

# Geneza granita Požeške gore na temelju petrografije te morfoloških, kemijskih i spektroskopskih značajki cirkona

---

Schneider, Petra

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:395083>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-20**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

GEOLOŠKI ODSJEK

PETRA SCHNEIDER

**GENEZA GRANITA POŽEŠKE GORE NA TEMELJU PETROGRAFIJE TE  
MORFOLOŠKIH, KEMIJSKIH I SPEKTROSKOPSKIH ZNAČAJKI CIRKONA**

Diplomski rad

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

GEOLOŠKI ODSJEK

PETRA SCHNEIDER

**Geneza granita Požeške gore na temelju petrografije te morfoloških, kemijskih i spektroskopskih značajki cirkona**

Diplomski rad

predložen Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog stupnja magistra geologije

Zagreb, 2017.

Ovaj je diplomski rad izrađen na Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Dražena Balena u sklopu Diplomskog studija geologije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Ovaj je rad sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom HRZZ IP-2014-09-9541.

## **ZAHVALE:**

prof. dr. sc. Draženu Balenu, na mentorstvu i utrošenom vremenu, pomoći pri odabiru literature, strpljenju, savjetima, primjedbama, razumijevanju, odgovorima na moja bezbrojna pitanja, podršci i poticanju novih ideja, i na svemu što se čovjek čovjeku može zahvaliti;

prof. dr. sc. Darku Tibljašu, na pomoći i savjetima pri rendgenskoj difrakcijskoj analizi i identifikaciji minerala, pomoći oko detalja i birokracije vezanih uz CEEPUS mobilnost;

osoblju Slovačke akademije znanosti u Banskjoj Bystrici (Slovak Academy of Sciences Banská Bystrica): Mgr. Jarmila Luptáková; Ing. Danka Troppová; Mgr. Nataša Halašiová; Mgr. Tomáš Mikuš – na pomoći pri izdvajanju cirkona, izradi mikrofotografija pomoću SEM-a, analizi akcesornih minerala, mineralnih inkluzija i njihovoj determinaciji, ali prije svega na srdačnom dočeku i susretljivosti;

profesorima Geološkog odsjeka Sveučilišta u Bratislavi (Comenius University Bratislava): Prof. RNDr. Marián Putiš, DrSc; Prof. RNDr. Pavel Uher, CSc; doc. RNDr. Monika Huraiová, PhD. – na konzultacijama, dodatnoj literaturi, angažmanu i dobroj volji;

dipl. ing. Frani Markoviću, na pomoći pri postupku izdvajanja zrna cirkona, svim uz to vezanim savjetima te vječnom optimizmu;

doc. dr. sc. Zorici Petrincec, na pomoći pri prikupljanju literature, uvijek praktičnim savjetima, kritikama i sugestijama;

tehničaru Deanu Vončini, na pomoći pri izradi mikroskopskih preparata i preparata teške frakcije;

Margareti i Veri;

Davorki i Diani, na svemu ostalome;

Hvala!

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Diplomski rad

Prirodoslovno-matematički fakultet

Geološki odsjek

### **GENEZA GRANITA POŽEŠKE GORE NA TEMELJU PETROGRAFIJE TE MORFOLOŠKIH, KEMIJSKIH I SPEKTROSKOPSKIH ZNAČAJKI CIRKONA**

PETRA SCHNEIDER

Rad je izrađen na Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska.

**Sažetak:** Požeški crveni graniti visokofracionirani su peraluminozni graniti tipa A<sub>2</sub> tj. odgovaraju postkolizijskim granitima u ekstenzijskim uvjetima. Visokotemperaturna suha magma (T~900°C) dominantno je derivirana iz materijala kore uz manji udio plašta. Potječe s dubina od barem 40 km, a uvjeti smještaja granitne intruzije iznose oko 5,2 kbar i 615°C (dubina ~20 km). Smješteni su unutar Sava-zone koja markira kolizijski šav između Europe i Adrije pod kraj krede te označavaju prelazak iz kompresijskih uvjeta u ekstenzijske na europskom rubu.

**Ključne riječi:** A-tip granita, Požeška gora, cirkoni, ekstenzija, kreda

Rad sadrži: VIII + 93 stranica, 43 slika, 14 + 7 tablica, 91 literaturni navod

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u Središnjoj geološkoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska.

Mentor: prof. dr. sc. Dražen Balen

Ocjenjivači: prof. dr. sc. Dražen Balen

prof. dr. sc. Darko Tibljaš

izv. prof. dr. sc. Blanka Cvetko Tešović

Rad prihvaćen: 10. studenog 2017.g.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Geology

Master Thesis

### **GENESIS OF THE GRANITE FROM POŽEŠKA GORA MT. BASED UPON THE PETROGRAPHY AND MORPHOLOGICAL, CHEMICAL AND SPECTROSCOPICAL FEATURES OF ZIRCONS**

PETRA SCHNEIDER

Thesis completed at the Institute of Mineralogy and Petrology, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Croatia.

**Abstract:** Red granite from Požeška Gora Mt. is described as a peraluminous A<sub>2</sub>-type postcollisional granite that was formed under extensional conditions. Characteristic features of this hightemperature dry magma (T~900°C) are pointing to dominantly crustal origin with minor involvement of mantle. Magma chamber was originally situated at depth of at least 40 km, but emplacement contions of intrusion are equal 5,2 kbar and 615°C (which equals to ~20 km depth). Intrusion was situated along Sava zone, a suture that marks the collision between Europe and Adria at the end of Cretaceous. This red granite is therefore marking the transition from compression to extension on the European margin.

**Key words:** A-type granite, Požeška Gora Mt., zircons, extension, Cretaceous

Thesis contains: VIII + 93 pages, 43 figures, 14 + 7 tables, 91 references

Original in: Croatian

Thesis deposit in the Central geological library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Croatia.

Supervisor: Dražen Balen, PhD, full professor

Reviewers: Dražen Balen, PhD, full professor

Darko Tibljaš, PhD, full professor

Blanka Cvetko Tešović, PhD, associate professor

Thesis accepted: 10<sup>th</sup> of November 2017

## POPIS KORIŠTENIH KRATICA:

BSE	povratno raspršeni elektroni ( <i>back-scattered electrons</i> )
CL	katodoluminescencija ( <i>cathodoluminescence</i> )
EMPA	analize elektronskom mikrosomdom ( <i>electron microprobe analysis</i> )
HFSE	elementi velike snage polja ( <i>high field strength elements</i> )
HREE	teški elementi iz skupine rijetkih zemalja
LA-ICP-MS	Laserska ablacija – induktivno spregnuta plazma – masena spektrometrija ( <i>laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry</i> )
LILE	litofilni elementi velikih ionskih radijusa ( <i>large ion lithophile elements</i> )
LOI	gubitak žarenjem ( <i>loss on ignition</i> )
LREE	laki elementi iz skupine rijetkih zemalja
MORB	bazalt srednjeoceanskog hrpta ( <i>middle-ocean ridge basalt</i> )
N-	bez uključenog analizatora
N+	uključen analizator
OIB	bazalti otočnih lukova ( <i>ocean island basalts</i> )
REE	elementi rijetkih zemalja ( <i>rare earth elements</i> )
SE	sekundarni elektroni ( <i>secondary electrons</i> )
SEM	skenirajući elektronski mikroskop ( <i>scanning electron microscope</i> )
XRD	rendgenska difrakcijska analiza ( <i>X-ray diffraction</i> )



## SADRŽAJ:

<b>ZAHVALE:</b> .....	<b>III</b>
<b>TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA</b> .....	<b>IV</b>
<b>BASIC DOCUMENTATION CARD</b> .....	<b>V</b>
<b>POPIS KORIŠTENIH KRATICA:</b> .....	<b>VI</b>
<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
1.1. Osnovne značajke granita .....	1
1.2. Osnovne značajke cirkona .....	4
1.3. Ciljevi rada.....	5
<b>2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA I DOSADAŠNJE SPOZNAJE</b> .....	<b>7</b>
2.1. Geološki smještaj i građa terena .....	7
2.2. Pregled dosadašnjih istraživanja.....	9
<b>3. MATERIJAL I METODE</b> .....	<b>12</b>
3.1. Položaj izdanka granita.....	12
3.2. Analiza granita.....	13
3.2.1. Izrada mikroskopskih preparata.....	13
3.2.2. Geokemijska analiza.....	14
3.2.3. Geotermobarometrijsko modeliranje .....	15
3.3. Akcesorni minerali.....	16
3.3.1. Morfološka analiza kristala cirkona – o metodi .....	16
3.3.2. Izdvajanje zrna cirkona.....	20
3.3.3. Elektronska mikroskopija (SEM) .....	21
3.3.4. Katodoluminescencija (CL).....	22
3.3.5. Raman spektroskopija.....	23
3.3.6. Laserska ablacija - induktivno spregnuta plazma - masena spektrometrija (LA-ICP-MS).....	24
3.3.7. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) .....	26
3.3.8. Elektronska mikrosonda (EMPA) .....	27
<b>4. REZULTATI</b> .....	<b>29</b>
4.1. Analize granita.....	29
4.1.1. Makroskopski opis uzorka.....	29

4.1.2.	Petrografski opis mikroskopskog preparata .....	29
4.1.3.	Kemijska analiza feldspata .....	32
4.1.4.	Cijelostijenska kemijska analiza.....	33
4.1.5.	Geotermobarometrijska analiza polja stabilnosti mineralnih parageneza pomoću računalnog paketa Perple_X .....	36
4.2.	Akcesorni minerali.....	38
4.2.1.	Morfološka analiza zrna cirkona .....	38
4.2.2.	Analiza inkluzija unutar cirkona.....	43
4.2.3.	Kemijska analiza cirkona.....	46
4.2.4.	Datiranje cirkona .....	49
4.2.5.	Rezultati rendgenske difrakcijske analize .....	50
4.2.6.	Kemijske analize akcesornih minerala .....	51
<b>5.</b>	<b>DISKUSIJA .....</b>	<b>54</b>
5.1.	Geokemijski i oksidacijski karakter magme.....	54
5.2.	Geotektonski smještaj.....	64
5.3.	Termobarometrijske značajke magme .....	68
5.4.	Starost granita i stratigrafija.....	73
5.5.	Geotektonski model .....	74
<b>6.</b>	<b>ZAKLJUČAK .....</b>	<b>78</b>
<b>7.</b>	<b>LITERATURA.....</b>	<b>79</b>
<b>8.</b>	<b>DODATAK.....</b>	<b>88</b>
<b>9.</b>	<b>ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>93</b>

## 1. UVOD

Granitodne stijene česte su magmatske stijene kontinentske kore (koja ujedno i odgovara granodioritnom sastavu), stoga ne čudi što im se kroz prošlost, a i sada, posvećivalo dosta pažnje pri geološkim istraživanjima. Te su stijene značajne pri razmatranju evolucije kore, rekonstrukciji orogenetskih zbivanja i geodinamskih događaja. Zapis o tome ostaje sačuvan u strukturi i teksturi stijene, cijelostijenskoj kemiji, mineralima koji grade te stijene, njihovom kemijskom sastavu, a posebice u vrsti i značajkama akcesornih minerala od kojih je za granitoide među najznačajnijima cirkon.

Cirkon je mineral od iznimnog značaja u geologiji zbog vrlo široke primjene u znanstvenim istraživanjima. Zahvaljujući njegovim kemijskim i fizičkim svojstvima, koristi se za istraživanje različitih geoloških okoliša, od subdukcijskih zona do sedimentacijskih bazena. Ujedno je i najstariji na Zemlji nađeni datirani mineral koji daje uvid u same početke nastanka Zemljine kore i njezine daljnje evolucije (HARLEY & KELLY, 2007).

### 1.1. Osnovne značajke granita

Granit je svijetla intruzivna magmatska stijena kiselog sastava, s više od 63 tež. %  $\text{SiO}_2$  komponente. Masivne je teksture, zrnate teksture i gustoće oko  $2,7 \text{ g/cm}^3$ . Uobičajeni mineralni sastav čine: feldspati (kalijski feldspati i/ili plagioklasi; bijele, ružičaste ili sive boje), kvarc, tinjci (svijetli – pr. muskovit ili tamni – pr. biotit), ali i amfiboli (hornblenda) i kordijerit. Od akcesornih minerala u granitima česti su: cirkon, apatit, monazit, ilmenit, magnetit, titanit, allanit, granati i turmalini. Međutim, granitne stijene međusobno se mogu veoma razlikovati prema mineralnom i kemijskom sastavu što je rezultiralo uspostavom više vrsta klasifikacija (tablica 1.1)

Pojavljuju se uglavnom u većim magmatskim tijelima (batolitima) površina i do  $10\,000 \text{ km}^2$  iako mogu tvoriti i manja intruzivna tijela. Kristaliziraju kao posljednji produkt frakcionacije magme. Vezuju se uglavnom uz prostor kontinentske kore, iako se mogu naći i na području oceanske kore (primjerice, uz divergentne granice ploča ili konvergentne unutar vulkanskih otočnih lukova; BARBARIN, 1999).

Postoji čitav niz klasifikacija granitnih stijena ovisno o: udjelu makroelemenata (peraluminozni  $Al_2O_3 > CaO + Na_2O + K_2O$ ; peralkalni  $Al_2O_3 < K_2O + Na_2O$ ; metaluminozni  $CaO + Na_2O + K_2O > Al_2O_3 > K_2O + Na_2O$ ), geotektonskom smještaju (graniti oceanskih hrptova, graniti vulkanskih lukova, graniti u unutrašnjosti ploča, kolizijski graniti...) vremenu postanka (sintektonski, posttektonski), itd. U tablici 1.1 nalazi se paralelni pregled nekoliko odabranih od 20-ak postojećih klasifikacija granitoidnih stijena koje će se spominjati u ovom radu.

**Tablica 1.1:** Pregled klasifikacija granita. Preuzeto i prilagođeno iz BARBARIN (1999). QAP – kvarc, alkalijski feldspati, plagioklasi; COLG – kolizijski graniti; VAG – graniti vulkanskih lukova; ORG – graniti srednjeoceanskih hrptova; WPG – graniti unutrašnjosti ploča; MPG – peraluminozni granitoidi s muskovitom (eng. *Muscovite-bearing Peraluminous Granitoids*); CPG – peraluminozni granitoidi s kordijeritom (eng. *Cordierite-bearing Peraluminous Granitoids*); KCG – kalijem bogati porfirni kalcijsko-alkalijski granitoidi (eng. *K-rich and K-feldspar porphyritic Calc-alkaline Granitoids*); ACG – alcijsko-alkalijski granitoidi s amfibolima (eng. *Amphibole-rich Calc-alkaline Granitoids*); ATG – „toleitni“ granitoidi lukova (eng. *Arc „Tholeiitic“ Granitoids*); RTG – „toleitni“ granitoidi srednjeoceanskih hrptova (eng. *Ridge „Tholeiitic“ Granitoids*); PAG – peralkalni i alkalni granitoidi (eng. *Peralkaline and Alkaline Granitoids*).

PARAMETRI KLASIFIKACIJE	AUTORI	PODRIJETLO MAGME						
		KORA		MIJEŠANO			PLAŠT	
Prva kemijska nomenklatura	Shand (1943)	Peraluminozne stijene		Metaluminozne stijene			Peralkalne stijene	
Mineralogija (QAP sustav)	Lameyre (1980) Lameyre & Bowden (1982)	„Leukograniti“		Kalcijsko-alkalijska serija		Toleitna serija	(Per)alkalna serija	
Morfologija cirkona	Pupin (1980)	Tip 1	Tip 2	Tip 3	Tipovi 4 i 5		Tip 7	Tip 6
Opaki oksidi	Ishihara (1977) Czamanske et al. (1981)	Ilmenitna serija			Magnetitna serija			
Geokemija (glavni elementi)	Chappell & White (1974) Collins et al. (1980) Whalen et al. (1987)		S-tip		I-tip		M-tip	A-tip
Geokemija (elementi u tragovima)	Pearce et al. (1984)	COLG			VAG		ORG	WPG
		Sintektonski		Posttektonski				
Sintetizirana klasifikacija	Barbarin (1999)	MPG	CPG	KCG	ACG	ATG	RTG	PAG

Jedna od najčešće korištenih klasifikacija granitnih tipova je tzv. *granitna abeceda*, tj. SIMA tipologija (CHAPPELL & WHITE, 1974; WHITE & CHAPPELL, 1983; WHALEN et al., 1987), a temelji se na geokemiji glavnih elemenata, tj. indirektno na podrijetlu materijala iz kojeg nastaju. Graniti S-tipa predstavljaju stijene nastale pretaljivanjem sedimentnih stijena u procesu subdukcije odnosno orogeneze u nastavku, a njihova je karakteristika što često sadrže značajniju količinu tinjaca. Graniti I-tipa također se vezuju uz subdukcijske procese i ultrametamorfizam, ali nastaju pretaljivanjem magmatskih stijena koje nisu prethodno već bile trošene i/ili prerađivane. Takvi graniti često sadrže amfibol (hornblendu). Graniti A-tipa generalno se definiraju kao anorogeni, alkalni, visokotemperaturni i bezvodni graniti vezani uz riftne zone, iako se pokazalo da se mogu naći u drugim okolišima (primjerice unutar vulkanskih otoka) i značajno razlikovati u svojem sastavu. Upravo zbog velike geokemijske i geotektonske raznolikosti granita A-tipa, FROST & FROST (2011) predlažu termin *ferroan*, unutar kojeg na temelju geokemijskih osobina granite dijele na daljnjih 8 skupina. Za granite A-tipa karakterističan je vrlo visok udio silikatne komponente (čak do 77 %). U klasifikaciji se izdvajaju i graniti M-tipa kao graniti derivirani taljevinom iz plašta.

U upotrebi se također često nalazi i klasifikacija prema BARBARIN (1999), koja je svojevrsna sinteza prethodno postojećih klasifikacija. Razlikuje 7 tipova granita od kojih je svaki vezan uz različite geotektonske okoliše i određene stadije Wilsonovog ciklusa.

MPG tip (peraluminozni granitoidi s muskovitom, eng. *Muscovite-bearing Peraluminous Granitoids*) i CPG tip (peraluminozni granitoidi s kordijeritom, eng. *Cordierite-bearing Peraluminous Granitoids*) granitoidi su koji nastaju kristalizacijom magme podrijetla isključivo iz kore, a uz muskovit ili kordijerit sadrže i veće ili manje količine biotita. Javljaju se u područjima kontinentskih kolizija i uglavnom markiraju vrhunac orogeneze. CPG tip generalno odgovara S-tipu granita (tablica 1.1).

KCG tip (kalijem bogati porfirni kalcijsko-alkalijski granitoidi, eng. *K-rich and K-feldspar porphyritic Calc-alkaline Granitoids*) i ACG tip (kalcijsko-alkalijski granitoidi s amfibolima, eng. *Amphibole-rich Calc-alkaline Granitoids*) kalcijsko-alkalijski su granitoidi miješanog izvora magme, tj. podrijetlo magme je iz kore kao i iz plašta. KCG uz K-feldspate može sadržavati i kalcijske amfibole, dok ACG osim kalcijskih amfibola može sadržavati i kalcijske piroksene. KCG se vežu uz prostore kontinentske kore bilo za vrijeme same kolizije u asocijaciji s MPG i CPG (ali predstavljaju fazu relaksacije), ili nakon nje gdje mogu

markirati prelazak iz konvergentnih uvjeta u divergentne. ACG su vezani uz subdukcijske zone, u sklopu vulkanskih otočnih lukova i na aktivnim kontinentskim rubovima. Generalno odgovaraju I-tipu granita (tablica 1.1).

RTG tip („toleitni“ granitoidi srednjeoceanskih hrptova, eng. *Ridge „Tholeiitic“ Granitoids*) i ATG tip („toleitni“ granitoidi lukova, eng. *Arc „Tholeiitic“ Granitoids*) toleitni su granitoidi podrijetla isključivo iz plašta. Također sadrže manje količine amfibola i/ili piroksena. RTG javljaju se u okolišima oceanske kore – u područjima širenja oceanskog hrpta i produkti su izrazite frakcionacije magme koja je duže vrijeme bila zarobljena ispod hrpta, dok se ATG javljaju u područjima subdukcijskih zona, u sklopu vulkanskih otočnih lukova i aktivnih kontinentskih rubova gdje su često asocirani s ACG. Generalno odgovaraju M-tipu granita (tablica 1.1).

Posebno se još izdvaja i PAG tip (peralkalni i alkalni granitoidi, eng. *Peralkaline and Alkaline Granitoids*) koji su dominantno plašnog podrijetla, ali ne i isključivo – neki PAG uključuju i materijal kore. Za njih je karakteristično da mogu sadržavati manje količine natrijskih amfibola ili čak natrijskih piroksena. Uglavnom se vežu uz prvu fazu Wilsonovog ciklusa, tj. asocirani su duž glavnih riftnih zona na području kontinentske kore koja je zahvaćena ektenzijskim procesima, a mogu biti asocirani s KCG u područjima zalučnih (*back-arc*) bazena. Generalno odgovaraju A-tipu granita (tablica 1.1)

## 1.2. Osnovne značajke cirkona

Cirkon je nezosilikat, kemijske formule  $ZrSiO_4$ . Kristalizira u holodriji tetragonskog sustava (4/m 2/m 2/m). Kristali gotovo uvijek predstavljaju kombinacije prizmi i dipiramida, s najčešćim formama {110}, {100}, {101}, {211} i {301} te omjerom duljine i širine između 1 i 5, koji dominantno ovisi o brzini kristalizacije (DEER et al., 2013). Uglavnom je smeđe ili crveno-smeđe boje, žućkast, ali može biti i bezbojan. Uobičajeni je akcesorni mineral u kiselim i neutralnim magmatskim stijenama tipa granita i sijenita u kojima kristalizira među prvima (temperatura kristalizacije 1690 °C, prema FINCH & HANCHAR, 2003), stoga se često u obliku sitnih kristala (uglavnom u rasponu duljina od 20–200 μm) može naći kao uklopak unutar ostalih minerala u stijeni. U pegmatitima, nefelinskim sijenitima, kimberlitima i karbonatitima mogu se naći nešto krupniji kristali, a zbog svoje kemijske

stabilnosti, relativno visoke tvrdoće ( $7 \frac{1}{2}$  po Mohsu) i vrlo slabo izražene kalavosti koncentrirana se i kao rezistat u nanosima, često sačuvanih kristalnih formi i kroz nekoliko ciklusa trošenja i sedimentacije. Cirkon je, zahvaljujući već navedenoj visokoj tvrdoći i točki tališta/kristalizacije, također stabilan i u metamorfnim uvjetima.

U prirodi cirkoni često u većim količinama uklapaju U i Th na mjesto Zr u strukturi. Takvi kristali su radioaktivni i pogodni za geokronološka određivanja. Osim U i Th, cirkon može uklopiti i brojne druge elemente u tragovima, primjerice Nb, Hf (kao takav jedina je ruda hafnija!), Ti, Pb te REE, koji su vrlo korisni kao indikatori procesa te za petrografske analize i modeliranje. Izotopi hafnija su primjerice vrlo osjetljivi markeri za rekonstrukciju procesa unutar kore i plašta (BELOUSOVA et al., 2006). Također se u genetskim razmatranjima magme u kojoj su kristalizirali cirkoni koriste i omjeri kisikovih izotopa koji određuju koliko su sedimenti i/ili kora pridonijeli nekom izvoru magme (VALLEY, 2003; HARLEY & KELLY, 2007), a uz njih i izotopi Pb i U (WHITE, 2015). Kristali cirkona često u sebi nose uklopke drugih minerala, posebice glavnih kao što su biotit, kvarc i feldspati, ali i fluidne inkluzije, ili visokotlačne minerale, primjerice dijamante ili granate (CORFU et al., 2003). Stoga se cirkon, osim za određivanje apsolutne starosti, koristi i kao geotermometar; petrografski indikator za određivanje protolita, evolucijskog puta različitih magmi i njihovog miješanja; za izradu geokemijskih mapa, ispitivanja o recikliranju kore itd. (BELOUSOVA et al., 2006; HARLEY & KELLY, 2007; SCHERER et al., 2007).

### 1.3. Ciljevi rada

Cilj rada *Geneza granita Požeške gore na temelju petrografije te morfoloških, kemijskih i spektroskopskih značajki cirkona* je petrografska i geokemijska analiza granita te izdvajanje akcesornih minerala, prvenstveno cirkona, na kojima bi se različitim metodama odredili geološki okoliš i vrsta granita, ali i procesi koji su se odvijali tijekom petrogeneze i kristalizacije krednih tzv. crvenih granita Požeške gore.

Granit domaćin analiziran je standardnim petrografskim postupkom mikroskopije u prolaznom svjetlu. Kemijski sastavi pojedinih mineralnih faza zastupljenih u granitu te njihovi međusobni odnosi analizirani su pomoću elektronske mikrosonde. Cijelostijenske kemijske analize napravljene su pomoću ICP-MS-a (induktivno spregnuta plazma – masena

spektrometrija) u ACME Analytical Laboratories Ltd. (danas Bureau Veritas), Vancouver (Kanada).

Na cirkonima izdvojenima iz crvenih granita Požeške gore kredne starosti, analizirana je morfologija (eng. *zircon typology*) pomoću polarizacijskog petrografskog mikroskopa i skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Čvrsti uklopci unutar zrna cirkona analizirani su metodom Raman spektroskopije. Starost cirkona određena je pomoću LA-ICP-MS-a (laserska ablacija – induktivno spregnuta plazma – masena spektrometrija) koristeći se metodom U-Th-Pb i prezentirana je u radu na CAM kongresu (Conference on Accessory Minerals) u Beču u rujnu 2017. god. Akcesorni opaki (željezoviti) minerali analizirani su metodom rendgenske difrakcijske analize.

