

ORIJENTACIJA KAOLINITA I GIPSA U KRISTALNOM PROSTORU IZMIJENJENOG BIOTITA

S 1 slikom u tekstu

Rendgenografska istraživanja produkata izmjene biotita iz timacita u Boru pokazala su, da je prostor nekadašnjih kristala biotita ispunjen kaolinitom i gipsom. Oba sekundarna minerala su prostorno orijentirana tako, da su im plohe kalavosti paralelne s plohom kalavosti iščezlih monokristala biotita; pojava preferirane orijentacije objašnjena je epitaksijalnim rastom kaolinita na biotitskom supstratu i gipsa na kaolinitu.

Proces degradacije biotita do montmorilonita kao konačnog produkta u prirodnim uvjetima hidratacije i izluživanja kationa vrši se polagano i postepeno uz formiranje nekoliko intermedijarnih faza. Jackson (1959) je dao slijedeći degradacijski niz: tinjac \rightarrow klorit \rightarrow vermikulit \rightarrow montmorilonit; prisustvo međučlanova s interstratificiranim strukturama je redovito. U agresivnijoj sredini kiselih hidrotermi ili kiselih descendentnih voda (zakiseljenih pri prolazu kroz koru trošenja sulfidnih rudnih tijela) kristalna rešetka biotita podliježe znatno bržem raspadanju, a novo nastali produkti najčešće samo djelomično odražavaju kemizam i strukturu ishodnog materijala.

U toku ispitivanja izmjena biotita iz timacita u Boru, Istočna Srbija, naišli smo na uzorke u kojima je prostor bivših fenokristala biotita ispunjen bjeličastom mineralnom tvari. Standardni difraktogram tog produkta izmjene izgledao je neobično zbog raspodjele difrakcijskih maksimuma na grupu vrlo jakih i grupu sasvim slabih; jaki refleksi predstavljali su smjesu dvaju nizova s racionalnim odnosom međumrežnih razmaka. Razlike u intenzitetima refleksa znatno su oslabile na difraktogramu od uzorka koji je bio pripremljen uz višestruko ponavljanje pravljenja, natapanja praha s kanadskim balzomom (otopljenim u benzolu) i sušenja na 80°C. Novi difraktogram omogućio je jednoznačnu identifikaciju kaolinita i gipsa kao glavnih mineralnih sastojaka. Nakon ovoga bilo je jasno da su prvotno registrirani jaki maksimumi predstavljali 00l reflekske kaolinita i 0k0 reflekske gipsa u skladu s plohama kalavosti tih minerala i orijentacijom kalotina paralelno površini preparata.

Promatran stereomikroskopski gips se od kaolinita mogao razlučiti po tome što je bezbojan i proziran a kaolinit bjeličast. Gips popunjava zaostale šupljine u kaolinitu u vidu proslajaka ili leća, koje počinju s ruba i završavaju unutar kristala razorenog biotita, a paralelne su plohi kalavosti biotita.

Postanak kaolinita na račun biotita dokaz je znatnih promjena, kako početnog kemijskog sastava biotita, jer je odveden sav kalij, magnezij i željezo, izmijenjen odnos Al : Si i povećan sadržaj vode, tako i kristalne strukture, jer se na mjestu trioktaedrijskog filosilikata s odnosom tetraedrijskih prema oktaedrijskim listovima kao 2 : 1 razvio dioktaedrijski filosilikat tipa 1 : 1.

Za mehanizam reakcije izmijene i nukleacije kako kaolinita tako i gipsa od posebnog su interesa međusobni teksturni odnosi novo nastalih struktura i njihov prostorni odnos prema primarnoj strukturi biotita. Ti odnosi mogli su se utvrditi zahvaljujući činjenici da su heksagonalne konture bivših kristala biotita ostale sačuvane. Umjesto od praha, dobivenog mrvljenjem, snimljeni su difraktogrami od pojedinačnih zrnaca koja odgovaraju nekadašnjim monokristalima biotita. Na dijagramu zrna orijentiranog tako, da je (001) ploha biotitske kalavosti bila paralelna površini preparata, pojavili su se samo 001 refleksi kaolinita i 0k0 refleksi gipsa. Ista slika se ponovila prilikom snimanja nekoliko (001) presjeka kroz jedno zrno.

Dobiveni nalazi nedvosmisleno dokazuju paralelnost strukturnih slojeva kaolinita sa slojevima iščezlog biotita. Takova prostorna orijentacija može se smatrati rezultatom orijentirane nukleacije kaolinitne strukture na biotitskoj podlozi. Znači da se proces izmijene biotita u kaolinit sastojao od postepenog kidanja biotitske strukture duž intergranularnih i pukotinskih površina s prelazom komponenata u ionsku otopinu, te od heterogene nukleacije kaolinita, koji je zatim dalje rastao do potpunog nestanka biotita.

