

Geol. vjesnik	Vol. 39	str. 61—74	Zagreb 1986.
---------------	---------	------------	--------------

UDK 549.1:549.6

Izvorni znanstveni rad

Nalazi pirofilita, paragonita, margarita i glaukonita u stijenama slavonskih planina

Dragutin SLOVENEČ

Rudarско-geološko-naftni fakultet, Pierrottijeva 6, YU — 41000 Zagreb

Opisani su nalazi pirofilita i paragonita u niskometamorfnim stijenama Papuka i nalaz margarita u zoni tinjčevih škriljaca Pšunja.

Prikazani su i rezultati mineraloških analiza ranije nađenog glaukonita u sedimentima Požeške gore. Bubrežaste i grozdaste glaukonitske nakupine promjera od 0,1 do 0,5 mm izgrađene su od vrlo sitnih kristalita (glaukonit tipa 1M—1Md) a sadrže i malo amorfne tvari. Prosječni kemijski sastav ovih nakupina odgovara strukturno relativno homogenom glaukonitu tipa 1M. Asimetričnost baznih refleksa na rendgenogramu praha analiziranog glaukonita nije posljedica interstratifikacije glaukonitskih i montmorilonitskih paketa, već je vjerojatno uzrokovana nepravilnim nizanjem različito hidratiziranih glaukonitskih paketa. Zarenjem glaukonita iznad 900 °C nastaje magnezioferrit a ne maghemit odnosno hematit (kako to navode Bentor i Kastner (1965) odnosno Ivanova i dr. (1974)).

This is the presentation of the registrations of pyrophyllite and paragonite in low-metamorphic rocks of the Mt. Papuk and the registration of margarite in the zone of mica schist of the Mt. Pšunj.

The results of mineralogical analyses of the earlier registered glauconite in sediments of Mt. Požeška gora are described, too. Kidney-shaped and bunchy small clusters (0.1 to 0.5 mm in diameter) are built up of very tiny crystallites (glauconite 1M—1Md) and only partly of substance amorphous to X-ray diffraction. Average chemical composition of these small clusters corresponds structurally to the relatively homogeneous glauconite, type 1M. Asymmetry of basal reflections in the X-ray powder diffraction pattern of the analysed glauconite is not the consequence of interstratification of glauconite and montmorillonite layers, but it is possibly caused by irregular arrangement of differently hydrated glauconite layers. By heating of glauconite above 900 °C magnesioferrite is formed, and not maghemite or hematite, as stated by Bentor and Kastner (1965) or Ivanova et. al. (1974), respectively.

UVOD

U ovom prikazu opisat ćemo registracije pirofilita, paragonita i margarita u stijenama Papuka i Pšunja, a navest ćemo i mineralni i kemijski sastav stijena u kojima se ovi minerali nalaze. Osim pretpostavki o prisutnosti paragonita u metapelitima Pšunja (Marci, 1980) te u kloritoidnim škriljcima Papuka (Vragović i Majer, 1980), u literaturi nema podataka o nalazu pirofilita, paragonita, i margarita u slavonskom gorju. Pored opisa ova tri minerala navest ćemo i rezultate mineraloškog istraživanja glaukonita iz tortonskih pješčenjaka Požeške gore koji je registriran već ranije (Crnković i dr., 1973).

Na prikazanim rendgenogramima praha (sl. 1 do 5) simboli minerala uz pripadne difrakcijske linije jesu:

A — andaluzit	H — hematit	Mf — magnezioferit
C — kloritoid	K — K-feldspat	Pa — paragonit
Ca — kalcit	Kl — kaolinit	P — pirofilit
Ch — klorit	M — muskovit	Q — kvarc
D — dolomit	Ma — margarit	S — siderit

PIROFILIT I PARAGONIT

U okviru projekta »Istraživanje nuklearnih sirovina u SR Hrvatskoj« analizirali smo jezgre iz bušotina lociranih u sjeveroistočnom dijelu Papuka. U više uzoraka niskometamornih škriljaca nabušenih u području Ninkovačkog potoka i Velikog Sankovca (bušotine NB i VSB) primjenom rendgenske difrakcije na prahu registrirali smo pirofilit, a u niskornetamornim škriljcima s lokacija Kaptolački potok i Cipalovac potok (bušotine KP—1 i CP—3) registrirali smo paragonit.

Na sl. 1 prikazani su rendgenogrami praha tri tipična uzorka s pirofilitom iz bušotina NB i VSB. Mineralni sastav ovih uzoraka prikazan je u tablici 1, a kemijski sastav uzoraka naveden je u tablici 2.

Na sl. 2 prikazani su rendgenogrami praha dva uzorka s paragonitom. To su uzorci CP—3 (116,6 m) i CP—3 (124,8 m). Mineralni sastav ovih uzoraka naveden je u tablici 1, a kemijski sastav u tablici 2.

Iz uzorka CP—3 (116,6 m) izdvojena je frakcija s većom koncentracijom paragonita. Stoga je bilo moguće izmjeriti parametre jedinične ćelije paragonita. Dobivene su vrijednosti:

