

Geol. vjesnik	Vol. 41	str. 87—98	Zagreb 1988.
---------------	---------	------------	--------------

UDK 549.1:553.242.5

Izvorni znanstveni rad

## Transformacija biotita u klorit u granito-metamorfnim stijinama Papuka

Dragutin SLOVENEČ

Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6  
YU — 41000 Zagreb

Razmotren je proces hidrotermalne alteracije biotita u klorit u četiri uzorka granito-metamorfni stijena Papuka. U procesu kloritizacije dominantna je reakcija u kojoj iz dva biotitska paketa nastaje jedan kloritski (mehanizam 2). Transformaciju karakterizira nepravilna interstratifikacija biotitskih i kloritskih paketa. Listići nastalog klorita bitno odstupaju od monokristalnog stanja.

The process of hydrothermal alteration of biotite to chlorite is studied in four samples of granito-metamorphic rocks from the Mt. Papuk. In the process of chloritization the dominant reaction is the one in which two layers of biotite become one layer of chlorite (mechanism 2). This transformation is characterized by an irregular interstratification of biotite and chlorite layers. The flakes of the formed chlorite deviate essentially from the single-crystal state.

### UVOD

Prilikom istraživanja granitoidnih i metamorfni stijena Papuka (Slovenec, 1980) opaženo je, da je biotit u gotovo svim analiziranim uzorcima stijena mjestimice jače ili slabije kloritiziran. Tom prilikom provedena su i prethodna istraživanja klorita u nekoliko uzoraka stijena. Uz neke tada dobivene podatke, u ovom članku prikazan je kemijski sastav klorita i ishodbnih biotita određen pomoću elektronskog mikroanalizatora u četiri uzorka stijena. Na osnovi kemijskih i strukturnih podataka a i mikroskopskih opažanja razmotreni su procesi pretvorbe biotita u klorit.

Na prikazanim difrakcijskim slikama i u tablicama simboli minerala jesu:

Ap — apatit	Gr — granat	Ph — pirhotin
Bi — biotit	M — mikroklin	Q — kvarc
Ch — klorit	Mu — muskovit	T — titanit
Ep — epidot	P — plagioklas	Z — cirkon

### MINERALNI SASTAV UZORAKA STIJENA

Odabrana su četiri uzorka stijena u kojima je mikroskopski utvrđeno da je sav klorit nastao iz biotita. To su ovi uzorci:

- uzorak br. 1 — granodiorit, Brzaja\*  
 uzorak br. 2 — porfiroblastični gnajs, Krajčinovica  
 uzorak br. 3 — porfiroblastični gnajs, Jankovac  
 uzorak br. 4 — paragnajs, V. Radetina

Mineralni sastav ovih uzoraka prikazan je u tablici 1. Približni težinski udjeli minerala dobiveni su usklađivanjem podataka rendgenske semi-kvantitativne difrakcijske fazne analize, podataka o kemijskom sastavu uzoraka stijena i podataka o kemijskom sastavu biotita, muskovita i granata te podataka o komponentnom sastavu plagioklasa koji je određen optički.

U svim uzorcima stijena plagioklasi su mjestimice sericitizirani.

Tablica — Table 1.

*Mineralni sastav uzoraka stijena (orijentacijski udjeli u tež. postocima; znak »+« pokazuje da je udio minerala malen)*

Mineral composition of the rock samples (approximate weight fractions; the sign »+« indicates very small fraction)

Uzorak Sample	P	M	Q	Bi	Mu	Ch	Gr	Ap	T	Ep	Ph	Z
1	60 (an <sub>20</sub> )	3	20	< 5	> 5	+	+	+	+	+		+
2	25 (an <sub>12</sub> )	25	40	< 5	+	+	+	+	+			
3	30 (an <sub>21</sub> )	20	25	< 10	+	+	+	+	+		+	
4	35 (an <sub>12</sub> )		30	15	5	+	+	+	+		+	+

#### KEMIJSKE I STRUKTURNE KARAKTERISTIKE BIOTITA I KLORITA

U ranije spomenutom radu (Slovenec, 1980) kemijski sastav biotita određen je klasičnom silikatnom analizom. Ovdje je (tablica 2), radi bolje korelacije s podacima za klorit, prikazan kemijski sastav biotita (težinski udjeli i odgovarajuće strukturne formule izračunate na bazi 11 atoma kisika) određen pomoću elektronskog mikroanalizatora u Geološkom odjelu Sveučilišta u West Lafayetteu, USA. Razlike između podataka dobivenih dvjema različitim metodama u pravilu su male, izuzev za K, za kojeg su pomoću elektronskog mikroanalizatora dobiveni nešto veći udjeli. FeO i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> određeni su klasičnom analizom u izdvojenim frakcijama biotita i nakon prevođenja u elementarni oblik u dobivenim omjerima uvršteni su u vrijednosti Fe<sub>ukupno</sub> određene pomoću elektronskog mikroanalizatora.

U tablici 3 navedeni su parametri subćelije 1M biotita (Slovenec, 1980). Vrijednosti parametra *b* izračunate su i pomoću jednadžbe regresije koju je izveo Radoslovich (1962). Razlike između ovih vrijednosti i vrijednosti u tablici 3 nisu veće od 0,01 Å.

\* Uzorci br. 1, 2, 3 i 4 označeni su u doktorskoj disertaciji (Slovenec, 1980) redom ovim brojevima: 12, 9, 16 i 21.

Tablica — Table 2.