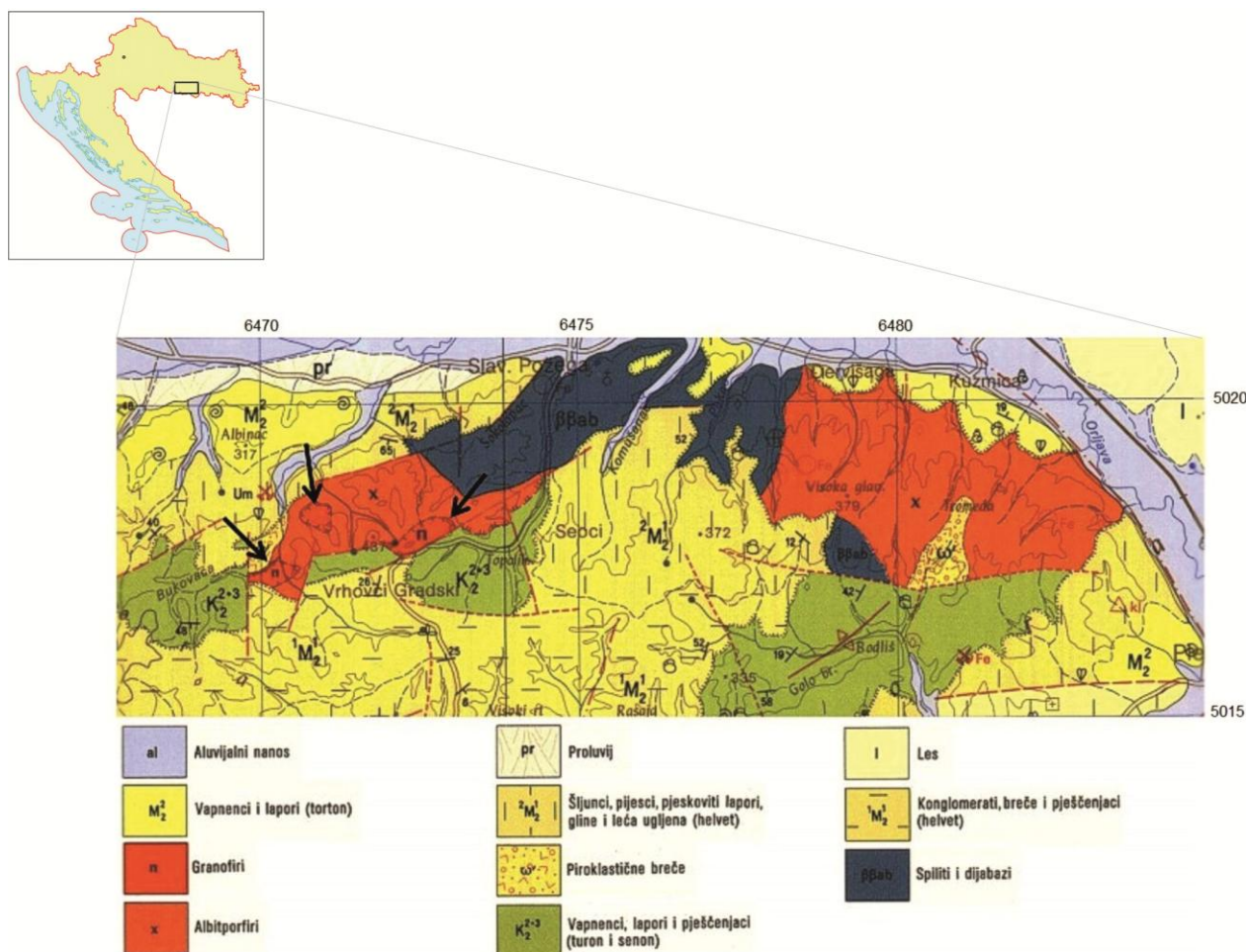
Na temelju svih dobivenih podataka odredit će se vrsta granita te rekonstruirati P-T uvjeti i okoliš nastanka granita sljedećim postupcima: konstrukcijom pseudopresjeka u programskom paketu *Perple\_X*, analizom mineralnih inkluzija, procjenom oksidacijskog stanja magme na temelju cijelostijenskih kemijskih analiza i zastupljenosti pojedinih željezovih oksida, klasifikacijom na temelju morfologije cirkona prema PUPIN (1980) i drugim geokemijskim i geotektonskim klasifikacijama.



## 2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA I DOSADAŠNJE SPOZNAJE

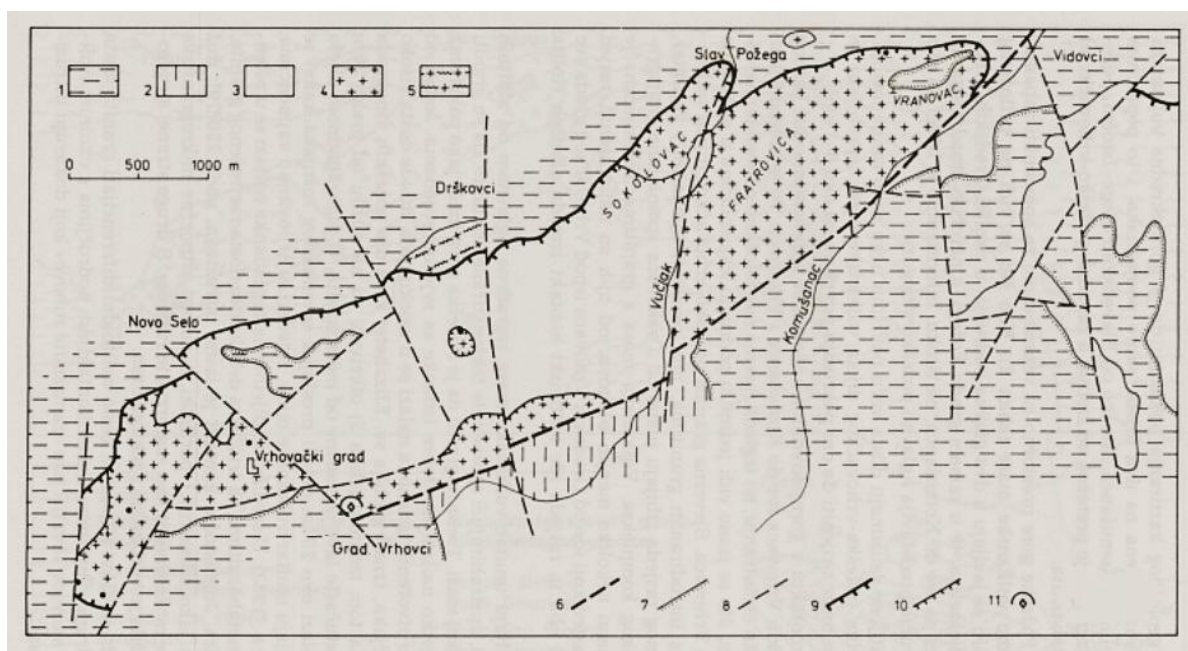
### 2.1. Geološki smještaj i građa terena

Požeška gora smještena je u južnim dijelovima Panonskog bazena i zajedno s još 5 gora; Papukom i Krndijom na sjeveru, Psunjem i Ravnom gorom na zapadu, te s Diljem na jugu; okružuje i zatvara Požešku kotlinu. Najviši je vrh Kapavac, visok 618 m. Izgrađena je od gornjokrednih sedimenata i magmatskih stijena s vulkanskim brečama koje okružuju neogenski i kvartarni (uglavnom slatkovodni) sedimenti (slika 2.1) (ŠPARICA et al., 1980).



**Slika 2.1:** Isječak Osnovne geološke karte SFRJ M 1:100.000, list Nova Kapela (ŠPARICA et al., 1979), koordinate su dane za Gauss-Krüger, zona 6. Granitna tijela na karti su označena s *n* (granofiri) i crnim strelicama. Karta Hrvatske preuzeta sa <https://www.skolskiportal.hr/kolumne/kreativni-kutak-ucionice/geografska-karta-ili-zemljovid/>.

Prema PAMIĆ (1987), gornjokredna vulkanska masa Požeške gore, površine od oko 30 km<sup>2</sup>, predstavlja najveće vulkansko tijelo u Hrvatskoj. Izgrađena je od približno podjednake količine (meta)bazalta i riolita. Graniti Gradskih Vrhovaca pojavljuju se unutar mase magmatskih stijena izgrađene uglavnom od albitnih riolita, s intruzivnim karakterom kontakta, i pripadaju jednom od tri manja takva granitna tijela označenima na OGK, list Nova Kapela (ŠPARICA et al., 1979), kao granofiri. Ti su graniti i rioliti izrazito rastrošeni, s vrlo sličnim korama trošenja što može predstavljati problem pri njihovom terenskom razlikovanju. PAMIĆ (1987) utvrđuje kako je površina prostiranja požeških granita daleko veća nego što se mislilo (slika 2.2). Oni stoje u rasjednom kontaktu s gornjokrednim i neogenskim sedimentima, a sjeverna granica vulkanske mase ima navlačan karakter. Vulkanska je masa ispresjecana nekolicinom poprečnih rasjeda.



**Slika 2.2:** Geološka karta sjeverozapadnih dijelova Požeške gore, preuzeto iz PAMIĆ (1987). (1) neogenski i kvartarni sedimenti; (2) gornjokredni sedimenti; (3) stijene bimodalne vulkanske asocijacije (rioliti i bazalti); (4) alkalijsko-feldspatski graniti; (5) granit-gnajsne stijene paleozoika; (6) normalna granica; (7) transgresivna granica; (8) rasjed; (9) navlačni rasjed; (10) intruzivna granica; (11) kamenolom.

Graniti Požeške gore sivoružičaste su boje i pri izradi OGK određeni su kao granofiri (ŠPARICA et al., 1980). Po svojem modalnom sastavu i volumnom udjelu minerala to su alkalijsko-feldspatski graniti, s dominantnim udjelom kvarca i feldspata (albit, ortoklas) s

brojnim mikropertitskim i mirmektitiskim proraštanjima te izrazitog leukokratskog karaktera. Prema IUGS klasifikacijama i preporukama (LE MAITRE et al., 1989; LE BAS & STRECKEISEN, 1991) požeški graniti odgovaraju leukogranitima, za koje se ukoliko imaju visok sadržaj alkalnih elemenata (koji su ugrađeni u feldspate) u literaturi koristi kao sinonim i termin aljaskiti (npr. PAMIĆ, 1987). Izotopna starost za granite i riolite dobivena Rb-Sr metodom iznosi  $71,5 \pm 2,8$  mil.god. (PAMIĆ et al., 1988) i prema današnjoj podjeli to odgovara kampanu do maastrihtu (COHEN et al., 2013). Graniti i rioliti se vrlo dobro i geokemijski podudaraju što upućuje na njihovo zajedničko podrijetlo iz iste primarne magme (PAMIĆ et al., 1988).

U oba tipa stijena detektiran je povišen sadržaj cirkonija, u prosjeku iznad 400 ppm, koji i sugerira na mogućnost nastanka brojnih kristala cirkona, a time i provedbu morfološke analize kristala cirkona.

## 2.2. Pregled dosadašnjih istraživanja

ŠPARICA et al. (1980) pri izradi OGK, list Nova Kapela, efuzivne stijene Požeške gore klasificira kao albitporfire, spilite i dijabaze, a na pojedinim lokalitetima registrira intruzive (granofire) i vulkanske breče. Smatra da su vezane uz tektonske pokrete i da su efuzije mlađe od krede, a starije od helveta.

PAMIĆ (1987) pokazuje kako petrografski i geokemijski podaci ukazuju na veliku srodnost granita i albitnih riolita, i pretpostavlja da su graniti završni produkti gornjokrednog (senonskog) magmatizma koji je neposredno prije generirao i okolne riolite. Starost granita i riolita kasnije potvrđuje datiranjem Rb-Sr metodom gdje dobiva starost od  $71,5 \pm 2,8$  mil. god., što odgovara maastrihtu (PAMIĆ et al., 1988). Također pretpostavlja kako graniti, zajedno s riolitima, predstavljaju integralni dio vulkanogeno-sedimentnog kompleksa koji je nastao u Tethysu, nedaleko od magmatskog luka na samom konzumacijskom rubu nekadašnje ploče. Asociranost riolita i bazalta s okolnim bazičnim stijenama interpretira kao pojavu bimodalnog vulkanizma vezanog za ekstenzijske procese koji se odigravaju u uvjetima zalučnog (*back-arc*) bazena, kad subdukcijski procesi dosežu kritičnu minimalnu vrijednost (PAMIĆ et al., 1989). Prema omjeru  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ( $0,70800 \pm 0,00007$ ), riolitne taljevine su moralne nastati parcijalnim taljenjem stijena kontinentske kore, koje je bilo pospješeno izdizanjem bazaltnih taljevina, dok prema genetskim klasifikacijama na temelju

geokemijskih podataka elemenata u tragovima graniti pripadaju A-tipu (PAMIĆ et al., 1988; 1989).

HALAMIĆ et al. (1993) na području Požeške gore uz već ranije definirane granite izdvajaju krupnoklastične naslage s fragmentima granita i riolita, koje ranije zbog velike rastrošenosti nisu bile registrirane na terenu. Naslage diskordantno naliježu na granite i interpretiraju ih kao sedimente koji su taloženi u kopnenim uvjetima uz jake tektonske pokrete te odražavaju pirenejsku fazu alpske orogeneze.

BELAK et al. (1998) izlažu kako je postsubdukcijska tektonika (kontinentalni rifting ili pseudorifiting) uzrokovala riolitni vulkanizam duž dubokih rasjeda. Riftovanje ili pseudoriftni-ekstenzijski procesi uzrokuju gornjokrednu transgresiju, koja je dokumentirana na svim rubnim dijelovima Dinarida te formiranjem gornjokredno–paleogenskog rubnog bazena. Datiranje K-Ar metodom, daje starost bazalta 66–48 mil. god. što dokazuje da su mlađi od okolnih riolita i granita. Bazične stijene Požeške gore interpretiraju kao posljedicu ekstenzijskih procesa za vrijeme gornje krede i paleogena duž sjevernog ruba Dinarida, prije čega je došlo do izljeva riolita i kristalizacije manjih masa njihovih intruzivnih ekvivalenata. Riolitna magma dobivena je parcijalnim taljenjem kontinentske kore. Geodinamska interpretacija koju daju autori naznačuje da su se rioliti nalazili duž rubnih dijelova gornjokredno–paleogenskog bazena, dok su bazalti vezani uz dublje dijelove bazena (tome u prilog govori njihovo izmjenjivanje sa sedimentima). Bazalti i rioliti su dakle kristalizirali odvojeno, a u tercijaru su tektonski transportirani i pozicionirani jedni uz druge.

JAMIČIĆ (2007) proučava strukturne značajke na području Požeške gore i iznosi tezu kako je današnji strukturno-teksturni sklop oblikovan tijekom dva tektonska događaja, s međusobno okomitim glavnim osima pritiska, od kojih je prvi aktivan tijekom gornje krede, a drugi za vrijeme tercijara. Stariji tektonski događaj veže uz kraj mezozojskog sedimentacijskog ciklusa koji na ovom dijelu panonskog prostora završava izdizanjem u vrijeme alpske orogeneze. U toj su fazi predtercijarne stijene pod utjecajem kompresije glavnog smjera pritiska duž pravca istok-zapad, dok je isto područje u tercijaru pod utjecajem regionalne ekstenzijske tektonike. Proučavajući sedimente senonske starosti (starost određena na temelju fosila *Globotruncana arca* CUSHMAN, *Globotruncana lapparenti bulloides* VOGLER, *Globotruncana lapparenti lapparenti* BRONTZEN, *Radiolites*, *Bournonia*, *Hippurites lapeirousei* GOLDFUS), koji su nastali trošenjem kiselih magmatskih stijena (riolita i granita), konstatira kako starost tih riolita i granita sigurno mora biti veća od senona.

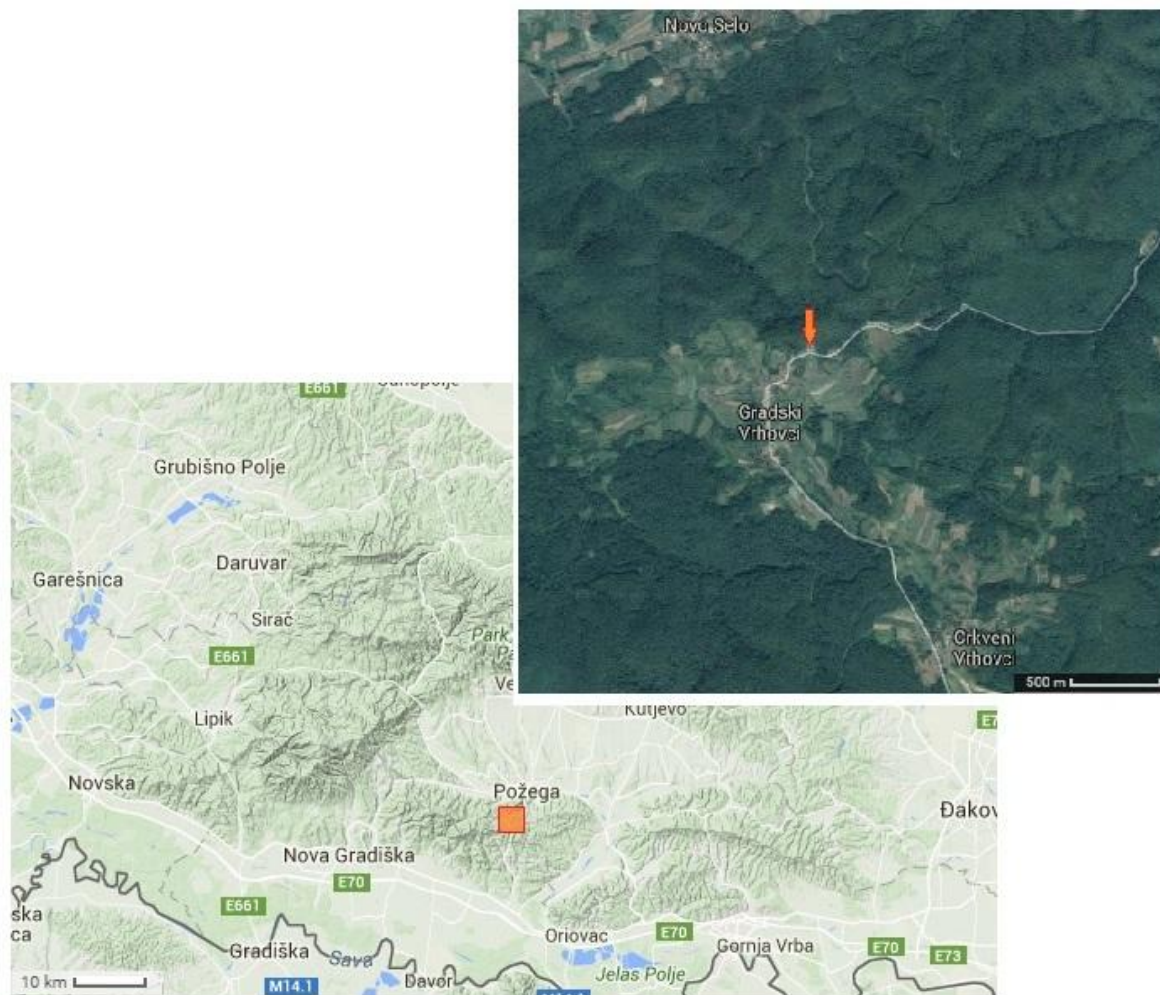
2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA I DOSADAŠNJE SPOZNAJE  
2.2. Pregled dosadašnjih istraživanja

Takvo neslaganje s podacima o starosti koje su dobili PAMIĆ et al. (1988) objašnjava kao posljedicu naknadnog zagrijavanja, koje je rezultat snažnih tektonskih deformacijskih procesa na prijelazu iz gornje krede u paleogen, i koje je onda uzrokovalo *pomlađivanje* riolita i granita.

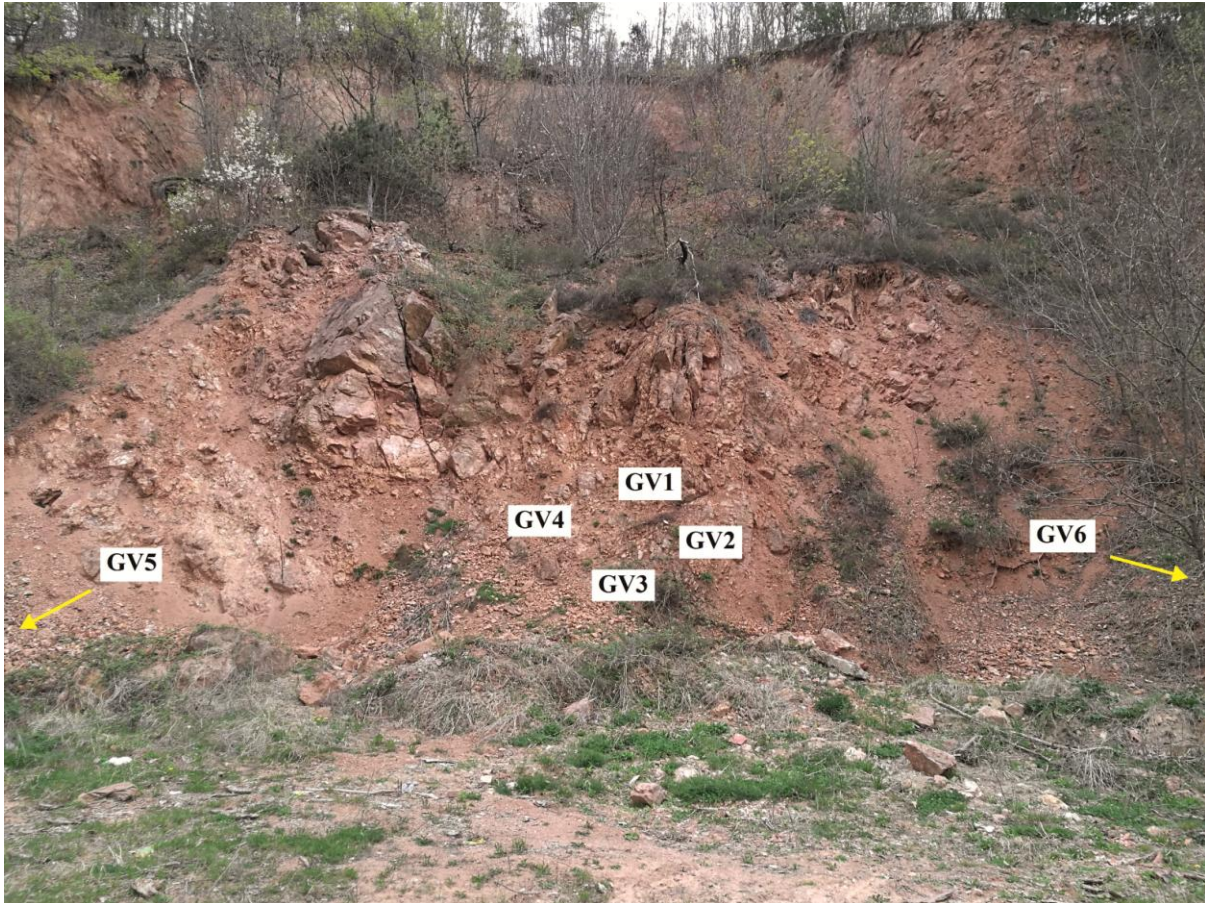
### 3. MATERIJAL I METODE

#### 3.1. Položaj izdanka granita

Za ovo istraživanje uzet je materijal s Požeške gore, crveni granit s područja Gradskih Vrhovaca. Izdanci tog granita nalaze se u manjem napuštenom kamenolomu širine oko 50–75 m, uz cestu koja vodi od Požege prema Gradskim Vrhovcima, neposredno prije ulaska u selo Gradski Vrhovci (slika 3.1). Geografske koordinate kamenloma su: 45,30270° N, 17,64142° E. Prikupljeno je 6 uzoraka s različitih dijelova kamenoloma (slika 3.2)



**Slika 3.1:** Prikaz slavonskih gora s označenim mjestom uzorkovanja; geografska karta preuzeta s internetske stranice <http://www.auto-karta-hrvatske.com/>; satelitska snimka preuzeta s internetske stranice <https://www.google.hr/maps/@45.3026973,17.6416475,1041m/data=!3m1!1e3>



**Slika 3.2:** Napušteni kamenolom pored sela Gradski Vrhovci, središnji dio, vidljiva trošna površina crvenih granita. Uzorci GV1, GV2, GV3 i GV4 prikupljeni su u središnjem dijelu kamenoloma, GV5 na zapadnom dijelu, a GV6 na istočnom. Širina slike iznosi približno 25 m.

## 3.2. Analiza granita

### 3.2.1. Izrada mikroskopskih preparata

Uzorak GV1 pripremljen je za mikroskopsku analizu klasičnom metodom izbruska u laboratoriju Mineraloško-petrografskog zavoda Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta.

Iz uzorka se rotirajućom dijamantnom pilom reže pločica debljine oko 0,4 cm. Iz pločice se zatim reže pločica veličine predmetnog stakalca. Površine pločica koje se lijepe na stakalca treba brusiti abrazivnim prahovima raznih granulacija (240, a zatim 500) dok se ne uklone tragovi pile i postigne dovoljno ravna i glatka površina, koja fino prijanja uz predmetno stakalce. Za uzorke koji se analiziraju petrografskim mikroskopom za lijepljenje

se koristi kanada-balzam, dok se uzorci namjenjeni za analizu elektronskom mikroskopom koristi Epoxy smola (detaljnije u poglavlju 3.3.8. *Elektronska mikrsonda (EMPA)*). Preparat se zatim brusi rotirajućom pločom na prahu 90 dok se ne stanji na debljinu oko 1 mm, a nakon toga ručno na ravnoj staklenoj ploči, redom na prahovima 240, 500 i 800 dok se ne dostigne optimalna debljina preparata od oko 20–30  $\mu\text{m}$ . Preparat se dalje pokriva pomoću kanada-balzama i pokrovnog stakalca (ili samo slojem grafita ukoliko je preparat za analizu elektronskom mikroskopom).

Petrografski polarizacijski mikroskop koristi se prvenstveno za određivanje mineralnog sastava, struktura i tekstura odabrane stijene. Mikroskopska svojstva preparata promatrana su u ortoskopskim uvjetima. Bez uključenog analizatora promatrani su: reljef, vlastita boja, kalavost, Beckeova linija; a s uključenim analizatorom: interferencijske boje i potamnjenje.

Za mikrostrukturnu analizu korišten je mikroskop Zeiss Axiolab s povećanjima 25x, 100x i 200x, snimano kamerom Canon EOS 500D i obrađivano u računalnim programima EOS Utility i AxioVision 4.8.2.

### 3.2.2. Geokemijska analiza

Za uzorke crvenog granita Požeške gore napravljene su cijelostijenske kemijske analize u ACME Analytical Laboratories Ltd. (danas Bureau Veritas), Vancouver (Kanada), sa ciljem utvrđivanja geokemijskih značajki te kvantitativnih vrijednosti paleotlakova i paleotemperatura istraživanih stijena. Za određivanje kemijskog sastava koristila se metoda masene spektrometrije induktivno spregnute plazme (ICP-MS, od eng. *inductively coupled plasma – mass spectrometry*) koja za rezultat daje informacije o elementima u tragovima te metoda atomske emisijske spektrometrije induktivno spregnute plazme (ICP-AES, od eng. *inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry*) koja daje informacije o glavnim elementima u uzorku.

Analizirano je 10 glavnih elemenata: Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, Mn te 47 elemenata u tragovima: Ag, As, Au, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Hg, Ho, La, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr.



Metoda je destruktivna, a za potrebe analize 100 g uzorka trebalo je mehanički usitniti te prosijavati kroz set sita kako bi se izdvojila frakcija manja od 125  $\mu\text{m}$ . 0,2 g najsitnije frakcije (<125  $\mu\text{m}$ ) tali se litijevim metaboratom ( $\text{LiBO}_2$ ) ili tetraboratom ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) i otapa u razrijeđenoj dušičnoj kiselini ( $\text{HNO}_3$ ). Gubitak žarenjem (eng. *loss on ignition*, LOI) određen je razlikom težine prije i nakon žarenja na 1000°C u trajanju od 4h.

Induktivno spregnuta plazma (ICP) vruć je i djelomice ionizirani plin koji služi kao izvor iona, a generira se prolaskom kroz radiofrekventno magnetno polje. Najčešće se za ionizaciju uzorka (koji se u ICP-sučelje uvodi u obliku aerosola) koristi argon zbog svoje kemijske inercije i vrlo visoke energije ionizacije. Ionizirani uzorak zatim ulazi u maseni spektrometar (MS) koji razdvaja ione na temelju razlika u omjeru mase i naboja. Za utvrđivanje koncentracije u uzorku koriste se kalibracijski standardi.

ICP-AES također se sastoji od ICP dijela u kojem se uzorak ionizira, a pobuđivanje iona rezultira emisijom elektromagnetskog zračenja, karakteristične valne duljine za različite elemente. Intenzitet emisije ovisi o koncentraciji elemenata u uzorku, a točna koncentracija određuje se također usporedbom s kalibracijskim standardima.