$$b = 8,901 (5) \text{ \AA}$$

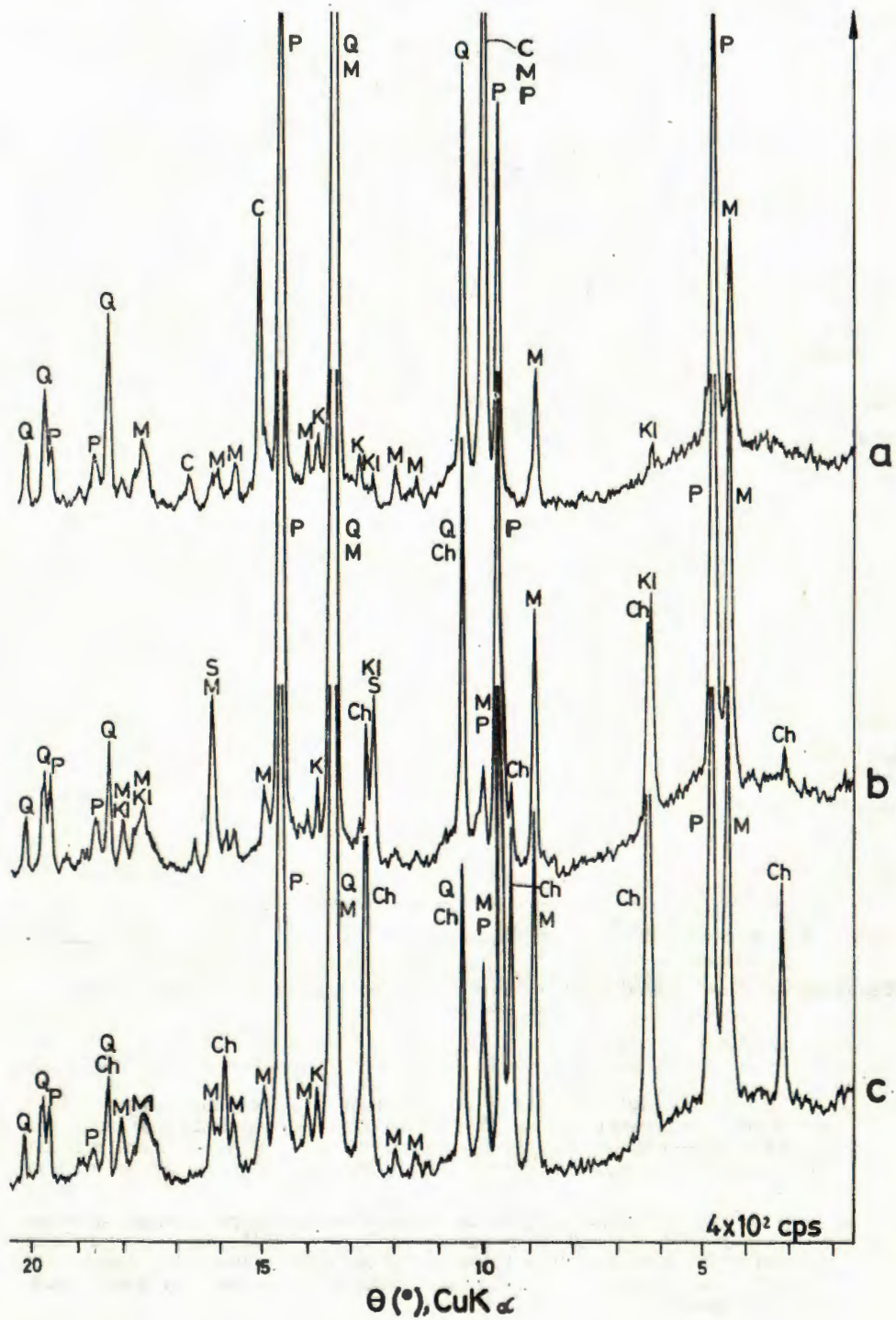
$$c \sin\beta = 19,24 (1) \text{ \AA}$$

Ove vrijednosti u skladu su s literaturnim podacima za paragonit (Zen i Albee, 1964; Borg i Smith, 1969). Molarni udio paragonitske komponente u ovom paragonitu određen je pomoću jednadžbe regresije koju su predložili Zen i Albee (1964) i iznosi 0,970.

Sl. 2b prikazuje rendgenogram praha prirodnog uzorka CP—3 (124,8 m), a sl. 2c prikazuje rendgenogram praha čestica manjih od $4 \mu\text{m}$ izdvojenih iz ovog uzorka nakon otapanja u raz. HCl. Uz paragonit uzorak sadrži i mineral koji nije jednoznačno identificiran. Refleksi ovog minerala označeni su na sl. 2b i 2c simbolom X a odgovaraju, u skladu s Freyom (1969, 1978), baznim refleksima interstratificiranog paragonita-muskovita (fengita). Vrijednosti 3,267 i 1,960 Å izmjerenih međumrežnih razmaka dva oštra refleksa odgovaraju pravilnoj interstratifikaciji paragonitskih

Sl. 1. Rendgenogrami praha uzoraka s pirofilitom. a — uzorak NB—1 (84,7 m); b — uzorak NB—4 (68,7 m); c — uzorak VSB—5 (46,6 m).

Fig. 1. X-ray diffraction powder patterns of samples containing pyrophyllite. a — sample NB—1 (84.7 m); b — sample NB—4 (68.7 m); c — sample VSB—5 (46.6 m).



Tablica 1. Mineralni sastav uzoraka stijena (približni udjeli u težinskim postocima; znak »+« pokazuje da je udio danog minerala vrlo malen)

Table 1. Mineral composition of rock samples (approximative weight percentage; the sign »+« indicates a very low content of a given mineral)

