

GEOLOŠKI VJESNIK	44	121 - 127		3 Sl.		ZAGREB 1991
------------------	----	-----------	--	-------	--	-------------

VERMIKULIT I SMEKTIT U KLASTIČNIM SEDIMENTIMA JUŽNIH OBRONAKA MEDVEDNICE

Dragutin SLOVENEČ i Dubravko ŠIFTAR

Ključne riječi: Mg-Ca vermikulit, Mg-Ca smektit, glinoviti silt, Medvednica

Key words: Mg-Ca vermiculite, Mg-Ca smectite, clayey silt, Medvednica

U klastičnim sedimentima Medvednice dominantni minerali glina uz ilit jesu Mg-Ca vermikulit (naboj sloja veći od 0,7) i Mg-Ca smektit (naboj sloja manji od 0,5). Omjer zamjenskih kationa Ca i Mg u vermikulitu i u smektitu iznosi približno 2:1. Vermikulit bubri nakon uranjanja u vodu i nakon tretiranja etilenglikolom, no za raličku od smektita ne bubri nakon tretiranja glicerinom. Vermikulit i smektit nastali su trošenjem klorita niskometamorfni stijena Medvednice. Procesi alteracije odvijali su se vjerojatno ovim slijedom: klorit → interstratificirani klorit / vermikulit → vermikulit → smektit.

In clastic sediments of the Mt. Medvednica, along with illite the dominant clay minerals are Mg-Ca-vermiculite (layer charge greater than 0.7) and Mg-Ca-smectite (layer charge smaller than 0.5). The exchangeable cation ratio Ca:Mg in vermiculite and in smectite amounts to approximately 2:1. Vermiculite swells when immersed in water and treated by ethylene glycol, but with the difference to smectite it does not swell if treated by glycerol. Vermiculite and smectite were formed by weathering of chlorite in low-metamorphic rocks of the Mt. Medvednica. The probable sequence of the alteration processes was as follows: chlorite → interstratified chlorite / vermiculite → vermiculite → smectite.

1. UVOD

U okviru inženjersko-geoloških istraživanja koja se u svrhu registriranja i istraživanja klizišta posljednjih nekoliko godina provode na južnim obroncima Medvednice (područje Bijenika, Jelenovca, Pantovčaka, Prekrižja, Kraljevca i Remeta), načinjene su i mineraloške analize većeg broja uzoraka pijesaka, siltova i glinovitih siltova pleistocenske starosti. U većini ovih uzoraka uz ilit dominantni mineral glina je 14-Å mineral koji bubri nakon uranjanja u vodu i nakon tretiranja etilenglikolom, a ne bubri nakon tretiranja glicerinom. Naša istraživanja pokazala su da je ovaj mineral Mg-Ca vermikulit. Uz vermikulit u većini analiziranih uzoraka nalazi se u podređenoj količini i Mg-Ca smektit. Međutim, neki uzorci sadrže više smektita nego vermikulita. U ovom radu prikazani su rezultati analiza dva uzorka glinovitog silta s relativno velikim udjelom vermikulita i malim udjelom smektita. Jedan uzorak uzet je na području Kraljevca (uzorak 1), a drugi na području Remeta (uzorak 2).

