

Geol. vjesnik	29	243—267	6 tabela i 8 sl. u tekstu	Zagreb, 1976
---------------	----	---------	------------------------------	--------------

549.6:552.32/3(161.18.45/46)

DRAGUTIN SLOVENEČ

IZMJENE BIOTITA U PEGMATITU IZ POTOKA BRZAJE NA PAPUKU U UVJETIMA POVRŠINSKOG TROŠENJA

U radu su izneseni rezultati istraživanja biotita i njegovih hidratiziranih produkata u pegmatitu iz potoka Brzaje na Papuku. Utvrđeno je da se biotit u uvjetima površinskog trošenja transformira u vermikulit, pri čemu dolazi do interstratifikacije (međuslojevanja) biotita i vermikulita s različitim udjelom vermikulitnih slojeva. Analizom podataka o kemijskom sastavu srednjeg uzorka izmijenjenog biotita, ustanovljen je i redoslijed izlučivanja pojedinih elemenata. U nekim listićima izmijenjenog biotita utvrđen je i klorit.

Prilikom istraživanja biotita iz genetski različitih stijena Papuka proveo sam istraživanja biotita i produkata njegove izmjene iz jednog pegmatita. Uzorak pegmatita veličine $30 \times 30 \times 8$ cm³ nađen je u kanjonu potoka Brzaje, 1 km sjeveroistočno od kote 540.

Glavni mineralni sastojci pegmatita su feldspati (uglavnom mikroklin), kvarc i biotit. Paketi biotitnih listića dosežu debljinu od 2 mm i promjer do 3 cm. Unutar uzorka, i to u dijelovima bez uočljivih pukotinskih sistema, biotit je svjež. Boje je tamnosmeđe, gotovo crne. Na rendgenogramima listića orijentiranih paralelno baznom pinakoidu, osim vrlo oštih refleksa 001 biotita, nisu registrirani refleksi drugih minerala.

Idući prema površini uzorka stijene zapažaju se promjene fiziografskih svojstava biotita. Jednoličnost boje se gubi; još uvijek gotovo crni listići biotita sve su jače prošarani svjetlosmeđim do zlatnožutim žilicama koje se šire i spajaju zatvarajući u otoke tamnosmeđe dijelove prošarane sitnijim zlatnožutim žilicama. Na listićima u površinskom dijelu uzorka tamnosmeđe partije gotovo se ne zapažaju. Boja listića slična je boji pirita, a razlikuju se tamnije i svjetlije nijansirane oblasti, mjestimice blijedožutozelene i sedefastog sjaja.

Navedene promjene u boji, praćene smanjivanjem elasticiteta i tvrdoće listića, upućivale su na znatne strukturne i kemijske promjene u biotitu. Karakter i tok tih promjena najlakše se mogao utvrditi i pratiti difraktometrijskim snimanjem individualnih listića (kalotina) biotita. Utvrđeno je da se biotit u uvjetima površinskog trošenja transformira u vermikulit, pri čemu dolazi do interstratifikacije biotita i vermikulita s različitim udjelom vermikulitnih proslojaka. U nekim listićima utvrđena je transformacija biotita u klorit.

PRACENJE STRUKTURNIH I FAZNIH PROMJENA U BIOTITU
METODOM RENDGENSKE ANALIZE

Kod snimanja pomoću brojača listići su orijentirani paralelno baznom pinakoidu, te su na taj način na rendgenogramima registrirani samo refleksi 00l. Podešavanjem pukotinskih otvora bilo je moguće snimiti i pojedine dijelove jednog listića. Nakon snimanja individualnih listića, listići su smrvljeni i snimljeni kao uzorak praha.

Ukupno je snimljeno 60 orijentiranih listića (kalotina). Najkarakterističniji rendgenogrami (s obzirom na stupanj i karakter izmjene biotita) prikazani su na sl. 1 do 7.

Sva snimanja vršena su pomoću difraktometra firme Philips uz $CuK\alpha$ zračenje. Brzina brojača iznosila je $10^6/\text{min}$, a brzina vrpce 10 mm/min . Osjetljivosti i vremenske konstante navedene su uz opis svakog rendgenograma. Simboli za minerale uz pripadne difrakcijske linije na rendgenogramima (Sl. 1 do 8) su slijedeći:

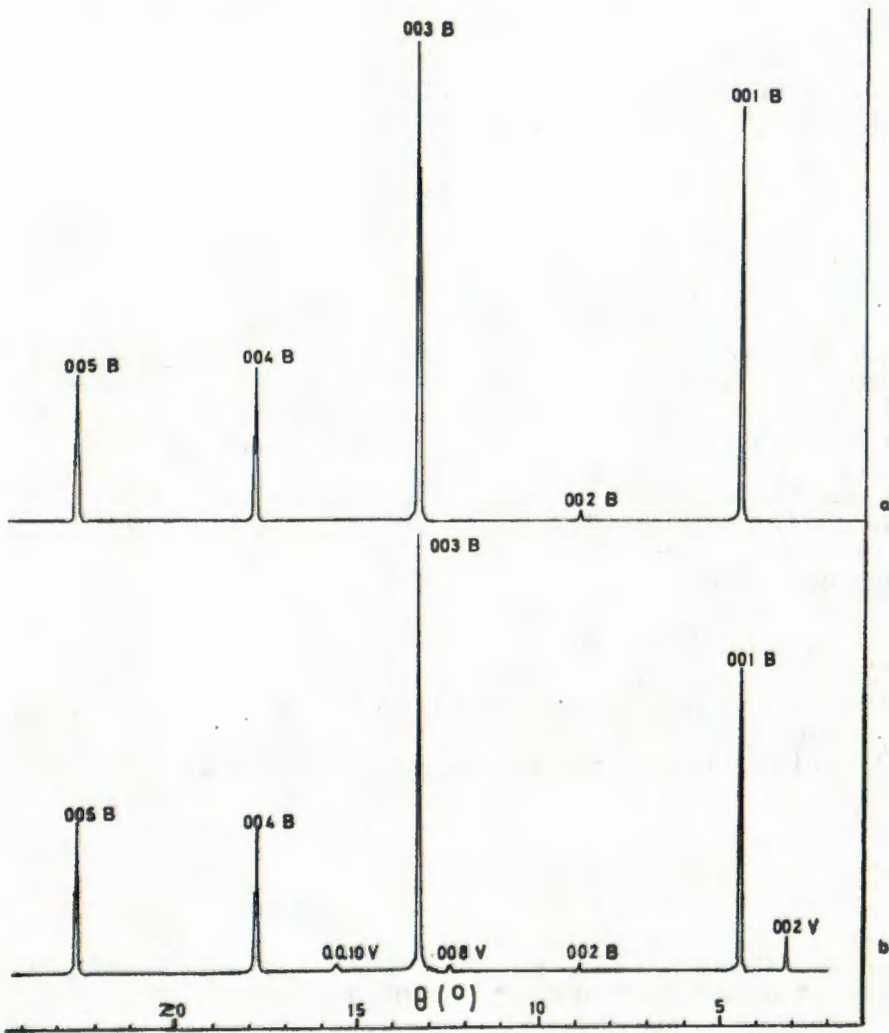
B — biotit	BV — biotit-vermikulit
V — vermikulit	Ch — klorit

Na sl. 1a prikazan je rendgenogram listića svježeg biotita. Snimanje je vršeno uz osjetljivost od 1×10^5 impulsa/sek. i vrem. konst. od 0,1 sek.

Relativni integralni intenziteti određeni brojenjem impulsa difraktiranog zračenja i visine odgovarajućih difrakcijskih linija navedeni su u tabeli 1.

Sl. 1b prikazuje rendgenogram listića biotita na kojem se golim okom opaža nekoliko vrlo tankih, svjetlije obojenih žilica.

Listić je snimljen uz osjetljivost od 1×10^5 impulsa/sek. i vrem. konst. od 0,1 sek. Uz refleksije biotita registrirani su i refleksije



Sl. 1. Refleksi 00l biotita i produkata njegove izmjene. a — listić svježeg biotita; b — listić koji sadrži neznatno hidratizirani biotit i vermiculit

Text-fig. 1. 00l reflexions of biotite and its weathering products. a — a flake of unaltered biotite; b — a flake containing slightly hydrated biotite and vermiculite

Mg-vermikulita. Razmaci između difrakcijskih linija biotita isti su kao i kod svježeg biotita, tj. međumrežni razmak d_{001} nije izmijenjen.*

Relativni integralni intenziteti refleksa 00l biotita određeni brojem impulsa difraktiranog zračenja i visine odgovarajućih difrakcijskih linija navedeni su u tabeli 1.