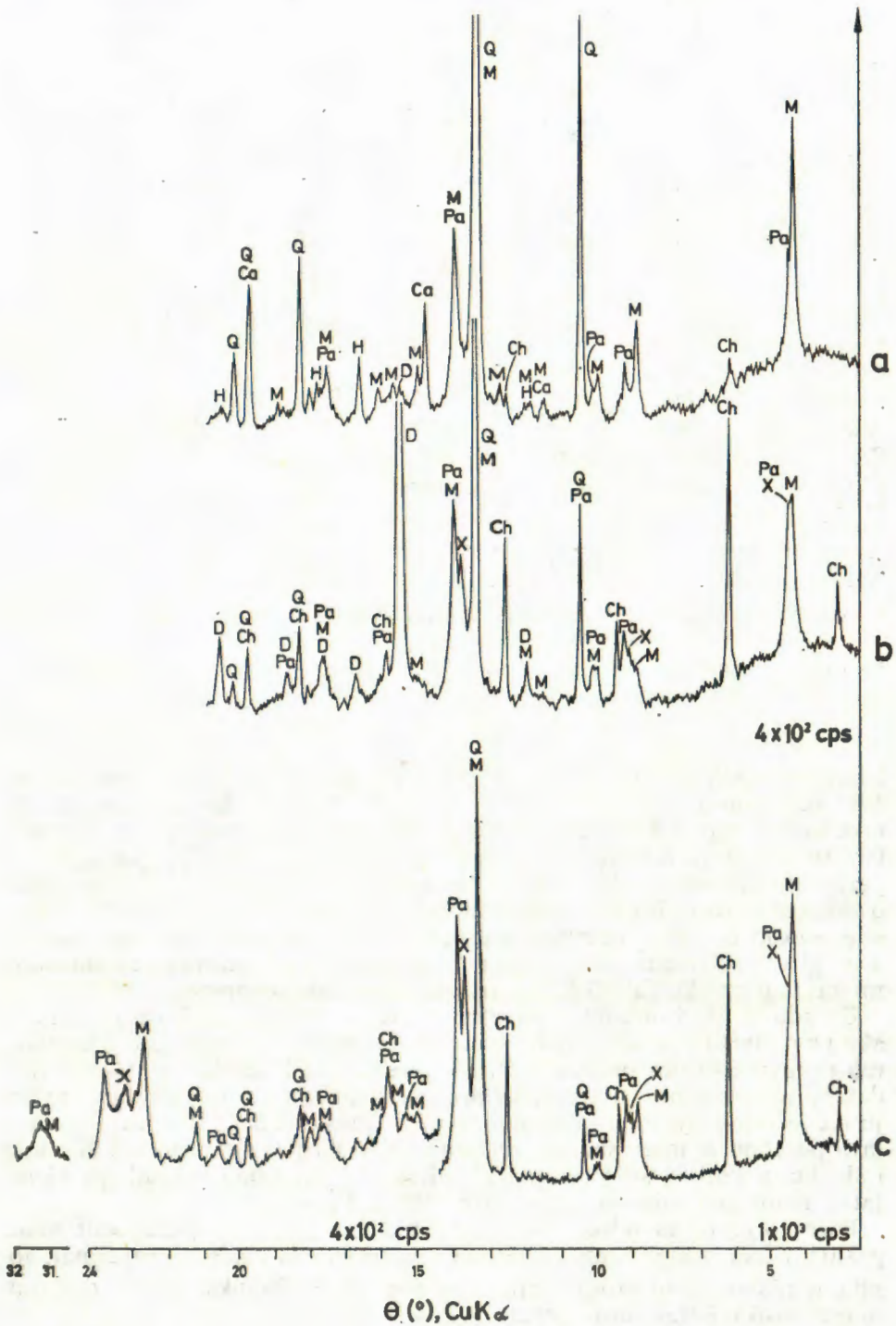
	Uzorci — Samples				
	NB—1 (84,7 m)	NB—4 (68,7 m)	VSB—5 (64,6 m)	CP—3 (116,6 m)	CP—3 (124,8 m)
kvarc quartz	35	28	25	45	18
muskovit muscovite	18	20	25	45	45
paragonit paragonite					
X-mineral X-mineral					
pirofilit pyrophyllite	22	30	25		
klorit chlorite		6	<25	+	10
kaolinít kaolinite	+	10			
kloritoid chloritoid	23				
dolomit dolomite				+	26
kalcit calcite				3	
K-feldspat K-felspar			+		
hematit hematite		+		4	
siderit siderite		4			

X-mineral — interstratificirani paragonit-muskovit ili paragonit s visokim sadržajem kalija.

X-mineral — interstratified paragonite-muscovite or high potassium paragonite.

Sl. 2. Rendgenogrami praha uzoraka s paragonitom. a — prirodni uzorak CP—3 (116,6 m); b — prirodni uzorak CP—3 (124,8 m); c — čestice <4 μm izdvojene iz uzorka CP—3 (124,8 m) nakon otapanja u raz. HCl. X — bazni refleksi interstratificiranog paragonita-muskovita ili paragonita s visokim sadržajem kalija.

Fig. 2. X-ray diffraction powder patterns of samples containing paragonite. a — natural sample CP—3 (116.6 m); natural sample CP—3 (124.8 m); c — particles <4 μm isolated from sample CP—3 (124.8 m) after diluted HCl treatment. X — basal reflections of interstratified paragonite-muscovite or high potassium paragonite.



Tablica 2. Kemijski sastav uzoraka (težinski postoci)
Table 2. Chemical composition of samples (weight percentage)

	Uzorci — Samples					
	NB—1 (84,7 m)	NB—4 (68,7 m)	VSB—5 (64,6 m)	CP—3 (116,6 m)	CP—3 (124,8 m)	Glaukonit Glauconite
SiO ₂	65,24	65,51	60,15	66,65	41,59	47,67
TiO ₂	0,68	0,68	0,75	1,38	1,75	0,29
Al ₂ O ₃	20,34	16,60	22,72	15,77	19,13	8,35
Fe ₂ O ₃	1,38	1,16	0,99	2,72	1,22	18,37
FeO	2,58	2,36	2,62	0,39	3,31	2,28
MnO	0,04	0,05	0,02	0,02	0,03	tr.
MgO	1,27	2,40	2,25	0,08	4,36	3,63
CaO	1,09	2,04	1,11	2,62	8,83	0,92
Na ₂ O	0,70	0,85	0,80	2,84	3,49	0,71
K ₂ O	1,98	2,00	3,00	2,39	1,68	7,21
P ₂ O ₅	0,12	0,03	0,05	0,11	0,26	tr.
G. Ž.*	4,11	6,01	5,77	4,03	15,05	6,94
L. oI.*						
H ₂ O ¹⁰⁵				0,12	0,28	3,98
Σ	99,53	99,69	100,23	99,12	100,98	100,35

* — Gubitak žarenjem (G. Ž.) uvećan je za udio kisika koji je potreban za oksidaciju divalentnog željeza.