### 3.2.3. Geotermobarometrijsko modeliranje

Geotermobarometrija je postupak određivanja tlakova i temperatura pri kojima su magmatske ili metamorfne stijene postigle kemijsku ravnotežu. Za neke stijene moguće je rekonstruirati i njihov P-T put što dominantno ovisi o karakteristikama minerala prisutnima u stijeni (primjerice inkluzije i zonalna građa). Za magmatske stijene izračunati P-T uvjeti najvjerojatnije odgovaraju kristalizacijskim uvjetima (posebice za brzo hlađene stijene), dok metamorfne stijene imaju nešto složeniju P-T povijest. Uobičajeno se izračunati P-T uvjeti za metamorfne stijene interpretiraju kao termalni maksimum. Tipičan raspon greške dobiven geotermobarometrijskim modeliranjima je  $\pm 50^\circ\text{C}$  i  $\pm 1$  kbar (SPEAR, 1993).

Najbolji način za određivanje P-T uvjeta je pomoću izračunatih faznih dijagrama od kojih su najpraktičniji pseudopresjeci (eng. *pseudosection*). Pseudopresjeci čine zasebna polja koja prikazuju promjene mineralnih zajednica s promjenom tlaka i temperature, odnosno svako polje predstavlja skup stabilnih minerala u paragenezi kroz raspon P-T uvjeta, za stijenju točno poznatog kemijskog sastava. Linije koje razdvajaju polja predstavljaju nastanak

i nestanak pojedinog minerala. Na pseudopresjecima također se može prikazati kako se mijenja kemijski sastav i/ili udio nekog minerala s promjenom P-T uvjeta.

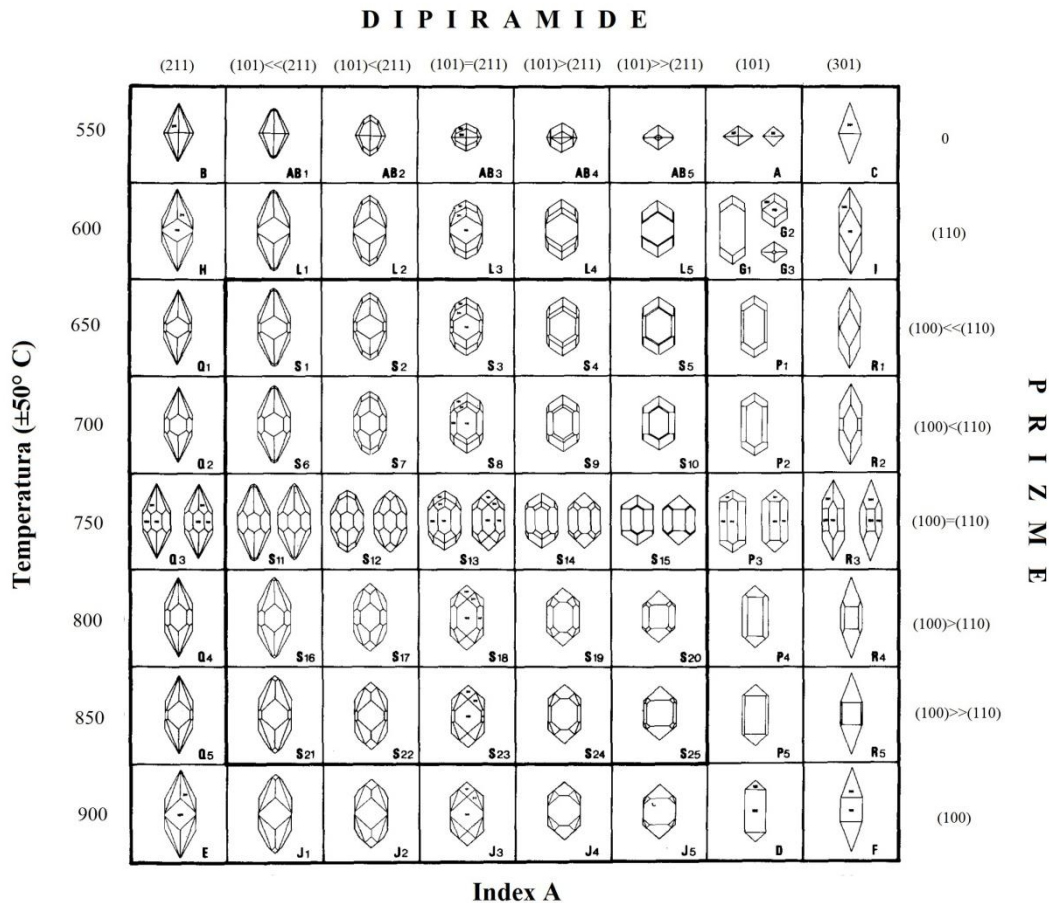
Perple\_X (CONNOLLY, 1990) računalni je paket koji omogućava provedbu geotermobarimetrijskog (termodinamičkog) modeliranja kroz niz izračuna. Paket se sastoji od nekoliko specijaliziranih potprograma: (1) BUILD (kojim se zadaju osnovne varijable kao što su: komponente sustava, raspon tlakova i temperatura, cijelokupni sastav stijene i faze); (2) VERTEX (koji na temelju izlazne datoteke BUILD-a radi detaljne izračune za uvjete odgovarajućih faznih ravnoteža); (3) PSSECT (zadnji u nizu potprograma za izradu P-T pseudopresjeka, kreira pseudopresjek u PostScript datoteci kao temelj za daljnju obradu pomoću nekog od grafičkih softwera); (4) WERAMI (u kojem se odabire mineralna faza za koju se želi izračunati promjena kemijskog sastava u ovisnosti o promjeni P-T uvjeta); (5) PSTABLE (na temelju izlazne datoteke WERAMI-a kreira PostScript datoteku s prikazom izopleta za odabrani mineral, tj. linija koje odgovaraju određenom kemijskom sastavu mineralne faze).

### 3.3. Akcesorni minerali

#### 3.3.1. Morfološka analiza kristala cirkona – o metodi

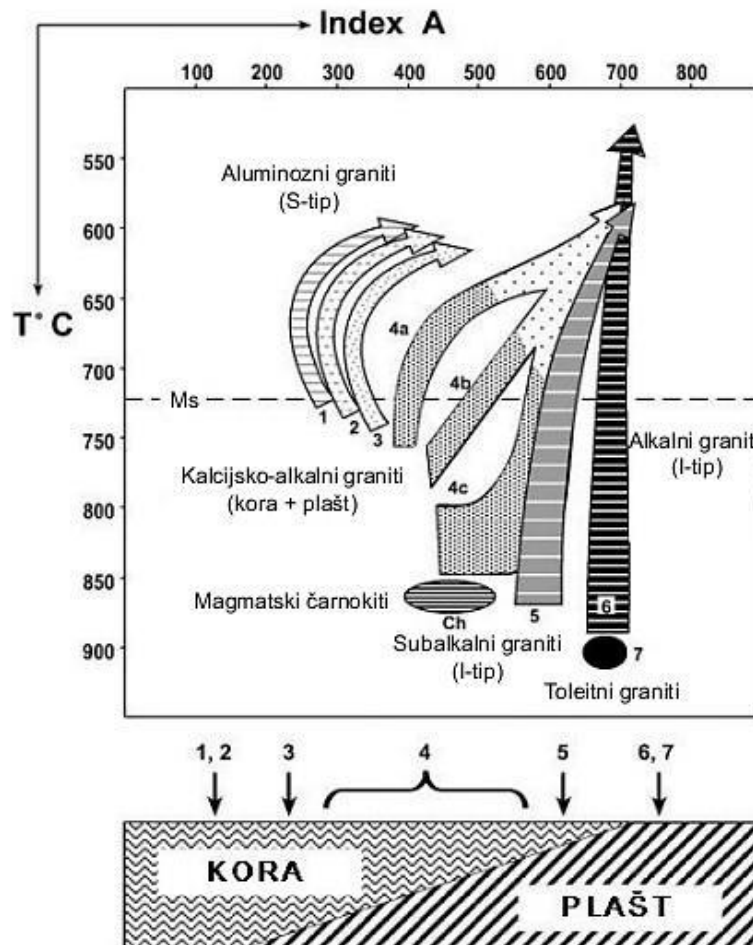
Jedna od klasičnih i jednostavnih metoda za određivanje okoliša u kojem nastaju graniti je tzv. tipologija cirkona (eng. *zircon typology*) tj. morfološka analiza kristala cirkona koju su uveli PUPIN & TURCO (1972) i PUPIN (1980) povezavši razvoj različitih kristalnih formi s temperaturom kristalizacije i sastavom magme. Tako je razvoj različitih formi prizmi {100} i {110} vezan uz temperaturu kristalizacije medija, rast dipiramide forme {211} uz peraluminozne medije, a dominantne dipiramide {101} uz peralkalne medije. Shodno tome, Pupin je klasificirao cirkone na temelju razvoja različitih kombinacija tetragonskih prizmi {100} i {110} s najčešćim dipiramidama {211}, {101} i {301}, odnosno odredio je tzv. *tipove kristala cirkona* (slika 3.3). Kemijski sastav predstavio je kroz index A (omjer (Na+K)/Al), a on zajedno s temperaturom određuje kakve forme i koji tip kristala će se razviti u kojoj vrsti granita. Treba napomenuti kako izduženje kristala, za koje se danas smatra kako ovisi o brzini kristalizacije (BENISEK & FINGER, 1993; VAVRA, 1993) nije

razmatrano pri ovoj klasifikaciji. Metoda se temelji na promatranju statističke učestalosti pojavljivanja određenih tipova kristala cirkona u granitima.



**Slika 3.3:** Klasifikacija tipova cirkona s odgovarajućom geotermometrijskom skalom, prema PUPIN (1980).

Proučavanje tipologije cirkona naposljetku je rezultiralo uspostavom veze između morfologije kristala cirkona i petrogenetske klasifikacije granitnih stijena (slika 3.4). Prema toj klasifikaciji razlikuju se orogeni graniti nastali iz kore s dominantnim formama {211} i {110} (slika 3.4 (1–3)); hibridni graniti nastali miješanjem materijala iz kore i plašta, najkompleksnijeg tipa, s obje dipiramide {211} i {101} i obje prizme {100} i {110} (slika 3.4 (4a–c, 5)); te graniti plašnog podrijetla s dominantnim formama {100} i {101} (slika 3.4 (6, 7)). U alkalnim magmama na kristalima cirkona pojavljuju se forme dipiramide {301}. Dakle, graniti derivirani iz kore niskog su indeksa A i pri nižim temperaturama, dok graniti plašnog podrijetla imaju visok indeks A i kristaliziraju pri višim temperaturama. Hibridni graniti su u suštini predstavljeni kalcijsko-alkalijskim stijenama.



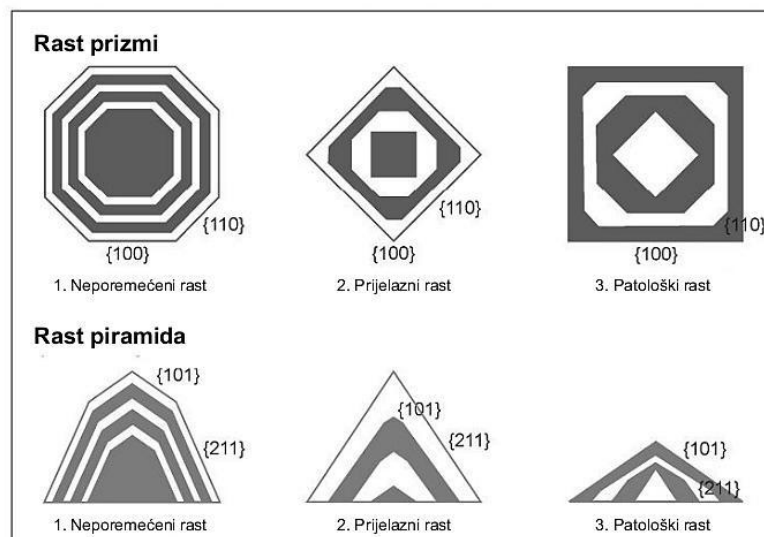
**Slika 3.4:** Populacije cirkona u petrogenetskoj klasifikaciji, prema PUPIN (1980). (1) aluminozni leukograniti; (2) (sub)alohtoni monzograniti i granodioriti; (3) intruzivni aluminozni monzograniti i granodioriti; (4a–c, osjenčano područje) granodioriti + monzoniti; (4a–c, neosjenčano područje) monzograniti + alkalni graniti; (5) subalkalna serija granita; (6) alkalna serija granita; (7) toleitna serija granita. Ch – magmatsko polje čarnokita; Ms – granica muskovitnih granita (temperature niže od 725°C). Slika preuzeta i prilagođena iz PUPIN (1980).

PUPIN (1980) je također uočio kako se udio cirkona povećava od aluminoznih granita S-tipa, gdje ih je izrazito malo, preko hibridnih do alkalnih i toleitnih granita gdje ih ima neuobičajeno puno. Osim toga, jednaki je trend uočio i po pitanju inkluzija unutar kristala cirkona.

Osim proučavanja okoliša nastanka određenih vrsta granita, razmatrana je i uloga vode i njezin utjecaj na razvoj formi na kristalima cirkona (PUPIN 1980). U magmama siromašnima vodom cirkoni kristaliziraju u ranom stadiju kristalizacije magme, dok u

magmama bogatima vodom kristalizacija cirkona također počinje u ranom stadiju, ali se nastavlja kroz cijeli njezin tijek, gdje onda cirkoni uklapaju razne elemente u tragovima, primjerice U, Th i Y (PUPIN, 1980). Dodatno, u stijenama bogatima vodom rast će kristali s dominantnim formama  $\{110\}$  i  $\{101\}$ .

Metoda je kasnije proširena i na analizu unutrašnje građe i rast kristala cirkona koristeći slike načinjene pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (BSEI, eng. *back-scattered electron imaging*), gdje se može pratiti razvoj određenih formi i postepenu zamjenu s drugim formama (STURM, 1999; 2010). Razlikuju se tako tri trenda u rastu kristala: neporemećeni, prijelazni i patološki rast (slika 3.5), od kojih se svaki dominantno pojavljuje u određenom tipu stijena popraćeno sa specifičnim koncentracijama glavnih elemenata i onih u tragovima, od kojih su najznačajni Hf, Y i U. Promatrajući rast prizmi  $\{100\}$  i  $\{110\}$ , visoke koncentracije tih elemenata remete rast prizme  $\{110\}$  dok, čini se, na rast prizme  $\{100\}$  ne utječu, rezultirajući tako tranzicijskim trendom rasta. S druge strane, niske koncentracije navedenih elemenata remete rast prizme  $\{100\}$ , na rast prizme  $\{110\}$  nemaju učinka, a rezultat toga je patološki rast. Pokazalo se da je za identificiranje različitih zona rasta unutar cirkona, od BSEI metode još i bolja metoda katodoluminescencije (CL, eng. *cathodoluminescence*) (CORFU et al., 2003).



**Slika 3.5:** Skica tri različita trenda rasta prizmi i piramida na kristalima cirkona; (1) – neporemećeni rast; (2) – prijelazan rast; (3) – patološki rast, preuzeto i prilagođeno iz STURM (2010).

### 3.3.2. Izdvajanje zrna cirkona

Izdvajanje zrna cirkona za daljnje analize provedeno je u laboratoriju Mineraloško-petrografskog zavoda Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta te u laboratoriju za mineralne separacije Slovačke akademije znanosti u Banskjoj Bystrici (Slovak Academy of Sciences Banská Bystrica). Postupak izdvajanja cirkona proveden je na uzorku GV1.

Uzorak granita usitnjen je geološkim čekićem na fragmente od nekoliko cm, zatim mehaničkom drobilicom (model Retsch BB51) na zrna veličine do 0,4 mm i prosijan kroz set sita čime su dobivene četiri različite frakcije (250–125, 125–63, 63–40 i <40  $\mu\text{m}$ ). Preliminarnim pregledom frakcija pomoću mikroskopa utvrđeno je kako se cirkoni pogodni za analizu morfologije zrna nalaze u frakciji manjoj od 63  $\mu\text{m}$ , stoga je procedura izdvajanja cirkona nastavljena na frakciji 63–40  $\mu\text{m}$ .

Frakcija je zatim prošla postupak odglinjavanja: u staklenu čašu usipana je frakcija (oko 100 mL) i dodana destilirana voda (do oko 400 mL). Čaša s uzorkom zatim je, uz konstantno miješanje, stavljena u ultrazvučnu kadu na 5 minuta, potom je izvađena i ostavljena odstajati 5 minuta kako bi se istaložile krupnije čestice dok u suspenziji zaostaju samo čestice gline (manje od 4  $\mu\text{m}$ ) koje se onda dekantiraju. Postupak se ponavlja sve dok voda iznad taloga ne postane bistra. Nakon toga talog je ostavljen u sušioniku preko noći na 60°C.

Za separaciju teških minerala korištena je teška tekućina natrijev polivolframat  $\text{Na}_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})$  (kratica SPT, od eng. *sodium polytungstate*) gustoće 2,9  $\text{g}/\text{cm}^3$ . U postupku separacije odvagano je 3 g uzorka i usipano u kivetu koja je zatim dopunjena SPT-om do oznake 20 mL. Priređeno je tako 16 kiveta, koje su centrifugirane 5 minuta na 2500 okretaja u minuti.

U lakoj frakciji zaostaju prvenstveno kvarc i feldspati (gustoće oko 2,7  $\text{g}/\text{cm}^3$ ), dok se u teškoj nakupljaju cirkoni (gustoće 4,7  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) i opaki minerali. Nakon odvajanja i sušenja teške frakcije, permanentnim je magnetom odvojena feromagnetična frakcija. Na ostatku uzorka (nemagnetična frakcija) provedena je magnetska separacija Frantzovim izodinamskim magnetnim separatorom (model LB-1) pri jakosti struje od 0,5 A, uzdužnom nagibu od 10° i bočnom od 5°. Frantz izodinamski magnetni separator uređaj je u kojem se podešavanjem različite jakosti struje omogućava generiranje magnetnih polja različitih jakosti u kojima se

mogu odvajati različiti paramagnetični i dijamagnetični materijali. (Paramagnetične materijale slabo privlači magnetno polje dok dijamagnetske ne privlači.) Tim je procesom izdvojena dijamagnetična frakcija obogaćena cirkonima.

Uobičajeno se u nastavku postupka izdvajanja cirkona za morfološku analizu zrna ručno izdvajaju iglicom pod lupom (eng. *hand picking*) i slažu na preparat na samoljepljivu traku, ali u ovom slučaju takav postupak, zbog veličine zrna (40–63  $\mu\text{m}$ ), nije bio izvediv. Analize koje slijede vršile su se na frakciji obogaćenoj cirkonima.

Dio dobivene frakcije pripremljen je kao mikroskopski preparat za analizu morfologije na petrografskom optičkom mikroskopu.

### 3.3.3. Elektronska mikroskopija (SEM)

Jedan dio frakcije bogate cirkonima pripremljen je za morfološku analizu skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM, od eng. *scanning electron microscope*) u laboratoriju za elektronsku mikroskopiju Slovačke akademije znanosti u Banskoj Bystrici (Slovak Academy of Sciences Banská Bystrica).

Analize su provedene na modelu JEOL JSM-6390LV, pri radnom naponu od 20 i 30 kV, a za dobivanje slike korišten je detektor sekundarnih elektrona (SEI, od eng. *secondary electron imaging*). Uzorak je prethodno naparen sa zlatom.

Princip rada SEM-a temelji se na pojavi da se ubrzani elektroni u vakuumu ponašaju poput svjetlosti vrlo kratke valne duljine, te da na njih električno i magnetno polje imaju jednak učinak kao što staklene leće i zrcala imaju na vidljivu svjetlost. Stoga je na SEM-u moguće dobiti slike povećanja i do  $10^6\times$ .

Set elektrostatičkih leća ubrzava i fokusira snop elektrona na površinu uzorka. Pri interakciji s uzorkom, primarni snop elektrona stvara čitav niz različitih efekata: dio elektrona se apsorbira, dio transmitira, dio defraktira, dio pobuđuje rendgensko zračenje, dio pobuđuje vidljivu svjetlost karakteristične valne duljine (katodoluminescencija, o metodi detaljnije u poglavlju 3.3.4. *Katodoluminescencija (CL)*), ali za dobivanje slike na SEM-u značajni su elektroni koji se uslijed interakcije s jezgrom odbijaju gotovo nepromijenjene energije

(povratno raspršeni elektroni, BSE) i elektroni koje primarni snop izbaci iz atoma prisutnih u uzorku (sekundarni elektroni, SE).

BSE stvaraju sliku topografije, ali se dominantno koriste za detekciju promjene kemijskog sastava. Pritom tamnija područja označavaju atome manjeg atomskog broja, a svijetlija većeg. SE također stvaraju slike topografije, ali za razliku od BSE, topografija nema zasjenjenih područja, tj. dobivaju se informacije i s površina koje nisu direktno vidljive iz smjera detektora.

Uzorci koji se analiziraju elektronskim mikroskopima moraju biti vodljivi, inače dolazi do nabijanja njihove površine što može dovesti do promjene putanja sekundarnih elektrona. Kod SEM tehnike za analizu površine uzorak se najčešće naparuje zlatom, dok se za kemijske analize (pr. EMPA-om, o metodi detaljnije u poglavlju 3.3.8. *Elektronska mikrosonda (EMPA)*) naparuje grafitom jer zlato ne propušta rendgenske zrake.

#### 3.3.4. Katodoluminescencija (CL)

9 preparata granita pripremljeno je za analizu eventualnih unutarnjih zona u zrnima cirkona. Analiza katodoluminescencijom (CL) provedena je na Institutu za mineralogiju i kristalokemiju Sveučilišta u Stuttgartu. Korištena je elektronska mikroproba (model Cameca SX100) i detektor za CL, radnog napona od 15 kV i struje jakosti 40 nA.

Najjednostavniji način nastanka katodoluminescencije je bombardiranje uzorka primarnim snopom elektrona, pri čemu sekundarni elektroni iz tzv. *valentne vrpce* budu pobuđeni u tzv. *vodljivu vrpcu* i ponovno *padnu* u niskoenergetno stanje uz emisiju fotona (odnosi se na materijale gdje su vodljiva i valentna vrpca dosta razmaknute jedna od druge (eng. *band gap*), odnosno različitih energetske nivoa; tj. na poluvodiče i izolatore). Ipak, pri povratku u niskoenergetsko stanje, sekundarni elektroni mogu naići na prepreke ili zamke, kao što su primjerice lokalni defekti u strukturi. Osim toga, neki centri mogu biti direktno pobuđeni primarnim snopom elektrona (ne uključuje prelasku u vrpca ili zamke). Podaci dobiveni iz CL spektara, kao što su valna duljina emitiranog zračenja, širina maksimuma ili trajanje pobuđenog stanja, mogu se koristiti za identifikaciju emisijskih centara.



CL-om se dobivaju pankromatske slike koje pokazuju promjenu kemijskog sastava, ali mnogo detaljnije nego BSE-om. Slike se mogu naknadno umjetno obojati te su na takvim slikama još izraženije razlike između pojedinih zona. Danas se često kombiniraju BSE i CL slike, i u pravilu ono što je svijetlije na BSE slikama, tamnije je na CL slikama. Osim što su CL slike detaljnije od BSE slika i što su na njima vidljive zone nevidljive sa BSE-om, na CL-u su često vidljivi i unutarnji lokalni defekti nastali u strukturi (HANCHAR & MILLER, 1993).

U pravilu svijetliji dijelovi na CL slikama cirkona označavaju negativnu korelaciju za U i Hf koncentracije, ali pozitivnu za Th (sva tri navedena elementa su četverovalentna (4+) i stoga mogu zamjenjivati Zr u kristalnoj strukturi). Dosad se pokazalo kako koncentracije REE ne utječu na CL signal (POLLER et al., 2000).

### 3.3.5. Raman spektroskopija

Dio frakcije bogate cirkonima izdvojen je za spektralnu analizu inkluzija (Raman spektroskopija) u laboratoriju za vibracijsku spektroskopiju Slovačke akademije znanosti u Banskjoj Bystrici (Slovak Academy of Sciences Banská Bystrica).

Za analizu je korišten model LabRam HR 800 (proizvođača Horiba Jobin-Yvon) koji se sastoji od optičkog petrografskog mikroskopa Olympus BX51, Czerny-Turner monokromatora, Peltier CCD detektora te lasera za pobuđivanje valnih duljina od 266 nm, 532 nm i 633 nm. Korišten je laser valne duljine 633 nm (crveni dio vidljivog spektra) snage 17 mW, a registriran je spektar u rasponu 650–4000  $\text{cm}^{-1}$  i rezolucije od 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Raman spektroskopija u geologiji uobičajeno se koristi za nedestruktivnu kemijsku analizu fluidnih (ali i čvrstih) inkluzija, ali se njome mogu dobiti i informacije o strukturi spojeva (tipu veza i sastavu). Metoda se temelji na detektiranju vibracijskih, rotacijskih i drugih niskofrekventnih modova unutar pobuđenog sustava.

Uzorak se obasjava laserskim snopom, čija valna duljina odgovara vidljivom dijelu spektra (najčešće dio blizu infracrvenog ili ultraljubičastog dijela). Molekule unutar uzorka u normalnom stanju (minimalne energije) vibriraju oko svojih ravnotežnih položaja. Pri obasjavanju uzorka fotonima, dolazi do interakcije s molekulama. Apsorpcija fotona uzrokuje

pobuđivanje molekula u više energetske (vibracijske) nivoe. Budući da su u takvom pobuđenom stanju nestabilne, molekule se u trenutku vraćaju u početno stanje uz emisiju fotona u vidu neelastičnog i raspršenog zračenja. (Neelastično zračenje podrazumijeva nastanak sekundarnih fotona koji su veće ili manje energije od primarnog zračenja). Promjena frekvencije neelastičnog raspršenog zračenja naziva se Ramanovim efektom, a novonastale frekvencije Stokesovim (ukoliko je pomak prema nižim frekvencijama tj. energijama) i anti-Stokesovim linijama (pomak prema višim frekvencijama). Te frekvencije predstavljaju energetske razine različitih molekula i neovisne su o valnoj duljini (frekvenciji) upadnog zračenja.

Ramanov spektar sastoji se od vrpca koje predstavljaju vibracijske energije molekula, a koje ovise o sastavu i strukturi molekule (koji atomi i kako su međusobno povezani), stoga svaka molekula ima karakterističan Ramanov spektar kojim se može identificirati.

### 3.3.6. Laserska ablacija - induktivno spregnuta plazma - masena spektrometrija (LA-ICP-MS)

Dio frakcije bogate cirkonima izdvojen je za detaljne kemijske analize te određivanje starosti cirkona LA-ICP-MS instrumentom (eng. *laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry*) na Institutu za mineralogiju i kristalokemiju Sveučilišta u Stuttgartu. Korišten je model Agilent Technologies 7700 ICP-MS-a, uz model lasera Cetac LSX-213 (valne duljine od 213 nm). Snop lasera može se podesiti na širinu 5–150 µm.