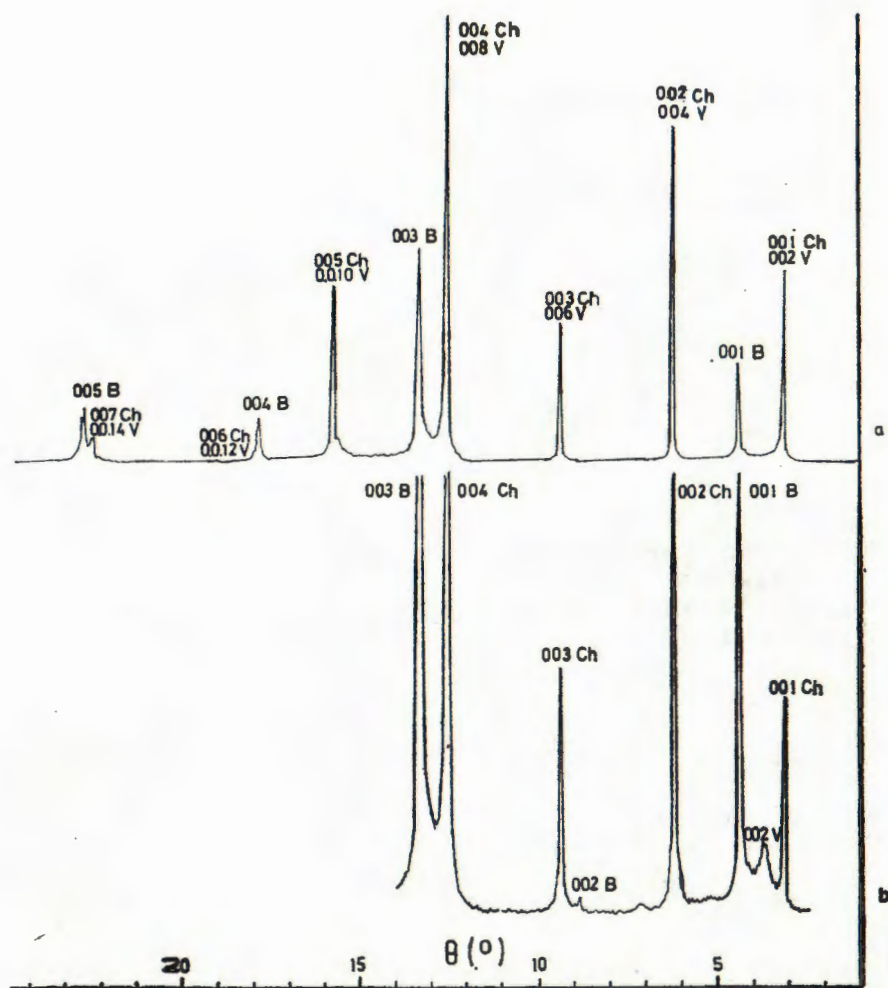
Na sl. 2a prikazan je rendgenogram listića na kojem se već makroskopski opažaju svjetlije obojena područja. Granice između svjetlijih i tamnijih područja nisu oštre, već postoje kontinuirani prelazi od tamnijih do svjetlijih boja. Listić je snimljen uz osjetljivost od 2×10^4 impulsa/sek i vrem. konst. od 0,4 sek.

Odnos intenziteta 14 Å- i 7 Å-refleksa upućivao je na smjesu klorita i vermikulita (Bassett, 1958). Alternativa: miješanoslojni klorit-vermikulit (Weaver, 1956) ili mehanička smjesa klorita i vermikulita (Mankin & Cassidy, 1960), riješena je termičkom obradom listića. Listić je grijan dva sata na temperaturi od 170°C i zatim odmah snimljen uz osjetljivost od 4×10^3 impulsa/sek i vrem. konst. od 1 sek (Sl. 2b). Sniženje intenziteta 14 Å-refleksa praćeno registracijom širokog ~ 12 Å-refleksa ukazuje na mehaničku smjesu klorita i Mg-vermikulita. Refleks kod ~ 12 Å odgovara djelomično dehidratiziranoj vermikulitnoj fazi s jednim slojem molekula vode u međuslojnim pozicijama (Walker, 1961).

Iako je razlika u debljini paketa klorita i vermikulita mala, refleksi 00l ta dva minerala kod viših difrakcijskih kutova se ne prekrivaju. Zbog toga je refleks kod viših kutova θ bilo moguće koristiti za točnije određivanje d_{001} klorita. Budući da su refleksi 0.0.16, 0.0.14 i 0.0.12 široki, a neparni refleksi viših redova slabi ili uopće nisu registrirani (Sl. 3), preciznije se mogao izmjeriti jedino položaj refleksa 0.0.10, kao prvog i jedinog refleksa klorita razdvojenog na a_1 i a_2 liniju. Treba međutim reći da visina a_2 linije iznosi oko 4/5 visine a_1 linije. Razlika u međumrežnom razmaku dobivena mjerenjem a_1 i a_2 linije iznosi 0,0002 Å. Budući da je udaljenost do refleksa 007 biotita vrlo mala i iznosi tek $0,35^\circ$ (θ), opažena vrijednost $d_{0,0,10}$ klorita korigirana je faktorom za d_{007} biotita. Na taj način izračunati d_{001} klorita iznosi 14,265 Å.

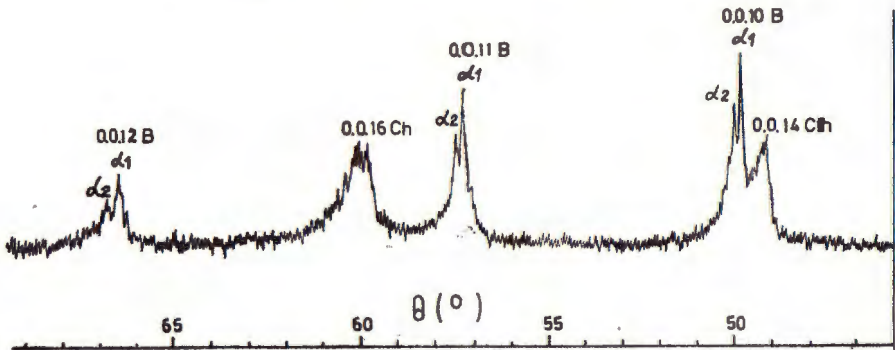
Prema odnosima intenziteta refleksa, iz rendgenograma se vidi (Sl. 2a), da je udio biotita u području obasjanom primarnim snopom znatno manji nego u prethodnom listiću. Mjerenjem još uvijek

* Za precizno određivanje d_{001} svježeg biotita primijenjena je metoda parova refleksa (Popović, 1971, 1973). U obzir su uzeti samo refleksi iznad 49° (θ). Na taj način bilo je moguće izdvojiti devet parova refleksa sa $15^\circ < \delta < 20^\circ$. Nakon uzimanja u obzir kutne ovisnosti sistematskih pogrešaka, slučajne pogreške minimizirane su metodom najmanjih kvadrata. Dobivena vrijednost $d_{001} (LS) = (10,075 \pm 0,002) \text{ \AA}$.



Sl. 2. Refleksi 00l biotita i produkata njegove izmjene. a — listić koji sadrži neznatno hidratizirani biotit, klorit i Mg-vermikulit; b — isti listić grijan 2 sata na 170°C

Text-fig. 2. 00l reflexions of biotite and its weathering products. a — a flake containing slightly hydrated biotite, chlorite and Mg-vermiculite; b — the same flake after heating at 170°C for 2 hours



Sl. 3. Refleksi 00l biotita i klorita u području velikih kutova θ (rendgenogram istog listića snimljen kod manjih kutova θ prikazan je na sl. 2a)

Text-fig. 3. 00l reflexions of biotite and chlorite, from the same flake as in Text-fig. 2, at high Bragg angles θ

dovoljno oštih linija biotita u području visokih kutova θ (Sl. 3) i grafičkom ekstrapolacijom do 90° (θ), dobivena je za d_{001} biotita vrijednost od 10,084 Å, što u odnosu na svježi biotit predstavlja povećanje od 0,009 Å.

Relativni integralni intenziteti 00l refleksa biotita, određeni brojenjem impulsa difraktiranog zračenja i visine odgovarajućih difrakcijskih linija, navedeni su u tabeli 1.