* — Loss of ignition (L. oI.) increased with the share of oxygen necessary for ferro iron oxidation.

i muskovitskih paketa u omjeru 1:1. Međutim, ni uz brzinu brojača od 1/4° na minutu koju predlaže Frey (1969) na rendgenogramu praha uzorka CP—3 (124,8 m) nije opažen refleks 001 miješanoslojnog minerala (sl. 3). Druga je mogućnost da sporni mineral predstavlja paragonit s parametrom $c \sin \beta = 19,60$ (1) Å. Molarni udio paragonitske komponente u takvom paragonitu određen pomoću gore spomenute jednadžbe regresije iznosio bi 0,548. Međutim, paragonit s takvim omjerom Na/(Na+K) u preglednoj literaturi nije opisan. Stoga pitanje determinacije odnosnog minerala u uzorku CP—3 (124,8 m) ostaje za sada otvoreno.

U radu o kloritoidnim škriljcima sjeverne Hrvatske, Vragović i Majer (1980) navode »bijeli tinjac« kao dominantni sastojak kloritoidnih škriljaca južnih padina Papuka sjeverno od Kaptola. Na osnovi podataka mikroskopske i kemijske analize spomenuti autori pretpostavljaju da je bijeli tinjac smjesa paragonita i muskovita ili fengita. Ova pojava posebno je interesantna jer kloritoidni škriljci sjeverno od Kaptola i škriljci u kojima smo registrirali pirofilit i paragonit pripadaju vjerojatno istoj seriji niskometamorsnih stijena Papuka.

Poznato je, da uz određena ograničenja, par muskovit-paragonit može poslužiti kao geotermometar. Stoga smatramo da evidentiranje paragonita u niskometamorfnoj seriji istočnog dijela Papuka pruža dodatne mogućnosti u istraživanju geneze ovih stijena.



Sl. 3. Rendgenogram praha uzorka CP—3 (124,8 m) (čestice $<4 \mu\text{m}$) kod malih difrakcijskih kutova. Brzina goniometra: $1/4^\circ (2\theta)$ na minutu.

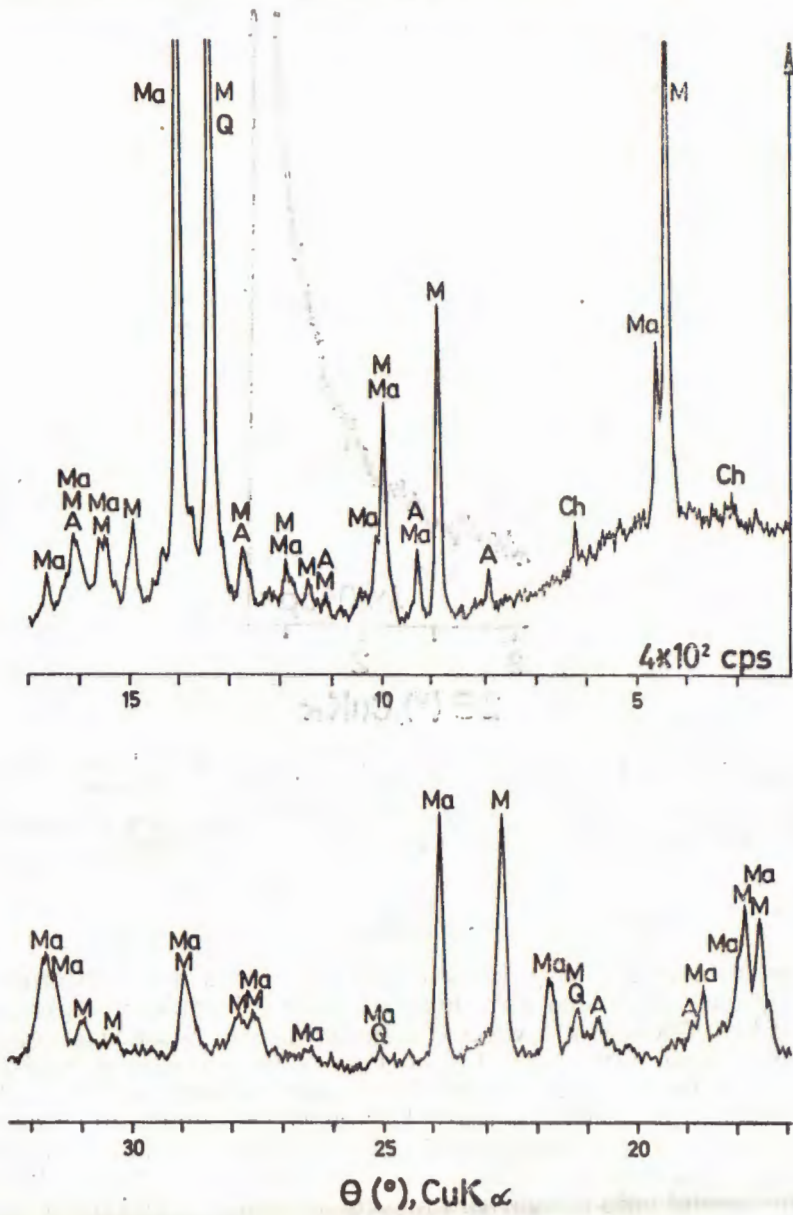
Fig. 3. X-ray powder pattern of sample CP—3 (124,8 m) (particles $<4 \mu\text{m}$) at low diffraction angles. Goniometer speed: $1/4^\circ (2\theta)$ per minute.

MARGARIT

U jugoistočnom dijelu Psunja na putu od Strmca prema Brezovu Polju u tinjčevim škriljcima nalazimo tanke žilice izgrađene uglavnom od kvarca. Ekipa Geološkog zavoda iz Zagreba u ovim žilicama pronašla je stupačaste kristale duljine do 1,5 cm koji su na periferiji gotovo posve izmijenjeni u finolističavi agregat. Primjenom rendgenske difrakcije na prahu utvrđeno je da su stupačasti kristali kristali andaluzita i da su u finolističavom agregatu dominantni minerali margarit i muskovit. Rendgenogram praha ovog pretežno finolističavog agregata prikazan je na sl. 4. Uz dominantni udio margarita i muskovita uzorak sadrži malo andaluzita i klorita te vrlo malo kvarca. Izmjeren je parametar $c \sin\beta$ jedinične ćelije margarita a dobivena vrijednost iznosi 19,08 (1) Å.