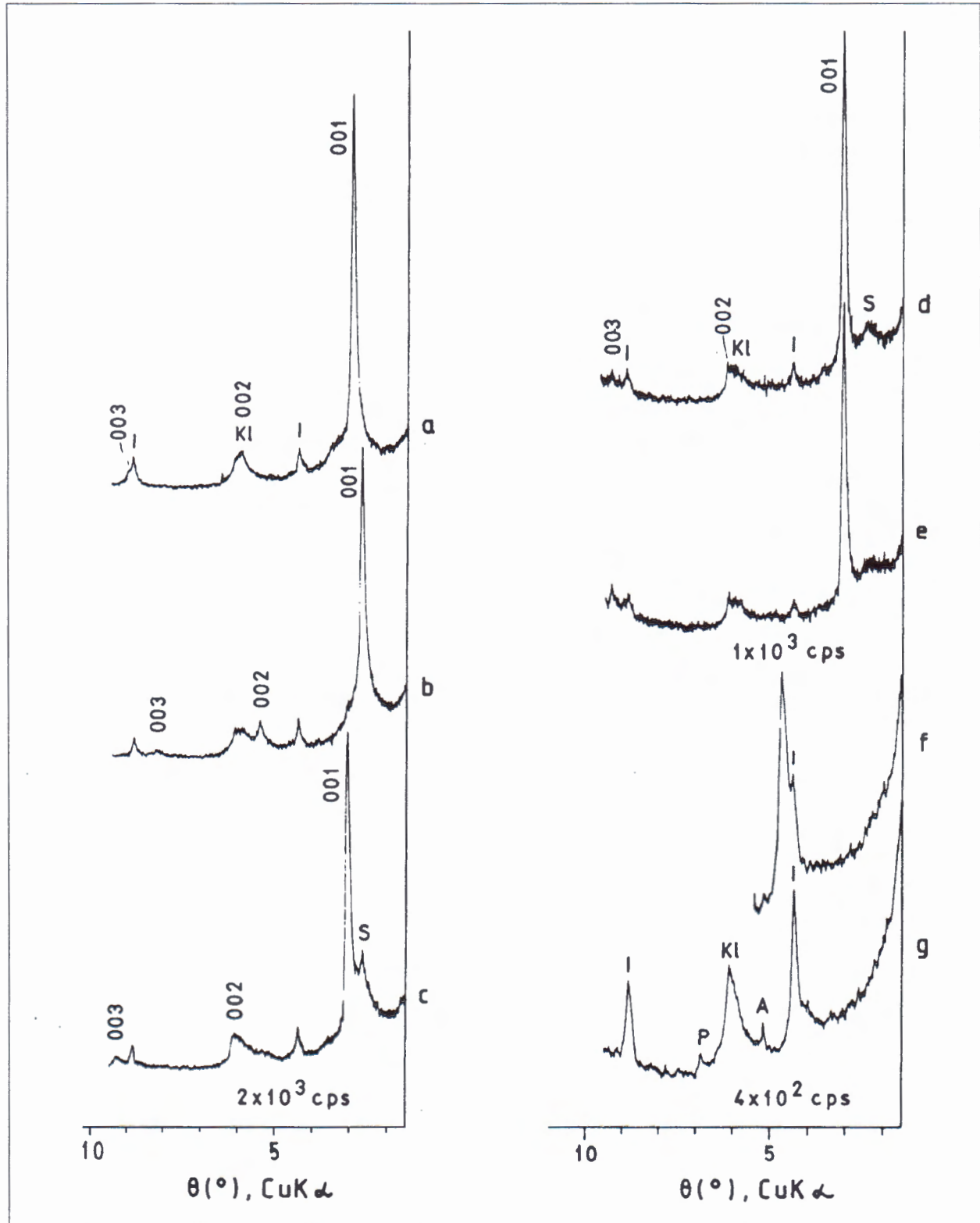
2. EKSPERIMENTALNI DIO

Primjenom rendgenske difrakcije na prahu utvrđeno je da uzorci glinovitog silta 1 i 2 osim vermikulita i smektita sadrže plagioklas, epidot, ilit, kaolin, kvarc, getit i amfibol. Prema rezultatima granulometrijske analize uzorci sadrže oko 20 mas. % čestica dimenzija pijeska, oko 60 mas. % čestica dimenzija silta i oko 20 mas. % čestica dimenzija gline. Čestice dimenzija krupnog pijeska (oko 1 mas. % uzorka) su fragmenti zelenog škrljavca

i filita.