Refleksi biotita u sva tri do sad snimljena listića* vrlo su oštri, te vizuelnom usporedbom nije moguće uočiti mala proširenja refleksa 001 i slabljenje intenziteta refleksa 006 i 008 u odnosu na neizmijenjeni refleks 007, što bi prema *Dijakonovu* (1964a, 1964b) ukazivalo na početni stadij hidratacije i pojavu vermikulitnih proslojaka u strukturi biotita. Uzmemo li međutim refleks 003 kao bazu za uspoređivanje refleksa 001 i refleks 007 kao bazu za uspoređivanje refleksa 006 i 008 biotita u sva tri listića, iz odnosa

$$\frac{I_{i01}/I_{i02}}{I_{v01}/I_{v02}}$$

(tabela 2), vidi se da su refleksi 001, 006 i 008 biotita u listićima 2 i 3 prošireni u odnosu na iste refleks svježeg biotita.

Relativni integralni intenzitet refleksa 007 biotita u listiću 3 nije bilo moguće preciznije odrediti zbog djelomičnog prekrivanja s re-

* Radi jednostavnijeg opisa u daljnjem tekstu su ta tri listića, čiji su rendgenogram prikazani na sl. 1a, 1b i 2, označeni kao listić 1, listić 2 i listić 3.

Tabela 1. Relativni intenziteti refleksa 00l svježeg i neznatno hidratiziranih biotita iz pegmatita Papuka (mjereno pri snimanju kalotina)

Table 1. Relative intensities of 00l reflexions of unaltered and slightly hydrated biotites from pegmatite of the Papuk mountain (measured from highly oriented specimens)

00l	Svježi biotit (Listić 1) rendgenogram sl. 1a Unaltered biotite (flake 1) X-ray diffraction pattern Fig. 1a			Neznatno hidratizirani biotit (Listić 2) Rendgenogram sl. 1b Slightly hydrated biotite (flake 2) X-ray diffraction pattern Fig. 1b			Neznatno hidratizirani biotit (Listić 3) rendgenogram sl. 2a Slightly hydrated biotite (flake 3) X-ray diffraction pattern Fig. 2a		
	Ii		Iv	Ii		Iv	Ii		Iv
	CuK α	CuK α	CuK α_1	CuK α	CuK α	CuK α_1	CuK α	CuK α	CuK α_1
001	47	86		48	69		29	46	
002	2	2		2	2		<1	1	
003	100	100		100	100		100	100	
004	37		32	30		32	20	21	
005	40		30	33		34	*		27
006	16		9	13		13	8		7
007	22		9	18		17	*		10
008	20		8	17		15	9		8

* djelomično prekrivanje s refleksima klorita (vermikulita)

* partial overlapping with the reflexions of chlorite (vermiculite)

Ii — relativni integralni intenzitet

Ii — relative integral intensity

Iv — visina vrha difrakcijske linije

Iv — the peak of diffraction line

fleksom 0.0.10 klorita. Međutim, odnosi visina difrakcijskih linija za refleksu 006, 007 i 008 svježeg biotita (1,00 : 1,00 : 0,889), biotita u listiću 2 (0,765 : 1,00 : 0,882) i biotita u listiću 3 (0,700 : 1,00 : 0,800) pokazuju da je stupanj hidratacije (vermikulitizacije) biotita u listiću 3 veći nego kod biotita u listiću 2. Na to upućuje i povećani međumrežni razmak $d_{001} = 10,084$ Å. Međutim prema odnosu intenziteta i jedva zamjetnom proširenju linija može se zaključiti da je i biotit u listiću 3 tek neznatno hidratiziran, a udio vermikulitnih proslojaka vrlo malen — znatno manji od 5% (Dijakonov, 1964b). Udio vermikulitnih proslojaka procijenjen prema povećanju baznog međumrežnog razmaka manji je od 0,5%.

Tabela 2. Koeficijenti relativnog proširenja linija izračunati na bazi odnosa intenziteta refleksa 001 svježeg i neznatno hidratiziranih biotita iz pegmatita Papuka (prema podacima u tabeli 1)

Table 2. Coefficients of the relative broadening of diffraction lines calculated according to the ratios of the 001 intensities (Table 1) of unaltered and slightly hydrated biotites from pegmatite of the Papuk mountain

	Svježi biotit (Listić 1) rendgenogram sl. 1a Unaltered biotite (flake 1) X-ray diffraction pattern Fig. 1a	Neznatno hidratizirani biotit (Listić 2) Rendgenogram sl. 1b Slightly hydrated biotite (flake 2) X-ray diffraction pattern Fig. 1b	Neznatno hidratizirani biotit (Listić 3) rendgenogram sl. 2a Slightly hydrated biotite (flake 3) X-ray diffraction pattern Fig. 2a
I_{i001}/I_{i003} Iv_{001}/Iv_{003}	0,547	0,696	0,630
I_{i006}/I_{i007} Iv_{006}/Iv_{007}	0,727	0,944	
I_{i008}/I_{i007} Iv_{008}/Iv_{007}	1,02	1,07	

I_i — relativni integralni intenzitet

I_i — relative integral intensity

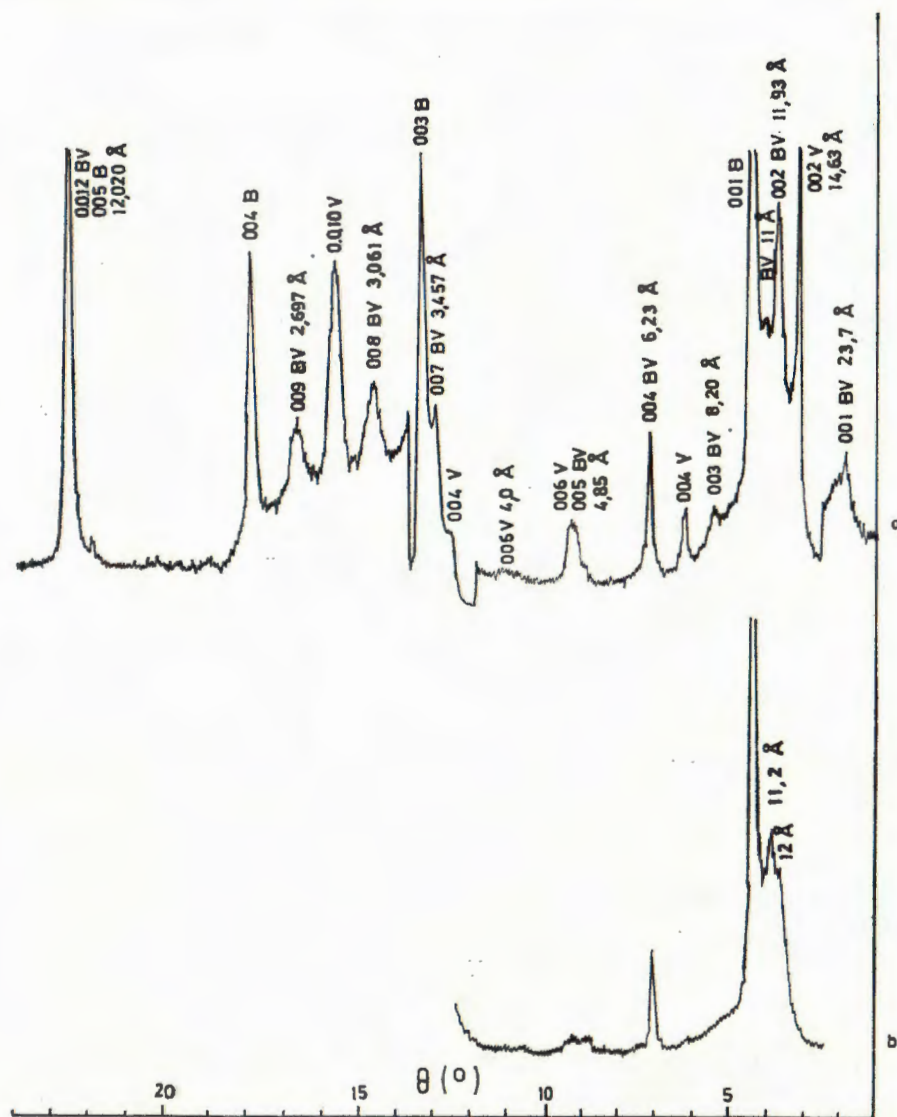
I_v — visina vrha difrakcijske linije

I_v — the peak of diffraction line

Sl. 4a prikazuje rendgenogram listića sa makroskopski vidljivim žutosmeđim do zlatnožutim žilicama, mjestimično proširenim u zlatnožute pjege. Cijeli listić ima brončani do zlatnožuti odsjaj. Zlatnožuto obojene oblasti su providne i kroz njih se kao mrlje naziru tamnija, manje izmijenjena područja. Prelazi u boji su nijansirani, te se ovdje već jasno vidi da je izmjena biotita ne samo lateralnog već i vertikalnog karaktera.