GLAUKONIT

Istočno od Srednjeg Lipovca na južnim padinama Požeške gore nabušeni su u tortonu sitnozrnasti glaukonitski pješčenjaci arenitskog tipa. Glaukonitom su naročito obogaćeni gornji dijelovi sedimenata. Uzorak



Sl. 4. Rendgenogram praha uzorka s margaritom.

Fig. 4. X-ray diffraction powder pattern of sample containing margarite.

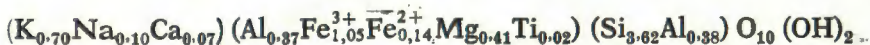
pješčenjaka iz kojeg je izdvojen glaukonit za analizu sadrži približno 50 % glaukonita, 15 % kvarca, 12 % kalčita, 8 % plagioklasa, 5 % muskovita i vrlo malo kalijskog feldspata, klorita, pirita i apatita. Glaukonit se nalazi u obliku ovalnih, bubrezastih i grozdastih nakupina promjera od 0,1 do 0,5 mm.

Glaukonit je analiziran rendgenski (difrakcija na prahu), kemijski i termički. Termički tretirani uzorci sadrže i malo kvarca. Iz uzorka koji je kemijski analiziran i čiji je rendgenogram praha prikazan na sl. 5a kvarc je praktički odstranjen.

Strukturne i kemijske karakteristike

Prema uređenosti slaganja paketa i udjelu ekspandirajućih, smekitskih paketa, Burst (1958), Hower (1961) i Bentor i Kastner (1965) izdvajaju tri tipa glaukonitskih pojava, koje se međusobno razlikuju po rendgenogramima praha. To su uređeni glaukonit 1M, neuređeni glaukonit 1Md i interestratificirani glaukonit-smektit koji sadrže redom < 10, 10—20 i 20—60 % ekspandirajućih paketa. Sa sniženjem uređenosti i povećanjem udjela ekspandirajućih paketa smanjuje se oštrina i povećava asimetričnost refleksa 001, a slabe i nestaju refleksi 11 $\bar{2}$ i 112.

Rendgenogram praha prirodnog uzorka glaukonita s Požeške gore prikazan je na sl. 5a, a rezultati kemijske analize navedeni su u tablici 2. Brojevi iona u strukturnoj formuli izračunati su na bazi 24 (O) + 4 (OH). Izvedena je ova formula glaukonita:

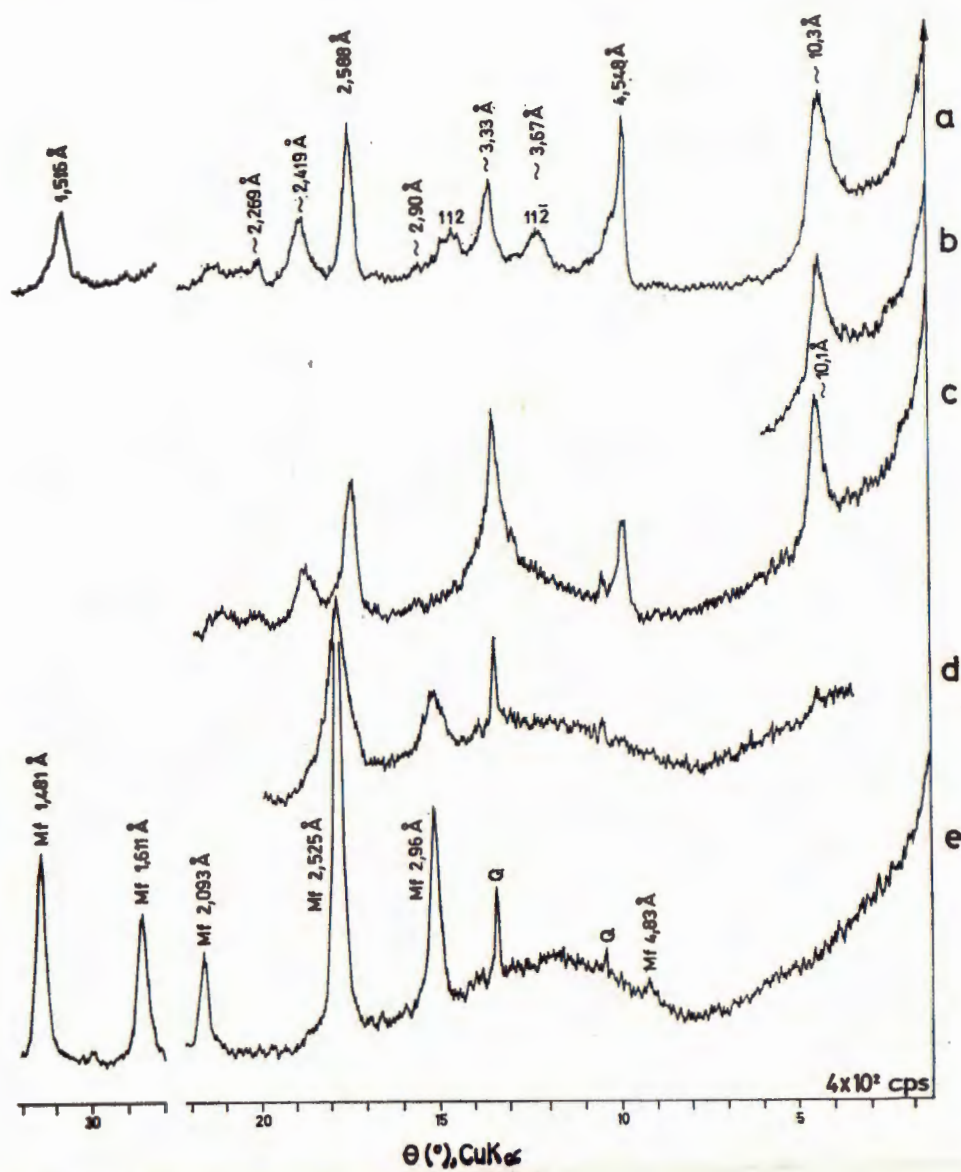


Vidi se iz rendgenograma praha na sl. 5a da je stupanj kristalnosti uzorka malen, a vrlo sitne čestice uzrokuju znatno proširenje difrakcijskih linija. Osim toga, linija s vrhom kod $\sim 10,3$ Å je asimetrična. Međutim, gliceriniranjem uzorka (sl. 5b), širenje linije, pomak linije ili registracija nove linije u smjeru manjeg difrakcijskog kuta nije opažena. Dakle, gliceriniranjem uzorka prisutnost ekspandirajućih paketa u glaukonitu nije opažena.

Udio ekspandirajućih paketa u glaukonitu može se procijeniti i prema kemijskom sastavu, naročito prema sadržaju kalija. Naime, smanjenjem udjela ekspandirajućih paketa linearno raste sadržaj K, Al^{IV} i Fe³⁺, a sadržaj Si, Al^{VI} i Mg linearno pada (Cimbalniková, 1971). Prema relacijskim dijagramima koje je načinila Cimbalniková (1971), glaukonit s Požeške gore sadrži manje od 10 % ekspandirajućih paketa.

Sadržaj oktaedrijskog sloja jako utječe na parametar *b* jedinične ćelije. Za glaukonit s Požeške gore vrijednost parametra *b* iznosi 9,096 (4) Å. U skladu s Odomom (1976), ova vrijednost odgovara glaukonitu koji sadrži manje od 10 % ekspandirajućih paketa, a približno je istog kemijskog sastava kao i glaukonit s Požeške gore.

Vidi se iz sl. 5a da su refleksi 11 $\bar{2}$ i 112 glaukonita prisutni premda relativno slabo definirani, naročito refleks 112, što u skladu s Burstom (1958) ukazuje na prelazni tip 1M—1Md.



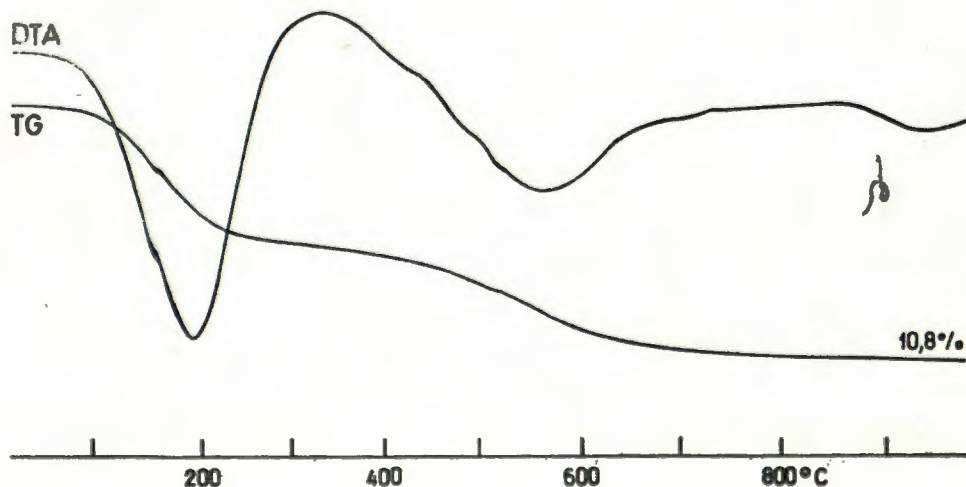
Sl. 5. Rendgenogrami praha glaukonita i produkata njegove termičke obrade. a — prirodni uzorak; b — glicerinirani uzorak; c — uzorak žaren do 880 °C; d — uzorak žaren do 980 °C; e — uzorak žaren 4 sata kod 980 °C.

Fig. 5. X-ray diffraction powder patterns of glauconite and of the products of its thermal treatment. a — natural sample; b — the sample treated by glycerol; c — the sample heated to 880 °C; d — the sample heated to 980 °C; e — the sample heated at 980 °C for 4 hours.

Na osnovi podataka röntgenske i kemijske analize za glaukonit s Požeške gore može se reći slijedeće. Glaukonitne zrnaste nakupine izgrađene su od vrlo sitnih kristalita (glaukonit tipa 1M—1Md) a sadrže i malo amorfne tvari. Prosječni kemijski sastav odgovara, u skladu s literaturnim podacima, strukturno relativno homogenom glaukonitu tipa 1M s nešto manje od 10 % ekspandirajućih paketa. Međutim, znatna asimetričnost linije s vrhom kod $\sim 10,3 \text{ \AA}$ nije posljedica interstratifikacije glaukonitskih i ekspandirajućih, montmorilonitskih paketa, već je vjerojatno uzrokovana nepravilnim nizanjem različito hidratiziranih glaukonitskih paketa. Osim provjere glicerininanjem uzorka na to upućuje i niski sadržaj ukupnog i oktaedrijskog aluminija.

Termičko ponašanje

Termičko ponašanje glaukonita s Požeške gore prikazuju krivulje na sl. 6. DT krivulja pokazuje tri endotermna efekta s vršnim temperatura kod ~ 190 , ~ 565 i $\sim 920 \text{ }^\circ\text{C}$. Prvi efekt odgovara dehidraciji, a drugi dehidroksilaciji glaukonita. Oba efekta praćena su odgovarajućim gubicima mase na TG krivulji. Treći endotermni efekt je slab i nije praćen, uz korištenu vrijednost termovage od 500 mg, uočljivim gubitkom mase na TG krivulji.



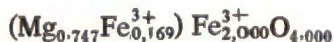
Sl. 6. Termoanalitičke krivulje glaukonita.