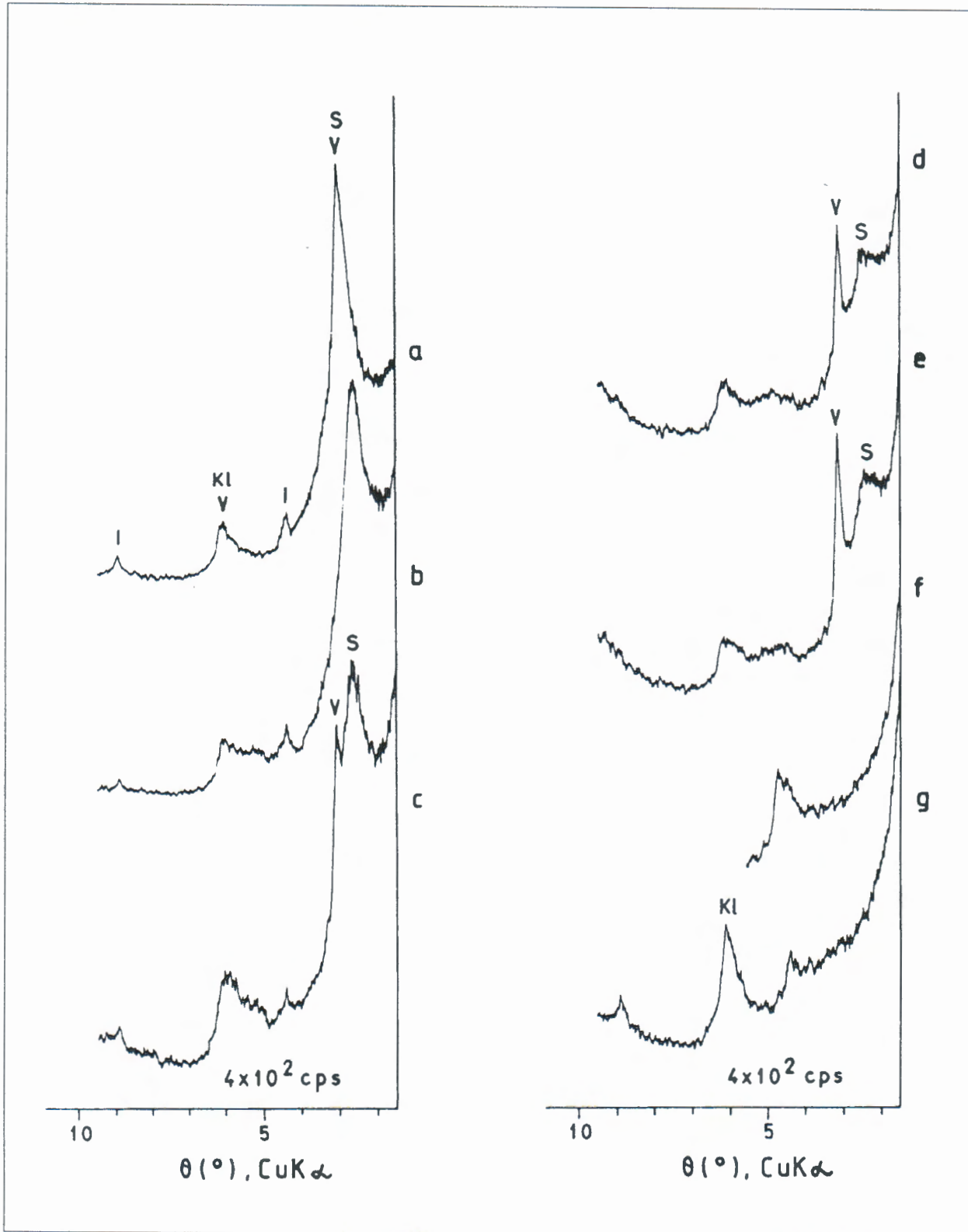
Iz svakog uzorka izdvojene su dvije frakcije čestica: čestice promjera od 1 do 4 µm (oko 15 mas. % uzorka) i čestice promjera manjeg od 1 µm (oko 5 mas. % uzorka). Dobivene frakcije analizirane su kemijski, primjenom rendgenske difrakcije na prahu i termički.

Uzorci frakcija tretirani su dva dana 1M otopinom MgCl₂ kod temperature od 80°C. Koncentracije zamjenskih kationa u prirodnim uzorcima tretiranim otopinom MgCl₂ određene su postupkom koji su opisali SLOVENEČ et al. (1990). Rezultati su prikazani u tablici 1. Prirodni uzorci i uzorci saturirani ionima Mg (uzorci tretirani 1M otopinom MgCl₂), tretirani su etilenglikolom i glicerinom a i jedan sat su žareni na 650°C i snimljene su difrakcijske slike praha ovih uzoraka. Difrakcijske slike praha uzorka 1 prikazane su na sl. 1 (čestice promjera od 1 do 4 µm) i sl. 2 (čestica promjera manjeg od 1 µm). Vidi se iz sl. 1 i 2 da frakcija krupnijih čestica uz dominantan vermikulit sadrži i malo smektita, a frakcija sitnijih čestica uz dominantni smektit sadrži i malo vermikulita. Obje frakcije sadrže i malo ilita, kaolinita i getita, a krupnija frakcija i vrlo malo amfibola, plagioklsa i kvarca. Gotovo identičan sastav imaju i odgovarajuće frakcije uzorka 2. Na difrakcijskim slikama frakcije krupnijih čestica registrirana je cjelobrojna serija prvih pet baznih refleksa vermikulita a odgovarajuće vrijednosti međurežnih razmaka kratne su vrijednosti d(001). Odnos intenziteta ovih baznih refleksa u skladu je s literaturnim podacima za vermikulit. Vrijednost međumrežnog razmaka d(001) vermikulita i smektita (prirodni i obrađeni uzorci) navedene su u tablici 2.



