih stijena.

Zbog bujne vegetacije i relativno malog broja otkrivenih izdanaka broj sakupljenih uzoraka je skroman, iako su terenska istraživanja bila vrlo detaljna, a uzorci sakupljeni u toku nekoliko godina. Najveći broj uzoraka potječe iz potoka Jezerice, lijeve pritoke Rašaške, gdje su izdanci bili najbolje otkriveni. Svi uzorci na tom području (4, 5, 6, 7 i 8) izvađeni su iz pukotina u amfibolskim stijenama; isto vrijedi i za klorite (2 i 3) blizu ušća Jezerice u Rašašku, dok su uzorci iz desne pritoke Rašaške (1) i Zovičkog potoka (9) uzeti iz granita, odnosno kontakta sa granitom. Točnu lokaciju pojedinih uzoraka prikazuje sl. 1.

Mineralne asocijacije

Analizirani kloriti pripadaju niže opisanim mineralnim asocijacijama, koje su označene istim rednim brojevima kao i sami uzorci klorita. Mineralni sastav tih asocijacija određen je na osnovi makroskopskih i



Slika 1: Karta uzoraka
Text-fig. 1: Sample map

stereomikroskopskih zapažanja, mikroskopskih određivanja, kvalitativne fazne analize primjenom metoda difrakcije rendgenskih zraka, i termičke analize.

1 - U kataklaziranom granitu (640 m nadm. visine), na udaljenosti cca 80 m od kontakta granita i gustih amfibolita u desnoj rašljastoj pritoci Rašaške ispod Srnolova (kota 705 m), nalazi se žila izgrađena od gotovo čistog klorita; primjesa oko 1% sitnozrnatog kvarca procijenjena je na osnovi rendgenograma praška. To je pretežno listićav agregat, koji čine deformirani šesterokutni listići, a vrlo su rijetko vidljivi stupići.

Iako su impregnacije pirita prisutne i u amfibolitu i u granitu, u samoj kloritnoj žili pirit nije utvrđen.

2 - Na desnoj obali Rašake, uz cestu, nalazi se izdanak sitnozrnatog blastoofitskog amfibolita s impregnacijom pirita, koja je naročito intenzivna na stijenkama pukotina kontaktne zone prema granitu, široke 1 m. Unutar paralelnih pukotina nalaze se nakupine zelenkastosmeđih listića, čija boja praha je žutosmeđa. Sitni listići su nepravilni.

Rendgenogram praška i kemijska analiza pokazuju da uzorak predstavlja smjesu jako rastrošenog klorita i vrlo sitnozrnatog kvarca, a u mikroskopskom preparatu utvrđena je prisutnost epidota i sericita.

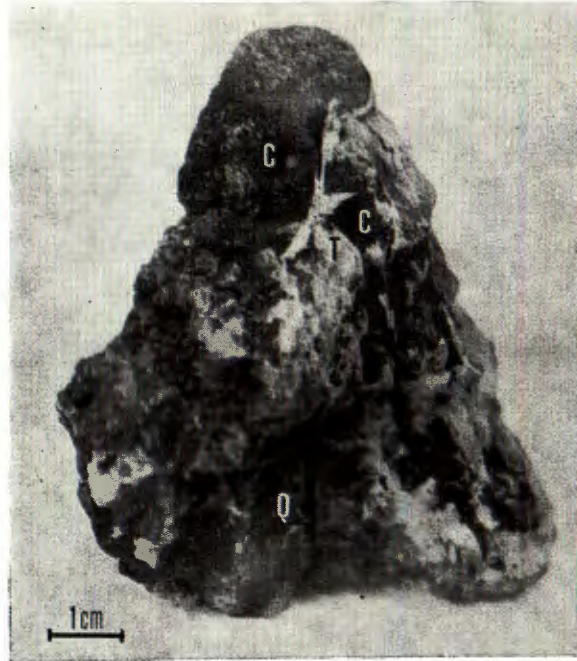
3 - U napuštenom kamenolomu sitnozrnatog blastoofitskog amfibolita s desne strane Rašaške, nedaleko ušća njene lijeve pritoke Jezerice, pronađena je vrlo interesantna žilna mineralna asocijacija: klorit, kvarc, kalcit i turmalin.

Kvarc je uglavnom nepravilna oblika, školjkastog do nepravilnog loma, neproziran; no ima i prozirnih staklastih pojedinaca 2×1 cm sa jasno uočljivim prizmatskim ploham, ali bez razvijenih terminalnih ploha.

Ponegdje između zrna kvarca, a i na samom kvarcu, nalazi se sitnozrnati kalcit u nakupinama i prevlakama bijele, žutosmeđe ili crvenosmeđe boje; rendgenogram praška pokazao je uz kalcit i vrlo malo klorita. Osim sitnozrnatog, kalcit se razvio i sa izvanredno jasnom kalavošću i dužinom brida romboedarske kalotine do 2 cm.

Na ravnim površinama kalcita i kvarca nalaze se poput krpica tkanine mrežasto isprepletene duge i prozirne iglice turmalina, debele oko 0,08 mm, koje su mjestimično žućkaste ili smeđkaste boje (slika 2). Mikroskopskim promatranjem ustanovljeno je da iglice paralelno potamnjuju i da imaju negativni karakter izduženja. Perioda identičnosti $c_0 = 7.12 \text{ \AA}$, određena na osnovi rendgenograma rotacije oko osi izduženja, te rendgenogrami praška snimljeni pomoću velike cilindrične kamere i Guinier de Wolff (No II) kamere sa čitavim spektrom difrakcijskih linija, odgovaraju literaturnim podacima za turmalin.

Klorit se nalazi na kvarcu, kalcitu i turmalinu u obliku maslinastozelenih, blago crvoliko savinutih heksagonskih stupića. Osim stupića, klorit se javlja u obliku listića, ali rjeđe. Boja praha klorita je izrazito svijetlozelena.



Slika 2: Uzorak 3; C — klorit, Q — kvarc, T — turmalin

Text-fig. 2: Sample No 3 with C — chlorite, Q — quartz, — T tourmaline

Slika 3: Uzorak 8; C — chlorite, Q — kvarc

Text-fig. 3: Sample 8 with C — chlorite, Q quartz

4 - Na lijevoj obali Jezerice, nedaleko njenog ušća u Rašašku, nalazi se žila između sitnozrnatog i krupnozrnatog blastoofitskog amfibolita. U žili je utvrđena prisutnost klorita, adulara, hornblende, kvarca, kalcita i pirita.

Na stijenkama pukotine nalazi se ili stupičasti, mliječnobijeli kristali kvarca dimenzija do 6×0.8 mm, ili tabličasti kristali mliječnobijelog adulara dimenzija do $9 \times 5 \times 0.5$ mm. Katkada je adular staklast do potpuno proziran. Neke od ploha (001) ili (101) adulara pune su žljebastih izjedina, paralelnih sa plohama forme {110}, koje ih omeđuju. U izjedinama ima i sitnozrnatog kalcita. Rendgenogram praška adulara u skladu je s literaturnim podacima.

Hornblenda, određena pomoću rendgenograma praška, razvila se u obliku proziranih iglica dužine do 0.8 mm, tako da podsjeća na azbest.

Klorit, koji ispunjava pukotinu, pretežno je gusti agregat maslinasto-zelenih šesterokutnih listića i stupića. Boja praha također je maslinasto-zelena.

Uza stijenkama pukotine u amfibolitu lijepo je uočljivo nadomještanje amfibola piritom i kvarcom, što je dokazano rendgenografski; kod toga su obrisi presjeka okomitog na os [001], koji je karakterističan za amfibol, ostali dobro sačuvani.

5 - Vjerojatno ista pukotina kao i 4, jer je također između sitnozrnatog i krupnozrnatog blastoofitskog amfibolita, i sa sličnom žilnom asocijacijom.

Hornblenda u obliku iglica dužine 6 mm i snopića nalazi se kako u samom adularu, tako i na njegovim plohama. Povećanjem debljine snopova jača utisak zelene boje.

Adular se pojavljuje u obliku bijelih, mutnih pločica $4 \times 4 \times 1$ mm sa slabije izraženim žljebastim izjedinama nego u uzorku 4.

Klorit pokriva adular, kvarc i hornblendu, a predstavlja gusti agregat listića iznad crvoliko savijenih stupića.

6 - Uzvodno između ušća prve i druge lijeve pritoke Jezerice nalazi se u sitnozrnatom blastoofitskom amfibolitu žila sastavljena od klorita, kalcita, kvarca i pirita. Jezgra žile čini kvarc sive boje, neravna loma bez kristalnih formi, a okruženi je kalcitom i kloritom. Osim toga, kvarc se javlja u žilicama debljine 0.2 do 2 mm, koje presjecaju klorit, kao i u obliku »proslojaka« u samom kloritu.