Fig. 6. Thermoanalytical curves of glauconite.

Snimili smo rendgenogramе praha uzoraka žarenog glaukonita koji su izvađeni iz peći derivatografa odmah nakon postignutih temperatura od 880 odnosno 980 $^\circ\text{C}$. (sl. 5c i 5d). Vidi se iz sl. 5c i 5d da je u temperaturnom intervalu od 880 do 980 $^\circ\text{C}$, tj. u intervalu trećeg endotermnog efekta, došlo do dezintegracije strukture glaukonita uz stvaranje magnezioferita.

Ivanova i dr. (1974) navode za glaukonit da endotermni efekt u intervalu od 900 do 1000 °C odgovara izdvajanju druge porcije hidroksilne vode i stvaranju hematita. Međutim, teško je pretpostaviti, da se dehidroksilacija jednog oktaedrijskog sloja zbiva u dva odvojena procesa s temperaturnom razlikom od 300 °C. Realnije je da se kompletna dehidroksilacija zbiva u jednom procesu, za glaukonit s Požeške gore u intervalu od 400 do 650 °C. Posljedica dehidroksilacije su promjena sastava i deformacije u oktaedrijskom sloju. Uz relativno veliku brzinu zagrijavanja peći derivatografa ova dehidroksilirana struktura, premda »napregnuta« razara se tek u intervalu od ~880 do ~980 °C.

Bentor i Kastner (1965) navode da žarenjem glaukonita iznad 1000 °C nastaje maghemit (kubični $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Kemijski sastav, a naročito omjer $\text{Mg}/\text{Fe}_{\text{ukupno}}$ glaukonita koje su ovi autori istraživali i glaukonita s Požeške gore vrlo je sličan. Mi smo pokazali da u intervalu od 880 do 980 °C uz amorfnu tvar nastaje magnezioferit. Odmah nakon postignute temperature od 980 °C prosječna veličina kristalita magnezioferita iznosi ~7,5 nm (sl. 5d). Produljenom izotermičkom obradom kristaliti o-krupnjuju i nakon 4 sata žarenja kod ~980 °C njihova prosječna veličina iznosi ~16 nm (sl. 5e). Nastali magnezioferit vjerojatno odstupa od idealnog sastava MgFe_2O_4 budući da je u ishodnom glaukonitu omjer $\text{Mg}/\text{Fe}_{\text{ukupno}}$ jednak 0,345. Budući da je žarenjem fero željezo prešlo u feri stanje, sastav dobivenog spinela vjerojatno je između čistog magnezioferita i kubičnog $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, no znatno bliže magnezioferitu. Ako uzmemo da su se samo sav magnezij i svo željezo ugradili u spinel dolazimo do formule



uz koju, u odnosu na idealni magnezioferit, postoje 0,672 vakancije na jediničnu ćeliju. Parametar a jedinične ćelije dobivenog magnezioferita iznosi 8,373 (2) Å i nešto je manji od vrijednosti za idealni magnezioferit ($a = 8,375$ Å, JCPDS kart. 17—464), što odgovara djelomičnoj zamjeni magnezija s feri željezom.

Zahvaljujem se dr J. Pamiću za ustupljene uzorak s margaritom i ing. E. Oreškom za ustupljene uzorke s pirofilitom i paragonitom. Dr D. Šiftaru zahvaljujem se na provjeri rezultata kemijske analize glaukonita.

Primljeno 20. 12. 1985.

LIITERATURA

- Bentor, Y. K. and Kastner, M. (1965): Notes on the mineralogy and origin of glauconite. *J. Sed. Petrol.*, 35, 155—166.
- Borg, I. Y. and Smith, D. K. (1969): Calculated X-ray powder patterns for silicate minerals. Geol. Soc. of America, 896 str., Colorado.
- Burst, J. F. (1958): Mineral heterogeneity in »glauconite« pellets. *Am. Mineral.*, 43, 481—497.
- Cimbalniková, A. (1971): Chemical variability and structural heterogeneity of glauconites. *Am. Mineral.*, 56, 1385—1392.
- Črnković, B., Vragović, M., Babić, V. i Slovenec, D. (1973): Sastav tercijarnih i kvartarnih sedimenata Srednjeg Lipovca i Batrine (Južne padine Požeške gore). *Geol. vjesnik*, 25, 175—195, Zagreb.

- Frey, M. (1969): A mixed-layer paragonite/phengite of low-grade metamorphic origin. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 24, 63—65.
- Frey, M. (1978): Progressive low-grade metamorphism of a black shale formation, Central Swiss Alps, with special reference to pyrophyllite and margarite bearing assemblages. *J. Petrol.*, 19, 95—135.
- Hower, J. (1961): Some factors concerning the nature and origin of glauconite. *Am. Mineral.*, 46, 313—334.
- Ivanova, V. P., Kasatov, B. K., Krasavina, T. N. i Rozinova, E. L. (1974): Termičeski analiz mineralov i gornih porod. Nedra, 399 str., Lenin-grad.
- Marci, V. (1980): Niskometamorfne mineralne asocijacije sjeverozapadnog dijela Psunja. *Geol. vjesnik*, 31, 241—251, Zagreb.
- Odom, I. E. (1976): Microstructure, mineralogy and chemistry of cambrian glauconite pellets and glauconite, central U. S. A. *Clays and Clay Minerals*, 24, 232—238.
- Vragović, M. i Majer, V. (1980): Kloritoidni škriljci u metamorfnim kompleksima u sjevernoj Hrvatskoj (Jugoslavija). *Geol. vjesnik*, 31, 287—293, Zagreb.
- Zen, E-an and Albee, A. L. (1964): Coexistent muscovite and paragonite in pelitic schists. *Am. Mineral.*, 49, 904—925.