Slika 1 Rendgenske difrakcijske slike praha frakcije čestica promjera od 1 do 4 μm izdvojene iz uzorka 1; a,b,c - orijentirani uzorci : a - prirodni, sušen na zraku; b - tretiran etilenglikolom ; c - saturiran s Mg i tretiran etilenglikolom; d - tretiran glicerinom; e - saturiran s Mg i tretiran glicerinom ; f - 1 sat žaren na 600°C ; g - 24 sata tretiran toplom HCl 1:1. Navedeni su refleksi 00l vermiculita. S - smektit, I - ilit, KI - kaolinit, A - amfibol, P - plagioklas.

Fig. 1 X-ray diffraction powder patterns of fraction with particles from 1 to 4 μm , isolated from sample 1; a,b,c, - oriented samples: a - natural, air dried; b - treated by ethylene glycol; c - Mg-saturated, treated by ethylene glycol; d - treated by glycerol; e - Mg-saturated, treated by glycerol; f - heated at 600°C for 1 hour; g - treated for 24 hours by HCl 1:100/ reflections of vermiculite are indicated. S - smectite, I - illite, KI - kaolinite, A - amphibole, P - plagioclase.



Slika 2 Rendgenske difrakcijske slike praha frakcije čestica manjih od $1 \mu\text{m}$ izdvojene iz uzorka 1; a,b,c, - orijentirani uzorci : a - prirodni, sušen na zraku; b - tretiran etilenglikolom; c - saturiran s Mg i tretiran etilenglikolom; d - tretiran glicerinom; e - saturiran s Mg i tretiran s glicerinom; f - 1 sat žaren na 600°C ; g - 24 sata tretiran toplom HCl 1:1. S - smektit, V - vermikulit, I - ilit, Kl - kaolinit.

Fig. 2 X-ray diffraction powder patterns of fraction with particles smaller than $1 \mu\text{m}$, isolated from sample 1; a,b,c - oriented samples; a - natural, air dried; b - treated by ethylene glycol; c - Mg-saturated, treated by ethylene glycerol; d - treated by glycerol; e - Mg-saturated, treated by glycerol; f - heated at 600°C for 1 hour; g - treated for 24 hours by HCl 1:1. S - smectite, V - vermiculite, I - illite, Kl - kaolinite.

Tablica - Table 1								
Koncentracije zamjenskih kationa (meq/100g) u prirodnim uzorcima i u uzorcima tretiranim 1M otopinom MgCl ₂ .								
Concentrations of exchangeable cations (meq/100g) in natural samples and in the samples treated by 1M solution of MgCl ₂ .								
Prirodni uzorci Natural samples					Uzorci tretirani 1M otopinom MgCl ₂ Samples treated by 1M solution MgCl ₂			
	Uzorak	Sample 1	Uzorak	Sample 2	Uzorak	Sample 1	Uzorak	Sample 2
	<1μm	1-4μm	<1μm	1-4μm	<1μm	1-4μm	<1μm	1-4μm
Ca	42,8	39,0	44,2	44,7	4,0	3,6	4,4	3,3
Mg	22,4	19,2	18,8	19,4	61,5	57,5	59,1	61,3
Na	0,0	0,0	0,0	0,0				
K	0,0	0,0	0,0	0,0				
Σ	65,2	58,2	63,0	64,1	65,5	61,6	63,5	64,6

Internacionalni komitet za klasifikaciju i nomenklaturu minerala glina (A.I.P.E.A.) predložio je 1963. god. klasifikaciju 2:1 filosilikata baziranu uglavnom na naboju slojeva (MERING&PEDRO, 1969). Prema toj klasifikaciji naboj sloja na formulsku jedinicu kod smektita iznosi od 0,25 do 0,6, a kod vermikulita od 0,6 do 0,9. Na žalost, mi nismo uspjeli izdvojiti čiste frakcije vermikulita i smektita te na osnovi kemijskih podataka izračunati naboj slojeva ovih minerala. Međutim, neke informacije o naboju slojeva mogu se dobiti iz podataka navedenih u tablicama 1 i 2 a u skladu s rezultatima istraživanja koje su proveli SUQUET i PÉZERAT (1988).