Listić je sniman uz osjetljivost od 2×10^3 impulsa/sek i vrem. konst. od 1 sek. Područje od 1 do 2° (Θ) snimljeno je uz osjetljivost od 1×10^3 impulsa/sek i vrem. konst. od 1 sek, a područje od 12 do 13° (Θ) uz osjetljivost od 1×10^4 impulsa/sek i vrem. konst. od 0,4 sek.

Kutni razmak između refleksa 001 i 004 biotita gotovo je isti kao i kod biotita u prethodnom listiću, te se posredno moglo zaključiti da je d_{001} biotita povećan na $\sim 10,084$ Å. Ta vrijednost upotrijebljena je pri korigiranju opaženih vrijednosti međumrežnih razmaka svih registriranih refleksa na rendgenogramu.



Sl. 4. Refleksi 001 biotita i produkata njegove izmjene. a — listić koji sadrži biotit, Mg-vermikulit i miješanoslojne minerale biotite-vermikulite s ~50% i ~20% vermikulitnih slojeva; b — isti listić grijan 2 sata na 170°C

Text-fig. 4. 001 reflexions of biotite and its weathering products. a — flake containing biotite, Mg-vermiculite and interstratified biotite-vermiculite with ~50% and ~20% vermiculitized layers; b — the same flake after heating at 170°C for 2 hours

Međumrežni razmak d_{002} vermikulita izračunat je iz d_{0-0-10} i iznosi 14,36 Å, što odgovara Mg-vermikulitu.

Uz refleksije biotita i vermikulita, registrirani su i refleksi miješanoslojnog minerala biotit-vermikulita (hidrobiotita). Debljina vermikulitnog sloja iznosi 14,36 Å. Pretpostavimo li da debljina biotitnog paketa i u miješanoslojnom mineralu iznosi 10,084 Å, tada pravilnoj interstratifikaciji po tipu VBVBVB odgovara perioda od 24,44 Å, a u slučaju pravilnog nizanja po tipu VBBVBBVBB, perioda od 34,53 Å. Izračunate vrijednosti međumrežnih razmaka prvih dvanaest redova refleksa za oba tipa navedene su u tabeli 3,

Tabela 3. Izračunate i opažene vrijednosti međumrežnih razmaka miješanoslojnih biotita-vermikulita iz pegmatita Papuka

Table 3. Calculated and observed values of interplanar spacings of interstratified biotites-vermiculites from pegmatite of the Papuk mountain

	Tip VBBV Type VBBV	Tip VBVB Type VBVB	Opazene vrijednosti Observed values	$\frac{d_2 - d_3}{d_1} \cdot 100$
	d_1 (Å)	d_2 (Å)	d_3 (Å)	
001	34,53	24,44	23,7	3,0
002	17,27	12,22	11,93	2,4
003	11,51	8,147	8,20	0,7
004	8,633	6,111	6,23	2,0
005	6,906	4,888	~4,85	0,8
006	5,755	4,073	~4,04	0,8
007	4,933	3,491	3,457	1,0
008	4,317	3,056	3,061	0,2
009	3,837	2,716	2,697	0,7
0.0.10	3,453	2,444		
0.0.11	3,139	2,222		
0.0.12	2,878	2,037	2,020	0,8

stupci 2 i 3. Stupac 4 iste tabele sadrži vrijednosti međumrežnih razmaka dobivene mjerenjem rendgenograma. Razlike između eksperimentalnih vrijednosti i vrijednosti koje odgovaraju pravilnoj interstratifikaciji po tipu VBVBVB nisu velike. Procentualni udjeli tih razlika u vrijednostima odgovarajućih međumrežnih razmaka (tabela 3, stupac 5), veći su doduše od mogućih pogrešaka mjerenja, no može se zaključiti da odstupanje od nizanja po tipu VBVBVB nije veliko, te registrirane linije aproksimativno mogu biti i indicirane kao refleksi 001, 002, 003...

Procjena udjela vermikulitnih slojeva izvršena je modificiranom Méringovom metodom (MacEwan & al., 1961), i to tako da je umjesto skale recipročne rešetke korištena skala 2θ . Srednja vrijednost udjela vermikulitnih slojeva dobivena tom metodom iznosi $\sim 54\%$.

Uz navedene reflekske registriran je i slabije uočljiv refleks kod $\sim 11 \text{ \AA}$. Procjenom po Méringovoj metodi dobiveno je da 11 \AA -refleks odgovara biotit-vermikulitu s $\sim 22\%$ vermikulitnih slojeva.

Na sl. 4b prikazan je rendgenogram istog listića snimljenog odmah nakon dva sata zagrijavanja na 170°C . Refleksi kod 14 \AA i 12 \AA stopljeni su u jednu široku liniju na kojoj se lako mogu uočiti dva vrha — kod $\sim 12 \text{ \AA}$ i $\sim 11,2 \text{ \AA}$. Refleks kod 12 \AA odgovara vermikulitu s jednim slojem molekula vode, a $11,2 \text{ \AA}$ -refleks odgovara biotit-vermikulitu s djelomično (jedan sloj molekula vode) dehidratiziranim vermikulitnim slojevima; $(10,08 \text{ \AA} + 12 \text{ \AA} : 2 = 11,04 \text{ \AA})$.

Sl. 5a prikazuje rendgenogram listića koji je po fiziografskim osobinama sličan prethodnom listiću. Uz reflekske biotita i biotit-vermikulita s približno 50% vermikulitnih slojeva, registrirani su i međusobno prekriveni refleksi klorita i Mg-vermikulita. Refleksi biotita kod viših kutova θ su difuzni.

Rendgenogram istog listića prethodno grijanog dva sata na temperaturi od 110°C prikazan je na sl. 5b. Uz znatno sniženje intenziteta 14 \AA -refleksa opaža se pomak biotit-vermikulitnog refleksa drugog reda na približno $11,2 \text{ \AA}$. Osjetno proširenje te linije u smjeru nižih kutova θ odgovara 12 \AA -vermikulitnoj fazi.

Na sl. 5c prikazan je rendgenogram istog listića žarenog jedan sat na temperaturi od 600°C . Refleks kod $\sim 10 \text{ \AA}$ je prema očekivanju pojačan i pomaknut u smjeru većih difrakcijskih kutova. Međutim intenzitet refleksa prvog reda klorita je, suprotno očekivanju, snižen, a sam refleks je pomaknut na $\sim 13,3 \text{ \AA}$.

Sl. 6a prikazuje rendgenogram listića na čijoj površini prevladavaju svjetlosmeđe do zlatnožuto obojena područja. Snimanje je vršeno uz osjetljivost od 1×10^3 impulsa/sek i vrem. konst. od 1 sek; područje od 12 do 14° (θ) snimljeno je uz osjetljivost od 4×10^3 impulsa/sek i vrem. konst. od 1 sek.

Udio biotita u listiću nije velik. Opaža se znatno proširenje refleksa, naročito refleksa 004. Refleks 005 prekriven je refleksom miješanoslojnog minerala.

Refleks između $1,5$ i $2,5^\circ$ (θ) na istom rendgenogramu vrlo je nizak i širok. Između refleksa 002 vermikulita i refleksa 001 biotita registrirana su i dva refleksa miješanoslojnih biotita-vermikulita kod $\sim 12,3$ i $10,8 \text{ \AA}$. Udio vermikulitnih slojeva procijenjen Méringovom metodom u prvom slučaju iznosi oko 60% , a u drugom oko

20%. Uspoređivanjem s refleksima biotit-vermikulita s ~50% ver-
mikulitnih slojeva, opažaju se i druge znatne razlike. Uz gotovo
neizmijenjeni refleks kod 6,2 Å, refleksi kod ~8,2 i ~4,8 Å nisu
uočljivo registrirani. Stepnica na vrlo jakom refleksu kod ~3,41 Å
ukazuje na prekrivanje s refleksom kod ~3,45 Å. Refleksi, koji su
na rendgenogramu prikazanom na sl. 4a indicirani kao refleksi 008
i 009 biotit-vermikulita, ovdje su niski i široki. Uz jaki refleks kod
~2,02 Å registriran je i oštar refleks kod ~2,00 Å.

Uzmemo li da prosječna perioda ponavljanja u uređenom biotit-
vermikulitu s 20% vermikulitnih slojeva iznosi ~54,5 Å, tada re-
fleksi kod ~10,8 Å, ~3,41 Å i ~2,00 Å aproksimativno mogu biti
indicirani kao refleksi 005, 0.0.16 i 0.0.27. Treba međutim reći da su
refleksi kod ~10,8 Å, ~3,36 Å (indiciran kao refleks 003 biotita)
i ~2,00 Å, po svom položaju i odnosu intenziteta vrlo bliski naj-
jačim refleksima na rendgenogramu hidrobiotita, koji prema Di-
j a k o n o v u (1964b) sadrži oko 10% vermikulitnih slojeva.