Registrations of Pyrophyllite, Paragonite, Margarite and Glauconite in the Rocks of the Slavonian Mountains

D. Slovenec

The first registrations of pyrophyllite, paragonite and margarite in the rocks of the Slavonian mountains are presented. The results of mineralogical analyses of the earlier registered glauconite in sandstones of Mt. Požeška gora are also discussed. In the presented X-ray powder diffraction patterns (Figs. 1—5) these minerals are denoted with the following symbols:

A — andalusite	H — hematite	Mf — magnesioferrite
C — chloritoid	K — K-felspar	Pa — paragonite
Ca — calcite	Kl — kaolinite	P — pyrophyllite
Ch — chlorite	M — muscovite	Q — quartz
D — dolomite	Ma — margarite	S — siderite

Pyrophyllite and paragonite are found in low-metamorphic schists cored in the north-east part of the Mt. Papuk. X-ray powder diffraction patterns of typical samples with pyrophyllite and paragonite are presented in Fig. 1 and Fig. 2. Mineral composition of these samples is given in Table 1, and chemical composition in Table 2. A sample of dolomitized slate, denoted as CP—3 (124.8 m), besides paragonite, contains a mineral which has not been identified uniquely. The reflections of this mineral, denoted as X in Figs. 2b and 2c, correspond, according to Frey (1969, 1978), to basal reflections of regular interstratified paragonite-muscovite with the 1:1 paragonite/muscovite ratio. However, even at the goniometer speed of $(1/4)^\circ$ (2θ)/min as proposed by Frey (1969), the reflection 001 of this interstratified mineral has not been recorded in the powder pattern of the sample CP—3 (124.8 m) (Fig. 3). Another possibility is that this mineral is paragonite with the parameter $c \sin \beta = 19.60$ (1) Å. Molar fraction of the paragonite component in such a paragonite, determined from the regression equation proposed by Zen and Albee (1964) would amount 0.548. However, paragonite of this composition has not been described (to my best knowledge) in the literature. Therefore, the question of the unique identification of this mineral in the sample CP—3 (124.8 m) remains open.

Appearance of paragonite in low-metamorphic series of the eastern part of the Mt. Papuk offers additional possibilities of investigating the genesis of these rocks.

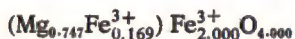
Margarite is registered in andalusite-quartz vein in the zone of mica schists in the south-east part of the Mt. Psunj. It occurs together with muscovite as a product of andalusite exchange (Fig. 4).

Tortonian sandstones from the south slopes of the Mt. Požeška gora contain up to 50% glauconite. Glauconite occurs in forms of kidney-shaped and bunched grain agglomerates with diameter 0.1 to 0.5 mm. Pure grainy agglomerates are isolated and analysed by X-ray powder diffraction, chemically and thermally. Thermally treated samples contain only a small amount of quartz. From the chemically analyzed sample presented in the powder diffraction pattern in Fig. 5a, quartz has been practically removed.

X-ray powder diffraction pattern of the natural glauconite sample is presented in Fig. 5a and the results of the chemical analysis are given in Table 2. Numbers of ions in the structure formula are calculated on the basis $24(O) + 4(OH)$.

From the powder pattern in Fig. 5a it follows, that grainy glauconite agglomerates are made up very tiny crystallites (glauconite type 1M—1Md) and a small amount of the substance amorphous to X-ray diffraction. Average chemical composition of these agglomerates corresponds, according to literature data, to the structurally relatively homogeneous glauconite (type 1M) with less than 10% expandable layers. However, the essential asymmetry of the diffraction line with the peak at $\sim 10.3 \text{ \AA}$ (Fig. 5a) is not a consequence of interstratification of glauconite and expandable montmorillonite layers, but it is possibly caused by irregular ordering of differently hydrated glauconite layers. This is supported, beside the treatment of the sample by glycerol (Fig. 5b), by the low content of the total and octahedral aluminium.

Thermal behaviour of glauconite is presented by curves in Fig. 6. DTA curve shows three endothermic effects with peak temperatures at ~ 190 , ~ 565 and $\sim 920 \text{ }^\circ\text{C}$. The first effect corresponds to dehydration, the second one to dehydroxylation and the third one to the disintegration of the glauconite structure with magnesioferrite formation (Fig. 5c to 5e). Bendor and Kastner (1965) state, that by heating of glauconite above $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, maghemite is formed (cubic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Chemical composition and especially the ratio $\text{Mg}/\text{Fe}_{\text{total}}$ of glauconites, investigated by these authors, are very similar to the ones of glauconite from the Mt. Požeška gora. Ivanova et al. (1974) state for glauconite, that endothermic effect in the interval from 900 to $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ corresponds to the isolation of the second portion of hydroxyl water and to the hematite formation. However, in this study it is indicated, that by heating of glauconite in the temperature interval from 880 to $980 \text{ }^\circ\text{C}$ beside the amorphous substance, magnesioferrite is formed. Immediately after the temperature of $980 \text{ }^\circ\text{C}$ has been reached, average size of magnesioferrite crystallites amounts $\sim 7.5 \text{ nm}$ (Fig. 5d). By extended isothermal treatment crystallites grow and after 4 hours of heating at $\sim 980 \text{ }^\circ\text{C}$ their average size amounts $\sim 16 \text{ nm}$ (Fig. 5e). Magnesioferrite formed probably deviates from the ideal composition MgFe_2O_4 since the ratio $\text{Mg}/\text{Fe}_{\text{total}}$ equals 0.345 in original glauconite. Since ferro-iron changed by heating into ferri state, composition of the obtained spinel is between pure magnesioferrite and cubic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, but essentially closer to magnesioferrite. If we consider that only the whole magnesium and the whole iron have been built into spinel, we get the formula



by which, in relation to the ideal magnesioferrite, there are 0.672 vacancies in the unit cell. Parameter a of the unit cell of the obtained magnesioferrite amounts 8.373 (2) \AA and is somewhat smaller than the value for the ideal magnesioferrite ($a = 8.375 \text{ \AA}$, JCPDS card. 17-464), which corresponds to the partial exchange of magnesium with ferri-iron.