Tablica - Table 2.								
Vrijednosti međumrežnog razmaka d(001) vermikulita (V) i smektita (S) u uzorcima 1 i 2 (Å).								
The values of interplaner spacing d(001) of vermiculite (V) and smectite (S) in the samples 1 and 2 (Å).								
Uzorak Sample		a	b	c	d	e	f	g
1	V	14,7	16,1	14,3	9,3	14,4	14,3	14,3
	S	15,0	17,0	18	9,3	14,4	17,0	18
2	V	14,8	16,1	14,3	9,3	14,4	14,3	14,3
	S	15,1	17,0	18	9,3	14,4	17,0	18

a - prirodni, suh na zraku; b - tretiran etilenglikolom; c - tretiran glicerinom; d - 1 sat žaren na 650°C; e - saturiran s Mg, suh na zraku; f - saturiran s Mg, tretiran etilenglikolom; g - saturiran s Mg, tretiran glicerinom.

a - natural, air dried; b - treated by ethylene glycol; c - treated by glycerol; d - heated at 650°C for 1 hour; e - Mg saturated, air dried; f - Mg-saturated, treated by ethylene glycol; g - Mg-saturated, treated by glycerol.

SUQUET i PÉZERAT (1988) detaljno su ispitali sposobnost sorpcije molekula vode, glicerina i etilenglikola u uzorcima vermikulita i saponita različitog slojnog naboja i saturiranih raznim kationima (Li, Na, Mg, Ca i Ba). Oni su pokazali da sposobnost sorpcije

u vermikulitu i saponitu (a time i debljina paketa nastalog kompleksa) ovisi o naboju sloja, prirodi adsorbirane tekućine i o prirodi međuslojnog kationa. U skladu s rezultatima istraživanja (SUQUET & PEZERAT, 1988, sl.1), a prema vrijednostima koje smo naveli u tablicama 1 i 2, analizirani minerali s Medvednice zaista jesu vermikuliti (s nabojem sloja većim od 0,7) i smektiti (s nabojem sloja manjim od 0,5). Omjer zamjenskih kationa Ca i Mg u vermikulitu i u smektitu približno je jednak i iznosi približno 2:1.

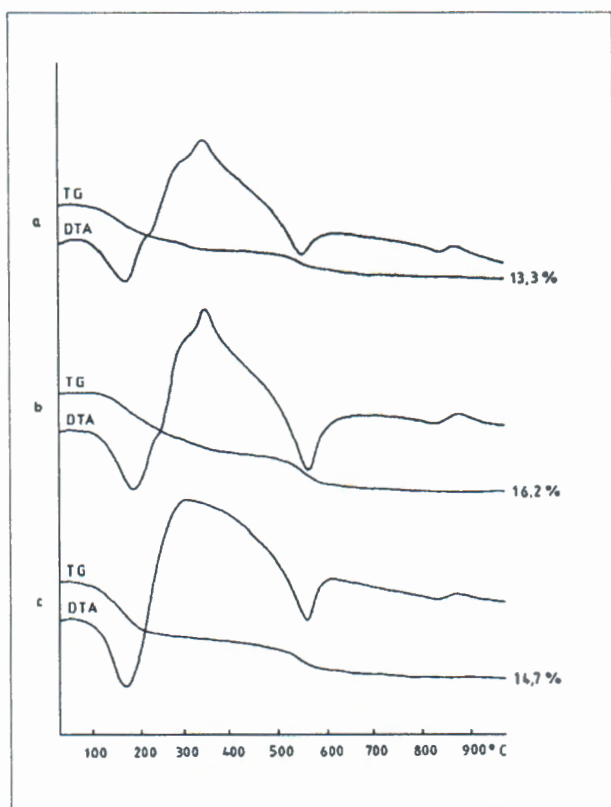
Frakciju čestica promjera od 1 do 4 μm uzorka 2 tretirali smo još na dva načina: dva dana 1M otopinom CaCl₂ i osam sati 0,1 M otopinom MgCl₂. Koncentracije zamjenskih kationa i vrijednosti d(001) vermikulita u ovim tretiranim uzorcima uspoređene su u tablici 3 s odgovarajućim vrijednostima za prirodni uzorak i za uzorak saturiran s Mg. Vidi se iz tablice 3 da vermikulit s omjerom zamjenskih kationa Ca:Mg ≅ 2:1 i vermikulit

Tablica - Table 3.					
Koncentracije zamjenskih kationa (meq/100g) i odgovarajuće vrijednosti d(001) vermikulita (Å) u frakciji čestica promjera od 1 do 4 μm uzorka 2.					
Concentrations of exchangeable cations (meq/100g) and corresponding values d(001) of vermiculite (Å) in the fraction with particles from 1 to 4 μm of sample 2.					
Uzorak Sample	Ca	Mg	d (001) vermikulita d (001) of vermiculite		
			suh na zraku air dried	glikoliran glycolated	gliceriran glycorolated
a	44,7	19,4	14,8	16,1	14,3
b	63,5	3,2	14,9	16,0	14,3
c	3,3	61,3	14,4	14,3	14,3
d	13,2	48,8	14,4	14,3	14,3

a - prirodni; b - tretiran 2 dana 1M otopinom CaCl₂; c - tretiran 2 dana 1M otopinom MgCl₂; d - tretiran 8 sati 0,1M otopinom MgCl₂.