Sl. 6b prikazuje rendgenogram listića zlatnožute boje, na kojem
se tamnija mjesta jedva zapažaju.

Snimanje je vršeno uz osjetljivost od 4×10^8 impulsa/sek i vrem.
konst. od 1 sek. S obzirom na odnose intenziteta refleksa prisutnih
faza može se ustvrditi da je udio biotita vrlo malen. Dok su refleksi
001 i 003 relativno oštri, refleks 004 je širok. Uz refleks Mg-ver-
mikulita i biotit-vermikulita s ~50% vermikulitnih slojeva, regi-
striran je uz refleks kod ~12,3 Å (kao i na rendgenogramu na
sl. 6a) i refleks kod ~3,38 Å, kojeg nije bilo moguće indicirati.

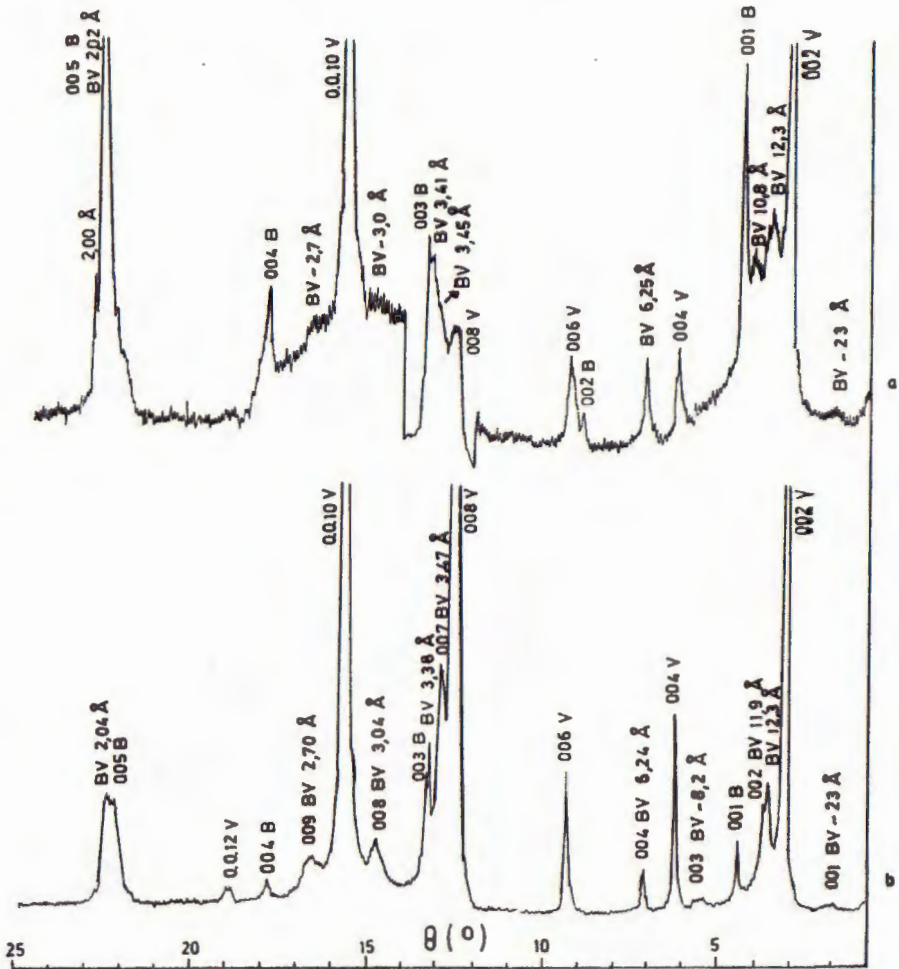
Sl. 7a prikazuje rendgenogram listića jednolike zlatnožute boje.
Snimanje je vršeno uz osjetljivost od 1×10^9 impulsa/sek i vrem.
konst. od 1 sek, a u području od 12 do 14° (θ) uz osjetljivost od
 4×10^9 impulsa/sek i vrem. konst. od 1 sek. Uz vrlo jake refleks
biotit-vermikulita s ~50% vermikulitnih slojeva, registrirani su i
vrlo slabi refleksi biotita i vermikulita, što ukazuje na mali udio
tih minerala u listiću. Refleks koji po svom položaju odgovara re-
fleksu 004 biotita neočekivano je visok u odnosu na refleks 001
biotita. Neočekivano visok i širok je i refleks koji po položaju od-

Sl. 5. Refleksi 001 biotita i produkata njegove izmjene. a — listić koji sadrži
biotit, klorit, Mg-vermikulit i miješanoslojni biotit-vermikulit s ~50% ver-
mikulitnih slojeva; b — isti listić grijan 2 sata na 110°C; c — isti listić žaren
1 sat na 600°C

Text-fig. 5. 001 reflexions of biotite and its weathering products. a — a flake
containing biotite, chlorite, Mg-vermiculite and interstratified biotite-ver-
miculite with ~50% vermiculitized layers; b — the same flake after heating
at 110°C for 2 hours; c — the same flake after heating at 600°C for 1 hour

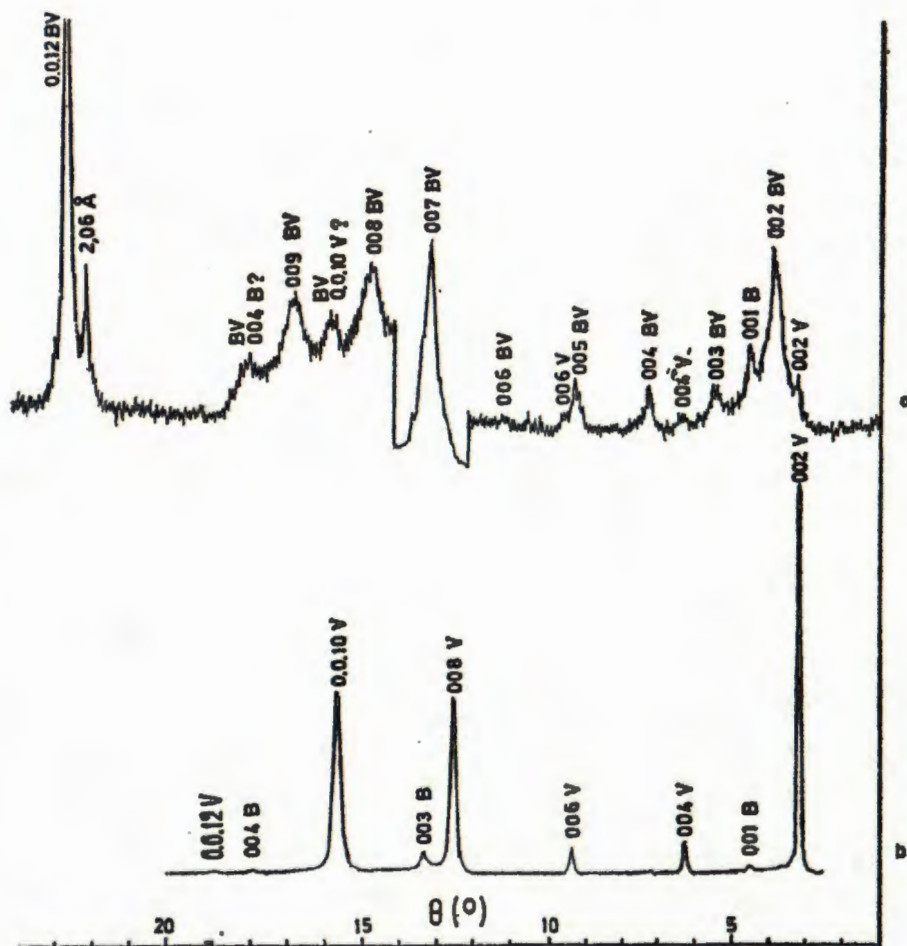
Slovenec: Izmjene biotita u pegmatitu





Sl. 6. Refleksi 001 biotita i produkata njegove izmjene. a — listić koji sadrži Mg-vermikulit, biotit i miješanoslojne biotite-vermikulite s nepravilno interstratificiranim slojevima; b — listić koji sadrži Mg-vermikulit, biotit, biotit-vermikulit s ~50% vermikulitnih slojeva i nepravilno interstratificirani biotit-vermikulit

Text-fig. 6. 001 reflexions of biotite and its weathering products. a — a flake containing Mg-vermiculite, biotite and irregularly interstratified biotite-vermiculite; b — a flake containing Mg-vermiculite, biotite, biotite-vermiculite with ~50% vermiculitized layers and irregularly interstratified biotite-vermiculite



Sl. 7. Refleksi 00l biotita i produkata njegove izmjene. a — listić koji sadrži miješanoslojni biotit-vermikulit s ~50% vermikulitnih slojeva, biotit i Mg-vermikulit; b — listić koji sadrži Mg-vermikulit i biotit

Text-fig. 7. 00l reflexions of biotite and its weathering products. a — a flake containing interstratified biotite-vermiculite with ~50% vermiculitized layers, biotite and Mg-vermiculite; b — a flake containing Mg-vermiculite and biotite

govara refleksu 0.0.10 vermikulita. Relativno oštar i jak refleks kod $\sim 2,06 \text{ \AA}$, po položaju blizak refleksu 0.0.14 vermikulita, nije bilo moguće indicirati.