*Kemijski sastav biotita\* i klorita određen pomoću elektronskog mikroanalizatora (tež. postoci) i odgovarajuće strukturne kemijske formule izračunate na bazi 11 (biotiti) i 14 (kloriti) atoma kisika*

Chemical composition of biotite\* and chlorite determined by electron-probe microanalysis (wt. %) and the corresponding structural formulae calculated on the basis of 11 (for biotite) and 14 (for chlorite) oxygen atoms

	Uzorak — Sample							
	1		2		3		4	
	Bi	Ch	Bi	Ch	Bi	Ch	Bi	Ch
SiO <sub>2</sub>	34,63	25,05	32,61	22,48	34,16	24,43	35,70	26,10
TiO <sub>2</sub>	2,77	0,12	2,50	0,12	2,23	0,23	2,96	0,19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,90	20,78	18,30	21,07	18,09	20,36	19,66	21,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,62	3,63	3,33	5,10	2,57	2,85	4,63	0,34
FeO	18,21	26,09	24,30	34,08	21,34	31,22	14,89	28,70
MnO	0,46	0,57	0,45	0,61	0,46	0,44	0,21	0,43
MgO	8,65	13,20	3,87	5,75	6,72	9,94	8,79	12,26
CaO	0,48	—	0,46	—	0,48	—	0,01	—
Na <sub>2</sub> O	0,20	0,59	0,39	0,79	0,33	0,44	0,37	0,29
K <sub>2</sub> O	9,19	0,00	8,94	0,00	8,86	0,09	9,12	0,26
	95,11	90,00	95,15	90,00	95,24	90,00	96,34	90,00
Si	2,66	2,62	2,60	2,49	2,66	2,63	2,66	2,73
Al	1,34	1,38	1,40	1,51	1,34	1,37	1,34	1,27
Ti	0,16	0,01	0,15	0,01	0,13	0,02	0,17	0,02
Al	0,28	1,19	0,32	1,24	0,32	1,21	0,39	1,37
Fe <sup>3+</sup>	0,15	0,29	0,20	0,42	0,15	0,23	0,26	0,03
Fe <sup>2+</sup>	1,17	2,28	1,62	3,16	1,39	2,81	0,93	2,51
Mn	0,03	0,05	0,03	0,06	0,03	0,04	0,01	0,04
Mg	0,99	2,06	0,46	0,95	0,78	1,59	0,98	1,91
Ca	0,04	—	0,04	—	0,04	—	0,00	—
Na	0,03	0,12	0,06	0,17	0,05	0,09	0,05	0,06
K	0,90	0,00	0,91	0,00	0,88	0,01	0,87	0,04

\* FeO i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u biotitu određeni su klasičnom kemijskom analizom i nakon prevođenja u elementarni oblik u dobivenom omjeru uvršteni su u vrijednost za Fe<sub>ukupno</sub> određenu pomoću elektronskog mikroanalizatora.

\* FeO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in biotite were determined by classical chemical analysis and switched to Fe<sup>3+</sup> and Fe<sup>2+</sup>, in the obtained ratio the latter were introduced in Fe<sub>total</sub> determined by electron microprobe analysis.

Tablica — Table 3.

*Parametri subćelije 1M biotita izvedeni iz multih slojnih linija difrakcijskih slika rotacije listića biotita oko osi a i b (Slovenec, 1980)*

The parameters of the biotite 1M subcell determined from zero-layer X-ray rotation patterns of biotite flakes; rotation around *a* and *b* (Slovenec, 1980)

Uzorak Sample	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> sin $\beta$ (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)
1	5,343 (1)	9,259 (1)	10,081 (1)	10,236 (1)	99,990 (2)
2	5,361 (1)	9,284 (1)	10,062 (1)	10,213 (1)	99,879 (2)
3	5,342 (1)	9,257 (1)	10,054 (1)	10,210 (1)	100,032 (2)
4	5,333 (10)	9,243 (10)	10,058 (5)	10,214 (10)	100,03 (2)