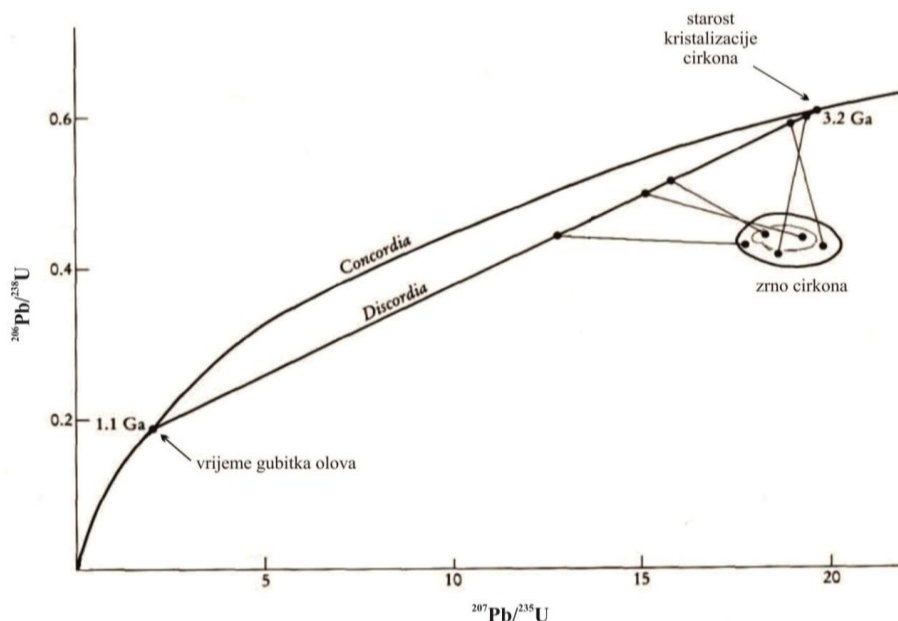
LA-ICP-MS koristi se za analizu čvrstih uzoraka, a omogućava kvantitativne analize glavnih, sporednih i elemenata u tragovima (kvantifikaciju u rasponu koncentracija od postotaka do ppb-a), za elemente gotovo cijelog periodnog sustava (od Li do U).

Uzorak se uobičajeno priprema kao tanki preparat stijene, slično mikroskopskim preparatima, ali nešto deblji i bez završnog pokrivanja preparata. Površina uzorka abladira se pomoću pulsirajućeg lasera koji stvara aerosol. Aerosol se zatim transportira do ICP sklopa koji se sastoji od baklje kojom teče inertan plin (najčešće argon) te dva konusa (*sample* i *skimmer cone*). Unutar baklje uzorak se ionizira, a kroz konuse se transportira do masenog spektrometra.

Ioni se unutar masenog spektrometra razdvajaju na temelju njihovog omjera mase i naboja i bilježe na detektoru. Dobiveni intenziteti zatim se pretvaraju ili u koncentracije elemenata (uz odgovarajuće kalibracije pomoću standarda) ili u izotopne omjere iz kojih se izračunavaju starosti (nakon odgovarajućih korekcija za masenu diskriminaciju).

Za određivanje starosti cirkona uobičajeno se koristi U-Pb (U-Th-Pb) metoda, koja se temelji na radioaktivnom raspadu dva nestabilna uranova izotopa,  $^{238}\text{U}$  i  $^{235}\text{U}$ , i torija  $^{232}\text{Th}$ , čime nastaju stabilni izotopi olova  $^{206}\text{Pb}$  (s vremenom poluraspada  $T_{1/2}=4,5$  mlrd.god.),  $^{207}\text{Pb}$  ( $T_{1/2}=0,7$  mlrd.god.) i  $^{208}\text{Pb}$  ( $T_{1/2}=14$  mlrd.god.). U prirodi se javlja još jedan izotop olova  $^{204}\text{Pb}$ , čijim radioaktivnim raspadom nastaje izotop žive  $^{200}\text{Hg}$ , ali vrijeme poluraspada iznosi  $10^{17}$  godina pa se u geološkim sustavima tretira kao stabilan i stoga koristi za normalizaciju.

Za određivanje starosti U-Pb (U-Th-Pb) metodom crta se *concordia dijagram* – krivulja koja povezuje omjere olova i urana  $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$  i  $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$  za različite starosti (Pb\* označava olovo nastalo radioaktivnim raspadom; zakrivljena je zato što se poluraspad dva uranova izotopa odvija bitno različitim brzinama). Vrlo često omjeri dobiveni mjerenjem ne padaju na *concordiju* (što je najčešće posljedica gubitka olova iz strukture za vrijeme trajanja nekog metamorfnog događaja, iako može biti i posljedica gubitka urana ili torija, krivo odabranih vrijednosti inicijalnih omjera olovnih izotopa ili nepreciznog mjerenja), već leže na *discordiji* – pravcu koji sječe *concordiju* u dvije točke (slika 3.6). Gornje presjecište *discordije* i *concordije* daje starost kristalizacije, a donje presjecište vrijeme gubitka olova.



**Slika 3.6:** Dijagram *concordije* i *discordije* za zrno cirkona iz granulitnog facijesa sa Šri Lanke, preuzeto i prilagođeno iz ROLLINSON (1993).

Budući da su cirkoni bili izdvojeni u posebnoj frakciji, priprema uzorka u ovom slučaju nešto je drugačija – zrna su nasipana na predmetno stakalce prekriveno obostrano ljepljivom trakom. Pri analizi korištena je širina snopa lasera od 25  $\mu\text{m}$ , frekvencija laserske zrake iznosila je 10 Hz uz korištenu energiju lasera od 100% i 330 laserskih pulseva po analizi.

### 3.3.7. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Jačemagnetična frakcija (ručno izdvojena neodimijskim magnetom) i slabijemagnetična (izdvojena na Frantz izodinamskom magnetnom separatoru) pripremljene su za rendgensku difrakcijsku analizu u laboratoriju Mineraloško-petrografskog zavoda Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta.

Difraktometar je uređaj koji se koristi za određivanje faznog sastava uzorka tj. njegovu kvalitativnu analizu, a rendgenska difrakcijska analiza (XRD, od eng. *X-ray diffraction*) metoda je koja se temelji na difrakciji rendgenskih zraka na uzorku. Rendgenske ili X-zrake elektromagnetski su valovi vrlo visoke energije i frekvencije, tj. valnih duljina u rasponu 0,01–10 nm (0,1–100 Å) što je ujedno i red veličine razmaka među atomima u kristalu. Stoga obasjavanjem uzorka rendgenskim zrakama dolazi do pojave difrakcije zraka na kristalnoj rešetci i njihove interferencije, a one se zatim međusobno mogu pojačati ili pogasiti, ovisno o razlici u hodu (tj. razlici o prevaljenom putu između dvije ili više difraktiranih zraka). Do pojačanja zraka (pozitivne interferencije) i pojave difrakcijskog maksimuma dolazi ukoliko je razlika u hodu difraktiranih zraka s određenih mrežnih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina. Jednadžba koja opisuje tu pravilnost naziva se Braggovim zakonom:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

gdje je  $\lambda$  valna duljina rendgenskog zračenja,  $d_{hkl}$  međumrežni razmak mrežnih ravnina indeksa (hkl),  $\theta$  kut pod kojim zračenje pada na uzorak i jednak je kutu difraktiranog zračenja, a  $n$  označava broj reda difrakcije.

Budući da je svaki mineral definiran kemijskim sastavom i kristalnom rešetkom, a položaj i intenzitet difrakcijskog maksimuma ovise o geometriji kristalne rešetke, te broju, vrsti i položaju atoma u njoj, svaki mineral ima sebi svojstveni difraktogram po kojem se može razlikovati od drugih.

Kao izvor rendgenskog zračenja koristi se rendgenska cijev u kojoj se nalazi užarena volframska nit u vakuum-okruženju. Volframska nit zrači elektronima koji se ubrzavaju i udaraju u metu (najčešće bakrenu). Udarom u metu elektroni izbacuju elektrone iz neke od unutrašnjih ljuski atoma bakra, a popunjavanjem te vakancije drugim elektronima dolazi do oslobađanja rendgenskog zračenja koje je za svaki atom karakteristične valne duljine.

Analiza je provedena na difraktometru Philips PW304/60 X' Pert PRO,  $\theta$ - $\theta$  geometrije, s bakrenom cijevi kao izvorom zračenja pod naponom od 40 kV i jakosti električne struje 40 mA. Korišteno je  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  zračenje, valne duljine 1,54060 Å ( $\text{K}\alpha_1$ ) tj. 1,54443 Å ( $\text{K}\alpha_2$ ) i metoda kontinuiranog snimanja s brzinom od 0,02 °2 $\theta$ /sec. Slabijemagnetična frakcija snimljena je u intervalu od 4 do 63 °2 $\theta$ , a jačemagnetična u intervalu od 4 do 120 °2 $\theta$ . Za snimanje su se koristili rotirajući silicijski nosači kako bi se smanjio pozadinski šum zbog vrlo male količine uzorka.

### 3.3.8. Elektronska mikrosonda (EMPA)

Za analizu kemijskog sastava akcesornih mineralnih faza, feldspata i tinjaca pripremljena su dva preparata za analizu na elektronskoj mikrosondi (EMPA, od eng. *electron microprobe analysis*). Analize su provedene u laboratoriju za elektronsku mikroanalizu Slovačke akademije znanosti u Banskjoj Bystrici (Slovak Academy of Sciences Banská Bystrica) gdje je korišten model JXA-8530F proizvođača JEOL USA, pri radnom naponu od 15 kV i jakosti struje od 20 nA, te promjerom snopa od 1, 2 i 10  $\mu\text{m}$ , te na Institutu za mineralogiju i kristalokemiju Sveučilišta u Stuttgartu gdje je korišten model Cameca SX100 pri radnom naponu od 15 kV i jakosti struje od 15 nA, te promjerom snopa od 3  $\mu\text{m}$ .

Izrada preparata slična je kao i za optičku mikroskopiju – priprema se izbrusak stijene debljine oko 100  $\mu\text{m}$ . Uzorak se na predmetno stakalce lijepi epoksi-smolom (umjetno dvokomponentno ljepilo) bez završnog pokrivanja. Preparat je prije analize potrebno naporiti ugljikom.

Snop elektrona se kroz set elektromagnetskih leća ubrzava i fokusira na površinu uzorka (princip detaljnije objašnjen u poglavlju 3.3.3. *Elektronska mikroskopija (SEM)*). Pri interakciji elektrona s uzorkom nastaju karakteristična zračenja vrlo kratkih valnih duljina

(rendgenske zrake) koje se difraktiraju na različitim kristalima i detektiraju na WDS detektorima (valno-disperzivnim detektorima). Intenziteti zračenja proporcionalni su koncentraciji određenog elementa. Budući da svaki kemijski element ima karakteristično zračenje, EMPA-om je moguće detektirati sve elemente u rasponu od Be do U.

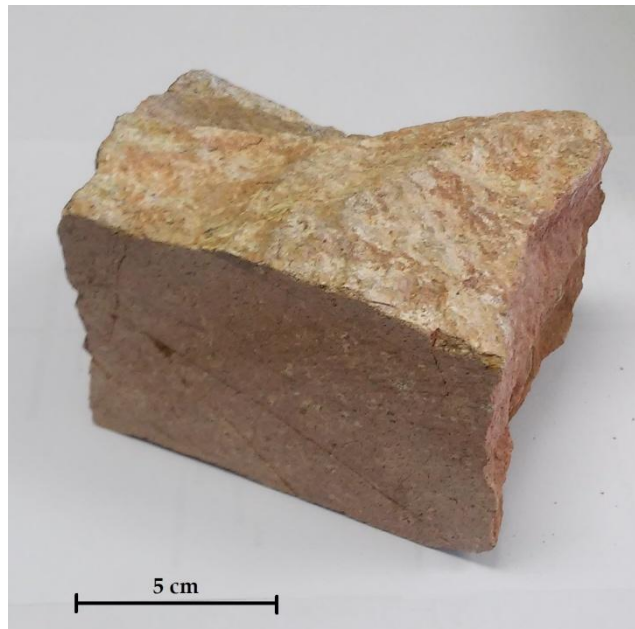
EMPA je također opremljena detektorima za povratno rasprešne elektrone (BSE), sekundarne elektrone (SE), detektorom za katodoluminescenciju (CL), te energetski-disperzivnim detektorom (EDS).

## 4. REZULTATI

### 4.1. Analize granita

#### 4.1.1. Makroskopski opis uzorka

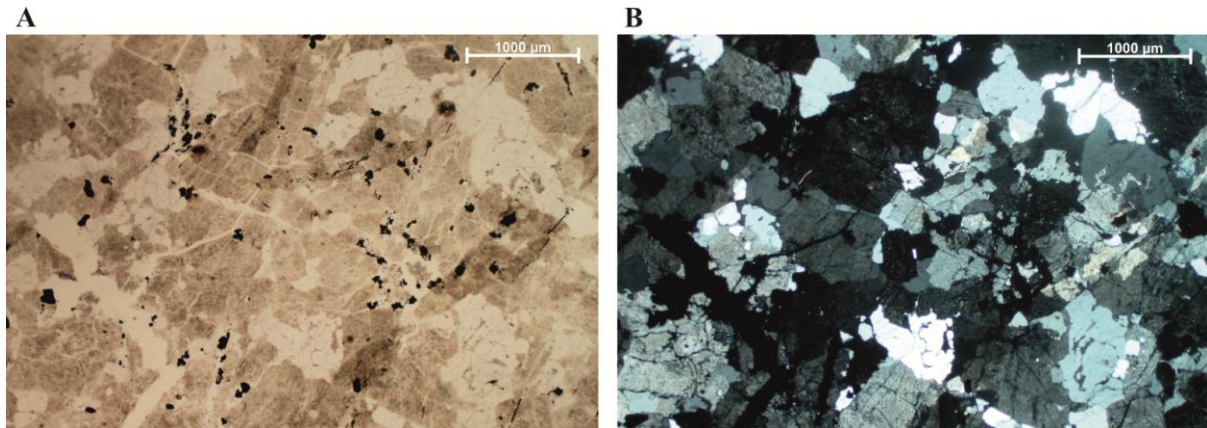
Stijena je prljavoružičaste boje, homogene masivne teksture i zrnate strukture. Pod rukama praškasta od trošenja feldspata u minerale glina. Makroskopski su vidljiva zrna kvarca veličine do 2 mm i nakupine crnih minerala veličine do 1 mm (slika 4.1).



Slika 4.1: Makroskopski izgled požeškog crvenog granita.

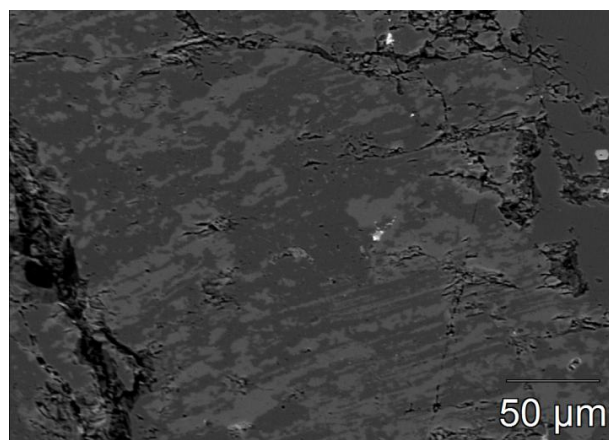
#### 4.1.2. Petrografski opis mikroskopskog preparata

Stijena je homogene teksture i zrnate strukture tipične za intruziv, krupnozrnata (slika 4.2). Kao glavni minerali javljaju se feldspati (alkalijski feldspati i plagioklasi; 70 vol.%) i kvarc (25 vol.%), kao sporedni opaki minerali, a akcesorni su cirkon, apatit i „bijeli tinjac“.



**Slika 4.2:** (A) Mikroskopski izgled granita: zrnata struktura s hipidiomorfim do alotriomorfim zrnima feldspata i kvarca. Granice među zrnima jasno su izražene zbog kaolinitizacije feldspata, dok je kvarc netrošan. N-. (B) N+.

Feldspati su razvijeni u hipidiomorfim zrnima, prosječne veličine oko 1 mm. Prevladavaju alkalijski feldspati s pertitskom strukturom. Sastav plagioklasa prema vrijednostima indeksa loma, ali i mineralima iz iste magmatske parageneze odgovara albitu s do 5 mol.% anortitne komponente. Zrna su izrazito kaolinitizirana cijelom površinom, a mjestimično i sericitizirana, što otežava njihovo međusobno razlikovanje. Dodatno su EMPA-om snimljene BSE fotografije alkalijskih feldspata na kojima su vidljive pertitne lamele (slika 4.3), te analiziran kemijski sastav feldspata koji odgovara sastavu albita (tamnije lamele) i ortoklasa (svjetlije lamele) (poglavlje 4.1.3. *Kemijska analiza feldspata*, tablica 4.1).

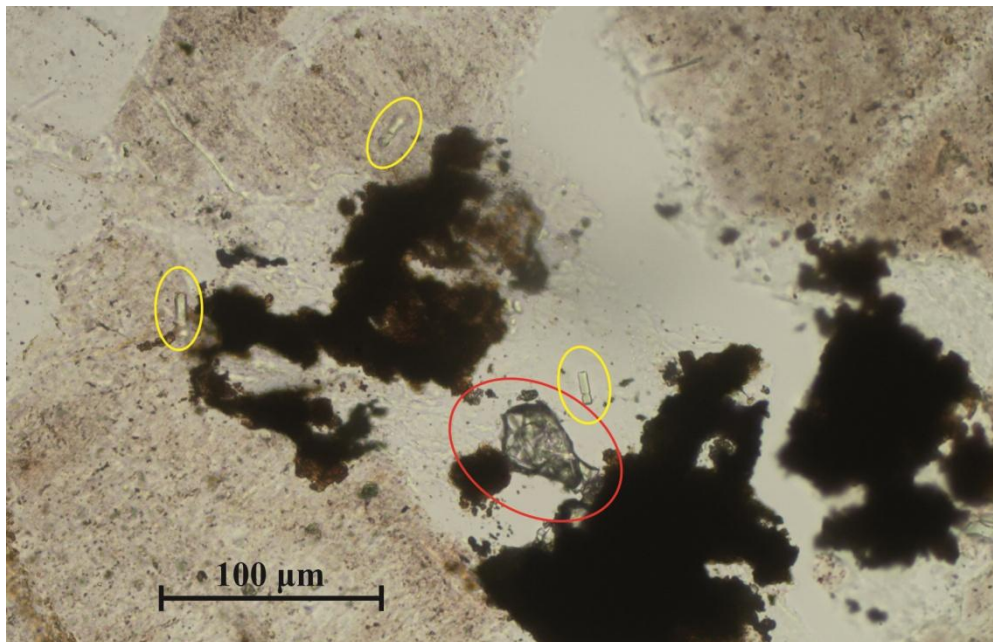


**Slika 4.3:** BSE fotografija zrna alkalijskog feldspata, vidljive pertitne lamele. Svjetlija područja odgovaraju sastavu alkalijskog feldspata, a tamnija sastavu albita.



Kvarc je razvijen u hipidiomorfnim do alotriomorfnim zrnima, mjestimično uklapa manja zrna cirkona i doseže veličinu do 2 mm. Opake faze razvijene su u nepravilnim nakupinama (slika 4.4).

Aksesorni minerali vidljivi su na slici 4.4. Cirkoni su uglavnom razvijeni u hipidiomorfnim zrnima, uz mjestimično prepoznatljive idiomorfne presjeke. Apatit je razvijen u hipidiomorfnim do idiomorfnim zrnima veličine do 20  $\mu\text{m}$ . Nakupine sitnokristaliziranog kasno kristaliziranog (*late-crystallized*) „bijelog tinjca“ razvijene su uz rubove većih zrna feldspata.



**Slika 4.4:** Zrno cirkona uz opaku fazu zaokruženo crveno i zrna apatita zaokružena žutom bojom, N-

### 4.1.3. Kemijska analiza feldspata

Rezultati kemijske analize feldspata dobiveni pomoću elektronske mikrosonde prikazani su u tablici 4.1. Sastav feldspata odgovara sastavu albita i ortoklasa.

**Tablica 4.1:** Rezultati kemijske analize feldspata dobiveni pomoću elektronske mikrosonde izraženo u tež. % oksida, s izračunom kationa preračunatima na 8 atoma kisika te molarnim udjelima ortoklasa (Or), anortitne (An) i albitne (Ab) komponente. Analize 1 i 3 odgovaraju albitu, a 2 i 4 kalijskom feldspatu.

Analiza	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	67,70	65,87	68,34	64,92
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,02	0,01	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,79	18,53	20,09	18,38
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	0,15	0,33	0,12
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,01	0,00	0,00
CaO	0,72	0,02	0,71	0,02
Na <sub>2</sub> O	11,36	2,47	11,01	0,51
K <sub>2</sub> O	0,27	13,45	0,39	16,15
BaO	0,04	0,09	0,01	0,76
Σ	100,03	100,61	100,88	100,86
Si	2,967	2,998	2,967	2,992
Ti	0,000	0,001	0,000	0,000
Al	1,022	0,994	1,028	0,998
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe <sup>3+</sup>	0,005	0,005	0,011	0,004
Mn <sup>3+</sup>	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,034	0,001	0,033	0,001
Na	0,965	0,218	0,927	0,045
K	0,015	0,781	0,022	0,950
Ba	0,001	0,002	0,000	0,014
Σ	5,009	5,000	4,987	5,004
An	0,034	0,003	0,034	0,015
Ab	0,951	0,218	0,944	0,045
Or	0,015	0,780	0,022	0,941

#### 4.1.4. Cijelostijenska kemijska analiza

Rezultati cijelostijenske kemijske analize prikazani su u tablicama 4.2 (glavni elementi u vidu oksida) i 4.3 (elementi u tragovima).

**Tablica 4.2:** Sadržaj glavnih elemenata u uzorcima granita, izraženo u tež. % oksida. MIN – najmanja vrijednost; MAX – najveća vrijednost; AVG – prosječna vrijednost; DL – granica detekcije; LOI – gubitak žarenjem; MI (mafetni indeks) =  $\text{FeO}_{\text{tot.}} / (\text{FeO}_{\text{tot.}} + \text{MgO})$ ; A/CNK =  $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  u mol. %; A/NK =  $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{N}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ .

	GV1	GV2	GV3	GV4	GV5	GV6	MIN	MAX	AVG	DL
<b>SiO<sub>2</sub></b>	71,49	70,12	72,61	67,61	67,79	69,78	67,61	72,61	69,90	0,01
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,29	0,52	0,28	0,65	0,66	0,51	0,28	0,66	0,49	0,01
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14,58	15,10	14,07	16,04	16,40	15,73	14,07	16,40	15,32	0,01
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,69	3,63	2,50	3,97	3,99	3,00	2,50	3,99	3,30	0,04
<b>MnO</b>	0,03	0,02	<0,01	0,08	0,02	<0,01	0,02	0,08	0,04	0,01
<b>MgO</b>	0,04	0,07	0,04	0,11	0,09	0,07	0,04	0,11	0,07	0,01
<b>CaO</b>	0,24	0,37	0,20	0,50	0,22	0,17	0,17	0,50	0,28	0,01
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	4,23	4,64	3,79	4,72	5,90	5,48	3,79	5,90	4,79	0,01
<b>K<sub>2</sub>O</b>	4,96	3,46	4,99	3,83	2,41	3,68	2,41	4,99	3,89	0,01
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,04	0,13	0,05	0,16	0,15	0,02	0,02	0,16	0,09	0,01
<b>LOI</b>	1,30	1,80	1,30	2,10	2,20	1,40	1,30	2,20	1,68	0,01
$\Sigma$	99,89	99,86	99,83	99,77	99,83	99,84	-	-	-	-
<b>MI</b>	0,98	0,98	0,98	0,97	0,98	0,97	0,97	0,98	0,98	-
<b>A/CNK</b>	1,14	1,25	1,17	1,25	1,29	1,18	1,14	1,29	1,22	-
<b>A/NK</b>	1,18	1,33	1,21	1,35	1,33	1,20	1,18	1,35	1,27	-

**Tablica 4.3.:** Rezultati cijelostijenske kemijske analize, elementi u tragovima (izraženo u ppm) i neki njihovi omjeri i indeksi. MIN – najmanja vrijednost; MAX – najveća vrijednost; AVG – prosječna vrijednost; DL – limit detekcije (\* za Au izraženo u ppb); NA – nije analizirano.