Klorit predstavlja gusti agregat šesterokutnih listića, a rijetko od crvoliko savinutih stupića.

Kalcit je krupnozrnat, tako da bridovi kalotine romboedra dosežu i do 1 cm. U kalcitu nailazimo na listiće klorita, te sitna zrna kvarca i pirita.

7 - Ispred ušća prve desne pritoke Jezerice, u sitnozrnatom blastoofitskom amfibolitu, nalazi se kloritna žila sa malo kvarca, koji je bez kristalnih formi. Interesantno je spomenuti, da se u agregatu klorita

mjestimično nailazi na zrna kvarca, koja sadrže lijepe, gotovo idiomorfne crvoliko savinute stupiće klorita. Stupići su koji puta međusobno paralelni, a katkada mrežasto isprepleteni.

8 - Na oko 430 m nadmorske visine u Jezerici, u gustom amfibolitu, nalazi se kvarcna žila s piritom i kloritom. Kvarc je pretežno razvijen u obliku zrnatog kataklaziranog agregata, a samo djelomično u gotovo idealnim kristalima. Pirit se nalazi u kataklaziranom kvarcu u obliku gnijezda ili uzduž pukotina. Pored zrnatog, ima i kristaliziranog pirita veličine brida heksaedra 3 do 6 mm, pa čak i do 15 mm. Uz heksaedar sa prutanjima, jasno se vide plohe pentagonskog dodekaedra i oktaedra.

Klorit se također nalazi u obliku oštro ograničenih gnijezda u kvarcnoj žili, bilo kao kompaktne mase šesterokutnih listića, bilo kao stupići (slika 3).

9 - U neposrednom kontaktu kataliziranog granita i gustog amfibolita (oko 490 m nadm. visine), u Zovičkom potoku, lijevoj pritoci Rašaške Donje, u granitu nalazi se žilna pojava klorita. Uz klorit nailazimo na potpuno svježa zrna glinenaca, koji undulozno potamnjuju, a kod nekih se zapažaju vrlo tanke lamele. Indeksi loma manji su od indeksa loma kanadskog balzama i optički su pozitivni, što upućuje na kisele plagioklase.

Klorit je razvijen u obliku šesterokutnih listića i stupića.

Kemijski sastav klorita

Kvantitativno su određivani svi elementi koji se obično određuju kod klasične analize silikatnih minerala. Većina elemenata je u svrhu pouzdanosti rezultata određivana na dva načina. Tako je gravimetrijskim i kolorimetrijskim postupkom određivan silicij, kolorimetrijski i kompleksometrijski aluminij, gravimetrijski i kompleksometrijski kalcij i magnezij, volumetrijski i kolorimetrijski željezo, dok su mangan, fosfor i titan određivani kolorimetrijski. Alkalije su rađene gravimetrijski do zbroja klorida.

Od elemenata u tragovima određivani su V, Ni, Pb, Zn i Cu. Osim vanadija, svi elementi mogu se separirati ekstrakcijom sa 0,1% otopinom ditizona u ugljiktetrakloridu uz odgovarajući pH. U kiseloj sredini lagano se dadu iz organske faze prevesti u vodenu fazu, odakle se isparavanjem i dodatkom odgovarajućeg elektrolita određuju polarografski. Obradeni ovim postupkom, kloriti nisu dali stepenice spomenutih elemenata na polarogramu, ali je u 0,1 M KCl zapažena izrazita stepenica, koja nije odgovarala nijednom od navedenih elemenata. Mijenjanjem elektrolita i konzultacijom literature (Meites, 1955; Milner, 1957; Vogel, 1961; Sendel, 1964) utvrđeno je, da je prisutan kobalt. Kako u korištenim elektrolitima željezo ima poluvalne potencijale blizu ili gotovo iste sa Co, potrebno je bilo prethodno odvojiti željezo sa kupferonom. Tek nakon toga Co se ekstrahirao sa 0,1% otopi-

nom ditizorna u tetrakloridu, preveo u vodenu fazu i nakon isparavanja do suha, i uz dodatak 1. M KSCN kao elektrolita, polarografirao. Co je određivan i kolorimetrijski sa α -nitroso- β -naftolom, ali se pokazalo da je određivanje polarografom jednostavnije i točnije.

Rezultate analiza kemijskog sastava prikazuje tabela 1.

TABELA 1: Kemijske analize klorita
TABLE 1: Chemical analyses of chlorites

Uzorak Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	23.87	48.72	25.14	29.31	30.55	30.02	30.79	28.49	24.15
Al ₂ O ₃	17.56	10.74	21.04	17.21	16.83	16.51	16.71	19.23	19.51
Fe ₂ O ₃	4.95	12.91	2.21	4.53	5.79	3.90	5.36	1.35	3.62
FeO	37.58	1.56	20.48	18.49	16.68	19.21	17.72	22.54	24.09
MnO	0.29	1.86	0.30	0.66	0.26	0.24	0.13	0.16	tr.
MgO	2.05	9.58	17.30	15.88	16.41	16.72	17.25	16.35	17.33
CaO	1.29	1.07	1.29	0.41	0.28	0.59	—	—	—
P ₂ O ₅	0.29	0.09	0.03	0.11	0.05	0.06	0.19	0.10	—
H ₂ O ⁺	11.55	13.52	11.68	12.49	12.51	12.90	11.46	11.44	11.70
H ₂ O ⁻	0.68	0.21	1.09	0.72	1.10	0.34	0.51	0.54	0.05
Σ	100.11	100.26	100.61	99.81	100.46	100.49	100.12	100.20	100.45
Co	0.1740	—	0.0754	0.0387	0.0529	0.0585	0.0299	0.1141	0.0799

Podaci iz kemijskih analiza su, nakon oduzimanja kvarca (samo kod uzorka 1) i apatita, iskorišteni za proračun strukturnih kemijskih formula klorita na osnovi 18 (O,OH), što odgovara sadržaju polovice jedinične ćelije. Strukturne kemijske formule klorita predočene su u obliku ionskih brojeva (tabela 2). Preostala (nakon formiranja apatita) količina Ca, čiji ion se po veličini dobro ne uklapa u strukturu klorita, nalazi se za uzorke 4, 5, 7, i 9 unutar granica što ih je predvidjela Foster (1962), a za uzorke 1, 3 i 6 unutar blažeg zahtjeva Kepežinskasa (1965), i zbog toga je Ca uključen u sastav klorita. Uzorak 2 nije dalje ispitivan zbog prisutnog kvarca, epidota i sericita, koje se nije uspjelo odstraniti prilikom frakcioniranja uzorka.

Mogućnost prilično široke izomorfne supstancije karakterističan je za strukturu klorita. Izomorfnom zamjenom Si⁴⁺ sa Al³⁺ oslobođeni negativni naboj tetraedrijskog dijela strukture neutralizira se povećanjem pozitivnog naboja oktaedrijskog dijela, koji nastaje ugradnjom Al³⁺ i Fe³⁺ na mjestu Mg²⁺ i Fe²⁺. Dodatne supstitucije M³⁺ \leftrightarrow M²⁺ oktaedrijskih kationa vrše se u omjeru 2 : 3 (Foster, 1962). Tako je moguće, da je prisutan izomorfizam SiMg \leftrightarrow Al^{IV}Al^{VI} u slučaju Al^{IV} = Al^{VI}; nužno se javlja heterogeni izomorfizam npr. tipa SiMg \leftrightarrow Al^{IV} (Al^{VI}, Fe³⁺)

TABELA 2: Strukturne kemijske formule klorita na osnovi 18 (0,0H)
 TABLE 2: Structural chemical formulae of chlorites on the basis of 18(0,0H)

a) Ionski brojevi
 Ionic numbers

Uzorak-Sample		1	3	4	5	6	7	8	9
Z	Si	2.629	2.612	3.007	3.094	3.033	3.081	2.946	2.530
	Al ^{IV}	1.371	1.388	0.993	0.906	0.967	0.919	1.054	1.470
Y	Al ^{IV}	1.012	1.186	1.089	1.104	0.999	1.120	1.288	0.935
	Fe ²⁺	0.428	0.175	0.349	0.438	0.291	0.418	0.106	0.289
	Fe ³⁺	3.610	1.776	1.588	1.409	1.620	1.531	1.951	2.108
	Mn	0.027	0.025	0.041	0.022	0.021	0.010	0.014	—
	Mg	0.352	2.675	2.424	2.475	2.514	2.659	2.522	2.706
	Ca	0.116	0.136	0.024	0.013	0.053	—	—	—
	(OH)	8.731	8.081	8.529	8.442	8.681	7.904	7.898	8.169

b) Parametri za klasifikaciju
 Parameters for classifications

F	92.031	42.486	44.934	43.025	43.455	42.420	45.090	46.972
f	91.176	40.237	40.193	36.636	39.495	36.690	43.793	43.789
FE	4.065	1.976	1.978	1.869	1.932	1.959	2.071	2.397
FE/MG	0.897	0.413	0.447	0.429	0.429	0.424	0.451	0.470
al ^{IV}	68.55	69.40	49.65	45.30	48.35	45.95	52.70	73.50
fe ^{VI}	87.24	42.30	38.69	36.26	37.97	38.36	41.59	52.91