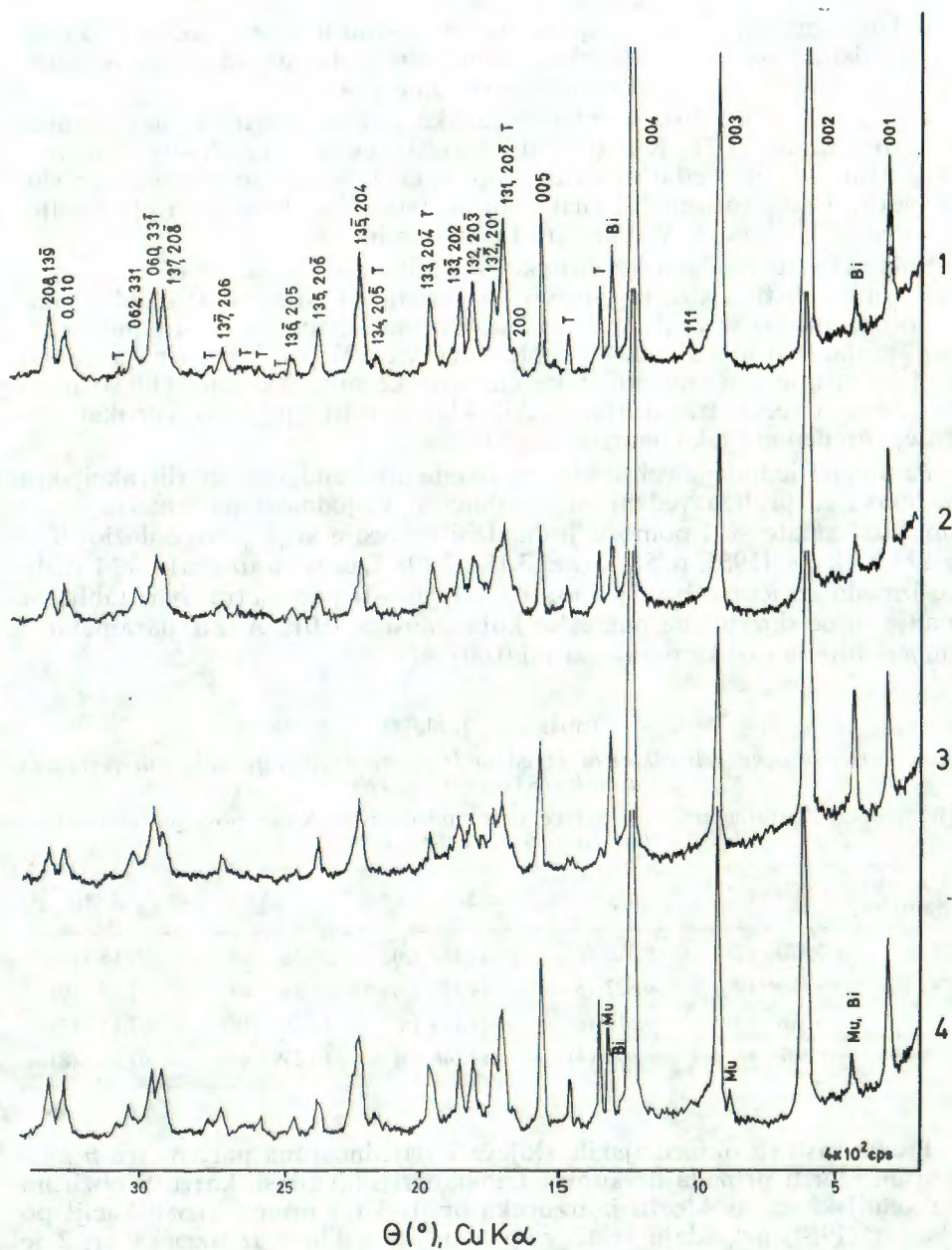
Iz sva četiri uzorka stijena izdvojene su frakcije sastavljene gotovo samo od listića klorita. Pregledom ovih listića pomoću mikroskopa opaženo je da oni sadrže mnoštvo sitnih, pretežno izduženih kristalića, koji mjestimice čine guste nakupine. Neki od tih kristalića imaju oblik izduženog romba. Kristalići su jasnog pozitivnog reljefa i visokog dvoloma; usprkos male debljine ( $< 5 \mu\text{m}$ ) interferiraju u bojama prvog reda. Snimanjem difrakcijskih slika pojedinih listića klorita u rendgenskoj kameri po Gandolfiju utvrđeno je da su to kristalići titanita. Treba istaći da u listićima svježeg, ishodnog biotita, titanit nije opažen.

Na sl. 1 do 3, Tabla I, prikazane su mikroskopske slike tri listića klorita s uklopocima, snimljene uz jedan nikol. Baze listića paralelne su objektnom staklu. Listić na sl. 1, Tabla I, sadrži najkrupnije opažene kristaliće titanita. Sl. 2, Tabla I, prikazuje guste nakupine sitnih kristalića titanita duž cijelog listića klorita. Listić na sl. 3, Tab. I, uz kristaliće titanita sadrži saženit — sraslački agregat igličastog rutila — vjerojatno naslijeđen iz biotita. S obzirom da na rendgenskim difrakcijskim slikama praha izdvojenih kloritskih frakcija (sl. 1) linije rutila nisu opažene može se zaključiti da je udio rutila u listićima klorita vrlo malen.

Vidi se iz sl. 1 da uzorci izdvojenih listića klorita uz klorit sadrže titanit i malo biotita ( $< 5\%$ ), a uzorak 4 i malo muskovita. Prema udjelima Ca i Ti (tablica 6) listići klorita iz uzorka br. 1 i 4 sadrže  $\sim 7$  odnosno  $\sim 8\%$  titanita.

Zbog relativno malih količina izdvojenih frakcija klorita i zbog primjesa (titanit, ostaci biotita), kemijski sastav klorita određen je pomoću elektronskog mikroanalizatora, a rezultati su prikazani u tablici 2. Strukturne formule klorita izračunate su na bazi 14 atoma kisika. Fiksirani broj kationa je 10. Nakon izračunavanja strukturnih formula sume oksida svedene su na 90%. Analize i proračun formula načinjeni su u Institutu za geoznanosti Sveučilišta u Mainz.

Iznenaduju relativno veliki udjeli Na u kloritima, veći nego u ishodnim biotitima. Mogućnost da je to rezultat slučajnih pogrešaka kod određivanja Na je isključena jer su analogni podaci dobiveni za sva četiri klorita. Osim toga, navedeni podaci za svaki klorit jesu prosjeci iz četiri analize u kojima se vrijednosti za Na bitno ne razlikuju. Time je isključena i mogućnost utjecaja primjesa što se u literaturi obično navodi kao razlog povišenog sadržaja Na u kloritu. Vjerojatno se ne radi ni o siste-



Sl. 1. Rendgenske difrakcijske slike praha izdvojenih lističa klorita. Broj uz svaku difrakcijsku sliku je broj uzorka. Na difrakcijskoj slici uzorka br. 1 navedeni su indeksi refleksa klorita.