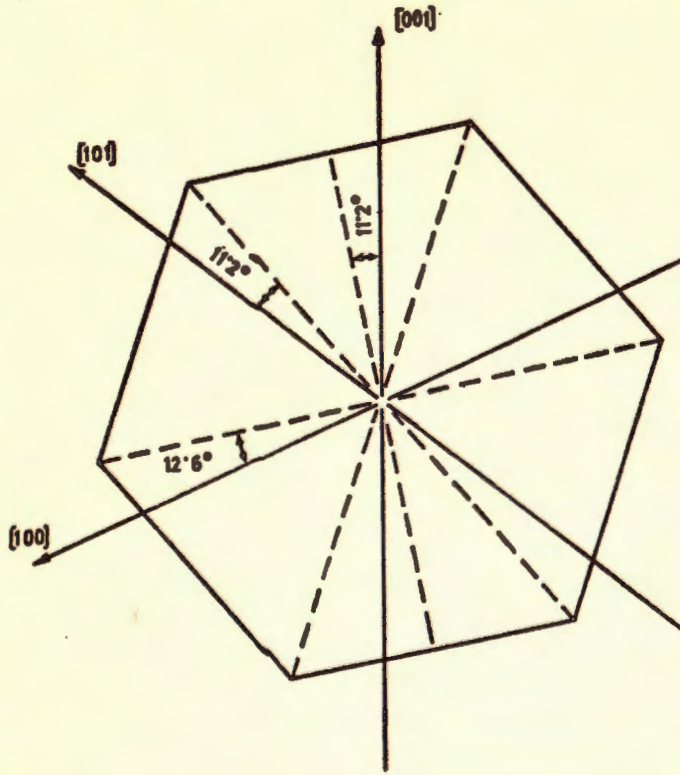
Strukturna analogija između supstrata i nove faze, kao bitan preduvjet induciranja epitaksijalnog rasta, velika je u slučaju para biotit/kaolinit bez obzira da li se s rasporedom i udaljenostima kisikovih atoma na površini biotitskog sloja (tj. iz baza tetraedara) poređuje raspored i udaljenosti površinskih kisikovih atoma siloksanskog sloja ili površinskih hidrosilnih grupa hidrargilitskog lista kaolinskog strukturnog sloja; razlika od oko 15% između brida tetraedra (0 - 0 razmak) i brida oktaedra (OH - OH razmak) leži unutar dozvoljenih granica (R o y e r, 1954) za epitaksijalno sraštanje heteropolarnih struktura. Prelaz iz biotitske u kaolinitnu strukturu mogao se ostvariti ili putem dodira slojnih površina ili putem zajedničke ionske ravnine. U prvom slučaju je zbog mogućnosti formiranja vodikovih veza energetski povoljniji kontakt između siloksanskog lista biotita i hidrargilitskog lista kaolinita od kontakta dvaju siloksanskih listova. Povezivanje dviju faza putem zajedničke ravnine kisikovih

iona dovelo bi ione silicija na nedopustivo kratku udaljenost. Ulogu zajedničke ravnine mogla je, međutim, preuzeti ravnina kationa u oktaedrijskim šupljinama, koje su u oba sloja (biotitskom i kaolinitskom) raspoređene po istoj shemi i na približno istim udaljenostima. U tom slučaju prelaznom kombiniranom sloju treba pripisati strukturu tipa 1 : 1 i miješani dioktaedrijsko-trioktaedrijski sastav, koji se može izraziti formulom $(OH)_8[Al_3(Mg, Fe)_2]^{VI}(AlSi_3)^{IV}O_{10}$.

Razlozi zbog kojih je otapanje biotita kao međustadij u procesu nastanka kaolinitске strukture pretpostavljeno difuziji u čvrstom ili metasomatskoj zamjeni su slijedeći. Jednostavna pregrupacija stare u novu ili nove strukture tj. pomicanje atoma difuzijom u čvrstom stanju na odgovarajuće nove položaje ne tumači razlike u sastavu između ishodne tvari i produkta, a niti se u većem opsegu može zbiti bez dodatne aktivacione energije u vidu topline, što je opet u neskladu s činjenicom da je biotit termički stabilniji od kaolinita; metasomatska zamjena biotita teško da bi mogla izmijeniti sastav siloksanskih listova i orijentaciju tetraedara u njima, te kao rezultat dati kaolinitску strukturu bez AlO_4 tetraedara i sa t-o/t-o/t-o (t = tetraedrijski, o = oktaedrijski list) prostornim slijedom slojeva, koji je polaran.