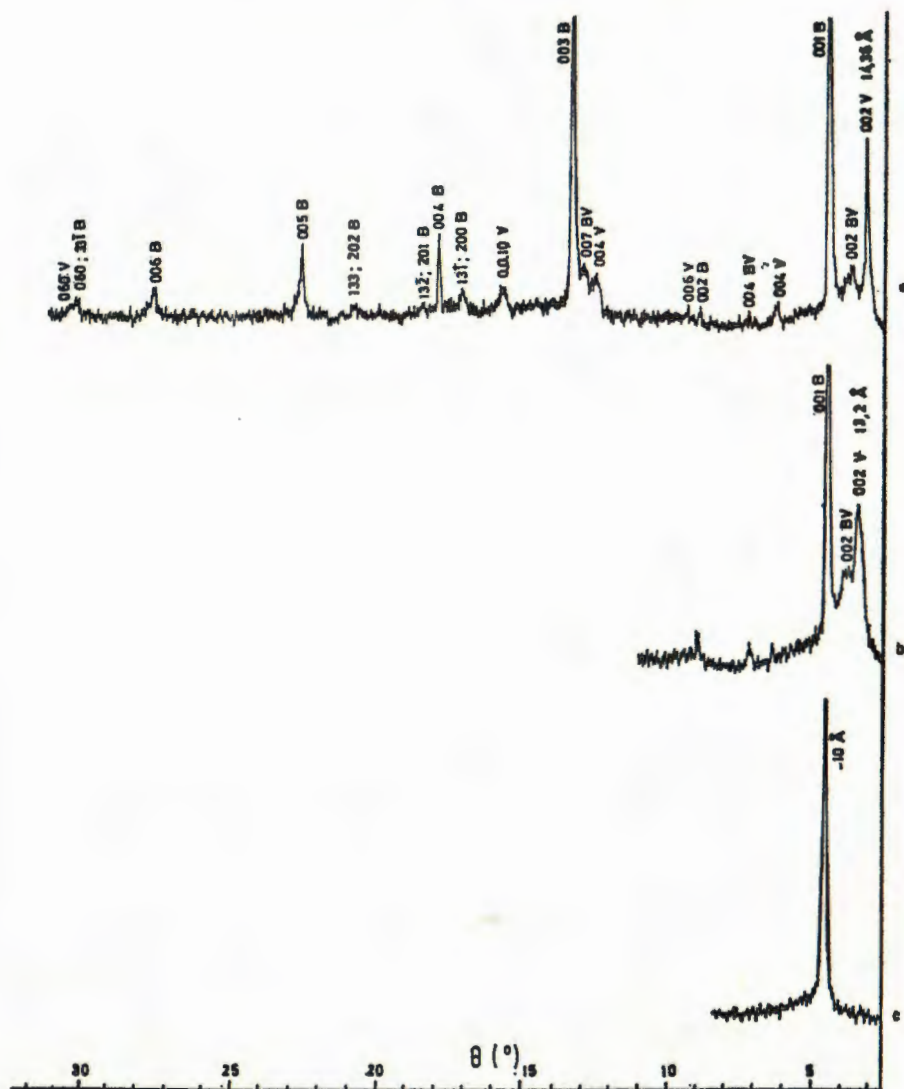
Sl. 7b prikazuje rendgenogram listića jednolike zlatnožute boje, nešto svjetlije nego kod prethodnog listića. To je rendgenogram gotovo čistog Mg-vermikulita sa vrlo malim udjelom primjesa biotita.

Osim snimanja orijentiranih listića (kalotina), izmijenjeni biotit snimljen je i kao uzorak praha (Sl. 8a). Za tu svrhu odabrani su listići u kojima je pri snimanju baznih refleksa utvrđen znatan udio vermikulita i klorita. Treba međutim reći da je na rendgenogramima orijentirano snimljenih listića omjer između intenziteta refleksa 001 biotita i refleksa 002 vermikulita bio znatno manji nego na rendgenogramu praha. Od refleksa biotit-vermikulita uočljivo su registrirani jedino refleksi koji odgovaraju interstratifikaciji po tipu VBVBVB. Iz toga slijedi da između različito hidratiziranih faza biotita prevladava faza s $\sim 50\%$ vermikulitnih slojeva, što je u skladu s istraživanjima *Djajkonova* (1964b) i *Livove* (1974).

Uslijed preferirane orijentacije listića u uzorku praha, jasno registrirani i preciznije mjerljivi su jedino refleksi 001. Ipak, šira stepenica uz refleks 060 biotita položaj koje odgovara $\sim 1,53 \text{ \AA}$ ukazuje da vermikulit u uzorku odgovara trioktaedrijskom tipu (*Walker*, 1961).

Odnos intenziteta 14 Å- i 7 Å-refleksa pokazuje, da je udio klorita malen. Radi približne procjene tog udjela, uzorak praha prvo je obrađivan zasićenom ključalom otopinom amonijevog klorida u trajanju od 5 min (rendgenogram na sl. 8b). Prema očekivanju, utiskivanje velikog slabo hidrativnog amonijevog iona u međuslojne prostore vermikulita dovelo je do vertikalne kontrakcije vermikulitnih paketa, iako znatno manje nego u primjerima navedenim u literaturi. U ispitivanom uzorku, d_{002} vermikulita pomaknut je na $\sim 13,2 \text{ \AA}$, dok su npr. *Mankin & Cassidy* (1960), uz istu eksperimentalnu obradu, ustanovili pomak na $11,0 \text{ \AA}$. Prema *Walkeru* (1961), kontrakcija ćelije vermikulita zasićenog s NH_4^+ može biti i vrlo mala, ako je naboj silikatnog sloja nizak.

Na rendgenogramu uzorka žarenog jedan sat na temperaturi od 600°C (Sl. 8c), 14 Å-refleks koji bi ukazao na prisutnost klorita nije registriran, što je daljnja potvrda da je udio klorita u listićima izmijenjenog biotita vrlo malen.



Sl. 8. Rendgenogrami praha biotita i produkata njegove izmjene. a — originalni uzorak; b — isti uzorak obrađen ključalom zasićenom otopinom NH_4Cl ; c — isti uzorak žaren 1 sat na 600°C

Text-fig. 8. X-ray diffraction patterns of powdered biotite and the products of its alteration. a — original sample; b — the same sample treated by boiling saturated solution of NH_4Cl ; c — the same sample after heating at 600°C for 1 hour

ANALIZA KEMIJSKOG SASTAVA

Kemijski su analizirani svježi biotit i izmijenjeni biotit. Za analizu izmijenjenog biotita koršten je prah u kojem je udio vermikulita i miješanoslojnih minerala bio približno isti kao i u prahu čiji je rendgenogram prikazan na sl. 8a. Sve glavne komponente određene su metodom klasične silikatne analize, osim natrija i kalija koji su određeni fotometrijom plamena. Dobiveni težinski udjeli u postocima navedeni su u tabeli 4. Nakon odbijanja ukupne vode (ža-

Tabela 4. Kemijski sastav izmijenjenog biotita* i svježeg biotita iz pegmatita Papuka (težinski postoci)

Table 4. Chemical composition of altered biotite* and unaltered biotite from pegmatite of the Papuk mountain (weight percent)

	Izmijenjeni biotit (b_1) Altered biotite (b_1)	Svježi biotit (b_2) Unaltered biotite (b_2)
SiO ₂	35,18	34,80
TiO ₂	2,26	2,49
Al ₂ O ₃	20,14	19,30
Fe ₂ O ₃	12,69	6,61
FeO	8,01	15,01
MnO	0,39	0,38
MgO	6,52	6,50
CaO	0,42	1,39
Na ₂ O	0,23	0,22
K ₂ O	5,82	8,47
H ₂ O ⁺	8,62	5,05
	100,28	100,19

* srednji uzorak

* averaged specimen

reno na 1200°C) i svodenja na 100, izračunate su (za izmijenjeni i svježi biotit) atomne količine (gram-atomi u 100 g na 1200°C izarenog uzorka), a dobivene vrijednosti navedene su u tabeli 5.