Fig. 1. X-ray diffraction powder patterns of isolated chlorite flakes. The number at each diffraction pattern indicates the number of the sample. The indices of diffraction lines of chlorite are indicated in the pattern of sample 1.

matskoj pogrešci. Naime, u spomenutom institutu istovremeno s kloritima analizirani su biotit i fengit iz uzorka br. 4. U oba minerala određen je manji udio  $\text{Na}_2\text{O}$  nego u kloritu iz istog uzorka.

Vidi se iz tablice 2 da su glavne razlike između klorita i biotita zanemarivo mali udjeli Ti i K u kloritu i nekoliko puta veći sadržaj oktaedrijskog Al u kloritu. Međutim, evidentno je, da je sastav tetraedrijskog sloja biotita i odgovarajućih klorita sličan. Isto tako slična je i opća željezovitost ( $\Sigma \text{Fe} / \Sigma \text{Fe} + \text{Mg}$ ) klorita i ishodnih biotita.

Snimljene su rendgenske difrakcijske slike oscilacije nekoliko ravnih, vrlo tankih listića klorita gotovo bez kristalića titanita. Po dobivenim snimcima moglo se zaključiti da listići bitno odstupaju od monokristalnog stanja. Ovo je u skladu s rezultatima Veblena i Ferrya (1983) koji su primjenom transmisivne elektronske mikroskopije (TEM) utvrdili da se u većini transformacijskih klorita izmjenjuju po vertikali područja uređenog i jako neuređenog klorita.

Parametri jedinične ćelije klorita izvedeni iz rendgenskih difrakcijskih podataka za prah navedeni su u tablici 4. Vrijednosti parametra  $b$  i  $c \sin \beta$  izračunate su i pomoću jednadžbi regresije koje je predložio K e p e ž i n s k a s (1965, p. 88, izrazi 3.18 i 3.19). Izuzev za uzorak br. 1 razlike između izračunatih vrijednosti i vrijednosti parametra  $b$  u tablici 4 manje su od dozvoljene pogreške koja iznosi  $\pm 0,012 \text{ \AA}$ . Za parametar  $c \sin \beta$  dobivene razlike manje su od  $0,003 \text{ \AA}$ .

Tablica — Table 4.

*Parametri jedinične ćelije klorita izvedeni iz rendgenskih difrakcijskih podataka za prah (Slovenec, 1980)*

The unit-cell parameters of chlorite determined from X-ray powder diffraction patterns (Slovenec, 1980)

Uzorak Sample	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c \sin \beta$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)
1	5,370 (7)	9,310 (5)	14,152 (6)	14,263 (9)	97,16 (10)
2	5,386 (9)	9,327 (5)	14,125 (6)	14,238 (9)	97,23 (9)
3	5,378 (13)	9,314 (8)	14,144 (6)	14,255 (10)	97,14 (13)
4	5,367 (6)	9,304 (4)	14,146 (5)	14,259 (8)	97,20 (8)

Prema sastavu oktaedrijskih slojeva i vrijednostima parametra  $b$  analizirani kloriti pripadaju skupini trioktaedrijskih filosilikata. S obzirom na kemijski sastav kloriti iz uzoraka br. 1, 3 i 4 prema klasifikaciji po Heyu (1954) pripadaju vrsti ripidolit, a klorit iz uzorka br. 2 je željezoviti turingit. Odnosi intenziteta refleksa  $20l$  i  $20\bar{l}$  opaženi na rendgenskim difrakcijskim slikama praha u skladu s Brownom i Baileyom (1962) upućuju na politip Ib, najčešći i najstabilniji politip klorita. Prema Hayesu (1970) niže temperaturni politip Ib prelazi u politip II b kod temperatura 150—200 °C. U skladu s tim prelaz biotita u klorit zbilo se na temperaturama višim od 150—200 °C te predstavlja hidrotermalni proces.

Transformacija filosilikata odvija se u pravilu uz stvaranje miješano-slojnog minerala. Međutim, na rendgenskim difrakcijskim snimcima visokoorijentiranih uzoraka listića djelomično kloritiziranog biotita opaženi su samo refleksi klorita, biotita i titanita, ali ne i refleksi interstratificiranog biotita-klorita. Vjerojatno se u listiću kloritiziranog biotita nepravilno izmjenjuju skupovi biotitskih i kloritskih paketa različitih debljina, što je u skladu s rezultatima koje su primjenom TEM dobili Veblen i Ferry (1983).

#### MEHANIZAM PRELAZA

Poznato je da je kemijski sastav ishodnih biotita glavni faktor koji određuje sastav klorita. Isto tako poznato je odavno da transformacijski produkt može naslijediti strukturne elemente primarnog minerala (npr. Loughnan, 1969). Stoga se postavlja pitanje mehanizma transformacije biotita u klorit. Posljednjih nekoliko godina primjenom TEM uočena su dva mehanizma prelaza biotita u klorit (Veblen i Ferry, 1983; Olives i Amouric, 1984; Eggleton i Banfield, 1985), koje su Veblen i Ferry (1983) označili kao »mehanizam 1« i »mehanizam 2«. Kod mehanizma 1 postoji rast brucitnog sloja koji nadomješta K između dva TOT paketa (paketa s dva tetraedrijska i jednim oktaedrijskim slojem), pri čemu jedan biotitski paket postaje jedan kloritski. Ovaj mehanizam zahtijeva dovod materijala što kod potpunog prelaza biotita u klorit rezultira povećanjem volumena za ~ 40%. Kod mehanizma 2, dva biotitska paketa daju jedan kloritski tako, što nakon izlaska K, brucitni sloj nastaje uklanjanjem oba tetraedrijska sloja jednog TOT paketa. Uz ovaj mehanizam dolazi do odvođenja materijala što kod potpunog prelaza biotita u klorit uzrokuje smanjenje volumena za ~ 30%.