a - natural; b - treated by 1M solution of CaCl₂ for 2 days; c - treated by 1M solution of MgCl₂ for 2 days; d - treated by 0,1M solution of MgCl₂ for 8 hours.

saturiran sa Ca imaju praktički iste vrijednosti međumrežnog razmaka $d(001)$. Isto vrijedi za uzorak s dominantnim Mg i uzorak saturiran s Mg. U prikazanim slučajevima debljina paketa vermikulita (odnosno organo-vermikulitnog kompleksa), uz isti naboj sloja i istu sorbiranu tekućinu, ovisi samo o dominantnom međuslojnom kationu a ne i o međuslojnom kationu koji se nalazi u podređenoj količini. Kako su SUQUET & PÉZERAT (1988) proveli istraživanja samo na uzorcima saturiranim pojedinim kationima valjalo bi dakle istražiti i utjecaj koncentracije pojedinih kationa na debljinu paketa vermikulita odnosno organo-vermikulitnih kompleksa.



Slika 3. Termoanalitičke krivulje uzorka 1: a - frakcija čestica promjera od 1 do 4 μm ; b - frakcija čestica manjih od 1 μm ; c - uzorak (a) tretiran 12 sati 8%-tnom HCl. Uz TG krivulje označeni su gubici mase u postocima.

Fig. 3. Thermoanalytical curves of sample 1: a - fraction with particles from 1 to 4 μm ; b - particles smaller than 1 μm ; the sample (a) treated for 12 hours by 8% HCl. Weight losses are indicated along TG curves.

Termoanalitičke krivulje (DTA i TG) obje frakcije uzorka 1 prikazane su na sl.3a-b. Vidi se iz sl.3a-b da je termičko ponašanje oba uzorka vrlo slično. Do temperature od $\sim 250^\circ\text{C}$ DTA krivulje pokazuju dva endotermna efekta koji odgovaraju dvostepenoj dehidraciji, što je karakteristično za vermikulit a i za smektit koji sadrži Ca i Mg u međuslojnom prostoru. Slijedi endotermni efekt kod $\sim 320^\circ\text{C}$, a odmah zatim egzotermni efekt s vrhom kod $\sim 350^\circ\text{C}$. Oba ova efekta,

u skladu s literaturnim podacima (KELLY, 1956 i SMYKATZ- KLOSS, 1974) karakteristična su za vrlo sitnozmi, slabo kristalizirani i jako neuređeni getit. Kod uzoraka krupnije frakcije u kojem je getit odstranjen otapanjem u toploj 8%-tnoj HCl, ovi efekti se ne opažaju (sl.3c). Dehidroksilaciji filosilikata odgovara endotermni efekt s vrhom kod $\sim 560^\circ\text{C}$. Navedeni endotermni efekti praćeni su odgovarajućim gubicima mase na TG krivulji. Endotermni efekt s vrhom kod $\sim 840^\circ\text{C}$ odgovara destrukciji rešetke filosilikata.

Kao najbolji kriterij za razlikovanje vermikulita i smektita po DTA krivuljama SMYKATZ - KLOSS (1974) navodi egzotermni efekt koji odgovara kristalizaciji nove faze. Prema citiranom autoru kod vermikulita ovaj efekt pojavljuje se u području od 840 do 890 $^\circ\text{C}$, a kod smektita kod temperatura viših od 920 $^\circ\text{C}$. Međutim, vidi se iz sl. 3a-b da je i kod vermikulita i kod smektita s Medvednice ovaj egzotermni efekt kod približno iste temperature, tj. kod $\sim 880^\circ\text{C}$. Obje frakcije uzorka 1 žarene su tri sata kod 1100 $^\circ\text{C}$. Produkti žarenja identificirani po difrakcijskim slikama praha u obje frakcije gotovo su isti a to su: hematit i kristobalit (veći udjeli u finijoj frakciji) te minerali iz skupine spinela (veći udio u krupnijoj frakciji). Vrijednosti parametra a jedinične ćelije nastalih spinela su slične a iznose 8,14 Å (krupnija frakcija), odnosno 8,10 Å (finija frakcija), što je blisko parametru a jedinične ćelije spinela sastava MgAl_2O_4 .