Da bi se dobila realnija slika o izluživanju pojedinih iona u toku trošenja biotita, prema podacima u tabeli 5 izračunati su odnosi atomnih količina pojedinih elemenata i aluminijska. Dobivene vri-

Tabela 5. Atornne količine (gram-atomi) pojedinih komponenata u 100 g izžarenog (1200°C) izmijenjenog i svježeg biotita iz pegmatita Papuka (prema podacima u tabeli 4)

Table 5. Gram-atoms of particular components in 100 g of heated (1200°C) altered biotite and the unaltered biotite from pegmatite of the Papuk mountain (according to data in Table 4)

	Izmijenjeni biotit (b ₁) Altered biotite (b ₁)	Svježi biotit (b ₂) Unaltered biotite (b ₂)
Si	0,6387	0,6086
Ti	0,0310	0,0328
Al	0,4310	0,3979
Fe ²⁺	0,1733	0,0870
Fe ³⁺	0,1216	0,2195
Mn	0,0061	0,0056
Mg	0,1763	0,1694
Ca	0,0082	0,0260
Na	0,0081	0,0074
K	0,1348	0,1890

jednosti navedene su u tabeli 6. Kod izbora aluminija kao baze pošlo se od pretpostavke, da je broj njegovih atoma u nekom listiću biotita isti i nakon djelomične izmjene biotita. Ta pretpostavka bazirana je na činjenici da je aluminij u neutralnoj i blago kiseloj sredini gotovo netopiv i zbog toga u uvjetima površinskog trošenja u kemijskom smislu praktički ne migrira (Millot, 1964; Loughnan, 1969).

Odnosi u tabeli 6 ukazuju na karakter i intenzitet migriranja pojedinih elemenata u toku izmjene biotita u vermikulit. U kationskom dijelu strukture uz ukupno sniženje sume svih iona za 8%, najintenzivnije su prema očekivanju izluživani kalcij (71%) i kalij (34%). Za natrij, međutim, koji je migrativniji ion od kalija, dobiveni postotak izluženosti jednak je nuli. Taj sigurno netočan podatak rezultata je pogreške kemijske analize. Uz udio Na₂O od 0,2% (kao u provedenoj analizi), i mala apsolutna pogreška analize od npr. ±0,05%, uzrokuje relativnu pogrešku od ±25%. Isto bi se uz određenu ogradu moglo reći i za mangan.

Uz veliku promjenu odnosa Fe²⁺/Fe³⁺, migracijom je u znatnom stupnju zahvaćen i oktaedrijski dio strukture. Relativni postoci iz-

Tabela 6. Broj atoma pojedinih elemenata na 1000 atoma aluminija (prema podacima u tabeli 5)

Table 6. Number of atoms of particular elements in 1000 atoms of aluminium (according to data in Table 5)

	Izmijenjeni biotit (b_1) Altered biotite (b_1)	Svježi biotit (b_2) Unaltered biotite (b_2)	$\frac{b_1 - b_2}{b_2} \cdot 100$
Si	1482	1530	- 3
Ti	72	82	-12
Al	1000	1000	0
Fe ²⁺	402	219	+84
Fe ³⁺	282	552	-49
Mn	14	14	0
Mg	409	426	- 4
Ca	19	65	-71
Na	19	19	0
K	313	475	-34
zbroj total	4012	4382	- 8

lužnog titana i ukupnog željeza približno su jednaki. Takav odnos izluženog željeza i titana mogao bi se objasniti sve sporijim udaljavanjem željeza (koje zbog oksidacije postaje sve slabije migrativno), i oslobađanjem titana u obliku $Ti(OH)_4$, koji je prema Loughnanu (1969) topiv kod pH nešto nižih od 6.

Mali postotak (4%) relativno migrabilnog magnezija pokazuje da se Mg^{2+} nakon izlaska iz oktaedrijskog sloja i okruživanja molekulama vode zadržavaju u međuslojnim prostorima, povezujući međusobno silikatne pakete sve nižeg naboja.

DISKUSIJA EKSPERIMENTALNIH PODATAKA

Sumirajući rezultate provedenih istraživanja može se reći, da listići biotita iz istraženog uzorka pegmatita Papuka u današnjem stadiju prelaze u hidratizirane produkte predstavljaju u biti mješanoslojne minerale trećeg tipa (MacEwan & al., 1961; Sarkisjan & Kotelnikov, 1971). U jednom te istom listiću (ka-

lotini), površine svega nekoliko desetaka kvadratnih milimetara, postoji lateralna i vertikalna izmjena svježeg ili tek neznatno hidratiziranog biotita, miješanoslojnih biotit-vermikulita, vermikulita i klorita. Udjeli tih faza u pojedinim listićima su različiti, s tim što je udio biotita znatan i u najintenzivnije izmijenjenim listićima. Odijeljeni vermikulitni otoci niti u jednom listiću (kalotini) ne prelaze površinu od nekoliko mm².

Za ispitani biotit nije karakteristična vermikulitizacija od rubova prema središtu listića. Naprotiv, središnji dio listića ili paketa listića često je intenzivnije vermikulitiziran od rubnih područja. Takav način vermikulitizacije vjerojatno je predisponiran mikropukotinama u listiću, duž kojih se vrši hidratacija i ionski transport. Izmijenjena područja uz mikropukotine postepeno se šire i spajaju, a na mjestima veće koncentracije pukotina nastaju manje ili veće oblasti hidratiziranih produkata.

Nejasniji je međutim slijed strukturno-faznih promjena. Prema mišljenju niza autora, kao prelazne forme u procesu vermikulitizacije biotita javljaju se miješanoslojni minerali sa sve većim udjelom vermikulitnih proslojaka. U većini svjetlije obojenih listića (kalotina), zaista su u međusobnom kontaktu utvrđeni hidratizirani biotit, miješanoslojni biotit-vermikulit i vermikulit. Međutim u listićima (kalotinama) prošaranim s tek nekoliko tankih zlatnožutih žilica, na kontaktu s neznatno hidratiziranim biotitom utvrđen je vermikulit (Sl. 1b i 2a), dok miješanoslojnog minerala sa znatnijim udjelom vermikulitnih proslojaka nema, barem ne u količini dovoljnoj za registraciju. Na osnovi toga moglo bi se pretpostaviti da u uskom pojasu duž pukotina s cirkulirajućim, kationima nezasićenim otopinama, biotit vrlo brzo (kroz miješanoslojne minerale) prelazi u vermikulit, da bi s udaljšavanjem od pukotina taj proces bio sve sporiji, rezultat čega su interstratificirani produkti s različitim udjelima vermikulitnih proslojaka.

Drugi problem je pitanje udjela vermikulitnih proslojaka u miješanoslojnim tvorevinama. Kao što je već rečeno, s daleko najvećim udjelom prisutna je faza s ~50% vermikulitnih proslojaka, tj. interstratifikacija s prevladavajućim nizananjem slojeva po tipu VBVBVB. Koristeći literaturne podatke za međumrežne razmake i Méringovu metodu procjene, utvrđene su i faze s 20—30% vermikulitnih proslojaka, a na osnovi relativnog proširenja linija i promjeni intenziteta baznih refleksa ustanovljene su i početne faze vermikulitizacije biotita. Na rendgenogramima manjeg broja listića registriran je međutim i refleks kod ~12,3 Å (Sl. 6a i 6b), koji prema procjeni Méringovom metodom odgovara fazi s oko 60% vermikulitnih slojeva. Miješanoslojni biotit-vermikulit s navedenim međumrežnim razmakom u pregledanoj literaturi nije opisan. Uz nizanje po tipu VBVBVB, u takvom mineralu moralo bi postojati

i nizanje po tipu BVVBVVB, koje međutim prema *D i j a k o n o v u* (1962) nije moguće. Iako pogreške Méringove metode u većini slučajeva nisu velike (*M a c E w a n & al.*, 1961), ona sigurno nije dovoljna za donošenje zaključaka pri rješavanju gornjeg problema.