Element	GV1	GV2	GV3	GV4	GV5	GV6	MIN	MAX	AVG	DL
<b>Ag</b>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
<b>As</b>	7,2	7,8	7,9	7,2	16,7	6,1	6,1	16,7	8,8	0,5
<b>Au</b>	2,6	1,8	7,6	5,9	5,7	13,4	1,8	13,4	6,2	0,5*
<b>Ba</b>	519	439	679	430	307	574	307	679	491,3	1

Tablica 4.3 (nastavak)

<b>Be</b>	<1	4	3	5	5	6	3	6	4,6	1
<b>Bi</b>	0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
<b>Cd</b>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
<b>Co</b>	2,3	4,4	2,1	3,9	4,9	2,5	2,1	4,9	3,4	0,2
<b>Cr</b>	<14	<14	<14	<14	<14	<14	<14	<14	<14	14
<b>Cs</b>	2,9	5,2	2,9	11,3	2,6	4,1	2,6	11,3	4,8	0,1
<b>Cu</b>	7,7	4,7	3,5	9,4	0,7	2	0,7	9,4	4,7	0,1
<b>Ga</b>	19,4	21,3	19	22,8	22,8	22,1	19	22,8	21,2	0,5
<b>Hf</b>	10,1	16,9	9,1	16,4	16,4	13,1	9,1	16,9	13,7	10,1
<b>Hg</b>	<0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,03	0,01	0,03	0,02	0,01
<b>Mo</b>	0,8	0,5	0,6	0,5	0,3	0,6	0,3	0,8	0,6	0,1
<b>Nb</b>	13,6	21,8	14,8	20,9	22,2	20,5	13,6	22,2	19,0	0,1
<b>Ni</b>	2,2	2	1,9	1,5	4,8	3,2	1,5	4,8	2,6	0,1
<b>Pb</b>	5,7	4,1	5,1	5,5	1,9	4	1,9	5,7	4,4	0,1
<b>Rb</b>	166,4	133,5	176,7	150	74,8	106,2	74,8	176,7	134,6	0,1
<b>Sb</b>	0,2	0,4	0,2	0,8	0,6	0,2	0,2	0,8	0,4	0,1
<b>Sc</b>	3	6	3	6	7	5	3	7	5,0	1
<b>Se</b>	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,5
<b>Sn</b>	9	10	7	10	14	5	5	14	9,2	1
<b>Sr</b>	92,3	149,5	107,6	140,4	160,9	79,8	79,8	160,9	121,8	0,5
<b>Ta</b>	1,4	1,6	1,5	1,5	1,6	1,7	1,4	1,7	1,6	0,1
<b>Th</b>	16,3	18,5	19,7	17,4	20,3	18,1	16,3	20,3	18,4	0,2
<b>Tl</b>	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
<b>U</b>	3,5	5,4	3,7	5	4,9	4,4	3,5	5,4	4,5	0,1
<b>V</b>	9	30	15	38	31	24	9	38	24,5	2
<b>W</b>	1,4	2,9	1,1	2,1	1,4	0,7	0,7	2,9	1,6	0,5
<b>Y</b>	26,2	49,8	30,6	51,8	58,4	34,3	26,2	58,4	41,9	0,1
<b>Zn</b>	31	37	23	58	35	19	19	58	33,8	1
<b>Zr</b>	388,4	690,7	306,8	677,7	695,2	518,2	306,8	695,2	546,2	0,1
<b>Rb/Nb</b>	12,24	6,12	11,94	7,18	3,37	5,18	3,37	12,24	7,67	-
<b>Y/Nb</b>	1,93	2,28	2,07	2,48	2,63	1,67	1,67	2,63	2,18	-
<b>Zr/Hf</b>	38,46	40,87	33,71	41,32	42,39	39,56	33,71	42,39	39,39	-
<b>Y/Ho</b>	31,19	28,30	27,32	27,41	27,42	25,60	25,60	31,19	27,87	-
<b>Rb/Sr</b>	1,80	0,89	1,64	1,07	0,46	1,33	0,46	1,80	1,20	-
<b>K/Rb</b>	247	215	234	212	267	288	212	288	244	-
<b>K/Ba</b>	79	65	61	74	65	53	53	79	66	-
<b>Ba/Rb</b>	3,12	3,29	3,84	2,87	4,10	5,40	2,87	5,40	3,77	-

Tablica 4.3 (nastavak)

REE	GV1	GV2	GV3	GV4	GV5	GV6	MIN	MAX	AVG	DL
La	29,5	34,5	31,2	33,4	33,8	30,7	29,5	34,5	32,18	0,1
Ce	58,2	68,5	61,4	79	68,8	54,7	54,7	79	65,10	0,1
Pr	6,36	7,97	6,87	7,66	8,36	7,51	6,36	8,36	7,46	0,02
Nd	22,6	28,8	24,6	28,8	31,4	27,6	22,6	31,4	27,30	0,3
Pm	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	-
Sm	4,47	6,26	5,38	6,25	6,66	5,42	4,47	6,66	5,74	0,05
Eu	0,71	0,82	0,73	0,94	1,09	0,95	0,71	1,09	0,87	0,02
Gd	4,23	6,54	5,36	6,95	7,42	5,13	4,23	7,42	5,94	0,05
Tb	0,66	1,19	0,9	1,29	1,36	0,98	0,66	1,36	1,06	0,01
Dy	4,38	7,66	5,6	8,26	9,41	5,98	4,38	9,41	6,88	0,05
Ho	0,84	1,76	1,12	1,89	2,13	1,34	0,84	2,13	1,51	0,02
Er	2,75	5,61	3,51	5,88	6,67	4,21	2,75	6,67	4,77	0,03
Tm	0,45	0,89	0,57	0,92	1,04	0,66	0,45	1,04	0,76	0,01
Yb	3,21	5,88	3,77	6,27	7,02	4,54	3,21	7,02	5,12	0,05
Lu	0,48	0,94	0,58	0,98	1,06	0,68	0,48	1,06	0,79	0,1
$\Sigma$ REE	138,84	177,32	151,59	188,49	186,22	150,40	138,84	188,49	165,48	-

#### 4.1.5. Geotermobarometrijska analiza polja stabilnosti mineralnih parageneza pomoću računalnog paketa Perple\_X

Pseudopresjek za uzorak GV1 crvenog požeškog granita konstruiran je pomoću programskog paketa Perple\_X (CONNOLLY, 1990, verzija 6.6.6., preuzeta s internetske stranice <http://www.perplex.ethz.ch/>). Pregledom mikroskopskih preparata i utvrđivanjem mineralnog sastava stijene odabran je sustav komponenti  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{K}_2\text{O} - \text{FeO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{TiO}_2$  (NCKFMASHT) s rasponom tlakova 1–8 kbara i temperatura 500–750°C. Pritom je originalni sastav stijene trebao biti prilagođen za ovaj 9-komponentni sustav (tablica 4.4).

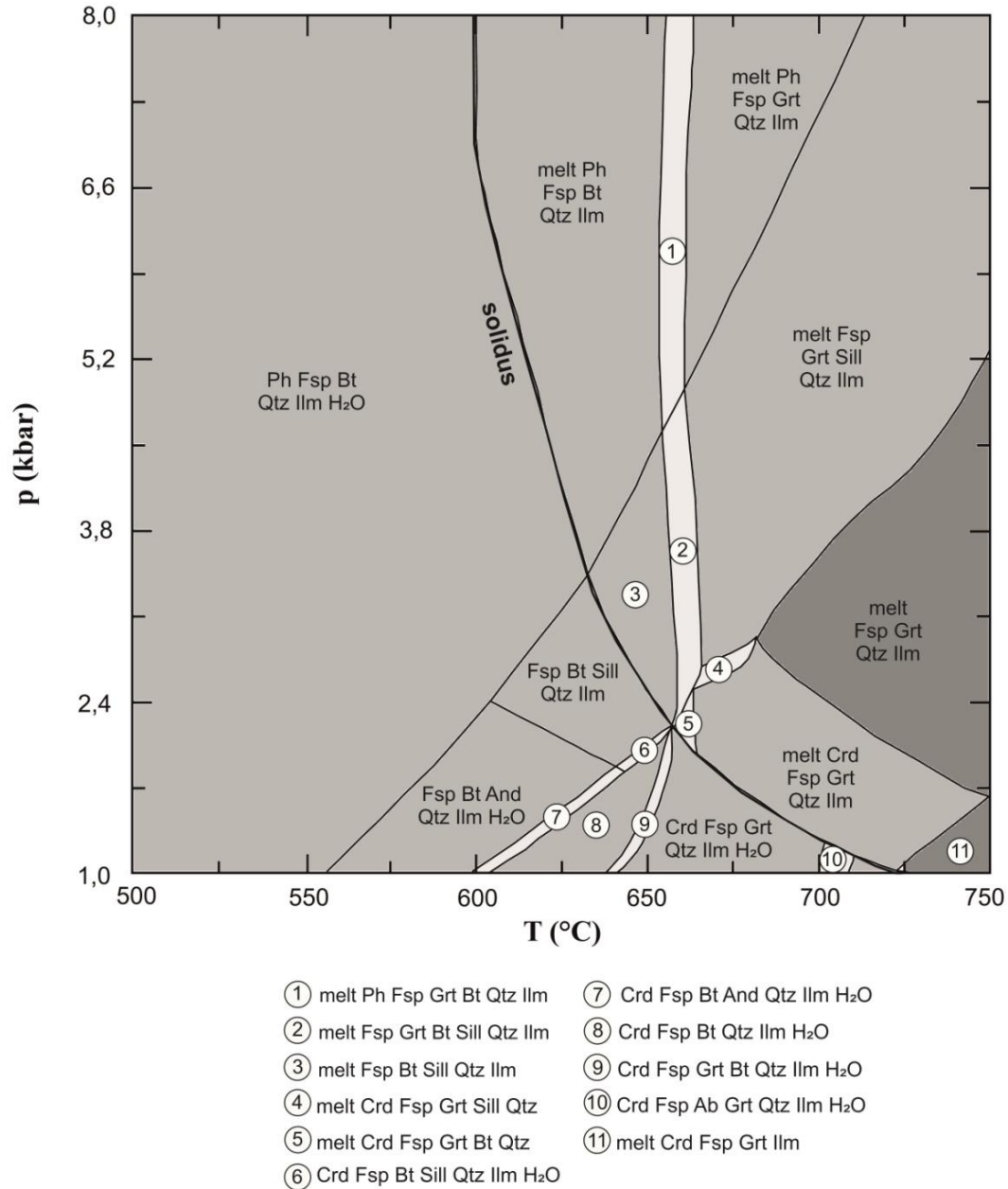
Prilagodba sastava provodi se u 4 koraka (korištena metoda prema MASSONNE et al. (2010)): (1) smanjenje CaO komponente sukladno iznosu  $\text{P}_2\text{O}_5$  komponente, uz pretpostavku da se P veže isključivo uz Ca formirajući mineral apatit (idealnog sastava); (2) preračunavanje svog željeza u dvovalentni oblik FeO; (3) povećanja udjela vode na 3 tež.% kako bi se omogućilo formiranje slobodne fluidne (vodene) faze na relativno niskim tlakovima i temperaturama, budući da takva faza nastaje pri progradnoj evoluciji reakcijama između minerala koji sadrže vodu te tako kasnije formiraju bezvodne minerale; (4) preračunavanje sastava stijene na 100% (uz konstantu količinu vode od 3 tež.%).

**Tablica 4.4:** Rezultati cijelostijenske kemijske analize makroelemenata uzorka GV1, korigirani za potrebe Perple\_X izračuna. Izraženo u tež.%.

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Σ
<b>GV1</b>	70,618	0,286	14,402	2,392	0,040	0,185	4,178	4,899	3,000	100,000

Pseudopresjek te dijagrami izomoda i izopleta dobiveni kao rezultat računalnog modeliranja naknadno su uređeni „zaglađivanjem“ krivulja, kako je demonstrirano u CONNOLLY (2005).

Faze koje se pojavljuju u pseudopresjeku (slika 4.5) su sljedeće: K-feldspat (pertitnog sastava), bijeli tinjac (fengit), biotit (koji u modelu miješanja ima uračunat titan), kvarc, ilmenit, granat, plagioklas (albit), koridijerit, andaluzit, sillimanit, voda te taljevina.



**Slika 4.5:** Pseudopresjek za uzorak GV1. Nijanse sive boje označavaju varijancu sustava, gdje tamnija boja označava veću varijancu. Mala P-T polja ispuštena su iz faznog dijagrama. Kratice mineralnih faza: Ab – albit; And – andaluzit; Bt – biotit; Crd – kordijerit; Fsp – pertit (kalijski feldspat + albit); Grt – granat; Ilm – ilmenit; Ph – fengit; Qtz – kvarc; Sill – sillimanit; melt – taljevina.

## 4.2. Akcesorni minerali

### 4.2.1. Morfološka analiza zrna cirkona

#### 4.2.1.1. Vanjska morfologija

Detaljnim pregledom mikroskopskog preparata dijamagnetičnog dijela teške mineralne frakcije granita iz Gradskih Vrhovaca pomoću optičkog mikroskopa, izdvojeno je 90 zrna cirkona, idiomorfnog habitusa, koji su razvrstani prema *Pupinovom dijagramu* (PUPIN, 1980) u 4 tipa (tablica 4.5).

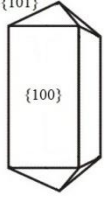
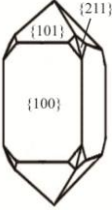
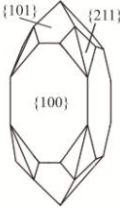
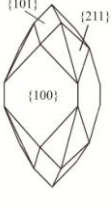


Elektronskim mikroskopom snimljeno je ukupno 117 zrna cirkona. Zrna su površinski često nagrižena, od toga petina zrna (23 od 117) u tolikoj mjeri da nije bilo moguće prepoznati morfologiju. Ostalih je 94 zrna na temelju morfologije razvrstano prema *Pupinovom dijagramu* (PUPIN, 1980) u 6 tipova. Rezultati su prikazani u tablici 4.5 i slikama 4.6 i 4.7.

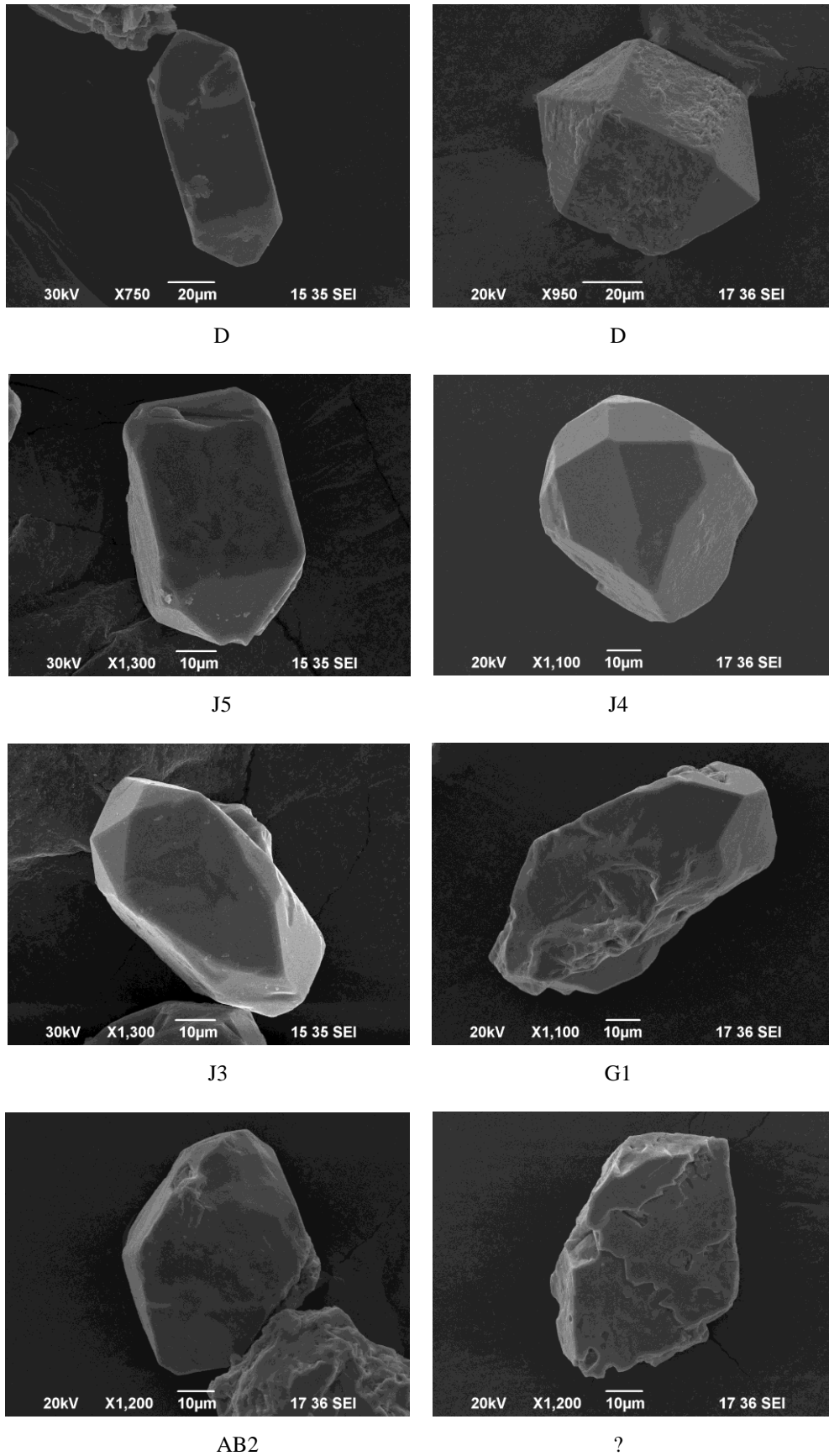
Na zrnima iz mikroskopskog preparata izmjerene su duljine i širine zrna. Omjer duljine i širine varira u rasponu od 1,4 do 3,3 (mjereno na cijelim zrnima, tablica 4.6), što upućuje na umjereno brzu kristalizaciju. Međutim, postoji mogućnost da su kroz postupak mehaničke pripreme i usitnjavanja uzorka zrna s većim omjerom fragmentirana, stoga navedene vrijednosti treba uzeti kao minimalne.

U mikroskopskim preparatima unutar kristala cirkona često su uočeni uklopoci minerala (slika 4.8): hematita, apatita te manjih cirkona (i po nekoliko uklopljenih unutar jednog kristala), nasumično orijentiranih, s različitim habitusima, pretežito u vidu iglica. O inkluzijama unutar cirkona više u sljedećem poglavlju 4.2.2. *Analiza inkluzija unutar cirkona.*

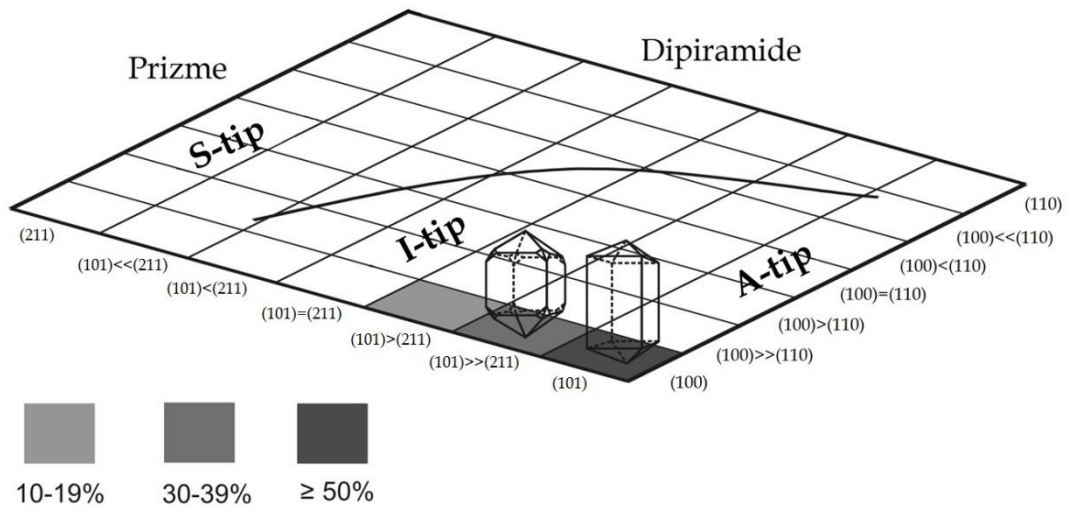


Tablica 4.5: Zastupljenost pojedinih tipova cirkona analiziranih optičkim i elektronskim mikroskopom.

Tip cirkona prema PUPIN (1980)	Slika	Broj zrna analiziranih optičkim mikroskopom	Broj zrna analiziranih elektronskim mikroskopom	Ukupan broj analiziranih zrna	Postotak zrna
D		56	35	91	50%
J5		27	29	56	30%
J4		6	15	21	11%
J3		0	11	11	6%
G1		0	3	3	2%
AB2		1	1	2	1%
Σ	-	90	94	184	100%



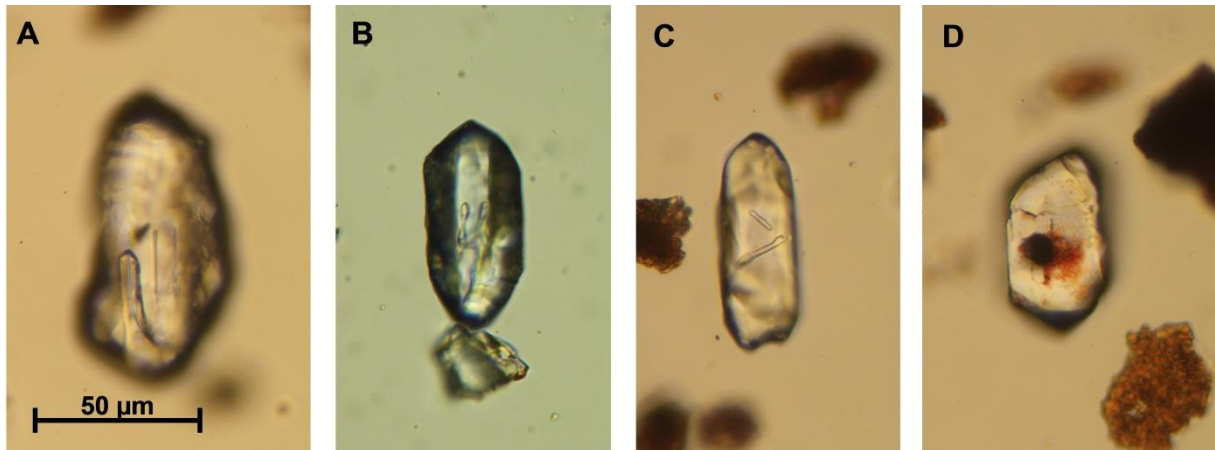
**Slika 4.6:** Prikaz nekih od izdvojenih kristala cirkona. Na posljednjoj slici prikazan je primjer nagriženog zrna neprepoznatljive morfologije.



**Slika 4.7:** Zastupljenost pojedinih tipova cirkona prikazano na modificiranom *Pupinovom dijagramu* (PUPIN, 1980; BALEN et al., 2014) uz prikaz područja rasprostiranja pojedinih tipova granita (S – sedimentnog podrijetla; I – magmatskog; A – anorogenog).

**Tablica 4.6:** Omjer duljine i širine za 26 nasumično odabranih cirkona. MIN – najmanja izmjerena vrijednost; MAX – najveća izmjerena vrijednost; AVG – srednja vrijednost; STD – standardna devijacija izmjerenih vrijednosti.

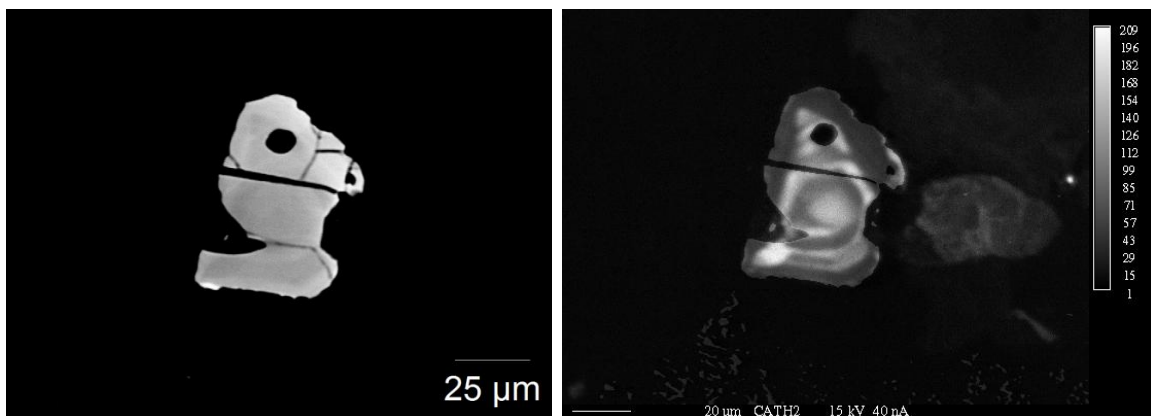
Mjerenje	Duljina (μm)	Širina (μm)	Omjer duljine i širine	Mjerenje	Duljina (μm)	Širina (μm)	Omjer duljine i širine
1	37	27	1,4	16	90	43	2,1
2	60	25	2,4	17	74	27	2,7
3	71	25	2,8	18	62	40	1,6
4	52	21	2,5	19	60	26	2,3
5	73	37	2,0	20	49	30	1,6
6	71	35	2,0	21	66	20	3,3
7	64	30	2,1	22	95	50	1,9
8	71	34	2,1	23	60	26	2,3
9	49	27	1,8	24	56	25	2,2
10	55	26	2,1	25	48	24	2,0
11	55	27	2,0	26	62	29	2,1
12	50	28	1,8	MIN	37	18	1,4
13	41	18	2,3	MAX	95	50	3,3
14	70	28	2,5	AVG	62	30	2,2
15	83	40	2,1	STD	14	7	0,4



**Slika 4.8:** Uklopci u kristalima cirkona: (A) cirkon; (B) fluidne inkluzije?; (C) apatit; (D) hematit. Snimljeno optičkim mikroskopom, N-.

#### 4.2.1.2. Unutranja morfologija

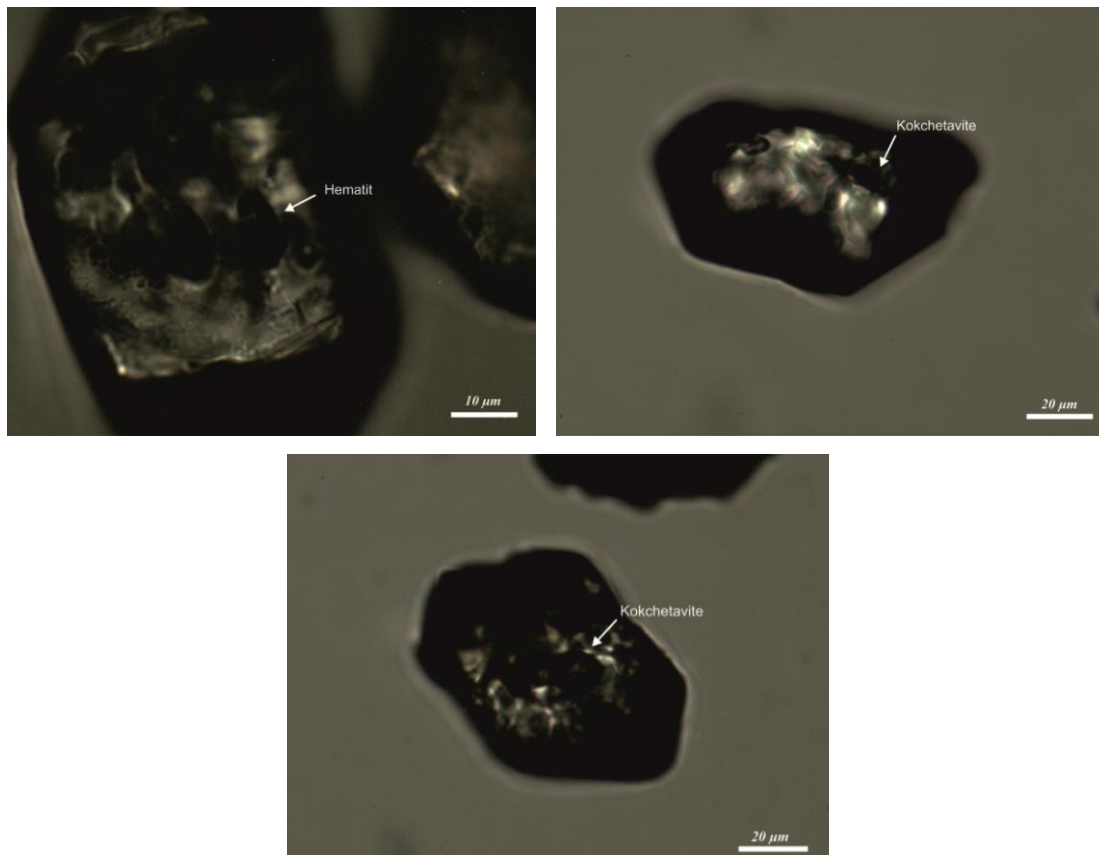
Na CL i BSE slikama (slika 4.9) jasno su vidljive unutarnje zone rasta tipične za kristale magmatskog postanka (HOSKIN & SCHALTEGGER, 2003). Također, na površini zrna nema tragova otapanja što ukazuje na saturaciju cirkonijem u taljevini za vrijeme rasta kristala cirkona.