3. OSVRT NA GENEZU

Poznato je da je vermikulit u glinama najčešće nastao alteracijom trioktaedrijskih tinjaca ili alteracijom klorita. U našem slučaju prva od ove dvije mogućnosti malo je vjerojatna jer su tinjci u stijenama Medvednice gotovo isključivo dioktaedrijski. S druge strane, u sedimentima Medvednice koji sadrže vermikulit nalazimo fragmente niskometamornih stijena koje sadrže klorit. Neki uzorci siltova uz klorit i vermikulit sadrže i interstratificirani klorit/vermikulit. Intrastratificirani klorit/vermikulit determinirali smo i u trošnom zelenom škrljavcu i u filitu "in situ", uz trasu ceste Mihaljevci-Tomislavov dom. Iz izloženog može se zaključiti da je vermikulit u sedimentima Medvednice nastao iz klorita. Nadalje, vidjeli smo da su omjer zamjenskih kationa Ca i Mg, termičko ponašanje i produkti žarenja analiziranih vermikulita i smektita slični što ukazuje i na sličnost kemijskog sastava vermikulita i smektita. Stoga smatramo da je smektit nastao degradacijom vermikulita. Iz izloženog slijedi da su kloriti Medvednice ishodni minerali iz kojih su procesima trošenja nastali vermikuliti i smektiti.

4. ZAKLJUČAK

U klastičnim sedimentima južnih obronaka Medvednice glavni minerali glina, uz ilit, jesu vermikulit (naboj sloja veći od 0,7) i smektit (naboj sloja manji od 0,5). Vermikulit bubri nakon uranjanja u vodu i nakon tretiranja etilenglikolom, no za razliku od smektita ne bubri nakon

tretiranja glicerinom. Omjer zamjenskih kationa Ca i Mg u vermikulitu i u smektitu iznosi približno 2:1.

U slučaju da su u vermikulitu zamjenski kationi Ca i Mg, uz isti naboj sloja i istu sorbiranu tekućinu debljina paketa vermikulita (odnosno organo-vermikulitnog kompleksa) ovisi samo o dominantnom međuslojnom kationu.

Termičko ponašanje analiziranih vermikulita i smektita vrlo je slično. Žarenjem vermikulita i smektita iznad 880°C nastaju spineli. Razlika u parametru a jedinične ćelije spinela nastalog iz vermikulita i spinela nastalog iz smektita vrlo je mala.

Gotovo isti omjer zamjenskih kationa Ca i Mg, slično termičko ponašanje i produkti žarenja ukazuju da razlike u kemijskom sastavu analiziranih vermikulita i smektita nisu velike.

Kloriti niskometamorfne stijene Medvednice ishodni su minerali iz kojih su procesima trošenja nastali vermikulit i smektit. Procesi alteracije odvijali su se vjerojatno ovim slijedom: klorit → interstratificirani klorit/vermikulit → vermikulit → smektit.

Kaolinit ne pripada u navedeni transformacijski niz. Kaolinit ne sadrže niskometamorfne stijene a ni glineni škriljavci Medvednice. Ipak, ovaj mineral, premda

u maloj količini, utvrđen je u niz analiziranih uzoraka siltova. Stoga je pitanje porijekla kaolinita problem koji bi trebalo riješiti u toku daljnjih istraživanja klastičnih sedimenata Medvednice.

5. LITERATURA

- KELLY, W. C. (1956): Application of differential thermal analysis to identification of the natural hydrous ferric oxides. - *Am. Mineral.*, 41, 353-355, Washington.
- MERING, J. & PEDRO, G. (1969): Discussion a propos des criteres de classification des phyllosilicates 2/1. - *Bull. Groupe franc. Argiles*, 21, 1-30.
- SLOVENEK, D., ŠEBEČIĆ, B. & ŠIFTAR, D. (1990): Minerali glina u gornjojurskim kerogenim sedimentima Vrela Koreničkog kraj Titove Korenice. - *Geol. vjesnik*, 43, 97-107, Zagreb.
- SMYKATZ-KLOSS, W. (1974): Differential Thermal Analysis. - Springer - Verlag, 185, Berlin - Heidelberg.
- SUQUET, H. & PÉZERAT, H. (1988): Comments on the classification of trioctahedral 2:1 phyllosilicates. - *Clays and Clay Minerals*, 36, 184-186.