Tumač:

Key:

$$F = (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}) / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn} + \text{Mg}) \cdot 100$$

$$f = (\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}) / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn} + \text{Mg}) \cdot 100$$

$$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + (\text{Mn})$$

$$\text{Fe/MG} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + (\text{Mn}) / \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + (\text{Mn}) + \text{Mg} + (\text{Ca})$$

$$\text{al}^{\text{IV}} = (4 - \text{Si}) \cdot 50$$

$$\text{fe}^{\text{VI}} = (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) / (2 + \text{Si}) \cdot 100$$

za slučaj $Al^{IV} > Al^{VI}$. Primjere za to predstavljaju uzorci 1,3 i 9, s time da je kod uzoraka 1 i 3 zbroj Al^{VI} i Fe^{3+} gotovo jednak iznosu Al^{IV} , dok se u uzorku 9 kompenzacija ostvarila viškom oktaedrijskih kationa i smanjenjem O^{2-} u korist $(OH)^-$ (Šćavničar, 1965). Kod svih ostalih uzoraka je $Al^{IV} < Al^{VI}$, pa prema tome višak Al^{VI} zajedno sa ukupnim Fe^{3+} supstituira M^{2+} oktaedrijskih kationa u odgovarajućem omjeru. S obzirom na vakantnost oktaedrijskih položaja, koja doseže maksimalno 90%, svi istraženi uzorci su i strukturno kemijski trioktaedrijski kloriti.

U strukturnim kemijskim formulama klorita, iznos $(OH)^-$ nema teoretsku vrijednost. Odstupanje odnosa $O:(OH)^-$ od teoretskog odnosa 10:8 u direktnoj je vezi s odstupanjem broja naboja kationa od vrijednosti 28. Kod uzoraka 7 i 8 zbroj pozitivnih naboja prekoračio je vrijednost od 28, pa zbog toga postoji višak iona kisika, dok je kod ostalih uzoraka manjak pozitivnih naboja, pa prema tome i zamjena O^{2-} sa $(OH)^-$.

Moguće je da dio H_2O+^{110} iz kemijske analize, pa prema tome i dio izračunate količine $(OH)^-$, ne pripada $(OH)^-$ skupinama u strukturi klorita, već vodi koja je vezana nešto jače od adsorpcijske vode, a vjerovatno se nalazi u međuslojevima. U prilog tome su odgovarajući endotermni maksimumi na DTA krivuljama, koji završavaju tek oko 200°C, dok TG krivulje ukazuju da se gubitak težine polako nastavlja i nakon dehidratacije, pa je prema tome teško razgraničiti proces dehidratacije od procesa dehidroksilacije. Eventualni smektitiski karakter nije se mogao utvrditi rendgenografski zbog malog udjela u cijeloj strukturi.

Uz ionske brojeve, tabela 2 sadrži i parametre koji se koriste u najpoznatijim postupcima kemijske klasifikacije klorita. Mi smo primijenili četiri postupka i rezultat klasifikacije prikazuje tabela 3. Podsjetimo, da se za klasifikaciju po Heyu (1954) kao osnovni parametri koriste, pored tež. % Fe_2O_3 , i FE i FE/MG – značenje ovih kao i niže navedenih simbola za klasifikacijske parametre navedeno je u tabeli 2.

Kepežinskas (1965) dijeli 14 Å-klorite na osnovi vrijednosti F, tzv. opće željezovitosti, i broja Si. Tako provedena podjela ima paragenetski karakter i u skladu je s podjelom ispitanih klorita prema Trögeru i Trochimu (Tröger, 1967).

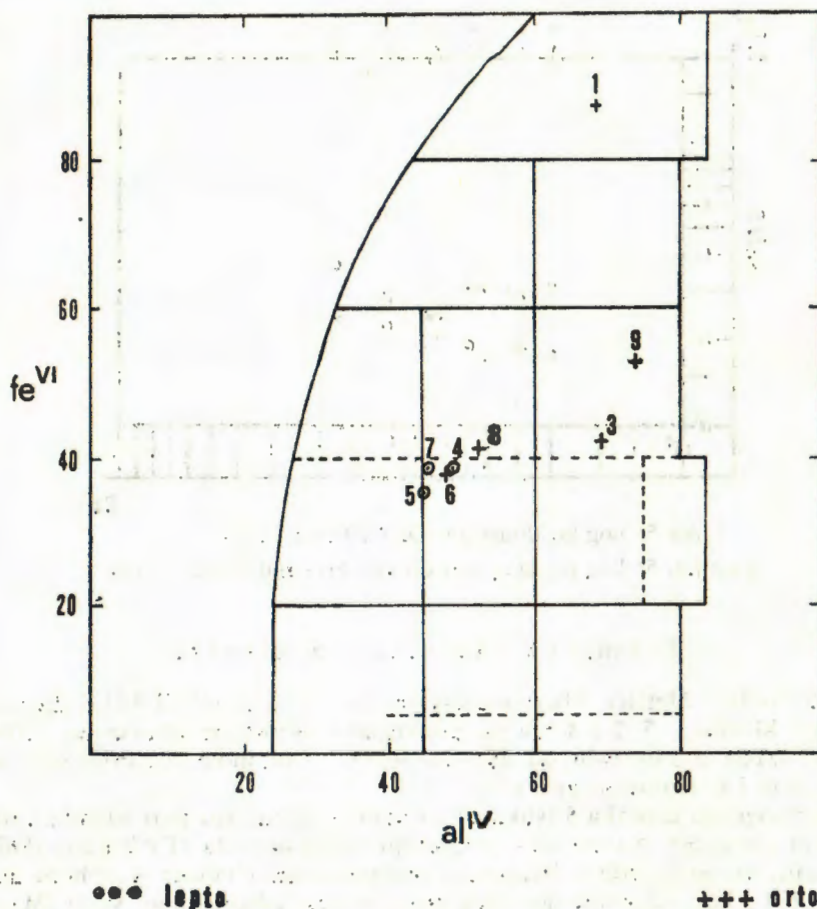
Foster (1962) svoju klasifikaciju temelji na dva tipa izomorfne zamjene, na $Fe^{2+} \leftrightarrow Mg^{2+}$ i na $2 Al^{3+} \leftrightarrow (Si^4 + Mg^{2+})$, i odgovarajuće tome koristi parametre Si i Fe^{2+}/R^{2+} .

Rezultat klasifikacije naših uzoraka klorita po postupku Trögera i Trochima (Tröger, 1967), a na osnovi molarnih postotaka Al^{IV} i Fe^{VI} prikazan je, osim u tabeli 3, i na slici 4.

Iz tabele 3 vidi se da postoje određene razlike u razvrstavanju ispitanih osam uzoraka klorita prema različitim postupcima, koji je, međutim, svaki za sebe pokazao da se radi o tri skupine klorita; o tome поближе u genetskom dijelu.