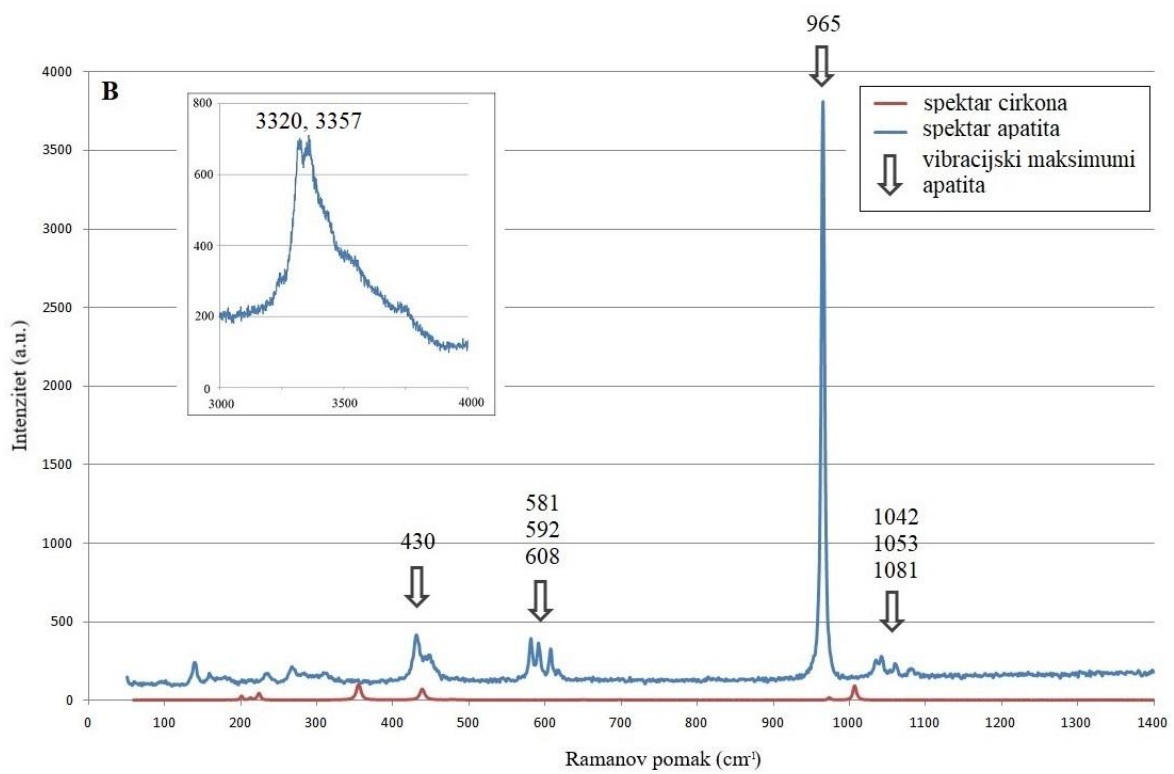
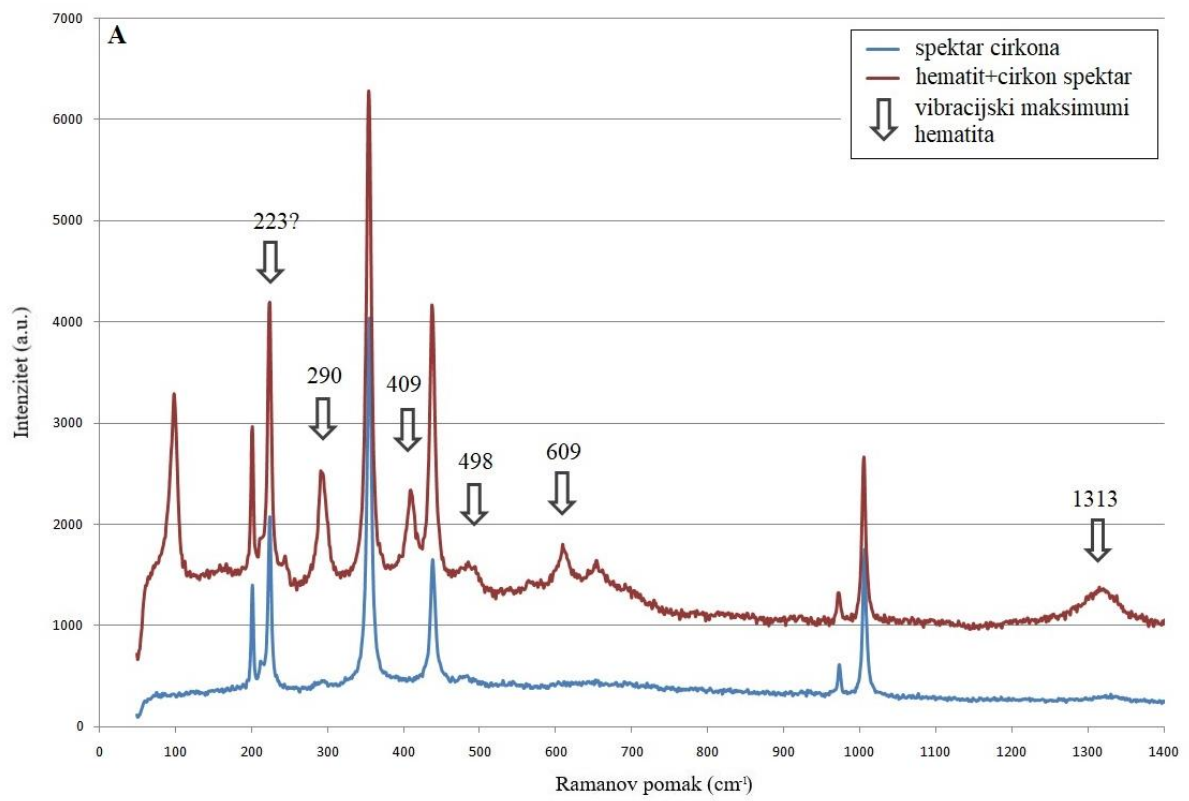
**Slika 4.9:** BSE (lijevo) i CL (desno) fotografija zrna cirkona. Vidljiva unutarnja zonalnost, tipično za cirkone magmatskog podrijetla.

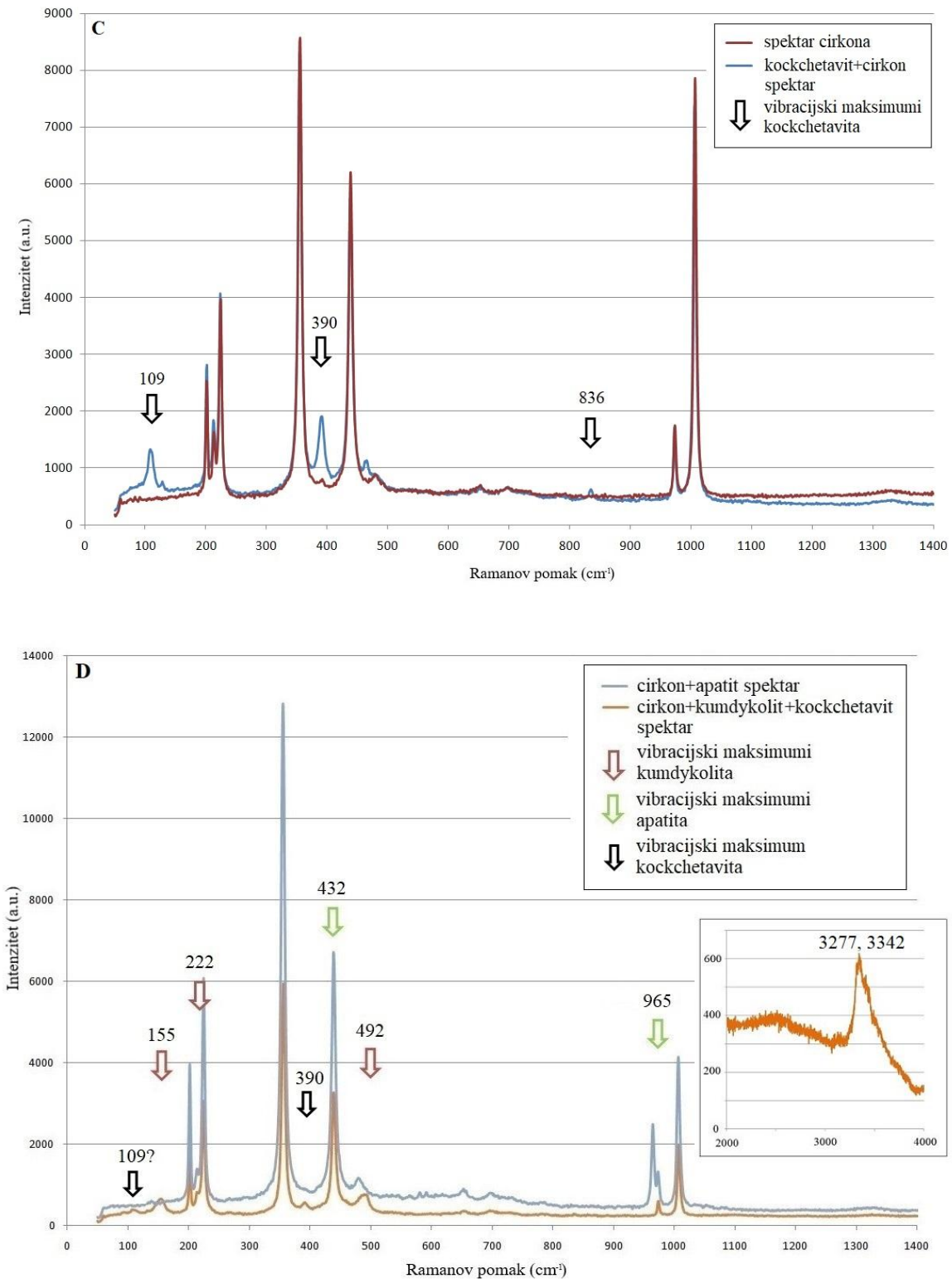
#### 4.2.2. Analiza inkluzija unutar cirkona

Pomoću Raman spektroskopije analizirane su čvrste inkluzije u zrnima cirkona i detektirani su sljedeći minerali: (1) hematit (vibracijski maksimumi na 223, 290, 409, 498, 609 i 1313  $\text{cm}^{-1}$ , od kojih su najjači na 290 i 409  $\text{cm}^{-1}$ ; slike 4.10 i 4.11A); (2) apatit (za koji se položaj maksimuma mijenja ovisno o tome radi li se o F, Cl ili OH bogatom apatitu; za fluorapatit vibracijski maksimumi na 432, 449, 581, 592, 608, 965, 1042, 1053 i 1081  $\text{cm}^{-1}$ , od kojih je najjači na 965  $\text{cm}^{-1}$ ; dok su maksimumi u području 3100–3800  $\text{cm}^{-1}$  karakteristični za OH-skupine; slika 4.11B); (3) kockchetavit (vibracijski maksimumi na 109, 390 i 836  $\text{cm}^{-1}$ , od kojih su najjači na 390 i 836  $\text{cm}^{-1}$ ; slike 4.10, 4.11C i 4.11D) i (4) kumdykolit (vibracijski maksimumi na 155, 222, 265, 407, 464 i 492  $\text{cm}^{-1}$ , od kojih su najjači na 222 i 492  $\text{cm}^{-1}$ ; slika 4.11D). Vibracijski maksimumi cirkona nalaze se na 202, 212, 225, 356, 392, 438, 972–974 i 1005–1008  $\text{cm}^{-1}$ , od kojih su najjači na 356, 972–974 i 1005–1008  $\text{cm}^{-1}$ . Podaci za položaje vibracijskih maksimuma prema HURAI et al. (2015).



**Slika 4.10:** Inkluzije u cirkonima analizirane metodom Raman spektroskopije. Fotografirano na optičkom mikroskopu, N-





**Slika 4.11:** (A) Raman spektar hematita u zrnu cirkona. Vibracijski maksimum hematita na 223 cm<sup>-1</sup> moguće se preklapa s maksimumom cirkona. (B) Raman spektar apatita u zrnu cirkona, u isječku maksimum apatita na većim vrijednostima Ramanovog pomaka. (C) Raman spektar kockchetavita u zrnu cirkona. (D) Raman spektar apatita, kumdykolita i kockchetavita u zrnu cirkona. Vibracijski maksimum apatita na 432 cm<sup>-1</sup> preklapa se s maksimumom cirkona. U isječku maksimum apatita na većim vrijednostima Ramanovog pomaka.

Napomena: Rezultati u sljedeća dva poglavlja 4.2.3. *Kemijska analiza cirkona* i 4.2.4. *Datiranje cirkona* preuzeti su iz BALEN et al. (2017c) i premet su daljnje obrade i analitičke dopune. Rezultati su prikazani iz razloga što će o karakterističnim omjerima biti diskutirano u *Diskusiji* vezano uz genezu magme i cirkona, a starosti će poslužiti za geološka razmatranja (valutice granita u baznim konglomeratima).

---

### **4.2.3. Kemijska analiza cirkona**

Rezultati kemijske analize provedene na 15 zrna cirkona pomoću LA-ICP-MS-a prikazani su u tablici 4.7.



4. REZULTATI  
4.2. Akcesorni minerali

**Tablica 4.7:** Kemijske analize zrna cirkona pomoću LA-ICP-MS-a (izražene u ppm) i neki specifični omjeri. N – broj nukleotida (protona i neutrona) u jezgri; MIN – najmanja izmjerena vrijednost; MAX – najveća izmjerena vrijednost; AVG – srednja vrijednost.

Element	Zrno 1	Zrno 2	Zrno 3	Zrno 4	Zrno 5	Zrno 6	Zrno 7	Zrno 8	Zrno 9	Zrno 10	Zrno 11	Zrno 12	Zrno 13	Zrno 14	Zrno 15	MIN	MAX	AVG
<b>Ba</b>	31,6	1,1	0,7	28,4	9,5	2,9	23,4	1,2	0,4	0,6	5,2	19,5	1,1	95,8	0,5	0,4	95,8	14,8
<b>Ca</b>	13063,9	1855,4	3795,4	16231,1	1971,9	2142,5	1018,4	4152,2	717,9	945,0	1820,2	5611,4	8692,9	22433,9	1688,2	717,9	22433,9	5742,7
<b>Co</b>	0,1	1,3	0,1	0,1	0,4	0,0	0,1	0,0	2,0	0,1	0,1	0,0	0,2	5,2	0,1	0,0	5,2	0,7
<b>Cr</b>	15,7	5,4	4,4	13,1	3,1	5,3	4,0	5,2	5,0	6,5	7,3	7,5	15,9	89,8	18,0	3,1	89,8	13,8
<b>Fe</b>	262,7	545,8	340,8	119,7	337,7	28,6	416,3	412,4	4705,6	77,1	198,5	463,4	143,5	11421,7	1617,7	28,6	11421,7	1406,1
<b>Ga</b>	2,8	0,9	1,0	1,6	2,7	0,2	2,7	1,5	0,3	0,2	1,2	1,2	1,4	4,5	0,8	0,2	4,5	1,5
<b>Hf</b>	9767,0	8794,7	7562,9	8953,1	10015,6	10485,2	7681,8	9817,3	8043,0	7832,1	8864,9	8909,1	11793,8	7537,8	7840,0	7537,8	11793,8	8926,6
<b>Mn</b>	15,2	3,5	17,1	26,0	28,1	4,2	13,0	11,0	42,1	10,8	19,1	13,6	26,5	179,8	22,9	3,5	179,8	28,9
<b>Nb</b>	16,8	6,7	5,9	9,6	32,4	6,1	7,7	14,6	5,0	5,6	13,8	40,2	11,4	28,8	9,0	5,0	40,2	14,2
<b>Ni</b>	0,7	112,5	1,3	0,7	3,0	0,0	0,0	0,1	0,7	1,2	1,1	0,7	6,2	19,0	1,7	0,0	112,5	9,9
<b>P</b>	3890,1	807,4	1935,8	7339,6	1442,9	1065,2	1069,8	2187,0	1332,5	983,0	813,7	1702,8	5135,7	3525,5	975,2	807,4	7339,6	2280,4
<b>Pb</b>	8,1	2,0	1,7	5,5	7,4	2,0	42,4	6,5	3,8	2,6	6,4	9,1	4,1	13,3	2,5	1,7	42,4	7,8
<b>Sc</b>	260,4	257,6	217,1	263,5	250,1	264,3	232,3	274,6	295,4	258,5	263,3	274,7	294,8	249,4	235,6	217,1	295,4	259,4
<b>Si</b>	169983,5	117666,9	117358,2	151884,4	140489,2	136839,9	111277,3	137735,6	145250,0	131186,9	142348,7	138234,0	152484,2	213543,8	121792,0	111277,3	213543,8	141871,6
<b>Sn</b>	4,1	0,2	0,5	9,1	1,2	0,9	0,8	0,2	0,2	0,9	0,5	0,8	0,4	1,8	0,5	0,2	9,1	1,5
<b>Sr</b>	6,3	249,1	2,8	13,1	6,7	1,4	216,8	2,9	1,3	2,1	2,8	5,2	1,9	22,4	1,8	1,3	249,1	35,8
<b>Ta</b>	8,8	2,0	2,3	2,5	14,3	3,4	2,4	7,3	1,9	1,9	3,8	15,5	5,5	11,1	2,3	1,9	15,5	5,7
<b>Th</b>	867,7	309,3	262,6	498,3	1033,9	330,5	512,1	972,3	379,4	333,4	776,2	1371,0	642,2	1353,8	358,1	262,6	1371,0	666,7
<b>Ti</b>	12459,7	2769,0	920,7	7310,1	2614,3	4147,0	2810,8	3828,8	998,2	3530,6	9427,6	8806,3	1308,5	13551,1	1695,8	920,7	13551,1	5078,6
<b>U</b>	1024,3	397,7	417,0	674,6	1688,6	489,2	526,1	1430,6	506,5	435,2	879,9	1988,4	851,5	1743,7	504,3	397,7	1988,4	903,8
<b>V</b>	3,9	0,2	0,8	3,5	2,6	0,7	2,9	0,9	6,4	0,4	0,7	1,8	5,5	15,5	2,0	0,2	15,5	3,2
<b>Y</b>	8565,7	2943,7	3253,8	5360,6	11647,9	2386,1	3192,6	4892,1	2741,6	2522,9	4277,3	6337,1	3761,0	9422,6	3116,5	2386,1	11647,9	4961,4
<b>Zn</b>	11,1	7,4	6,0	7,9	10,6	5,7	5,3	7,3	12,2	5,6	7,3	8,8	4,2	40,8	4,5	4,2	40,8	9,6
<b>Zr</b>	488188,5	492192,0	485510,9	502750,8	495138,1	482877,4	494418,0	490415,5	488153,4	487706,1	496407,7	488377,1	490078,5	483012,3	499251,1	482877,4	502750,8	490965,1

4. REZULTATI  
4.2. Akcesorni minerali

Tablica 4.7 (nastavak)

<b>Th/U</b>	0,85	0,78	0,63	0,74	0,61	0,68	0,97	0,68	0,75	0,77	0,88	0,69	0,75	0,78	0,71	0,61	0,97	0,75
<b>Zr/Hf</b>	50	56	65	55	49	47	64	50	61	63	55	55	42	65	63	42	65	56

REE	Zrno 1	Zrno 2	Zrno 3	Zrno 4	Zrno 5	Zrno 6	Zrno 7	Zrno 8	Zrno 9	Zrno 10	Zrno 11	Zrno 12	Zrno 13	Zrno 14	Zrno 15	MIN	MAX	AVG
<b>La</b>	93,3	15,8	32,3	95,9	7,4	13,6	296,0	10,7	2,2	3,4	0,8	5,8	80,7	30,4	9,4	0,8	296,0	46,5
<b>Ce</b>	419,0	48,9	106,0	355,0	85,6	196,0	380,0	66,2	32,2	20,3	38,0	79,0	277,0	226,0	40,6	20,3	419,0	158,0
<b>Pr</b>	25,4	4,1	8,6	26,5	3,4	4,5	22,3	3,2	1,2	1,1	0,6	2,2	22,8	9,9	2,9	0,6	26,5	9,2
<b>Nd</b>	142,0	20,0	48,6	148,0	25,8	28,5	65,3	23,6	10,2	8,3	10,5	18,9	130,0	65,8	18,1	8,3	148,0	50,9
<b>Sm</b>	61,7	15,0	20,4	56,7	32,5	22,3	23,1	24,2	13,3	9,8	21,0	30,4	49,7	55,0	15,0	9,8	61,7	30,0
<b>Eu</b>	4,5	1,3	1,5	4,4	4,3	2,2	2,6	1,5	1,7	1,2	1,4	3,1	3,8	8,3	1,1	1,0	8,3	2,9
<b>Gd</b>	179,0	69,1	65,4	149,0	153,0	82,8	89,4	119,0	67,3	52,9	113,0	161,0	143,0	203,0	70,9	52,9	203,0	115,0
<b>Tb</b>	55,1	22,3	19,0	42,7	56,9	25,5	27,3	38,5	22,0	18,7	41,0	51,3	42,6	61,2	23,5	18,7	61,2	36,5
<b>Dy</b>	683,5	292,2	243,6	512,2	842,2	334,0	370,9	625,4	286,2	249,4	598,3	678,6	546,2	757,0	313,2	243,6	842,2	488,8
<b>Ho</b>	207,0	93,3	79,4	160,0	242,0	105,0	119,0	215,0	91,0	83,4	209,0	212,0	167,0	225,0	99,6	79,4	242,0	154,0
<b>Er</b>	990,0	482,0	417,0	745,0	1120,0	530,0	569,0	1050,0	466,0	413,0	1070,0	1030,0	804,0	1040,0	515,0	413,0	1120,0	750,0
<b>Tm</b>	177,0	87,3	77,3	123,0	199,0	99,3	99,4	184,0	85,0	78,2	203,0	186,0	143,0	185,0	98,1	77,3	203,0	135,0
<b>Yb</b>	1620,0	816,0	719,0	1120,0	1650,0	943,0	876,0	1670,0	786,0	735,0	1790,0	1720,0	1280,0	1680,0	923,0	719,0	1790,0	1220,0
<b>Lu</b>	266,0	145,0	128,0	189,0	274,0	162,0	146,0	283,0	137,0	131,0	302,0	274,0	211,0	267,0	158,0	128,0	302,0	205,0
<b>Σ</b>	4923,4	2112,2	1966,0	3727,5	4696,1	2548,7	3086,3	4314,3	2001,2	1805,6	4398,7	4452,3	3900,9	4813,6	2288,3	1772,8	5722,9	3401,9

#### 4.2.4. Datiranje cirkona

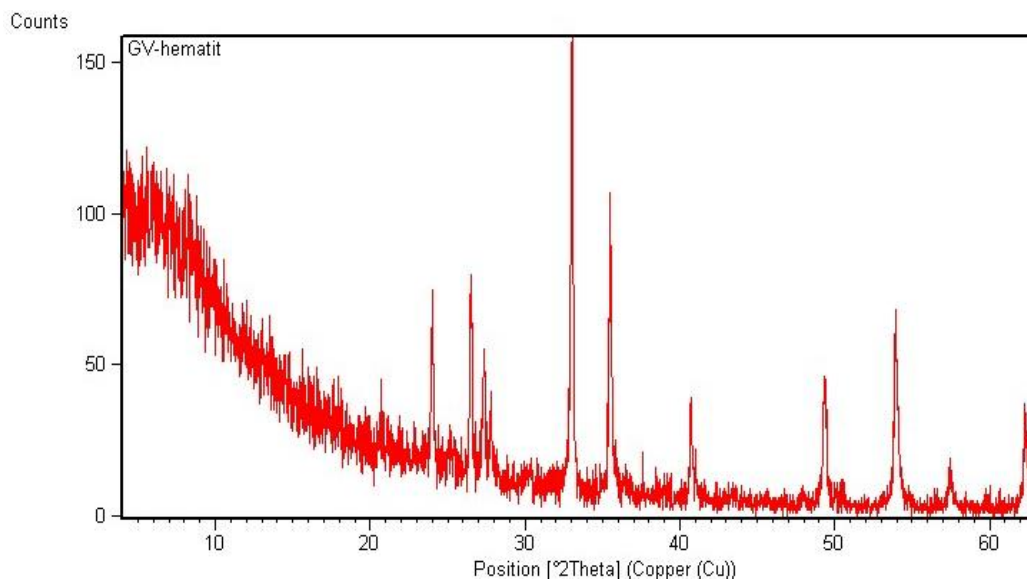
Rezultati analize starosti cirkona pomoću LA-ICP-MS-a prikazani su u tablici 4.8. Srednje vrijednosti starosti za različite parove izotopa iznose:  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} = 85,8 \pm 1,1$  mil. god.,  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 86,1 \pm 1,5$  mil. god. i  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th} = 87,7 \pm 1,9$  mil. god.

**Tablica 4.8:** Omjeri izotopa Pb i U izmjereni pomoću LA-ICP-MS-a te izračunate starosti izražene u mil. god. AVG; RMSD – standardna devijacija (prosječno srednje kvadratno odstupanje, eng. *root-mean-square deviation*).

Analiza	$\text{Pb}^{207}/\text{U}^{235}$	$\text{Pb}^{206}/\text{U}^{238}$	Starost ( $\text{Pb}^{207}/\text{U}^{235}$ )	Starost ( $\text{Pb}^{206}/\text{U}^{238}$ )	Starost ( $\text{Pb}^{208}/\text{Th}^{232}$ )
1	0,0851	0,0121	82,9	77,3	86,4
2	0,0922	0,0134	89,5	85,8	87,0
3	0,0987	0,0154	95,6	98,8	96,8
4	0,0942	0,0156	91,4	99,9	88,7
5	0,0905	0,0139	88,0	89,0	80,7
6	0,0961	0,0147	93,2	94,4	81,1
7	0,0857	0,0127	83,4	81,6	85,7
8	0,0953	0,0145	92,4	92,7	117,2
9	0,0836	0,0123	81,5	78,5	88,7
10	0,0770	0,0115	75,3	73,7	81,7
11	0,0886	0,0133	86,2	84,9	77,6
12	0,0855	0,0130	83,3	83,1	87,0
13	0,0905	0,0131	88,0	84,2	88,3
14	0,0886	0,0136	86,2	86,9	76,9
15	0,0873	0,0137	85,0	87,5	94,2
16	0,0764	0,0120	74,8	76,6	77,9
17	0,0832	0,0121	81,2	77,4	83,2
18	0,0830	0,0130	80,9	83,2	81,6
19	0,0920	0,0150	89,4	95,8	90,8
20	0,0917	0,0140	89,1	89,8	90,4
21	0,0850	0,0136	82,8	86,9	102,1
22	0,0922	0,0143	89,6	91,6	85,2
23	0,0856	0,0127	83,4	81,2	88,8
AVG	-	-	85,8	86,1	87,7
RMSD	-	-	1,1	1,5	1,9

#### 4.2.5. Rezultati rendgenske difrakcijske analize

Na rendgenogramu slabijemagnetičnog dijela teške frakcije požeškog granita izdvojenima iz uzorka GV1 (slika 4.12) očitani su difrakcijski maksimumi koji odgovaraju hematitu. Treba napomenuti kako su zbog uvjeta snimanja rendgenograma (mala količina uzorka koja nije bila savršeno ravne površine) svi difrakcijski maksimumi pomaknuti su prema višim vrijednostima kuteva  $2\theta$  za  $0,155^\circ 2\theta$  (tablica 4.9). Osim maksimuma koje pripadaju hematitu, registrirana su i dva koja pripadaju feldspatima i kvarcu koji su omogućili određivanje korekcije. U interpretaciji su korištene sljedeće kartice: 01-087 za hematit; 19-932 za kalijski feldspat; 05-490 za kvarc.