U tablici 5 su prema kemijskom sastavu biotita i klorita s Papuka navedeni koeficijenti nekih elemenata za reakcije: 1 biotit → 1 klorit (mehanizam 1) i 1 biotit → 0,5 klorita (mehanizam 2). Koeficijenti produkta imaju pozitivni, a koeficijenti reaktanata negativni predznak.

Vidi se iz tablice 5 da reakcijski mehanizam 1 zahtijeva dovod veće količine Al, Fe i Mg uz praktički konzervirani Si. Izvor Fe i Mg mogli bi biti granati. Međutim, njih u uzorcima stijena izuzev u uzorku br. 4 ima vrlo malo, uglavnom su svježi i, što je kemijski utvrđeno, omjer Fe/Mg u granatima nekoliko puta je veći nego u odgovarajućim kloritima.

U slučaju mehanizma 2 praktički su konzervirani Fe, Mg i Mn uz otpuštanje manje količine Al i znatne količine Si. Uzmemo li u obzir i sericitizaciju plagioklasa čini se da je u istraživanim procesima kloritizacije biotita dominantan mehanizam 2. Naime, za stvaranje muskovita, uz otpušteni K nužan je i Al. Dio Si, zajedno s Ti iz biotita i otpuštenim Ca iz plagioklasa formira titanit, a ostatak može kristalizirati kao kvarc. Mehanizam 2 vodi i smanjenju volumena što pogoduje kristalizaciji titanita unutar listića kloritiziranog biotita.

Vidi se iz sl. 1 da je u listićima klorita titanit, uz sam klorit, jedini sekundarni mineral. Kad bi sav Ti iz biotita ostao unutar listića nastalog klorita omjer Fe/Ti u biotitu i u listićima klorita bio bi u slučaju mehanizma 2 isti. U tablici 6 uspoređene su vrijednosti omjera Fe/Ti u uzor-

Tablica — Table 5.

*Selektivni koeficijenti u reakcijama 1 Bi → 1 Ch (mehanizam 1) i 1 Bi → 0,5 Ch (mehanizam 2) (na formulsku jedinicu). Koeficijenti produkata imaju pozitivni, a koeficijenti reaktanata negativni predznak*

Selective coefficients in reactions 1 Bi → 1 Ch (mechanism 1) and 1 Bi → 0.5 Ch (mechanism 2) (in terms of formula unit). Coefficients of products are assigned as positive, and the reactants as negative

	Uzorak — Sample							
	1		2		3		4	
	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2
klorit chlorite	+1,00	+0,50	+1,00	+0,50	+1,00	+0,50	+1,00	+0,50
Si	+0,04	+1,35	+0,11	+1,35	+0,03	+1,34	-0,07	+1,29
Al	-0,95	+0,33	-1,03	+0,34	-0,92	+0,37	-0,91	+0,41
Fe	-1,25	+0,03	-1,76	+0,03	-1,50	+0,02	-1,35	-0,08
Mn	-0,02	0,00	-0,03	0,00	-0,01	+0,01	-0,03	-0,01
Mg	-1,07	-0,04	-0,49	-0,02	-0,81	-0,02	-0,93	+0,02
Fe + Mn + Mg	-2,34	-0,01	-2,28	+0,01	-2,32	+0,01	-2,31	-0,07

M1 — mehanizam 1  
mechanism 1

M2 — mehanizam 2  
mechanism 2

cima biotita br. 1 i 4 (prema podacima tablice 2) s odgovarajućim vrijednostima za listiće klorita analizirane primjenom rendgenske fluorescencije. Vidi se iz tablice 6 da su vrijednosti omjera Fe/Ti u listićima klorita nešto veće od onih za ishodne biotite što može biti uzrokovano i djelomičnom migracijom Ti iz listića u toku kloritizacije. Takve vrijednosti odgovarale bi i mehanizmu 1 u slučaju interkalacije izrazito aluminjskih ili magnezijskih »brucitnih« slojeva. Međutim, to ovdje nije slučaj, jer spomenuti procesi ne mogu biti dominantni. Prvo, jer udio atoma Al u sumi oktaedrijskih kationa oba klorita iznosi tek oko 20%, i drugo, opća željezovitost biotita i odgovarajućih klorita vrlo je slična. Stoga podaci u tablici 6 ukazuju na dominantnost mehanizma 2.

Natrij u kloritu vjerojatno je naslijeđen iz biotita. Da natrij pri izmjeni biotita ne migrira iz listića opaženo je ranije kod prelaza biotita u vermikulit (Slovenec, 1976). Veći udio Na u kloritu nego u ishodnom biotitu sugerira kloritizaciju uz gubitak materijala tj. proces s dominantnim mehanizmom 2. Relativno velike udjele Na u kloritima (0,25% Na<sub>2</sub>O), veće nego u ishodnim biotitima, odredili su i Eggleton i Banfield (1985). Možda se po većem sadržaju Na, isto kao i po brojnim vrlo tankim uklopcima titanita, kloriti nastali iz biotita i razlikuju od ostalih klorita.