TABELA 3: Klasifikacija istraženih klorita prema različitim autorima
 TABLE 3: Classification of investigated chlorites according to different authors

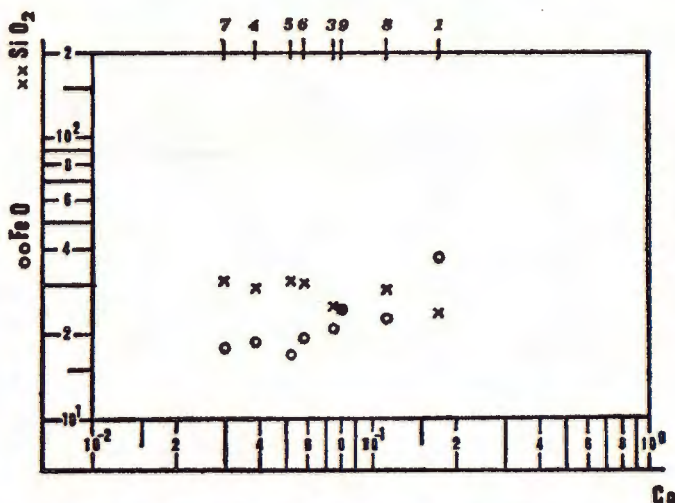
Uzorak Sample	Hey, 1954		Foster, 1962	Kepežin- skas 1965	Tröger & Trochim (Tröger, 1967)		
	grupa group	ime name	ime name	ime name	ime name	niz serie	grupa group
1	oksidirani oxidized	turingit thuringite	turingit thuringite	turingit thuringite	bavalit bavalite	Fe(II)	orto ortho
3	orto ortho	ripidolit ripidolite	ripidolit ripidolite	ripidolit ripidolite	Fe-ripidolit Fe-ripidolite	Mg-Fe(II)	orto ortho
9	orto ortho	ripidolit ripidolite	ridiolit ripidolite	ripidolit ripidolite	Fe-ripidolit Fe-ripidolite	Mg-Fe(II)	orto ortho
8	orto ortho	piknoklorit pynochlorite	brunsvigit brunsvigite	proklorit prochlorite	Fe-piknoklorit Fe-pynochlorite	Mg-Fe(II)	orto ortho
6	orto ortho	piknoklorit pynochlorite	brunsvigit brunsvigite	proklorit prochlorite	piknoklorit pynochlorite	Mg-Fe(II)	orto ortho
7	oksidirani oxidized	šamozit chamosite	brunsvigit brunsvigite	proklorit prochlorite	delesit delessite	Mg-Fe(II)-Fe(III)	lepto
4	oksidirani oxidized	šamozit chamosite	brunsvigit brunsvigite	proklorit prochlorite	delesit delessite	Mg-Fe(II)-Fe(III)	lepto
5	oksidirani oxidized	šamozit-delesit chamosite-delessite	brunsvigit brunsvigite	proklorit prochlorite	delesit delessite	Mg-Fe(II)-Fe(III)	lepto



Slika 4: Projekcija uzoraka klorita na osnovu al^{IV} i fe^{VI} parametara sa poljima prema Trögeru (1967)
x-ortokloriti o-leptokloriti

Text-fig. 4: Projections of the chlorite samples by using al^{IV} and fe^{VI} parameters with field contours according to Tröger (1967)
x — orthochlorite o — leptochlorite

Konačno, u vezi s mikroelementima ustanovljeno je da log-log dijagram Co-FeO (slika 5) pokazuje dobru pozitivnu korelaciju između Co i FeO; dok se iz log-log dijagrama Co-SO₂ vidi suprotan trend: tako je najviši sadržaj kobalta utvrđen u bavalitu (1), niži u Fe-piknokloritu (8) i u Fe-pidolitu (3 i 9), dok je najniži u piknokloritu (6) i u delesitima (4, 5 i 7).



Slika 5: Log log dijagram Co-FeO i Co-SiO₂
Text-fig. 5: Log log diagram Co vrs. FeO and Co vrs. SiO₂

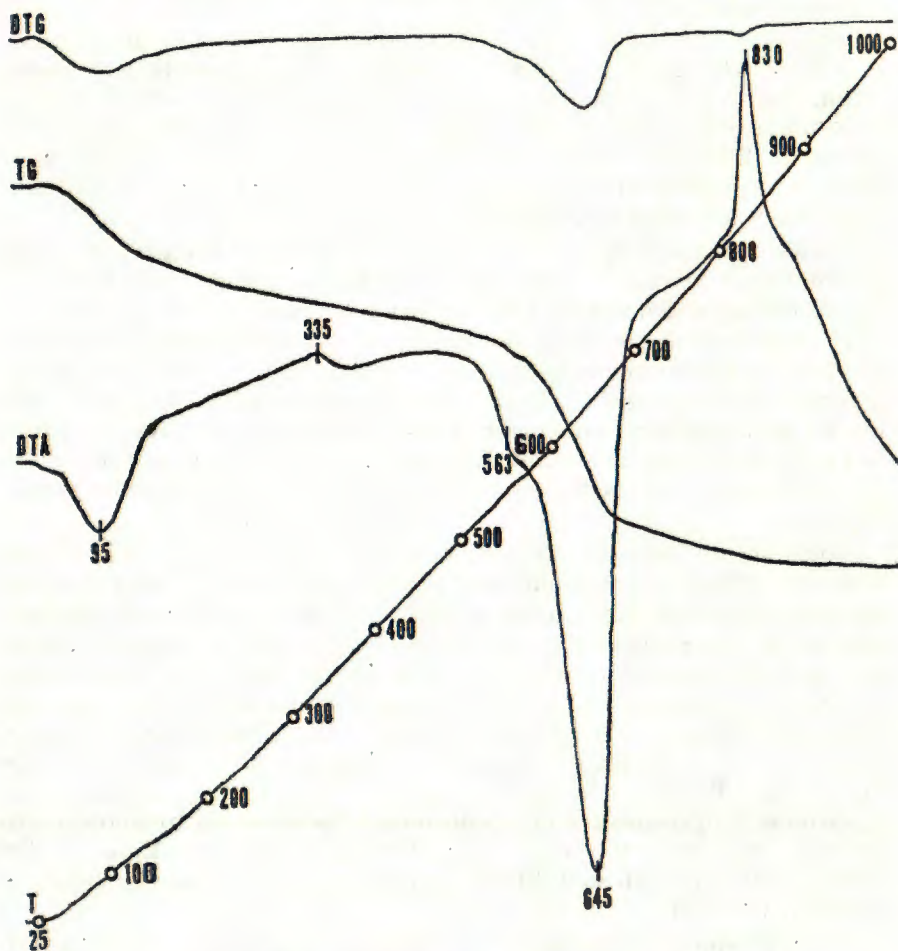
Termička ispitivanja klorita

Na uređaju Mettler Thermoanalyser Ta 1-193 u »JUCEMI«, Zagreb, uzorci klorita 1, 5, 7 i 8 bili su podvrgnuti termičkim analizama (DTA, TG i DTG) u intervalu od 25° do 1000°C s brzinom zagrijavanja od 10°C/min i u atmosferi zraka.

Termogrami uzoraka 5 (slika 6) i 7 vrlo su slični, što je u skladu s njihovim sastavom. Naime, oba pripadaju grupi delesita (Tröger, 1967). Počinju sa dosta dobro izraženim endotermnim efektom s vrhom kod oko 95°C, koji odgovara gubitku higroskopno adsorbirane vode (Mackenzie, 1957). DTA krivulja nastavlja sa blagim, općenito uzevši eksotermnim povijanjima, unutar zvonoliko formiranog toka krivulje u temperaturnom intervalu do oko 500°C. Istovremeno TG krivulja bilježi polagani ali stalni gubitak težine, dok DTG krivulja nije registrirala nikakve promjene. Vjerojatno ta pojava odgovara malom doprinosu od kristalizacije amorfnog željezovitog materijala (uz oslobađanje suvišne vode); vrlo slabo izraženo trošenje već je bilo spomenuto u opisu uzoraka.

Glavni endotermni maksimum sa vrhom kod 645°C vrlo je lijepo razvijen, ali sa jasno vidljivom stepenicom, koja odgovara još jednom manjem endotermnom efektu kod 580°C. Sumnja na eventualno prisutan kvarc, koji rendgenografski nije bio utvrđen, otklonjena je postupkom hlađenja i ponovnog žarenja u ispitivanom temperaturnom području,

nakon što je proces termičke dekompozicije klorita već završen. Osim toga, uočena je posebna forma DTA krivulje već izarenog uzorka klorita, o čemu će kasnije biti više riječi. Pojava dva endotermna vrha upućuje na postupni gubitak hidroksilnih skupina, pretežno iz brucitnog sloja rešetke klorita, uz uočljivu tendenciju cijepanja reakcije na dva termički odvojena procesa, što bi moglo biti uvjetovano bimodal-



Slika 6: Termička analiza uzoraka 5. Prikazane su DTA, TG, DTG i T — krivulje.

Text-fig. 6: Thermal analysis of sample No. 5; DTA, TG i DTG and T curves are presented.

nom raspodjelom veličine čestica inače fino smrvljenog klorita. Na TG i DTG krivulji cijepanje reakcija svelo se na sporiji gubitak težine (TG), odnosno na asimetriju minimuma (DTG).