VERMICULITE AND SMECTITE IN CLASTIC SEDIMENTS OF THE SOUTHERN SLOPES OF THE Mt. MEDVEDNICA

D. Slovenec and D. Šiftar

In clastic sediments of the southern slopes of the Mt. Medvednica the main clay mineral, beside illite, is a 14-Å mineral, which swells when immersed in water or treated by ethylene glycol, and does not swell when treated by glycerol. The results of our investigation show that this was the mineral Mg-Ca vermiculite. Beside vermiculite, Mg-Ca smectite was also present, although in a smaller amount. We chose two samples for investigation from localities Kraljevac (sample 1) and Remete (sample 2). From each sample two fractions were extracted: a fraction with particles having 1 to 4 µm in diameter (about 15% of the total sample mass) and a fraction in which particles had diameters smaller than 1 µm (about 5% of the total sample mass). The concentrations of exchangeable cations in these two fractions, i.e. not treated (natural) and these treated by 1M solution of MgCl₂ for two days, are given in Table 1. Diffraction powder patterns of natural (not-treated) and treated fractions of sample 1 are shown in Figs. 1 and 2. One can see (in Figs. 1 and 2) that the fraction with bigger particles contains, beside vermiculite, a small amount of smectite, whereas the fraction with smaller particles contains, along with the dominant smectite, contains a small amount of vermiculite. Both fractions also contain small amounts of illite, kaolinite and goethite. The corresponding fractions of sample 2 have the

composition almost identical to that of fractions in sample 1. The values of the interplanar spacing $d(001)$ of vermiculite and smectite for both natural (not-treated) and treated fractions are given in Table 2. According to SUQUET & PÉZERAT (1988) the values given in Tables 1 and 2 are a proof that the analysed samples are vermiculites (having the layer charge bigger than 0.7) and smectites (having the layer charge smaller than 0.5). The ratio of exchangeable Ca and Mg ions in vermiculite and in smectite is approximately the same and amounts to 2:1.

The fraction with particles, having diameters from 1 to 4 µm of sample 2, was treated in two more ways: for two days with 1M solution of CaCl₂ and for 8 hours with 0.1 M solution of MgCl₂. The concentrations of exchangeable cations and the values of the interplanar spacing $d(001)$ of vermiculite in the treated specimens are compared in Table 3 with the corresponding values for natural (not-treated) fraction and the one saturated with Mg. In Table 3 one can see that vermiculite, having the exchangeable cations ratio Ca:Mg ≅ 2:1, and vermiculite, saturated with Ca, have practically the same values of the interplanar spacing $d(001)$. The same is valid for the specimen with Mg dominant and for the specimen saturated with Mg.

Thermoanalytic curves (DTA, TG) for both fractions of sample 1 are shown in Fig. 3. In Fig. 3 one can

see that the thermal behaviour of both fractions is very similar. SMYKATZ-KLOSS(1974) stated that an exothermal effect, corresponding to the crystallization of a new phase, is the best criterion to differentiate vermiculite and smectite on the basis of DTA curves. As far as vermiculite is concerned this effect appears in the temperature interval ranging from 840 to 890°C, whereas for smectite it appears at temperatures above 920°C. However, one can see in Fig. 3 that the exothermal effect for vermiculite and smectite from the Mt. Medvednica appears approximately at the same temperature, namely at ~880°C.

Both fractions of sample 1 were baked at 1100°C for three hours. The baking products, identified according to their X-ray powder diffraction patterns, were practically the same for two fractions: hematite and cristobalite (bigger amounts in the fraction with smaller particles), and also spinel minerals (bigger amount in the fraction with bigger particles). The values of the unit-cell parameter a of the formed spinels are similar and amount to 8.14 Å (for the fraction with bigger particles) and 8.10 Å (for the fraction with

smaller particles).

It is known that vermiculite in clays was in most cases formed by alternation of trioctahedral micas or by alteration of chlorites. In this case the former possibility is rather improbable, because the micas of the Mt. Medvednica are almost exclusively dioctahedral. On the other hand, in sediments of the Mt. Medvednica containing vermiculite, fragments of low-metamorphic rocks containing chlorite, can be found.

Beside chlorite and vermiculite, particular fragments of such rocks and also some silt samples contain, interstratified chlorite/vermiculite. Since the exchangeable cation ratios, thermal behaviour and baking products for the analysed vermiculite and smectite are very similar, we can suppose the similarity of the chemical composition of vermiculite and smectite. Therefore, chlorites in low-metamorphic rocks of the Mt. Medvednica were the minerals, out of which vermiculite and smectite were formed during the weathering processes. The probable sequence of the alternation processes was as follows: chlorite → interstratified chlorite/vermiculite → vermiculite → smectite.