U tablici 7 prikazane su koncentracije nekih mikroelemenata određene primjenom rendgenske fluorescencije u izdvojenim frakcijama biotita i klorita uzoraka br. 1 i 4. Sadržaj Rb u kloritu jako je smanjen jer on, kao veliki međupaketni kation, izlazi iz listića pri kloritizaciji biotita. Očekuje se da i sav Sr, kao veliki kation, migrira iz listića. Međutim, prema vrlo nizak, njegov udio u kloritu i biotitu praktički je isti. Udjeli V, Cu



Tablica — Table 6.

*Udjeli Ca, Fe i Ti (tež. postoci) i omjer Fe/Ti u biotitima i u listićima klorita*  
 Fractions of Ca, Fe and Ti (wt. %), and the ratio Fe/Ti in biotites and in the flakes of chlorites

	Uzorak — Sample			
	1		4	
	Bi	Ch*	Bi	Ch*
Ca		1,38		1,60
Fe	15,98	21,12	14,81	19,06
Ti	1,66	1,56	1,77	1,84
Fe/Ti	9,63	13,54	8,37	10,36

\* — frakcija listića klorita analizirana primjenom rendgenske fluorescencije

\* — the fraction of chlorite flakes analysed by X-ray fluorescence

Tablica — Table 7.

*Koncentracije nekih mikroelemenata u listićima biotita i klorita (ppm)*  
 Concentration of some microelements in biotite and chlorite (ppm)

	Uzorak — Sample			
	1		4	
	Bi	Ch	Bi	Ch
V	506	650	831	923
Cu	72	82	86	94
Zn	694	896	513	635
Rb	618	41	332	48
Sr	21	20	12	12

i Zn u kloritu veći su nego u ishodnom biotitu, a omjeri njihovih koncentracija u biotitu i odgovarajućem kloritu vrlo su slični. Teško je stoga pretpostaviti rast novog brucitnog sloja (mehanizam 1) doduše s nešto nižim sadržajem no gotovo istim omjerom koncentracija ovih elemenata kao i u oktaedrijskom sloju TOT paketa biotita. Ovakva raspodjela elemenata očekuje se uz dominantni mehanizam 2.

Prema razmotrenim podacima kloritizacija biotita odvijala se uz dominantni mehanizam 2. Stoga se očekuje da parametri *a* i *b* klorita i ishodnih biotita budu približno jednaki. Međutim, vrijednosti parametara *a* i *b* klorita veće su od odgovarajućih vrijednosti za biotite (tablice 3 i 4). Razlike u parametru *a* i razlike u parametru *b* klorita i biotita iz istih uzoraka stijena vrlo su slične a iznose od 0,46% (uzorak br. 2) do 0,67% (uzorak br. 3). Uzrok ovih razlika jesu manje razlike u sastavu oktaedrijskih slojeva klorita i biotita. Prosječni broj kationa u jednom oktaedrijskom sloju klorita (2,92—2,95) veći je od broja oktaedrijskih kationa u

biotitu (2,74—2,80). Dakle i u slučaju mehanizma 2 oktaedrijski slojevi trpe određene promjene. U skladu s podacima u tablicama 2 i 5 u oktaedrijske slojeve ulazi više Al nego što odgovara zamjeni  $3 \text{Ti}^{4+} \rightarrow 4 \text{Al}^{3+}$ .

#### ZAKLJUČAK

Opisano istraživanje ukazuje da je u procesu kloritizacije biotita s Papuka dominantna reakcija u kojoj iz dva biotitska paketa nastaje jedan kloritski (mehanizam 2). Nakon izlaska K i otapanja oba tetraedrijska sloja jednog TOT paketa slijedi redistribucija elemenata u »ogoljelom« oktaedrijskom sloju i u oktaedrijskom sloju TOT paketa koji se prenosi u klorit — prvenstveno izlazi Ti a ulazi Al. Ovaj proces vodi smanjenju volumena te između kloritskih ili klorititskih i biotitskih paketa nastaje prazni prostor u koji migriraju Ti, Si i Ca formirajući titanit. Kalcij potječe iz plagioklasa koji alterira u sericit. U listićima klorita s Papuka kvarc i epidot nisu opaženi kao npr. u kloritima koje su analizirali Eggleton i Banfield (1985). Stoga sav preostali Si izlazi iz listića i vjerojatno kristalizira kao kvarc. Preostali Al može sudjelovati u formiranju interkaliranih brucitnih slojeva (mehanizam 1) ili se zajedno s K ugrađuje u muskovit. Sav Na iz biotita ostaje u kloritu. Tetraedrijski slojevi klorita naslijeđeni su iz biotita nepromijenjeni.

Primljeno: 18. 1. 1988.