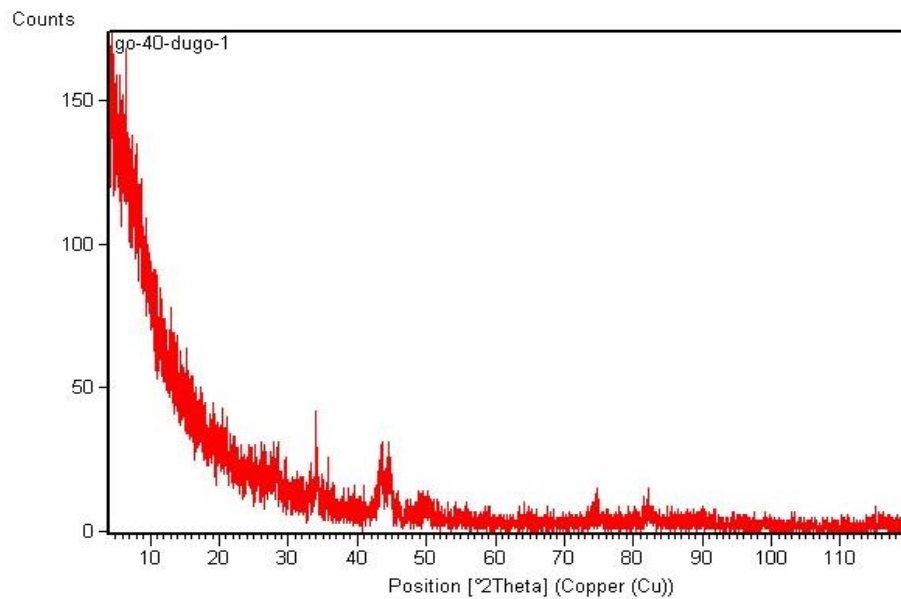


Slika 4.12: Rendgenogram slabijemagnetičnog dijela teške frakcije požeškog granita (uzorak GV1).

Tablica 4.9: Očitani i korigirani difrakcijski maksimumi slabijemagnetičnog dijela teške frakcije požeškog granita (uzorak GV1).

Očitani kut [ $2\theta$ ]	Međumrežni razmak [Å]	Korigirani kut [ $2\theta$ ]	Korigirani međumrežni razmak [Å]	Relativni intenzitet [%]	Odgovarajući mineral
24,02	3,705	24,18	3,677	31	hematit
26,51	3,363	26,66	3,339	46	kvarc
27,34	3,262	27,50	3,24	27	K-feldspat
33,01	2,713	33,01	2,69	100	hematit
35,49	2,529	35,65	2,516	54	hematit
40,71	2,216	40,71	2,213	20	hematit
49,34	1,847	49,50	1,839	27	hematit
53,92	1,700	54,08	1,692	39	hematit
57,46	1,604	57,61	1,598	9	hematit

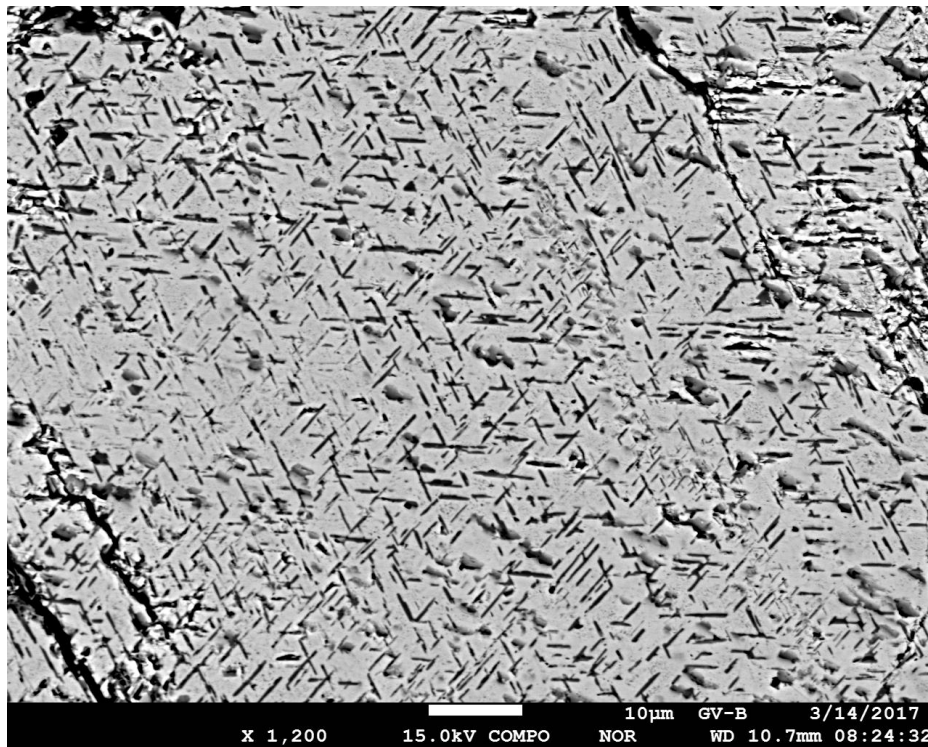
Na slici 4.13 prikazan je difraktogram jačemagnetičnog dijela teške frakcije požeškog granita izdvojenog iz uzorka GV1, međutim nije uspješno interpretiran jer su difrakcijski maksimumi izrazito slabog intenziteta te se teško raspoznaju. Prema nekim maksimumima moglo bi se raditi o željezovom sulfidu (pirothin  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , tj. troilit  $\text{FeS}$ ), ali moguće je da se radi i o fragmentima čeljusti mehaničke drobilice zaostalima prilikom procesa mehaničkog usitnjavanja uzorka.



**Slika 4.13:** Rendgenogram jačemagnetičnog dijela teške frakcije požeškog granita (uzorak GV1).

#### 4.2.6. Kemijske analize akcesornih minerala

Pomoću elektronske mikroskopske analize analizirani su kemijski sastavi hematita i „bijelog tinjca“. Na BSE fotografiji (slika 4.14) vidljiv je hematit s kristalografski orijentiranim eksolucijskim lamelama za koje je analizom utvrđeno da su bogate titanom (tablica 4.10). Kemijske analize „bijelog tinjca“ prikazane su u tablici 4.11.



**Slika 4.14:** BSE mikrofotografija opake mineralne faze iz uzorka GV1 požeškog crvenog granita prikazuje kristalografski orijentirane eksolucijske lamele ilmenita unutar hematita.

**Tablica 4.10:** Rezultati kemijske analize hematita elektronskom mikrosondom, izraženo u tež. % oksida i u broju atoma (zastupljenosti pojedinih atoma) izračunatih na 3O, tj. na poziciji M u formulskoj jedinici  $M_2O_3$ .

Analize	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	NiO	Σ
1	8,40	0,40	0,00	0,02	7,48	83,04	0,07	0,00	0,00	99,42
2	7,15	0,12	0,00	0,00	6,37	84,47	0,06	0,00	0,00	98,17
3	7,34	0,42	0,00	0,04	6,48	83,76	0,10	0,01	0,00	98,15

Analize	Ti	Al	Cr	Fe <sup>3+</sup>	sumM1	Fe <sup>2+</sup>	Mn	sumM2
1	0,167	0,012	0,000	1,653	1,833	0,165	0,002	0,167
2	0,144	0,004	0,000	1,707	1,856	0,143	0,001	0,144
3	0,148	0,013	0,001	1,690	1,852	0,145	0,002	0,148

**Tablica 4.11:** Kemijski sastav „bijelog tinjca“ određen pomoću elektronske mikrosone, izraženo u tež. % oksida te izraženo u broju atoma (zastupljenosti pojedinih atoma) na odgovarajućim pozicijama, izračunatih na 22O, odnosno izraženo na dvostruku formulsku jedniku tj.  $K_2(Al,Mg,Fe^{2+},Ti)_4\Box_2(Al,Si)_8O_{20}(OH)_4$ . Al\_T = Al na tetraedrijskom položaju; Al\_O = Al na oktaedrijskom položaju; sum1 = zbroj atoma na tetraedrijskom položaju; sum2 = zbroj atoma u oktaedrijskom položaju; sum3 = zbroj atoma u međuslojnom položaju, položaj nije u potpunosti popunjen.

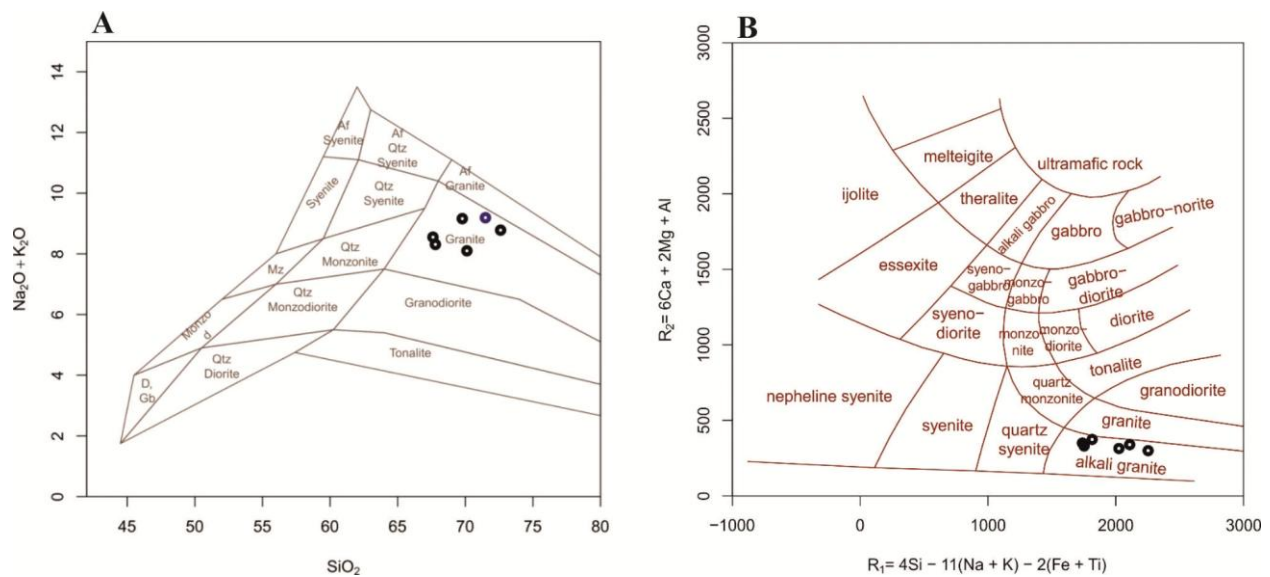
Analize	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO	H <sub>2</sub> O	Σ
1	51,95	0,72	38,58	0,00	2,58	0,45	0,28	0,15	1,29	0,05	5,03	101,07
2	51,16	0,21	38,95	0,00	1,60	0,27	0,28	0,06	1,07	0,01	4,95	98,56

Analize	Si	Al_T	sum1	Al_O	Ti	Fe <sup>2+</sup>	Mg	sum2	Ca	Ba	Na	K	sum3	H
1	6,198	1,802	8,000	3,623	0,065	0,257	0,080	4,025	0,036	0,002	0,036	0,196	0,270	4,000
2	6,202	1,798	8,000	3,767	0,019	0,162	0,049	3,996	0,037	0,000	0,015	0,166	0,218	4,000

## 5. DISKUSIJA

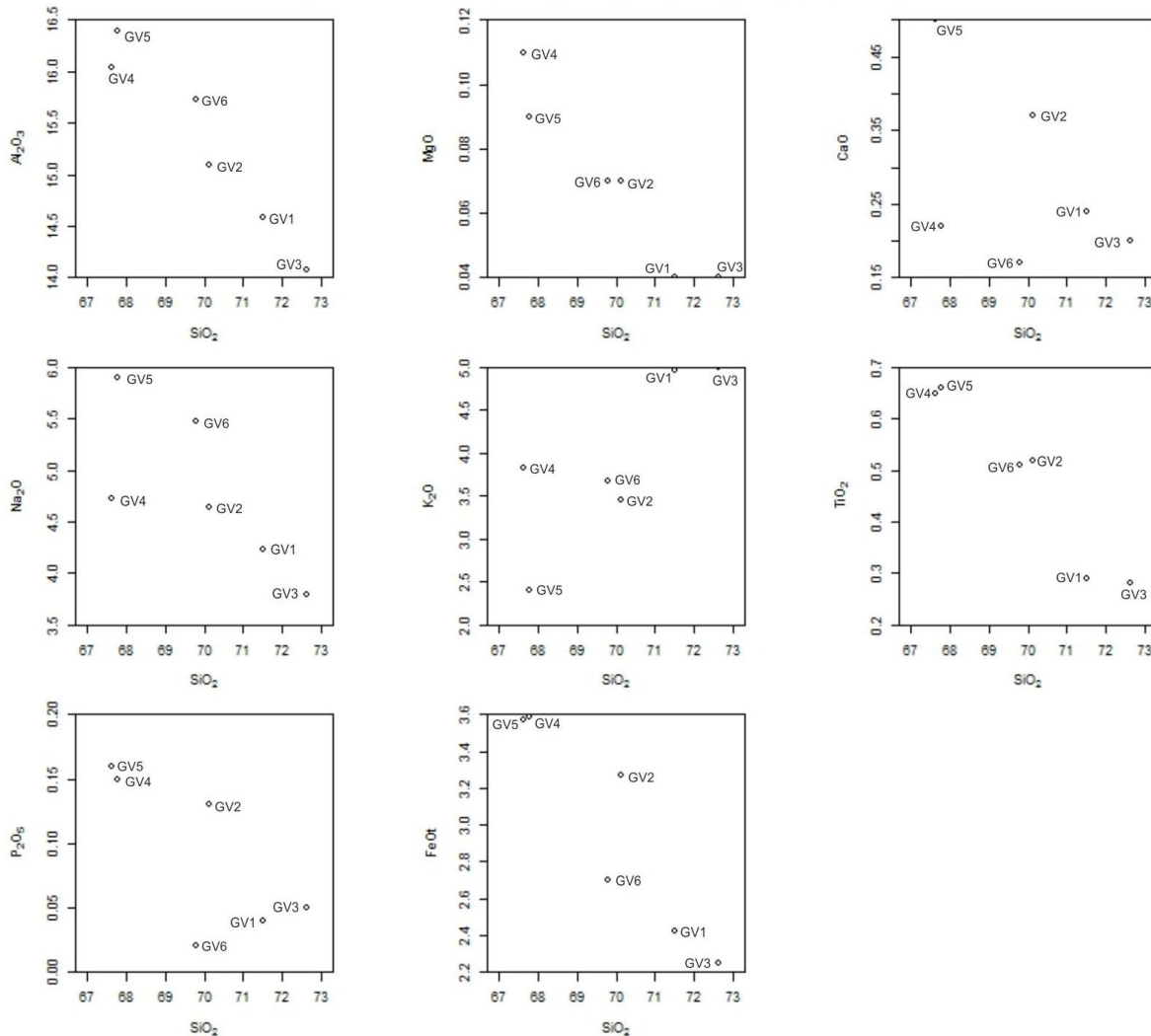
### 5.1. Geokemijski i oksidacijski karakter magme

Požeški graniti svijetle su stijene (leukograniti) s visokim udjelom  $\text{SiO}_2$  (varira u uskom rasponu od 67,6 do 72,6 tež.%) ukazujući na visoki stupanj frakcionacije. Na klasifikacijskim dijagramima prema MIDDLEMOST (1985) i DE LA ROCHE et al. (1980) projiciraju se u polje granita, odnosno alkalnih granita (slika 5.1). Na Harkerovim dijagramima uočava se i trend frakcionacije unutar samog granitnog tijela (slika 5.2), a najbolje izražen kroz omjere  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nasuprot  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  nasuprot  $\text{SiO}_2$  (na potonjem se uzorci projiciraju u parovima: GV4 i GV5; GV2 i GV6; GV1 i GV3). Smanjenje količine  $\text{MgO}$  i  $\text{TiO}_2$  s porastom udjela  $\text{SiO}_2$  sugerira na frakcionaciju mafičnih minerala zajedno s frakcionacijom feldspata (plagioklasa).



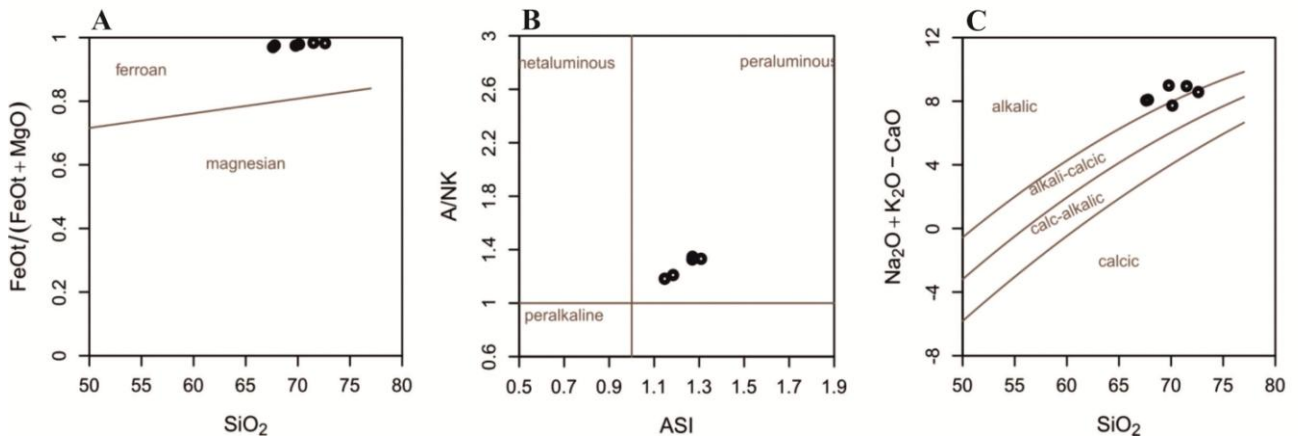
**Slika 5.1:** (A) Klasifikacijski TAS dijagram za intruzivne stijene prema MIDDLEMOST (1985). (B) Klasifikacijski R1-R2 kationski dijagram za intruzivne stijene prema DE LA ROCHE et al. (1980).



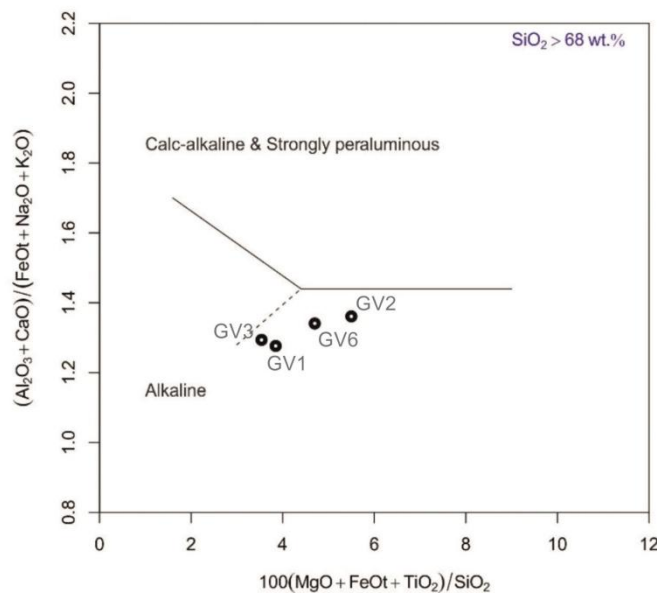


**Slika 5.2:** Binarni varijacijski dijagrami temeljeni na omjerima makroelemenata (Harkerovi dijagrami). Uočavaju se korelacijski trendovi za neke od elemenata, karakteristični za uzorke kogenetskih stijena, primjerice negativna korelacija za Al/Si, Mg/Si, Na/Si, Fe/Si, Ti/Si i pozitivna za K/Si.

Prema tipu magme uzorci pripadaju oksidiranim granitima. Sadrže male količine CaO, MgO, MnO i FeO, visokog su mafitnog indeksa  $FeO_{tot.} / (FeO_{tot.} + MgO)$  te se projiciraju u polje željezom bogatih, oksidiziranih magmi (slika 5.3A). Bogati su na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s prosječnom vrijednosti od 15,32 tež.%, s A/CNK omjerom 1,14–1,29 i A/NK omjerom 1,18–1,35 te se projiciraju u polje peraluminoznih granita (slika 5.3B, tablica 4.2). Također pokazuju visok sadržaj ukupnih alkalijskih metala (u prosjeku 8,68 tež.%) s relativno visokim udjelom K<sub>2</sub>O (u prosjeku 3,88 tež.%) i projiciraju se u polje alkalijsko-kalcijskih magmi (slika 5.3C i 5.4). Navedene karakteristike odgovaraju grupi stijena definiranim kao A-tip granita (WHALEN et al., 1987; BONIN, 2007).



**Slika 5.3:** Klasifikacijski dijagrami za tipove magmi prema FROST et al. (2001). (A) Na temelju omjera mafitnog indeksa i  $\text{SiO}_2$  svi se uzorci projiciraju u polje željezovitih magmi. (B) Prema A/ANK i ASI omjerima svi se uzorci projiciraju u polje peraluminoznih magmi. (C) Na temelju omjera ukupnih alkalija nasuprot  $\text{SiO}_2$  uzorci se projiciraju u polje alkalnih magmi, osim uzoraka GV2 i GV3 koji padaju u alkalijsko-kalcijско polje.

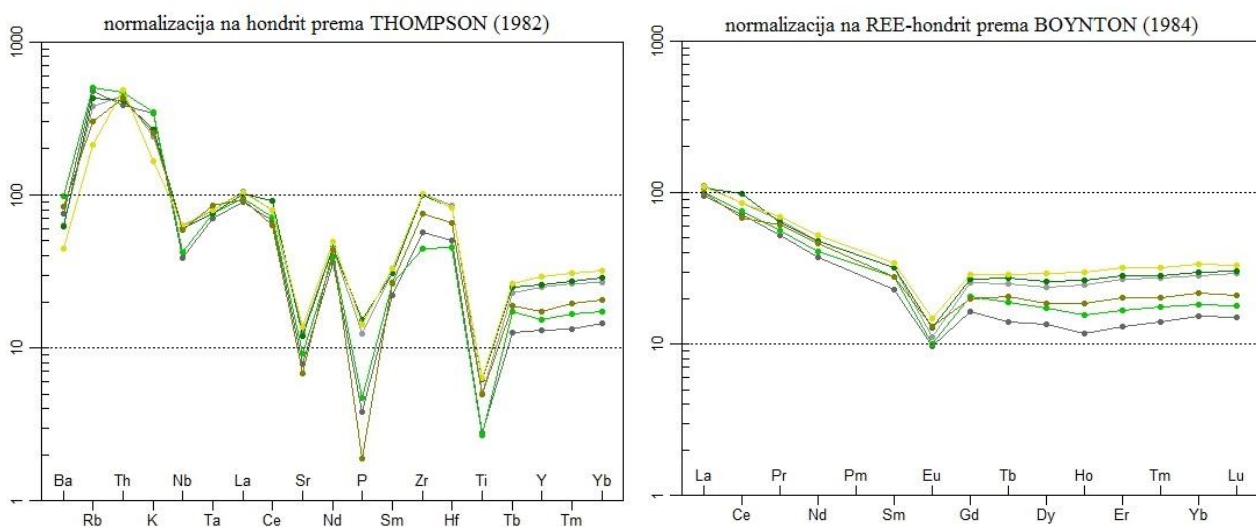


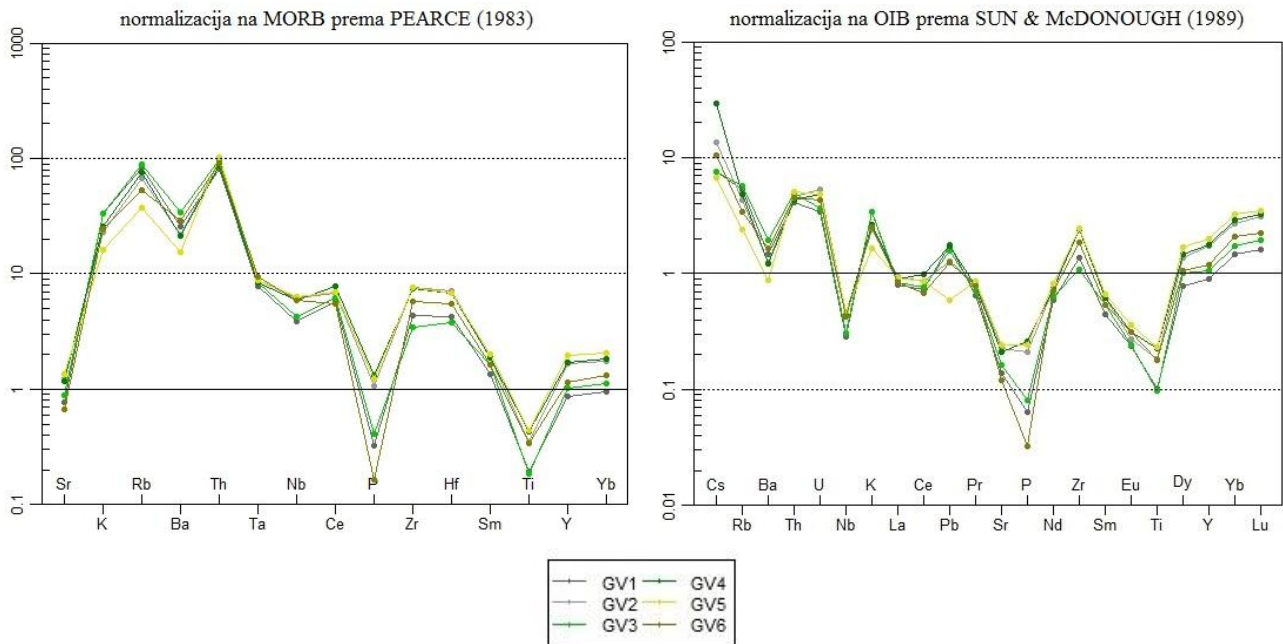
**Slika 5.4:** Klasifikacijski dijagram prema SYLVESTER (1989), za stijene s više od 68 tež.%  $\text{SiO}_2$ .

Na dijagramu normalizacije uzoraka na REE-hondrit prema BOYNTON (1984) uočava se negativna Eu anomalija (slika 5.5) koja je popraćena negativnom Ba i Sr anomalijom (vidljive na ostalim dijagramima normalizacije) kao posljedica izdvajanja plagioklasa u magmatskom ognjištu (bazični članovi mogu uklapati  $\text{Eu}^{2+}$ , Sr i Ba na mjesto Ca). Vidljivo je

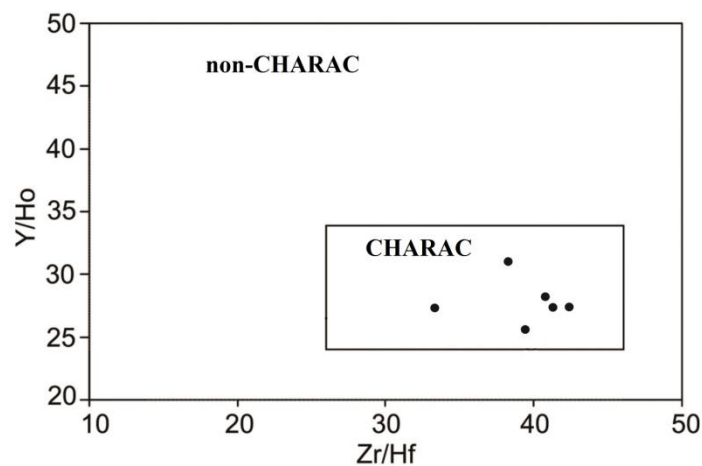
i blago obogaćenje lakih REE (LREE) u odnosu na teške REE (HREE) kao i općenito obogaćenje REE u odnosu na hondrit (referent primitivne nediferencirane Zemlje) karakteristično za kiselije tj. frakcionirane varijetete stijena. Također, relativno ravna krivulja na području HREE-a moguće je povezana uz taljenje u uvjetima niskog tlaka i diferencijaciju te izdvajanje granata u izvoru. Tetrad-efekt izražen kroz utjecaj fluida na raspored REE nije vidljiv što upućuje na CHARAC distribuciju elemenata (CHARGE and RADIUS CONTROLLED; BAU, 1996), odnosno da nije bilo dodatnog procesa koji bi doveo do non-CHARAC raspodjele elemenata i vidljivog tetrad-efekta (interakcije s fluidom i naknadne mobilizacije elemenata). Dijagram omjera Zr/Hf nasuprot Y/Ho također pokazuje CHARAC distribuciju (slika 5.6).