Kod gipsa, koji se istaložio u zaostale šupljine iz perkolirajućih descendentnih sulfatnih otopina, orijentirani rast je u smislu paralelnosti (010) plohe gipsa s (001) plohom iščezlog biotita i novo nastalog kaolinita. Nema razloga da se ovakav međusobni prostorni raspored dvaju minerala ne objasni kao epitaksijalni rast gipsa na kaolinitu. Kao što je poznato (W o o s t e r, 1936), i kod gipsa je kristalna rešetka slojevitog tipa. Struktura kombiniranih slojeva, koji su paralelni (010) plohi je prilično kompleksna, a sastoji se od planarnog rasporeda Ca iona (dvije ravnine), od istog takvog rasporeda SO_4 iona i od molekula vode na obje površine sloja. Strukturna analogija slojnih površina gipsa i kaolinita je manja od one između biotita i kaolinita. Poriijeklo sila, koje su inducirale opisano paralelno sraštanje gipsa s kaolinitom, treba tražiti u energiji O-H...O veza između molekula vode u gipsu i siloksanskog lista u kaolinitu.

Slika 1 prikazuje detalje orijentacije ac mrežne ravnine gipsa u ab ravnini biotita. Podaci o kutevima su dobiveni iz dijagrama oscilacija oko tri »heksagonalna« biotitska brida; kod tih vrijednosti treba računati s pogreškom od c. $\pm 3^\circ$ zbog nagriženosti bridova i zbog nemogućnosti justiranja kristala pomoću optičkih refleksa. Pjege od rendgenskih refleksa gipsa bile su, nakon odgovarajućeg nagiba kristala (vidi sliku 1), raspoređene po slojnim linijama (kao kod snimaka od monokristala), ali višestruke radi blage dezorijentacije kristalita. Iz slike 1 se vidi da sva četiri racionalna smjera u ac ravnini jedinične ćelije gipsa zatvaraju gotovo jednake kuteve s najbližim racionalnim smjerovima šesterokuta, s time da se smjer [001] gipsa približava kratkoj a ostala tri smjera dugim



Sl. 1. Orijentacija a i c osi gipsa u (001) ravnini razorenog biotita.

Fig. 1. Orientation of a and c axes of gypsum in (001) plane of former biotite.

dijagonalama šesterokuta. Kristalografski simboli stranica šesterokuta ostali su nepoznati, jer se zbog potpunog iščeznuća biotitske strukture nisu mogli utvrditi smjerovi a i b osi u biotitu.

Slična određivanja orijentacije kaolinitskih slojeva u (001) ravnini biotita nisu mogla biti izvršena zbog malog broja refleksa izvan $00l$ serije i zbog nesigurnosti njihovog izdvajanja od refleksa gipsa.

Primljeno 30. 10. 1968.

Mineraloško-petrografski zavod
Prirodoslovno-matematičkog
fakulteta, Zagreb, Demetrova 1

LITERATURA

- Jackson, M. L. (1959): Frequency distribution of clay minerals in major great soil groups as related to the factors of soil formation. *Clays and Clay Minerals, Proc. Nat. Conf. Clays Clay Minerals*, 6, 133.
- Royer, L. (1954): De l'épitaixie; quelques remarques sur les problèmes qu'elle souève. *Bull. Soc. France minéral. crist.*, 77, 1004.
- Wooster, W. A. (1936): On the crystal structure of gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Z. Kristallogr.*, 94, 375.

S. ŠĆAVNIČAR

ORIENTATION OF KAOLINITE AND GYPSUM WITHIN THE CRYSTAL SPACE OF TRANSFORMED BIOTITE

During the X-ray analysis of the products of the chemical transformation of biotite from timacite in Bor, East Serbia, two interesting phenomena were recorded concerning the nature and the orientation of secondary minerals.

The geometrically well defined space of some former crystals of biotite was completely filled with kaolinite and gypsum, indicating that the destruction of the biotite had taken place in a very reactive milieu created by hydrothermal activity or by the oxidation of the pyrite body in close proximity; in normal natural conditions of hydration (as those in soil) the degradation of biotite structure proceeds gradually through the steps of a series: biotite - chlorite - vermiculite - montmorillonite (Jackson, 1959), including the possibility of the formation of mixed - layer structures.

Diffraction patterns taken from a single grain (as well as from (001) sections through the same grain), which was oriented so that the cleavage plane of »biotite« was parallel to the surface of the specimen holder of goniometer, contained only 001 reflections of kaolinite and 0k0 reflections of gypsum. Oscillation photographs of the directions (Fig. 1 in the croatian text) close to the edges and diagonals of biotite hexagon were of single crystal type and could be interpreted as belonging to gypsum. The only conclusion from these data is the existence of preferred orientation of both kaolinite and gypsum layer lattices with the layers parallel to the cleavage plane of former biotite.

The explanation for the formation of preferred orientation could be found in the epitaxial growth of kaolinite on biotite substratum as well as of gypsum on kaolinite.

Received 30th October, 1968

Department of mineralogy and petrology,
Faculty of science, Zagreb, Demetrova 1