#### LITERATURA

- Brown, B. E. and Bailey, S. W. (1962): Chlorite polytypism: I. regular and semirandom one-layer structures. *Am. Mineral.*, 47, 819—850.
- Eggleton, R. A. and Banfield, J. F. (1985): The alteration of granitic biotite to chlorite. *Am. Mineral.*, 70, 902—910.
- Hayes, J. B. (1970): Polytypism of chlorite in sedimentary rocks. *Clays and Clay Minerals*, 18, 285—306.
- Hey, M. H. (1954): A new review of the chlorites. *Min. Mag.*, 30, 277—292.
- Kepežinskas, K. B. (1965): Statističeskii analiz hloritov i ih paragenetičeskije tipa. Nauka, p. 88. Moskva.
- Loughnan, F. C. (1969): Chemical weathering of the silicate minerals. Elsevier, p. 31. New York.
- Olives, J. B. and Amouric, M. (1984): Biotite chloritization by interlayer brucitization as seen by HRTEM. *Am. Mineral.*, 69, 869—871.
- Radoslovich, E. W. (1962): The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. II. Regression relations. *Am. Mineral.*, 47, 617—636.
- Slovenec, D. (1976): Izmjene biotita u pegmatitu iz potoka Brzaje na Papuku u uvjetima površinskog trošenja. *Geol. vjesnik*, 29, 243—267, Zagreb.
- Slovenec, D. (1980): Kristalografska svojstva tinjaca i produkata njihove izmjene kao indikatori geneze najčešćih granito-metamorfnih stijena Papuka. Disertacija, Zagreb.
- Veblen, D. R. and Ferry, J. M. (1983): A TEM study of the biotite-chlorite reaction and comparison with petrologic observations. *Am. Mineral.*, 68, 1160—1168.

## The Alteration of Biotite to Chlorite in Granito-metamorphic Rocks from the Mt. Papuk

D. Slovenec

The process of hydrothermal alteration of biotite to chlorite was studied in four rock samples from the Mt. Papuk. The samples were: 1 — granodiorite, Brzaja; 2 — porphyroblastic gneiss, Krajčnovica; 3 — porphyroblastic gneiss, Jankovac; 4 — paragneiss, V. Radetina. It was found microscopically that the whole amount of chlorite originated from biotite in all the studied samples.

The following symbols for minerals are used in the text:

Ap — apatite	Gr — granate	Ph — pyrrhotite
Bi — biotite	M — microcline	Q — quartz
Ch — chlorite	Mu — muscovite	T — titanite
Ep — epidote	P — plagioclase	Z — zircon

The transformation of a phyllosilicate results, as a rule, in an interstratified mineral. However, in X-ray diffraction patterns of strongly preferentially oriented flakes of partially chloritized biotite only diffraction maxima of chlorite, biotite and titanite were observed, but not the maxima of an interstratified mineral. This is an indication of an irregular interstratification of biotite and chlorite layers. Titanite was not observed in fresh biotite. However, the flakes of chlorite contain small and very thin (thinner than 5  $\mu\text{m}$ ) crystals of titanite (Plate I), which are formed during the alteration of biotite to chlorite.

The flakes of chlorite contain also small crystals of rutile (Fig. 3, Plate I), which probably originated from biotite. Nevertheless, diffraction lines of rutile were not observed in diffraction powder patterns of isolated chlorite fractions (Fig. 1); one can conclude that the content of rutile in the chlorite flakes is very small.

X-ray oscillation diffraction patterns of several planar, very thin, chlorite flakes, practically without titanite, were taken. On the basis of these patterns one could conclude, that the chlorite flakes deviate essentially from the single-crystal state. This conclusion is in accordance with the results of Veblen and Ferry (1983), who found, by TEM studies, that in most chlorites, formed by alteration, the interlayering of relatively ordered regions and disordered material takes place.

Veblen and Ferry (1983) postulated, on the basis of TEM studies, two mechanisms of alteration of biotite to chlorite: growth of a brucite-like layer into the interlayer region between two TOT mica layers — alteration of one biotite layer to one chlorite layer (mechanism 1); formation of a brucite-like layer by removal of the tetrahedral sheets of one TOT mica layer — two layers of biotite become one layer of chlorite (mechanism 2). Which of these two mechanisms is dominant in the chloritization process of biotites in the rocks from the Mt. Papuk?

The chemical composition of chlorites and original biotites from the Mt. Papuk is shown in Table 2. According to the data in Table 2, the reaction coefficients for some elements in reactions  $1 \text{ Bi} \rightarrow 1 \text{ Ch}$  (mechanism 1) and  $1 \text{ Bi} \rightarrow 0.5 \text{ Ch}$  (mechanism 2) are given in Table 5. It follows from Table 5 that reaction mechanism 1 would require an introduction of considerable amounts of Al, Fe and Mg, and practically conservation of Si. The origin of Fe and Mg could be in granates. However, the fraction of granates is very little in all the rock samples, except the sample 4, and the granates are mainly fresh. Besides, it was proved by chemical analysis, that the ratio Fe/Mg in granates is several times bigger than in corresponding biotites. In case of mechanism 2, Fe, Mg and Mn are practically conserved, with a removal of a small amount of Al and a considerable amount of Si. If the sericitization of plagioclase is also taken into account, it seems that in the studied chloritization of biotite the dominant process is mechanism 2. Namely, in formation of muscovite, beside the released K, Al is also necessary. A part of Si, together with Ti from biotite and released Ca from plagioclase, forms titanite, and the rest may crystallize as quartz.

If the total amount of Ti from biotite remained inside the flakes of the formed chlorite, the ratio Fe/Ti in biotite and in chlorite would be the same in case of mechanism 2. In Table 6 the values of Fe/Ti in the biotite samples 1 and 4 (according to data in Table 2) are compared with the corresponding values for the

chlorite flakes, analysed by X-ray fluorescence. One can see from Table 6 that the ratios Fe/Ti in the chlorite flakes are somewhat bigger than the ones in original biotite; this may be caused by a partial migration of Ti from the flakes during chloritization. Such values would also correspond to mechanism 1 in case of intercalation of markedly Al- or Mg-brucite layers. However, this is not the case here. Firstly, the fraction of Al in the sum of octahedral cations for both chlorites amounts only about 20%, and secondly, the ratio  $\Sigma \text{Fe} / (\Sigma \text{Fe} + \text{Mg})$  in the biotites is very similar to that in the corresponding chlorites. Therefore, the data in Table 6 also indicate the mechanism 2 as dominant.