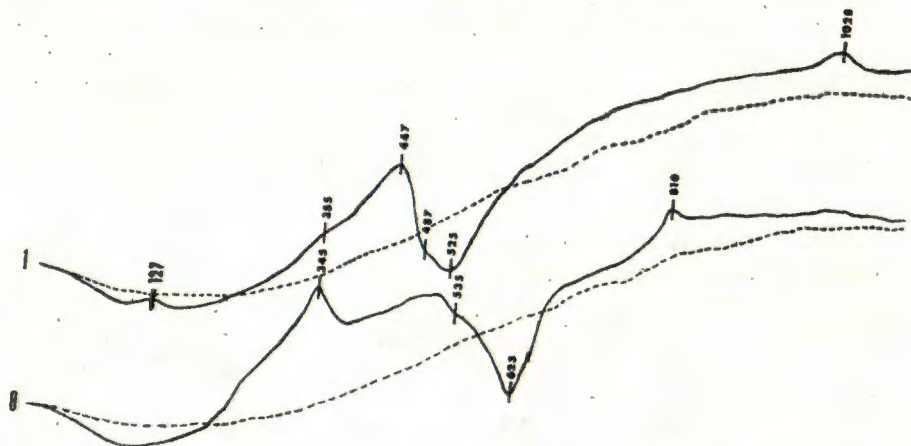
Oštrom egzotermnom vrhu kod 830°C prethodni vrlo slaba, tek blagim otklonom na DTG krivulji uočena, endotermna reakcija kod 825°C, koja odgovara gubitku preostale hidrosilne grupe talknog dijela strukture, tj. definitivnom raspadu kristalne rešetke klorita. Stvaranje nove kristalne faze odvija se kod 830°C.

Termogram uzorka 8 (slika 7) prilično je sličan termogramima uzoraka 5 i 7. Gubitak higroskopno adsorbirane vode registriran je nešto većom površinom endotermnog efekta sa vrhom kod 115°C. Dobro se je formirao egzotermni vrh kod oko 350°C, koji vjerojatno potječe od oksidacije Fe^{2+} u Fe^{3+} . Glavni endotermni vrh kod 638°C, kao i prethodni manji endotermni vrh kod 563°C, pomaknuti su prema nižim temperaturama u odnosu na uzorke 5 i 7.

Uzorak 1 (slika 7) dao je termogram koji je bitno drugačiji od ostalih ispitivanih klorita. Gubitak higroskopno adsorbirane vode predstavljen je plitkim endotermnim povijanjima u temperaturnom intervalu do 200°C. Egzotermna povijanja mnogo su jače izražena nego kod drugih uzoraka, sa egzotermnim maksimumima kod 350°C i 448°C. Glavni endotermni minimum kod 545°C skoro je jedinstven na DTA krivulji s vrlo blagim povijanjem pri samom vrhu, dok DTG krivulja pokazuje dvostepen gubitak hidrosilnih grupa. Egzotermni vrh nije jasno definiran, jer DTA krivulja u tom području ima umjesto oštrog maksimuma zvonoliki oblik.

Globalno, sve jače otklanjanje DTA krivulje od horizontale u egzotermnom smislu u temperaturnom intervalu od 200°C i dalje može se objasniti razlikama u promjeni toplinskog kapaciteta izarenih uzoraka klorita i samog standarda sa temperaturom. Do toga zaključka došlo se usporedbom termograma snimljenih na Thermoanalyseru TAL-193, firme Mettler, sa neovisnim DTA krivuljama uzoraka 1 i 8, kao i sa krivuljama zagrijavanja nakon DTA zaostalog žarenog materijala istih uzoraka snimljenih pomoću automatskog instrumenta firme Gebrüder Netzch Selb/Bayern u Institutu »Ruđer Bošković«, Zagreb; analiza je izvršena u temperaturnom intervalu od 25° do 1200°C sa brzinom zagrijavanja 10°C/min u atmosferi zraka. Snimak uzorka 1 pokazao je još jedan egzotermni vrh kod 1028°C, a otklanjanje od osnovne linije se ponovilo (slika 7).

Uspoređivanjem temperatura endotermnih maksimuma na DTA krivuljama i ionskih brojeva u kristalokemijskim formulama istraženih klorita, uočeno je da porastom supstitucije Mg^{2+} sa Fe^{2+} opada temperatura parova endotermnih maksimuma kod oko 645°C i jedva uočljivog endotermnog efekta na oko 825°C (tabela 4).



Slika 7: Diferencijalno-termička analiza uzoraka, 1 i 8: puna linija — analiza svježeg materijala; crtkana linija — analiza već izarenog materijala

Text-fig. 7: Differential thermal analysis of samples 1 and 8: full line — analysis of original material; dashed line — repeated DTA of already heated material

TABELA 4: Veza između temperature endotermnih reakcija i sadržaja Fe

TABLE 4: Relation between the temperature of endothermic reactions and Fe²⁺ content

Uzorak Sample	Fe ²⁺	Endotermni vrhovi Endothermic peaks (°C)		
5	1.409	576	645	827
7	1.531	580	645	825
8	1.951	563	638	—
1	3.610	—	545	—

Na TG krivuljama svih istraženih klorita uočavaju se dvije stepenice: prva od dehidratacije i druga od dehidroksilacije. Između te dvije reakcije vaga je i dalje registrirala polagani gubitak težine, tako da se nije mogao točno odrediti početak dehidroksilacije brucitnog sloja; treća teoretski moguća stepenica, koja bi odgovarala dehidroksilaciji talknog sloja rešetke klorita nije prisutna. Poredbena tabela 5 rezultata kemijske analize za H₂O⁻¹¹⁰ i H²O⁺¹¹⁰, te za njih zbroj sa gubicima te

žine do 110°C i 1000°C (ukupni gubitak) preračunatim iz TG krivulje, pokazuje dobar sklad za uzorak 8. Razlike, koje se uočavaju kod uzoraka 5 i 7, mogu se objasniti razlikama u higroskopno adsorbiranoj vodi, čija količina raste stajanjem vrlo fino smrvljenih uzoraka duže vrijeme na zraku. Obratna razlika, u odnosu na prije uočenu tendenciju, kod uzorka 1 može se pripisati oksidaciji Fe^{2+} u Fe^{3+} , koja na TG krivulji djelomično kompenzira gubitak na težini zbog dehidroksilacije.

TABELA 5: Gubitak težine (tež. %) /
TABLE 5: Loss of weight (weight %)

Uzorak Sample	Iz kemijske analize From chemical analysis			Iz TG krivulje From TG curves	
	H ₂ O ⁻¹¹⁰	H ₂ O ⁺¹¹⁰	Σ	110°C	1000°C
1	0.68	11.55	12.23	1.38	9.67
5	1.10	12.51	13.61	1.49	14.21
7	0.51	11.46	11.97	1.81	13.20
8	0.54	11.44	11.98	0.83	11.84

Rendgenogrami praška zaostalih nakon termičke analize svih uzoraka klorita tipični su za loše kristalizirane materijale. Vide se samo tri vrpce koje odgovaraju najjačim linijama ($I > 50$) spinela (Brown, 1961), što je ipak dokaz da se iz amorfne faze, zaostale nakon dekompozicije klorita, egzotermnom reakcijom kod 830°C formirao spinel. Rendgenogram praška uzorka 1, koji je žaren dva sata na 1200°C, pokazuje jasan spektar linija hematita (Bery & Thompson, 1962) uz još uvijek slabo izražen spektar difuznih linija spinela.

Rendgenska ispitivanja klorita

Izvršena su snimanja svih uzoraka mineralnog praha klorita u asimetričnoj kameri Guinier-de Wolff No II (Enraf-Nonius), gdje kao monohromator služi tanka, orijentirano odrezana kvarcna pločica. Uzorci su snimljeni Cu-K_α zračenjem. Očitavanje položaja linija na pojedinoj traci (istovremeno se vrši snimanje četiri uzoraka), koja predstavlja difrakcijsku sliku jednog uzorka, izvršeno je na Guinierovom čitaču (Enraf-Nonius).

Paralelno su vršena snimanja uzoraka (kapilara promjera 0,3 mm) u velikoj Philipsovoj cilindričnoj kameri nominalnog promjera 114,83 mm uz ulaganje filma po Straumanisu i sa Co-K_α zračenjem (Fe-filter). Za mjerenje dobivenih rendgenograma upotrebljen je precizni uređaj firme Norelco.

TABELA 6: Parametri jedinične ćelije klorita
TABLE 6: Unit cell parameters of chlorites

Uzorak Sample	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å ³)	c sin β	
7	D	5.3560(34)	9.2836(44)	14.2746(68)	97.166(60)	704.544	14.163
	K		9.2633				14.247
	R		9.2759				
	H	5.3515	9.2751				14.195
8	D	5.3535(34)	9.2651(48)	14.2339(76)	97.260(66)	700.351	14.120
	K		9.2671				14.180
	R		9.2885				
	H	5.3534	9.2603				14.149
1	D	5.4003(45)	9.3308(82)	14.2505(102)	97.075(75)	712.604	14.142
	K		9.3464				14.122
	R		9.3383				
	H	5.3855	9.3164				14.093

Tumač:

Key:

D— vrijednosti iz rendgenograma praška
values derived from X-ray powder diagrams

H, R, K — izračunate vrijednosti prema jednadžbama regresije Hey (1954), Radoslovich (1962), i Kepežinskas (1965).
Values calculated by the regression equation of Hey (1954); Radoslovich (1962), and Kepežinskas (1965).