Strukturne promjene u biotitu rezultat su promjena kernijskog sastava. Istovremeno s oksidacijom željeza dolazi prvo do udaljšavanja međuslojnih kationa, a zatim i kationa oktaedrijskog sloja. Postepeni prelaz jako hidrativnih Mg-iona iz oktaedrijskog sloja u međuslojen prostora rezultira vertikalnim širenjem strukture i povećanjem baznog međumrežnog razmaka s 10 na 14,4 Å. U područjima koja nisu izložena direktnom djelovanju cirkulirajućih otopena, ti procesi ne zahvaćaju sve strukturne pakete biotita istim intenzitetom, uslijed čega nastaju interstratificirane tvorevine.

Ne uzimajući u obzir Na i Mn, redosljed udaljšavanja elemenata iz biotita pri površinskom trošenju bio bi (izraženo u relativnim postocima) sljedeći:



Treba, međutim, reći da pokazatelji dobiveni provedenom obradom podataka samo jedne kemijske analize ne mogu dati odgovor na kompleksno pitanje mehanizma i intenziteta kemijskih promjena pri faznim prelazima biotita u hidratizirane produkte. Kompletnije objašnjenje mehanizma i toka promjena bilo bi moguće dati na osnovi kemijskih, rendgenskih i termičkih analiza različito hidratiziranih faza, od svježeg biotita do vermikulita. Izdvajanje takvih faza moguće je provesti u uzorcima pegmatita s Papuka.

Zahvaljujem se prof. dr. S. Šćavničaru, prof. dr. M. Vragoviću i prof. dr. Lj. Golubu na poticaju i savjetima tokom izrade rada.

Primljeno 26. 03. 1976.

Zavod za mineralogiju, petrologiju
i ekonomsku geologiju,
Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta,
Pierottijeva ul. 6/III, 41000 Zagreb

LITERATURA

- Bassett, W. A. (1958): Copper vermiculites from Northern Rhodesia. — *Am. Min.* 43, 1112—1133.
- Dijakonov, Ju. S. (1962): O zakonomernostjah čeredovanija sloev v smešannoslojnih strukturah vermikulit — biotit. — *Kristalografija*, 7, 878—881.
- Dijakonov, Ju. S. (1964a): O strukturnih izmnenenijah biotitov pri gidraciji. — *DAN SSSR*, 154, 1347—1350.

- Dijakonov, Ju. S. (1964b): Rentgenografičeskoe opredelenie smešanno-slojnih mineralov (gidrobiotitov), promežutočnih mežu biotitom i vermikulitom. — Rentgenografija miner. sirja, 4, 135—143, Nedra, Moskva.
- Livova, I. A. (1974): Mestoroždenija vermikulita SSSR — Nedra, — Leningrad.
- Loughnan, F. C. (1969): Chemical weathering of the silicate minerals. — Am. Elsevier Publ. Co., New York.
- MacEwan, D. M. C., Amil, A. R. & Brown, G. (1961): Interstratified clay minerals. — U: Brown, G. (ed.): The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. — Min. soc. London, 393—445.
- Mankin, C. J. & Cassidy, M. M. (1960): Chlorite, vermiculite and talc from Webster, North Carolina. — U: Voprosi geologii i mineralogii sljud. — Mir, Moskva, 41—46.
- Millot, G. (1964): Géologie des argiles. — Paris. — (Ruski prijevod).
- Popović, S. (1971): An X-ray diffraction method for lattice parameter measurements from corresponding $K\alpha$ and $K\beta$ reflections. — J. Appl. Cryst. 4, 240—241.
- Popović, S. (1973): Unit-cell dimension measurements from Pairs of X-ray diffraction lines. — J. Appl. Cryst. 6, 122—128.
- Sarkisjan, S. G. & Kotelnikov, D. D. (1971): Glinistie minerali i problemi neftogazovoj geologii. — Nedra, Moskva.
- Walker, G. F. (1961): Vermiculite minerals. — U: Brown, G. (ed.): The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. — Min. soc. London, 297—324.
- Weaver, C. E. (1956): The distribution and identification of mixed-layer clays in sedimentary rocks. — Am. Min. 41, 202—221.

D. SLOVENEĆ

SURFACE WEATHERING OF BIOTITE IN PEGMATITE FROM THE CANYON OF THE BRZAJA STREAM IN THE PAPUK MOUNTAIN (NORTH CROATIA)

In the course of investigation of biotites from genetically various rocks of the Papuk mountain, the biotite and its weathering products have been observed in a pegmatite sample. The pegmatite sample was taken from the canyon of the Brzaja stream, 1 km northeast from the elevation point of 540 m.

Inside the sample, in the parts without visible cracks, biotite is unaltered. It is dark-brown, almost black. Changes of physiographical properties of biotite take place towards the surface of the sample. Practically black flakes of biotite became more and more mottled with strong brown and then with golden-yellow streaks which become wider and wider, joining each other and thus forming islands of dark-brown parts variegated with tiny yellow streaks. The flakes on the surface of the sample are golden, with brighter and darker regions.

The above mentioned variations in colour, and a decrease in elasticity and hardness of the flakes at the same time, are obviously connected with significant structural and chemical changes in the biotite. The character and sequence of these changes were followed by a Philips X-ray counter diffractometer. Using $CuK\alpha$ radiation X-ray diffraction patterns were taken from 60

individual flakes cleft from the biotite sample. The basal planes of the flakes were parallel to the specimen holder thus providing only 001 reflexions in diffraction patterns. The most characteristic diffraction patterns are shown in Text-figs. 1—7. The same flakes were then powdered in order to take the powder diffraction pattern (Text-fig. 8). The symbols of minerals and their corresponding diffraction lines (Text-figs. 1—8) are as follows:

B — biotite BV — biotite-vermiculite
V — vermiculite Ch — chlorite

Besides X-ray diffraction, the analysis of chemical composition of unaltered biotite and averaged specimen of altered biotite (Table 4) was also undertaken. Disregarding the total amount of water (the specimen was heated at 1200°C), the proportions of particular elements in gram-atoms were calculated (Table 5). A more realistic picture of the escape of particular ions in the course of the weathering of biotite can be obtained from the atomic proportions of the elements in relation to aluminium (Table 6).

From these investigations it has been concluded that the flakes of biotite, from the pegmatite of the Papuk mountain, in the present stage of transition into hydrated products, represent interstratified minerals of the third type (MacEwan & al., 1961; Sarkisjan & Kotelnikov, 1971). In one and the same flake, with the area of the order of 10 mm² only, there are lateral and vertical sequences of unchanged or slightly hydrated biotite, interstratified biotite-vermiculite, vermiculite and chlorite.

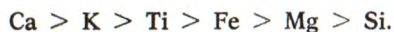
For the biotite from the pegmatite of the Papuk mountain vermiculitization from the surface toward the centre of the flakes is not characteristic. On the contrary, the central parts of the flakes are often more intensely vermiculitized than the outer ones. Such vermiculitization inside the flakes is probably conditioned by microcracks along which hydration and ion transport take place.

In the flakes mottled with only a few tiny golden streaks, vermiculite has been found on contact with slightly hydrated biotite (Text-figs. 1b, 2a), while an interstratified mineral with a larger proportion of vermiculite layers is not present, at least not in a detectable amount. On this basis it can be concluded that in narrow regions along the cracks, with circulating solutions unsaturated with cations, biotite very rapidly transforms (through interstratified minerals) into vermiculite; this process becomes slower and slower as the distance from the cracks increases. The result of such processes are interstratified products with varying proportions of vermiculite layers.

It has been found that the phase with approx. 50% of vermiculite layers is the most dominant one, i. e. interstratification with the sequence of layers of the type VBVB. According to the literature data for the interplanar spacings and the Méring estimation method (MacEwan & al., 1961) phases with 20—30% of vermiculite layers have been also determined. From the relative broadening of diffraction lines and the changes of intensities of basal reflexions the initial phases of biotite vermiculitization have also been found. The diffraction patterns of some flakes contain among others a reflexion of the spacing of 12.3 Å (Text-figs. 6a, 6b). Interstratified biotite-vermiculite with such an interplanar spacing has not been found in the literature.

Structural changes in biotite are the result of changes in chemical composition. From the analysis of the chemical composition data for the

unaltered biotite and the biotite altered by weathering, the following sequence (expressed in relative percentages, Table 6) of the escape of particular elements from biotite by weathering has been determined:



It has been found that some flakes of changed biotite contain chlorite. Chlorite has been found in the flakes taken at the surface of the pegmatite sample, while the biotite from the interior parts of bulk material without visible cracks is unchanged or just vermiculitized in a smaller amount.

Received 26 March 1976

*Department of Mineralogy, Petrology &
Economic Geology, Faculty of Mining,
Geology & Petroleum Engineering
Pierottijeva ul. 6, 41000 Zagreb*