The concentrations of some microelements determined by X-ray fluorescence are given in Table 7, for isolated fractions of biotite and chlorite of samples 1 and 4. The content of Rb in chlorite is decreased essentially; Rb as a big interlayer cation migrates out of the flakes during the chloritization of biotite. One would also expect Sr, also a big cation, to migrate completely out of flakes. However, the content of Sr (although low) is practically equal in biotite and chlorite. The fractions of V, Cu and Zn in chlorite are bigger than in the original biotite, and the ratios of their concentrations in biotite and corresponding chlorite are similar. Therefore, there is no reason to suppose the growth of a new brucite layer (mechanism 1), of course, with a somewhat smaller content, but almost with the same ratios of concentrations of all these microelements, as in the octahedral sheet of the TOT layer of biotite. Such a distribution of elements is expected with dominant mechanism 2.

As the mechanism 2 governs the alteration of biotite to chlorite, one would expect the lattice parameters  $a$  and  $b$  to be practically equal in both biotites and corresponding chlorites. However, the parameters  $a$  and  $b$  in chlorites are bigger than the ones in biotites (Tables 3 and 4). The difference between the parameters  $a$  and the difference between the parameters  $b$  for chlorite and biotite for the same rock sample are similar to each other, amounting from 0.46% (sample 2) to 0.67% (sample 3). The reason for this are small differences in composition of octahedral sheets between chlorite and biotite. An average number of cations in an octahedral sheet of chlorite (2.92–2.95) is bigger than the one in biotite (2.74–2.80). Therefore, in spite of that mechanism 2 is dominant, the octahedral sheets undergo some changes. In accordance with the data in Tables 2 and 5, more Al enters the octahedral sheets it corresponds to the exchange  $3 \text{Ti}^{4+} \rightarrow 4 \text{Al}^{3+}$ .

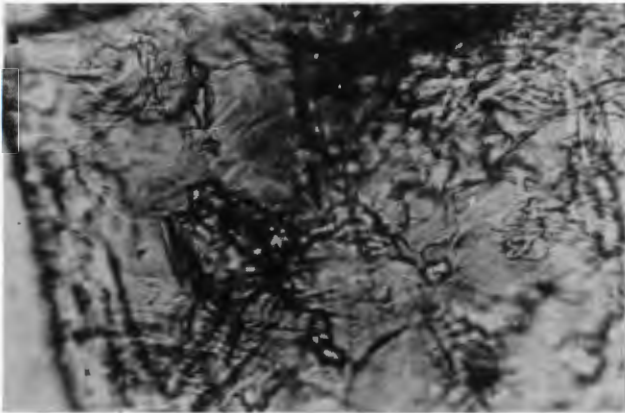
The present study shows that the process of chloritization of biotite from the Mt. Papuk is governed by the mechanism 2, where one chlorite layer is formed from two biotite layers. After K has been released and both tetrahedral sheets in one TOT layer have been dissolved, it follows a redistribution of elements in the »naked« octahedral sheet, and in the octahedral sheet of the TOT layer, which both form one layer of chlorite. Primarily, Ti diffuses out of the layers, and Al enters the layers. Between the neighbouring chlorite layers and between the chlorite and biotite layers an empty space is formed, in which Ti, Si and Ca may migrate forming titanite. Ca originates from plagioclase which alters to sericite. In the flakes of chlorite from the Mt. Papuk quartz and epidote have not been observed (Fig. 1), on the contrary to findings of Eggleton and Banfield (1958). Therefore, the rest of Si completely diffuses out of the flakes, probably crystallizing as quartz. The rest of Al may take part in forming of intercalary brucite layers (mechanism 1), or it is built in muscovite, together with K. The whole content of Na from biotite remains in chlorite. Tetrahedral sheets of chlorite are inherited from biotite unchanged.

#### TABLA — PLATE I

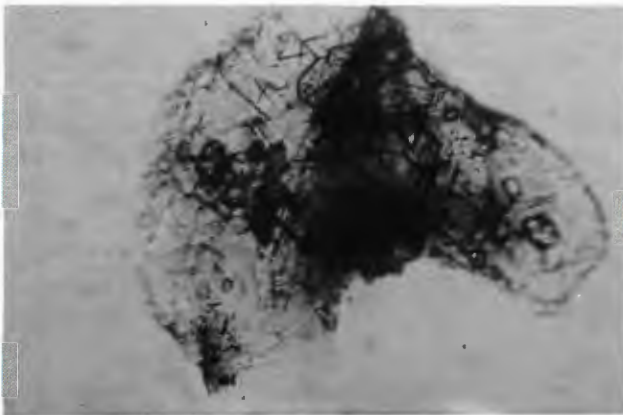
1. Kristalići titanita u listiću klorita; 1 N.
1. Crystallites of titanite in the chlorite flake; 1 N.
2. Guste nakupine sitnih kristalića titanita u listiću klorita; 1 N.
2. Dense assemblies of small titanite crystallites in the chlorite flake; 1 N.
3. Kristalići rutila i titanita u listiću klorita; 1 N.
3. Crystallites of rutile and titanite in the chlorite flake; 1 N.



1



2



3

0.1 mm