Indiciranje oko 20 refleksa izvršeno je pomoću literaturnih podataka (Brown, 1961; Brown & Bailey, 1962; Borg & Smith, 1969) a na osnovi prostorne grupe C2/ m

Parametri monoklinske jedinične ćelije su izračunati na osnovi eksperimentalnih podataka, dobivenih velikom cilindričnom kamerom za međumrežne razmake refleksa pouzdano određenih indeksa; kod uzorka 1 korišteno je svega 17 refleksa, a kod uzoraka 7 i 8 po 20 refleksa. Račun i utočnjavanje parametara je izvršeno metodom najmanjih kvadrata na računaru UNIVAC-1106 Sveučilišnog računskog centra prema PARAM programu, koji je uključen u X-RAY 67/69 sistem kristalografskih programa. Prethodno izvršen račun s poznatim podacima za proklorit (Borg & Smith, 1969) potpuno je zadovoljio.

Činjenica, da tip izomorfne zamjene u kloritima uvjetuje osjetnu izmjenu, između ostalih fizičkih veličina, i parametara jedinične ćelije, potakla je brojna istraživanja, koja tretiraju taj problem; npr. Hey

(1954), Brindley & Gillery (1956), Brown (1961), Radoslovich (1962), Petruk (1964), Lapham (1958), Kepežinskas (1965), Wetzel (1973). Na osnovi strukturnih kemijskih formula izračunati parametri (a , b i $\cos \beta$) jedinične ćelije klorita 1, 7 i 8 prema jednadžbama regresije uspoređeni su u tabeli 6 s vrijednostima parametra dobivenim iz rendgenograma praška; pripadne standardne devijacije su u zagradi.

Vrijednosti za $\cos \beta$, dobivene iz rendgenograma, pokazuju negativnu korelaciju prema Al^{IV} , dok isti parametar iz jednadžbi regresije to ne pokazuje, već je pod utjecajem i Al^{IV} i Fe^{3+} (Hey, 1954) ili pak varirajućeg sadržaja Al^{VI} , Fe^{3+} , Fe^{2+} i Mg u oktaedrijskom dijelu strukture (Kepežinskas, 1965). Fe^{2+} , Fe^{3+} i Mn utječu pozitivno na povećanje vrijednosti periode duž [100]. Uz dominantan pozitivan utjecaj Fe^{2+} na povećanje b_0 brida ćelije nije moguće uočiti pravilnosti s obzirom na utjecaj drugih faktora. Izračunate vrijednosti za $V(\text{Å}^3)$, dobivene obradom eksperimentalnih podataka, za klorite 1, 7 i 8 pokazuju da se radi o tri različite vrste klorita, što je u lijepom skladu s njihovim položajem u klasifikaciji po Tröger-u (tabela 3.).

Uspoređivanjem relativnih refleksa 001 vidi se da su neparni refleksi, i inače već relativno slabi, sve slabiji sa povećanjem učešća teških atoma u oktaedrijskom dijelu formule klorita (Brindley & Gillery, 1956; Schoen, 1962). Promatranjem odnosa intenziteta refleksa tipa $20\bar{1}$ i $20\bar{1}$ (Brown & Bailey, 1962), ustanovljeno je da istraživani kloriti pripadaju politipu IIb prostorne grupe $C2/m$.

Optička opažanja

Kloriti su u obliku zaobljenih do idealnih šesterokutnih listića, te pravilnih do crvoliko svinutih stupića. Stupići klorita, sastavljeni od paketa listića paralelnih sa (001), obično su kratki i zbog savijanja podsjećaju na lepezu. Po veličini duže dijagonale šesterokutnog listića i dimenzija stupića mogu se svrstati u tri grupe: sa oko 0.15 mm, odnosno 0.8×0.15 mm uzorci 1 i 9; oko 0.2 mm, odnosno 1.4×0.2 mm uzorci 3, 4, 5, 7 i 8; i konačno oko 0.3 mm, odnosno 1.2×0.3 mm uzorak 6. Boja klorita je ili zelenkastosmeđa (2), ili maslinastozeleena (3, 4, 5, 7, 8 i 9) ili zelena poput boje lovorovog lista (1 i 6). Trošenje, popraćeno promjenom boje rubnih dijelova listića iz zelene u smeđu, jače je zahvatilo jedino uzorak 2, dok je kod ostalih uzoraka neznatno ili najviše do oko 5% (uzorci 3 i 4).

Kloriti se nisu pokazali kao zahvalan materijal za optička istraživanja. Preparati za mikroskopsku analizu dobiveni su uranjanjem klorita u kanadski balzam, a ne standardnim postupkom – brušenjem. Tako slijepljeni listići i stupići klorita redovito su bili deblji od normalnih mikroskopskih preparata. Listići klorita, budući da su u ravnini prepara-

ta, ne pokazuju pleohroizam. Kod stupića klorita opaža se izraziti pleohroizam od zelenkasto žutih boja, paralelno osi, do zelenih, okomito na os stupića (uzorci 3, 6, 7 i 9).

Među ukrštenim nikolima listići su tamnosive boje ili pokazuju anomalne ljubičastosmeđe (9) ili sivoplave boje (8). Katkada se zbog debljine listića navedene interferencijske boje vide samo na rubovima. Stupići pokazuju življe interferencijske boje; npr. blijedožuta (5, 6 i 7) ili žutozelena (3 i 9), koje su djelomično prekrivene vlastitim bojama; zbog listićave građe stupići pokazuju i efekt agregatne polarizacije. U konvergentnom svjetlu zapaža se deformirani križ, koji se samo katkada zakretanjem mikroskopskog stolića neznatno razilazi (3, 6 i 9). Prema tome, istraženi kloriti uglavnom se ponašaju kao optički jednoosni; svi su pozitivni, osim uzorka 1. Pozitivan karakter dvoloma inače je izuzetak kod delesita, no ovdje (7) je u skladu s njegovim kemizmom, koji je blizak granici prema ripidolitu.

TABELA 7: Sastav mineralnih asocijacija
TABLE 7: Composition of mineral association

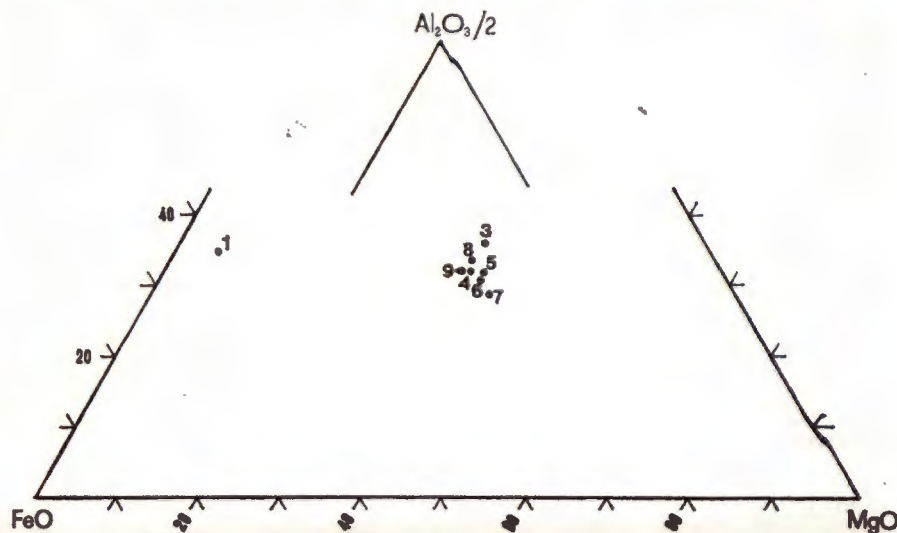
Uzorak-Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Klorit Chlorite	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Kvarc Quartz	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Adular Adularia				+	+				
Hornblenda Hornblende				+	+				
Pirit Pyrite				+		+		+	
Kalcit Calcite			+	+		+			
Turmalin Tourmaline			+						
Epidot Epidote		+							
Sericit Sericite		+							
Plagioklas Plagioclase									+

Geneza

Mineralne asocijacije metamorfnih stijena jugozapadnog dijela Psnja u skladu su sa fizičko-kemijskim uvjetima gornje granice facijesa zelenih škriljaca, i kao takve sadrže klorite kao česti stabilni sastojak. Ispitani kloriti također se uklapaju u uvjete koji odgovaraju torn facijesu, kako se to može vidjeti projiciranjem njihova sastava u trokomponentni dijagram $Al_2O_3/2 - MgO - FeO$; komponenta FeO zapravo znači $FeO + 2Fe_2O_3 + 2Cr_2O_3$. Osim uzorka 1, svi kloriti projicirani u isti dijagram padaju unutar polja analiza prvog reda za 40 klorita facijesa zelenih škriljaca i epidotskih amfibolita (Kepežinskas, 1965), slika 8.

Mada mineralne asocijacije ispitivanih pukotinskih minerala, a prema tome i klorita, odgovaraju PT uvjetima facijesa zelenih škriljaca, genetski se ne mogu vezati za metamorfne procese. Da se radi o drugoj vrsti geneze može se zaključiti već i po načinu pojavljivanja. Ova skupina minerala nalazi se isključivo u pukotinama i prslinama tvoreći veće ili manje žile, što ukazuje da se postanak ovih minerala može vezati za cirkulaciju otopina.

Istraživanjem sakupljenih uzoraka zapaženo je, da se žilne asocijacije (tabela 7) ne sastoje uvijek od istih minerala. Jedino su klorit i kvarc utvrđeni u svim žilama. Kloriti su zastupani sa orto i leptu varijetetima.



Slika 8: Projekcija klorita u dijagramu $Al_2O_3/2 - MgO - FeO$ gdje FeO označava $(FeO + 2Fe_2O_3 + MnO)$

Text-fig. 8: Projection of chlorites in $Al_2O_3/2 - MgO - FeO$ diagram where FeO stays for $(FeO + 2Fe_2O_3 + MnO)$

S obzirom na fizička i kemijska svojstva, istraženi tipovi klorita mogu se razvrstati u tri skupine: a) bavalit (1), koji se izrazito razlikuje od svih ostalih klorita; b) Fe-ripidolit (3 i 9) delesit (4, 5 i 7) i piknoklorit (8) čini prelaz između grupe b) i c). Ovi varijeteti klorita locirani su tako, da se delesiti i piknokloriti nalaze u amfibolitima Jezerice, Fe-ripidoliti u amfibolitu Rašaške i uz kontakt amfibolita i granita u Zovičkom potoku, dok je bavalit nađen u granitu desne rašljaste pritoke Rašaške (slika 1).

Kepežirskas (1965) je na osnovi 232 odabrane i statistički obrađene analize klorita dobio opću sliku o promjeni srednjeg sadržaja osnovnih komponenta (Al, Si i f) u 11 paragenetskih tipova klorita; podatke je prikazao u vidu eliptičnih polja sa 95% vjerojatnosti. Vrijednosti za Si i Al, iz strukturalnih kemijskih formula, te f faktora parcijalne željezovitosti, ne pružaju za sve ispitivane klorite jednoznačnu sliku o paragenetskoj pripadnosti. Uzorci 4, 5, 6 i 7 projiciraju se u polje koje odgovara kloritima iz bazičnih magmatskih stijena. Međutim uzorci 8, 3 i 9 nalaze se u dijagramu Al-f unutar ili blizu polja klorita vezanih za Cu-ležišta; s druge strane, u dijagramu Si-f ti su uzorci manje ili više udaljeni od polja koje obuhvaća klorite iz kloritskih škriljaca, kvarčnih žila i granita, što je prihvatljivije, kako stoga što su nađeni u blizini granitnih proboja, tako i stoga što Cu nije u kloritima utvrđen niti kao mikroelement. Uzorak 1, nađen u kataklaziranom granitu, prema spomenutom dijagramu odgovara kloritima iz sulfidno-kasiteritskih ležišta.

Projekcija molekularnih postotaka al^{IV} i fe^{VI} istraženih klorita u paragenetski dijagram prema Trögeru i Trochimu (Tröger, 1967), pokazuje da uzorci 4, 5 i 7 (delesiti) i 6 (piknoklorit) odgovaraju kloritima bazaltnih mandulastih stijena, uzorak 8 (Fe-piknoklorit) kloritima u dijabaznoj osnovnoj masi i spililitima, dok uzorci 1, 3 i 9 odgovaraju kloritima u vrućim hidrotermalnim žilama.

Polazeći od tih paragenetskih podjela, u prvi mah se stiče dojam kontravernih podataka o genezi klorita. Genetska veza između žilne asocijacije i okolne metamorfne sredine može se očekivati, ako se uzme u obzir da dio okolnih amfibolita pripada orto stijenama, čije reliktno strukture se mjestimično mogu zapaziti (Marci, 1971).

U toku preliminarnih istraživanja »metadijabaznih« stijena, na području Jezerice i Zovičkog potoka (Trešnjevo brdo), ustanovljeno je da ti dijabazi, slično kloritima, sadrže Co a ne sadrže Ti, V, Ni, Pb, Zn i Cu, kao što je to slučaj kod granitskih i amfibolitskih stijena tog područja (Marci, 1973). Ova raspodjela mikroelemenata ukazuje na moguću genetsku vezu kloritskih žila i »metadijabaza« a istovremeno geokemijski odvaja klorite od granitskih i amfibolitskih stijena.

Mada je o porijeklu hidrotermi za sada još uvijek teško nešto sa sigurnošću tvrditi, vjerojatna je pretpostavka da su hidrotermalne otopine regenerativnog karaktera i da potječu iz dubljih nivoa. Cirkulaciju tih otopina olakšala je i jaka razdrobljenost okolnih stijena. Razlike u

temperaturi hidrotermi za vrijeme kristalizacije klorita mogle bi objasniti razlike u kernizmu, odnosno u prisutnim varijetetima klorita.

Koristimo priliku da se najiskrenije zahvalimo kolegici dr Biserki Prodić-Kojić za pomoć kod računske obrade podataka i kolegama Radovanu Halle (JUCEMA – Zagreb, Istraživački odjel) i Zlatku Despotoviću (Institut »Ruder Bošković«, Zagreb) za izvedene termičke analize.

Primljeno 02. 04. 1975.

Mineraloško-petrografski zavod
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu,
Demetrova 1, 41000 Zagreb

LITERATURA

- Berry, L. G. & Thompson, R. M. (1962): X-ray powder data for ore minerals: The peacock atlas — Geol. Soc. Am., Mem., 85, 281 str. 27 table New York.
- Borg, I. Y. & Smith, D. K. (1969): Calculated x-ray powder patterns for silicate minerals. — Geol. Soc. Am., Mem., 122, 908 str. Boulder.
- Brindley, G. W. & Gillery, F. H. (1956): X-ray identification of chlorite species. — Am. Min., 41/394, 169—186. Washington.
- Brown, G. (1961): The x-ray identification and crystal structures of clay minerals. — XI+544 str. Min soc. London.
- Brown, B. E. & Bailey, S. W. (1962): Chlorite polytypism: I. regular and semirandom one-layer structures. — Am. Min., 47/7—8, 819—850. Washington.
- Foster, M. D. (1962): Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. — U. S. Geol. Surv. Prov. Paper, 414-A, 33 str., Washington; citirano prema Kepežinskas, K. B. (1969): Statističeskij analiz hloritov i ih paragenetičeskie tip. — Izd. Nauka, 135 str., Moskva.
- Hey, M. H. (1954): A new review of the chlorites. — Min. Mag., 30/224, 277—292. London.
- Kepežinskas, K. B. (1965): Statističeskij analiz hloritov i ih paragenetičeskie tip. Izd. Nauka, 135 str. Moskva.
- Kišpatić, M. (1892): Prilog geoložkom poznavanju Psunja. — Rad JAZU, 109, Mat.-prir. razred 14, 124—181, Zagreb.
- Koch, F. (1919): Grundlinien der Geologie von West-Slavonien. — Glasnik hrv. prir. društva, 31/4, 217—237, Zagreb.
- Lapham, D. M. (1958): Structural and chemical variation in chromium chlorite. — Am. Min., 43/9—10, 921—956. Washington.
- Mackenzie, R. C. (1957): The differential thermal investigation of clays. — Min. soc., London.
- Marci, V. (1971): Metasomatski procesi u kontaktnim zonama granita i amfibolita na području Donje Rašaške (Psunj). — Geol. vjesnik, 24, 123—131, Zagreb.
- Marci, V. (1973): Geneza granitnih stijena Psunja. — Acta geol., 8/5 (Prir. istraž. Jugosl. akad. znan. umjet. 40), 195—231 (1—41), Zagreb.
- Meites, L. (1955): Polarographic techniques. — Interscience publishers Inc., XIII+317 str. New York.

- Milner, G. W. C. (1957): The principles and applications of polarography and other electroanalytical processes. — Longmans, Green & Co., XXVII + 729 str., London-New York-Toronto.
- Petruk, W. (1964): Determination of the heavy atom content in chlorite by means of the x-ray diffractometer. — *Am. Min.* 49/1—2, 61—71. Washington.
- Radoslowich, E. W. (1962): The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates: II. Regression relations. — *Am. Min.*, 47/5—6, 617—636. Washington.
- Schoen, R. (1962): Semi-quantitative analysis of chlorites by x-ray diffraction. — *Am. Min.*, 47/11—12, 1384—1392. Washington.
- Sendel, E. (1964): Kolorimetričke metode opredelenie sledov metallov. — Mir, 902 str., Moskva.
- Stur, D. (1861—62): Erste Mitteilung über die geologische Uebersichtsaufnahme von West-Slavonien. — *Jahrb. geol. Reichsanst.* 12, Verhändl. (1861), 115—118, Wien.
- Stur, D. (1861—62): Zweite Mitteilung über die geologische Uebersichtsaufnahme von West-Slavonien. — *Jahrb. geol. Reichsanst.* 12, Verhändl. (1862), 200—205, Wien.
- Šćavničar, B. (1965): Termičke, strukturne i kemijske karakteristike klorita s Papuka. — *Geol. vjesnik*, 18/2, 269—280, Zagreb.
- Šćavničar, S. & Šinkovec, B. (1964): Talk-kloritni škriljci na istočnim obroncima Psunja. — *Geol. vjesnik*, 17, 3—18, Zagreb.
- Tajder, M., (1969): Geneza blastoporfirnog epidot-amfibolita na području Omanovca u Psunju. — *Acta geol.* 6 (Prir. istraž. Jugosl. akad. znan. umjet. 36). 5—15, Zagreb.
- Tröger, W. E. (1967): Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. Teil 2. E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, XI+822, Stuttgart.
- Vogel, A. I. (1961): A text-book of quantitative inorganic analysis including elementary instrumental analysis. Third edition. Longmans, XXIX+1216, London.
- Wetzel, R. (1973): Chemismus und physikalische Parameter einiger Chlorite aus der Grünschieferfazies. — *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, 53/2, 273—298, Zürich.

V. MARCI, S. MEĐIMOREC & S. ŠĆAVNICAR

VEIN ASSEMBLAGES OF CHLORITE IN SOUTHWESTERN PART OF MT. PSUNJ (NORTHERN CROATIA)

During the investigation of metamorphic rocks of the southwestern part of Mt. Psunj, fissure veins filled with a mineral association, which differ from that of adjacent metamorphic rocks, were discovered. The mineral of particular interest was chlorite with almost pure accumulations. Investigated samples were collected along the valley of the Jezerica and Rašaška creeks and their affluents, about 18 km north from the village of Okučani (fig. 1).

Mineral assemblages of the veins were determined on the base of stereo-microscopic, microscopic and qualitative X-ray analysis. The veins are composed of the following minerals: chlorite, quartz, calcite, pyrite, tourmaline, adularia and hornblende. These minerals, of which chlorite is the most abundant constituent, fill the veins in different combinations. Chlorite is also a very important constituent of the other metamorphic rocks of Mt. Psunj.

Using available laboratory techniques very clean specimens of chlorite were separated for the chemical, differential-thermal and X-ray analyses, except sample No-2, which contains too many impurities.

A quantitative chemical composition (Table 1) of nine samples was obtained by a combination of the standard classic gravimetric and volumetric analyses with complexometric and spectrophotometric analyses.

By polarographic techniques it was determined, that there is a remarkable concentration of cobalt, while the other elements such as Pb, Cu, Ni, V and Zn are absent. Data obtained from of chemical analyses (weight percent) were used for the calculating of structure formula of chlorites (Table 2) on the basis of 18 (O, OH) ions which correspond to a half the unit cell.

In chlorites (Tables 2) a wide range of isomorphous substitution occurs; silicon and magnesium are replaced by aluminium (sample 6) as a coupled substitution $\text{Si Mg} \leftrightarrow \text{Al}^{\text{IV}} \text{Al}^{\text{VI}}$. Also there are heterogenous isomorphism (samples 1, 3, 9) of the type $\text{Si Mg} \leftrightarrow \text{Al}^{\text{IV}}(\text{Al}^{\text{VI}}, \text{Fe}^{2+})$. In the remaining samples with $\text{Al}^{\text{IV}} \text{Al}^{\text{VI}}$ the additional $\text{M}^{2+} \leftrightarrow \text{M}^{3+}$ substitution must take place. All determined chlorites have trioctahedral structure, because the number of vacancy of the octahedral sites does not exceed 9%.

There is a difference between the observed and theoretical content of (OH)-ions. The excess of (OH)-, which is in accordance with the deviations of total positive charge from theoretical value of 28, may be due to a small amount of interlayer waters.

Calculated parameters (Table 2) give a classification which was recommended by Hey (1954), Forster (1962), Kepežinskas (1965) and Tröger & Trochim (in Tröger, 1967).

Investigated varieties of chlorite are classified into three groups (Table 3).

a) Bavalite (1), found in cataclastic granite near the contact with amphibolite in the right affluent of Rašaška creek.

b) Fe-ripidolite from the fine-grained blasto-ophitic amphibolite of Rašaška (3), and from the contact zone between amphibolite and granite in Zovik creek (9).

c) Delesite (4, 5, 7) and picnochlorite (6) from the fine-grained blasto-ophitic and dense amphibolite of Jezerica. Fe-picnochlorite (8) is a transitional type between b and c groups. It was also found in Jezerica creek.

Log-log diagram Co vs. FeO show very good positive correlations, but the opposite trend is observed for Co vs. SiO₂ diagram (Fig. 5).

Sample (8) has a similar thermal diagram (DTA, TG and DTG) as samples (5) and (7). After dehydration at about 200°C, the DTA curve deviates from horizontal line in exothermic character, probably owing to a difference in the change of the heat capacity of the sample and temperature standard (Fig. 7).

The main endothermic maximum shows the tendency of splitting into two thermally separated processes (645°C and 580°C), which depend, probably on bimodal distributions in magnitude of the fraction of chlorite (Fig. 6).

Sample (1) has the main endothermic maximum of the DTA curve nearly uniform, while the DTG curve shows two-stepped dehydroxylations.

While the DTA curves of the samples 5, 7 and 8 at 850 show a sharp peak (crystallization of spinels), the DTA curve of sample 1 is bell-shaped, in the same temperature interval, with an additional exothermic peak at 1028°C (crystallization of hematite).

Increase of substitution Mg^{2+} with Fe^{2+} caused decreasing of the temperature in the endothermic maximum (Table 4).

The balance registered a continuous loss of the weight on the TG curve between two steps (dehydration and dehydroxilation); this may explain the differences in the loss of the weight between the chemical analysis and calculated from TG curve (Table 5).

X-ray powder diagrams (the large cylindric and Guinier-de Wolff No II camera) show a complete spectrum of lines for chlorite. Parameters of monoclinic unit cell were calculated (by least squares method) on the basis of about 20 experimental data for interplane distances of reflection of known indexes in the C2/m space group.

The obtained values of unit cell dimensions (with standard deviations in brackets) for samples 1, 7 and 8, are compared with the values derived by regressive equations (Table 6).

Values of $c \cdot \sin\beta$ show a negative correlation with $Al^{IV} Fe^{2+}$, Fe^{3+} and Mn, and have a positive influence on the increase of [100] axis. The content of Fe^{2+} has a dominant positive influence on b_0 edge. The values of unit cell volumes for samples 1, 7 and 8 show that three groups of chlorites are present, which is in accordance with the position of these samples in the chemical classifications. It follows, from the relations of the intensities of 20 l and 20 \bar{l} reflections, that the chlorites belong to the IIb prototype of C2/m.

Mineral assemblages of metamorphic rocks of the south-western part of Mt. Psunj are, generally related to the grade of the upper boundary of greenschist facies. Under these conditions chlorite is a common constituent in this kind of metamorphic rock. Mineral associations of the fissures veins are also related with PT environments of greenschist facies, in spite of a different genesis.

There are geochemical criteria that have been applied in the interpretation of the genesis of chlorite. Polarographical analysis discovered that chlorite contains cobalt, while other elements like Ti, Cu, Pb, V, Ni and Zn, found in surrounding granitic and amphibolitic rocks, are absent. In a preliminary investigation of the metadiabase rocks, discovered during the last field examinations, in region of Trešnjevo hill, the same treatment was applied, and also similar contents of the microelements were observed. This coincidence in the content of the microelements gives us some clue as to the genetic conclusion of chlorites and, probably, points to close connections with this diabase.

Although the source of the hydrothermal solutions are still dubious, the authors consider that it may be derived from deeper, maybe original, basic rocks. Differences in temperature during the crystallization of chlorite may explain the formation of chlorite of various composition.

*Department of Mineralogy and Petrography
Faculty of Science
Demetrova 1, 41000 Zagreb.*