Na ostalim se dijagramima normalizacije (normalizacija na hondrit, MORB i OIB) uočavaju slični trendovi. Vidljivo je značajno obogaćenje LILE-a u odnosu na hondrit, OIB i MORB, uz već spomenute negativne anomalije Ba i Sr (kao posljedica izdvajanje plagioklasa), te povišene vrijednosti Rb (posljedica je prisutnosti kalijskih feldspata koji na mjesto K mogu uklopiti Rb). Izražena je i P anomalija kao moguća posljedica frakcionacije apatita te Ti kao moguća posljedica frakcionacije Fe-Ti oksida. Negativna Nb anomalija popraćena negativnom anomalijom Ti karakteristična je za materijale kontinentska kore (MARSCHALL et al., 2013). Izražene su i pozitivne anomalije Th-U i Zr-Hf parova. Navedene značajke tipične su za A-tip granita (WHALEN et al., 1987) s relativno visokim HFSE.





**Slika 5.5:** Spider dijagrami uzoraka normaliziranih na hondrit prema THOMPSON (1982), REE-hondrit prema BOYNTON (1984), bazalt srednjeoceanskog hrpta (MORB) prema PEARCE (1983) i bazalte otočnih lukova (OIB) prema SUN & MCDONOUGH (1989). Popis normaliziranih vrijednosti za pojedini graf nalazi se u poglavlju 8. Dodatak.



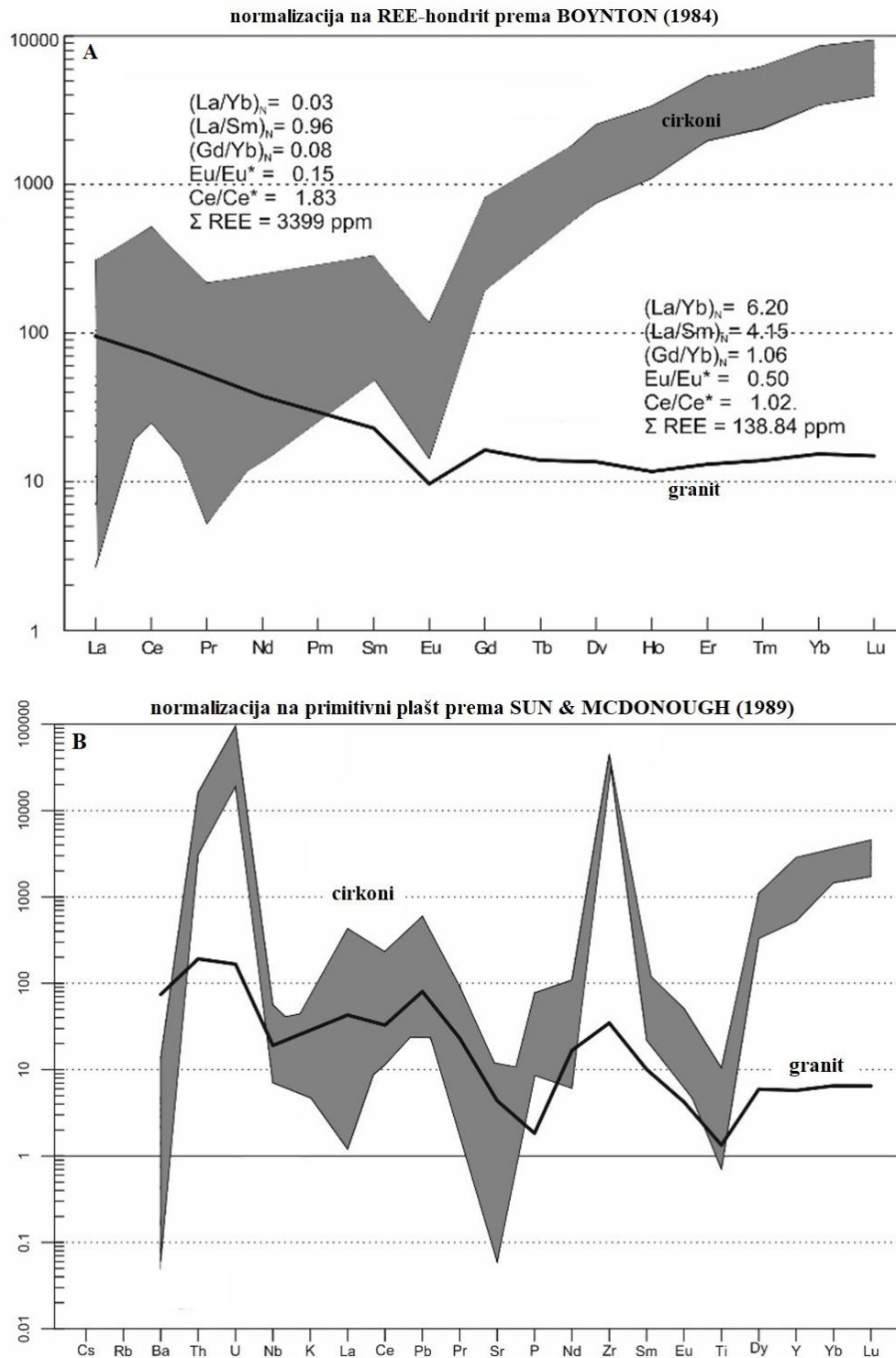
**Slika 5.6:** Zr/Hf - Y/Ho dijagram prema BAU (1996). Uzorci Požeških granita projiciraju se u CHARAC polje.

Omjeri Zr/Hf (34–43, tablica 4.3) odgovaraju rasponu karakterističnom za prosječnu koru što upućuje na značajan doprinos materijala kore u taljevini (BREITER & ŠKODA, 2017). Relativno niski omjeri Rb/Sr (0,46–1,80; tablica 4.3) ipak ukazuju i na udio magme plašnog podrijetla (MAHDY et al., 2015) što kao izvor implicira metasedimente granulitnog

facijesa kontaminirane plašnim materijalom (plašni klin). Za karakterizaciju evolucije granitne magme često se koristi K/Rb omjer. Za uzorke požeških granita on varira u rasponu 212–288 (tablica 4.3) što prema TAYLOR (1965) i SHAW (1968) odgovara materijalu donje kore. Također i omjeri K/Ba (koji varira u rasponu 53–79, tablica 4.3) te Ba/Rb (koji varira u rasponu 2,9–5,4; tablica 4.3) prema MASON (1966) odgovaraju prosječnim omjerima karakterističnom za koru. Dodatno, omjer Rb/Sr koristi se kao indikator magmatske diferencijacije gdje se taj omjer povećava sa porastom stupnja diferencijacije. Za uzorke požeških granita on varira u rasponu 0,46–1,80 (tablica 4.3) što prema CONDIE (1973) indicira da su ti graniti derivirani iz visoko diferenciranih granitnih taljevina te odgovara dubini intruzije oko 20–30 km dubine.

Geokemijske karakteristike cirkona izdvojenih iz uzorka GV1 također ukazuju na zajedničke točke u evoluciji granitne taljevine i samog granita. Na dijagramima normalizacije cirkona na REE-hondrit vidljivo je karakteristični porast HREE, kao i pozitivna Ce anomalija te negativna Eu anomalija (slika 5.7A), gdje je Eu anomalija nasljeđena iz taljevine, a Ce anomalija ukazuje na pozitivni oksidacijski potencijal (HOSKIN & SCHALTEGGER, 2003). Ovakav uzorak karakterističan je za nealterirane cirkone magmatskog podrijetla, točnije za cirkone vezane uz materijal kore, dok cirkoni iz stijena dominantnog plašnog podrijetla pokazuju jednoličnije trendove na REE normalizacijskim dijagramima te bitno niže količine REE (HOSKIN & IRELAND, 2000). Magmatsko podrijetlo također potvrđuje i omjer  $\text{Th/U}=0,74$  (tablica 4.7), a koji je za cirkone magmatskog podrijetla generalno veći od 0,5 (HOSKIN & SCHALTEGGER, 2003).

Količina Hf u cirkonu povećava se sa stupnjom magmatske diferencijacije. Omjer Zr/Hf u cirkonima iznosi 56 (tablica 4.7) i veći je od omjera za cijelu stijenu koji iznosi 39 (tablica 4.3) što je karakteristično za više frakcionirane varijetete stijena (BREITER & ŠKODA, 2017). Prema WANG et al. (2010), mali, bezbojni i transparentni cirkoni, gotovo homogene unutarnje strukture te niskih udjela U i Th, kao što je slučaj sa cirkonima iz uzorka GV1, formirani su u magmatskim komorama na većim dubinama pri relativno visokim i konstantnim temperaturama. U odnosu na uzorak granita, cirkoni pokazuju i izrazite pozitivne Th, U i Zr anomalije, te negativne Ba, Sr, Eu, Ti (slika 5.7B).

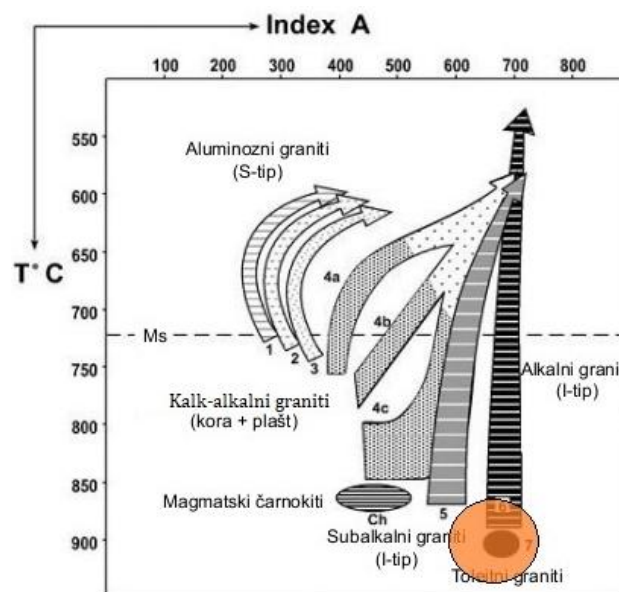


**Slika 5.7:** Spider dijagrami uzorka GVI i cirkona izdvojenih iz tog istog uzorka granita, dobiveni normalizacijom na (A) REE-hondrit prema BOYNTON (1984), slika preuzeta iz BALEN et al. (2017b); (B) primitivni plašt prema SUN & MCDONOUGH (1989). Siva polja predstavljaju raspon vrijednosti za 15 analiziranih zrna cirkona (tablica 4.7). Popis normaliziranih vrijednosti za pojedini graf nalazi se u poglavlju 8. Dodatak.

Prema NABELEK i LIU (2004) leukograniti su tipični produkti orogeneze, vezani dakle uz kompresijsku tektoniku. Nastaju parcijalnim taljenjem deformirane i metamorfizirane akrecijske prizme i oceanskih sedimenata. Međutim, kolizijski leukograniti peraluminoznog su sastava, s niskim koncentracijama CaO, MgO i FeO (manjima od 1 tež.%), dok su graniti Požeške gore izrazitog alkalnog sastava s relativno povišenim sadržajem željeza. Stoga kemijski sastav granita Požeške gore već po tim parametrima ne odgovara dobro kompresijskom tektonskom režimu.

Prema PUPIN (1980), jedna od karakteristika alkalnih granita je što se cirkoni javljaju u velikom broju, a PAMIĆ (1987) je već pri svojim geokemijskim analizama utvrdio povišen sadržaj cirkonija (u prosjeku iznad 400 ppm) koji i sugerira na mogućnost kristalizacije većeg broja kristala cirkona, a time i provedbe morfološke analize kristala cirkona.

Rezultati analize morfologije kristala cirkona požeške granite svrstavaju djelomice u toleitnu, a djelomice u alkalnu seriju granita (slika 5.8). Za A-tip granita nije neobično da pokazuju i alkalni i subalkalni (toleitni) sastav magme (WHALEN et al., 1987) koju karakterizira visoka temperatura, *suhoća* tj. nedostatak vode i smještaj u višim dijelovima kore u završnoj fazi bilo orogenetskog ili riftnog procesa. Pri tome nastaju i efuzivi bimodalnog tipa (rioliti i bazalti) kao što je i slučaj na Požeškoj gori (PAMIĆ et al., 1989).



**Slika 5.8:** Populacije cirkona u petrogenetskoj klasifikaciji, prema PUPIN (1980). Narančasto polje označava polje požeških granita prema rezultatima *tipologije cirkona*.

PUPIN (1980) je također uočio kako visokotemperaturni graniti alkalne i subalkalne serije imaju najniže omjere  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (0,703–0,707), graniti kalcijско-alkalijske serije imaju nešto više vrijednosti (0,706–0,712), a najviše vrijednosti su za aluminozne granite (0,708–0,718). Prema PAMIĆ et al. (1988) primarni odnos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  u riolit-granitnoj asocijaciji iznosi  $0,70900 \pm 0,00011$  što djelomično odgovara granitima kalcijско-alkalijske serije (ipak ovaj rezultat treba uzeti s rezervom budući da uzorci granita i riolita iz kojih je konstruirana izokrona nisu mjereni na isti način te da dobivene starosti tim analitičkim postupcima ne odgovaraju geološkim činjenicama na terenu, vidi poglavlje 5.4. *Starost granita i stratigrafija*). Za alkalne, subalkalne i toleitne granite (slika 5.8(5–7))  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  omjer sličan je vrijednostima plašta (0,702–0,704), za aluminozne granite (slika 5.8(1–3)) vrijednostima kore ( $>0,710$ ), a srednje vrijednosti karakteristične za kalcijско-alkalijske granite (slika 5.8(4)) posljedica su kontaminacije kore s plaštnim materijalom.

Alkalna serija granita (slika 5.8(6)) obuhvaća alkalne i hiperalkalne granite koji se nalaze u subvulkanskim, anorogenetskim kompleksima (tzv. *ring graniti*; PUPIN, 1980). To su vruće i suhe magme koje generiraju hipersolvus granite s karakterističnim pertitnim proraštanjima. Takvi graniti imaju najviši zabilježeni indeks A, a cirkoni se u njima javljaju u velikom broju, s dominantnim razvojem dipiramida {101}.

Prema ISHIHARA (2004), redoks stanje granita ovisi o tipu magme iz koje su kristalizirali. Ilmenitna serija granita potječe od mafičnih magmi gornjeg plašta koje se miješaju sa sedimentima akrecijske prizme uz kontinentsku koru. Mafične magme mogu biti oksidirane, ali njihova se originalna priroda mijenja prilikom miješanja s kiselim magmama generiranim unutar akrecijske prizme gdje asimiliraju organsku tvar iz sedimenata akrecijske prizme. Reducirana ilmenitna serija vezana je uz kompresijsku tektoniku, a prema Pupinovoj podjeli odgovara 1.–4. seriji granita (aluminozni S-graniti i kalcijско-alkalijski graniti). Alkalni graniti generalno su oksidiranog tipa i pripadaju magnetitnoj seriji, zajedno s toleitnim i subalkalnim serijama granita (prema Pupinovoj podjeli 5.–7. serija granita), i vezani su uz područja pod utjecajem ekstenzijske tektonike (tablica 1.1).

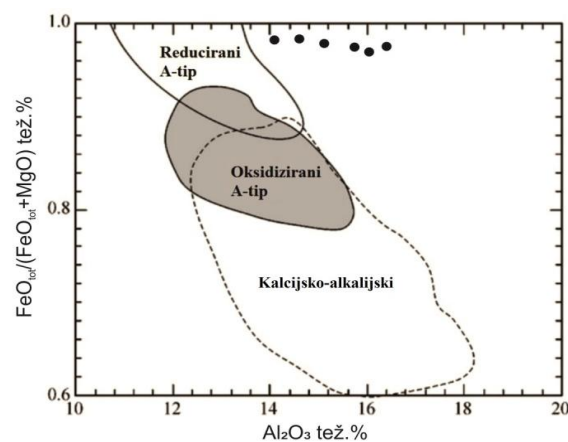
Već je PAMIĆ (1987) geokemijskim analizama pokazao da od željeza u granitu izrazito prevladava njegov oksidirani oblik ( $\text{Fe}^{3+}$  ion) i pripisao je to prisustvu limonita. Redgenskom difrakcijskom analizom na prahu (slika 4.12 i tablica 4.9) dokazano je kako se radi ipak o hematitu. Hematit je tada zaslužan za crvenu boju granita, ali i za crvenkastu boju



krupnozrnatih pješčenjaka koji pripadaju gornjokrednim naslagama Požeške gore, i koji su upravo nastali mehaničkim trošenjem tih granita i okolnih riolita (JAMIČIĆ, 2007).

Ipak, klasifikacija prema ISHIHARA (2004) zasniva se na prisutnosti magnetita i ilmenita kao indikativnih minerala, dok je u uzorcima požeških detektiran samo hematit. Međutim, hematit je mineral koji je vezan uz oksidativne uvjete (štoviše, u hematitu je svo željezo u oksidiranom obliku, dok ga kod magnetita ima u manjoj mjeri i reduciranog), stoga bi požeški graniti i prema ovoj podjeli na temelju njihovog redoks stanja odgovarali oksidiziranom alkalnom A-tipu granita.

DALL'AGNOL & DE OLIVERA (2006) također razlikuju oksidizirane i reducirane magmatske serije A-tipa. Za oksidizirane magme A-tipa smatraju da su derivirane iz taljevina sa značajnim udjelom vode ( $\geq 4$  tež.%), čiji su izvori u području donje kore (kvarcno-feldspatske magmatske stijene) te pod oksidativnim uvjetima, a gdje se klinopiroksen nalazi značajan kao rezidualna faza (i koji uklapa Nb te time objašnjava negativnu Nb anomaliju). Reducirane magme A-tipa također mogu biti derivirane iz kvarcno-feldspatskih magmatskih izvora s određenom metasedimentnom komponentom ili iz diferenciranih toleitnih izvora. Ipak, na dijagramu za razlikovanje oksidiranih od reduciranih A-tipova magmi predloženom u DALL'AGNOL & DE OLIVERA (2006), uzorci Požeških granita ne projiciraju se ni u jedno specifično polje (slika 5.9), što treba pripisati značajno manjem udjelu vode u magmi (nedostatak tetrad efekta, CHARAC distribucija elemenata i izrazito male količine minerala s OH-skupinom – kasno kristalizirani muskovit) te visokim količinama Fe i malim količinama Ti i Mg.



**Slika 5.9:** Dijagram udjela  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nasuprot mafitnog indeksa ( $\text{FeO}_{\text{tot}} / (\text{FeO}_{\text{tot}} + \text{MgO})$ ) izraženima u tež.% za razlikovanje reduciranih od oksidiranih A-tipova magmi, prema DALL'AGNOL & DE OLIVERA (2006). Uzorci požeškog granita projiciraju se izvan specifičnih polja.

## 5.2. Geotektonski smještaj

Prema PITCHER (1993), A-tip granita pokazuje nadprosječne vrijednosti za F, Cl i B. To je vrlo bitna činjenica jer je fluor u kombinaciji s vodom puno bolji fluks nego voda sama. Granitne magme A-tipa u kojima se razvijaju kristali cirkona dominantno D tipa, predstavljaju visokotemperaturne taljevine ( $>830^{\circ}\text{C}$ ). Tako visoke temperature zajedno s fluks-efektom halogenida, ne samo da pospješuju fluidnost taljevine, već i objašnjavaju zašto takve taljevine mogu prodrijeti visoko u koru, a time i njihov smještaj (eng. *high-level emplacement*). Plitko smještena tijela (visoko u kori) relativno se brzo hlade što se odražava na dimenzije zrna cirkona ( $<63\ \mu\text{m}$ ) kao i na njihovom omjeru duljine i širine kristala (do 3,3).

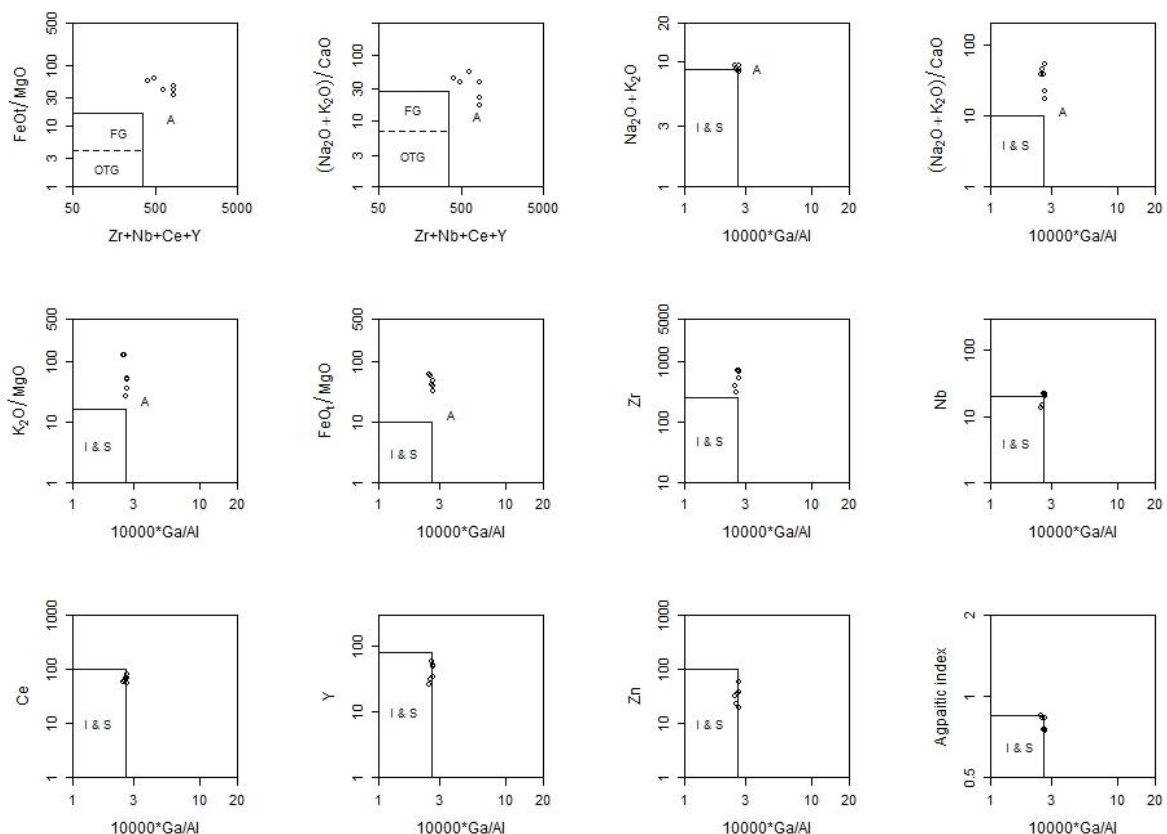
U ranim stadijima evolucije magme prisutnost halogenida pospješuje ranu kristalizaciju hornblende koja se onda izdvaja iz taljevine, što bi objašnjavalo njezin izostanak u stijeni, a time relativno niske vrijednosti Ca, Mg i Al i uz to vezan visoki omjer Fe/Mg te ravnu krivulju na području HREE-a. Osim toga, relativno visok K/Na omjer sugerira kako je također došlo do ranog odvajanja Ca-plagioklasa.

Elementi s jakim elektrostatičkim poljem (HFSE, eng. *high field strength elements*) primjerice Zr, Nb, Y i REE relativno su visoko zastupljeni u granitnim magmama A-tipa, dok su Sc, Cr, Co, Ni, Ba i Sr nisko zastupljeni (PITCHER, 1993; BONIN, 2007). Inkompatibilni elementi dovode do kristalizacije raznih akcesornih minerala kao što su apatit i cirkon. Prema PITCHER (1993) A-tip granita javlja se u unutrašnjosti kontinentskih, ali i oceanskih ploča. S tektonskog gledišta, ključna stvar je prisutnost debele kore u kombinaciji s ekstenzijom pod utjecajem toplinskog toka. Takav tok topline pripisuje se izdizanju plaštne perjanice i objašnjava visoke temperature magmi A-tipa, koje su dakle generirane ekstenzijom i stanjivanjem kontinentske kore u riftnim zonama ili zalučnim bazenima.

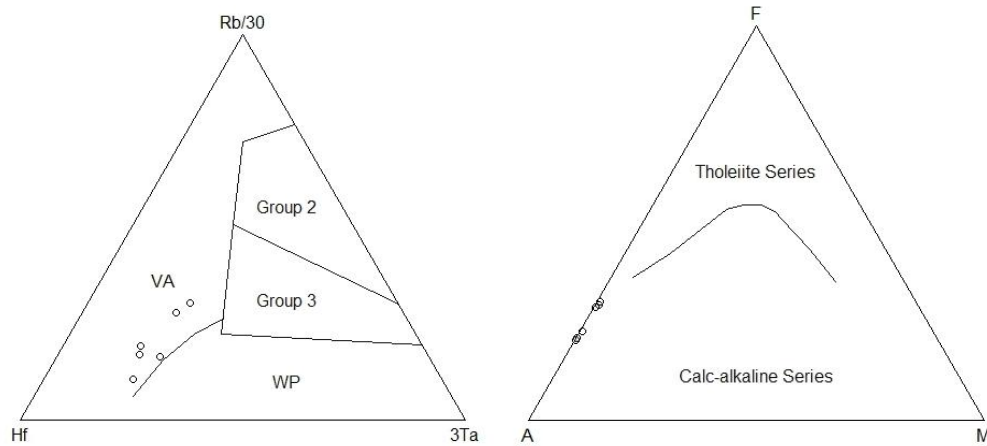
Karakteristične forme razvijene na cirkonima, gdje dominiraju {100} i {110} koje ih pretežito svrstavaju u cirkone D tipa (50%) i J5 tipa (30%), ukazuju kako su rasli iz kisele visokotemperaturne suhe alkalne magme te se nastalo magmatsko tijelo relativno brzo hladilo. Mineralni sastav granita (albit, ortoklas, pertiti i kvarc) odgovara postkolizijskim leukokraskim granitima nastalima u završnoj fazi genetskog ciklusa, a njihova boja posljedica je brojnih sitnih uklopaka hematita.

Klasifikacijski dijagrami prema WHALEN et al. (1987) uzorke požeških granita svrstava u polje A-tipa (slika 5.10). Na klasifikacijskim dijagramima za geotektonski smještaj temeljenima na elementima u tragovima, uzorci se uglavnom projiciraju uz granicu između polja granita nastalih u unutrašnjostima ploča i granita vulkanskih lukova (slike 5.11 i 5.12) što nije neobično za granite tipa A (WHALEN et al., 1987) i odgovara polju postkolizijskih granita (prema PEARCE, 1996). Na AFM dijagramu uzorci se projiciraju duž AF brida (slika 5.11) što prema PETRO et al. (1979) ukazuje na podrijetlo magme za vrijeme ekstenzijskih uvjeta.

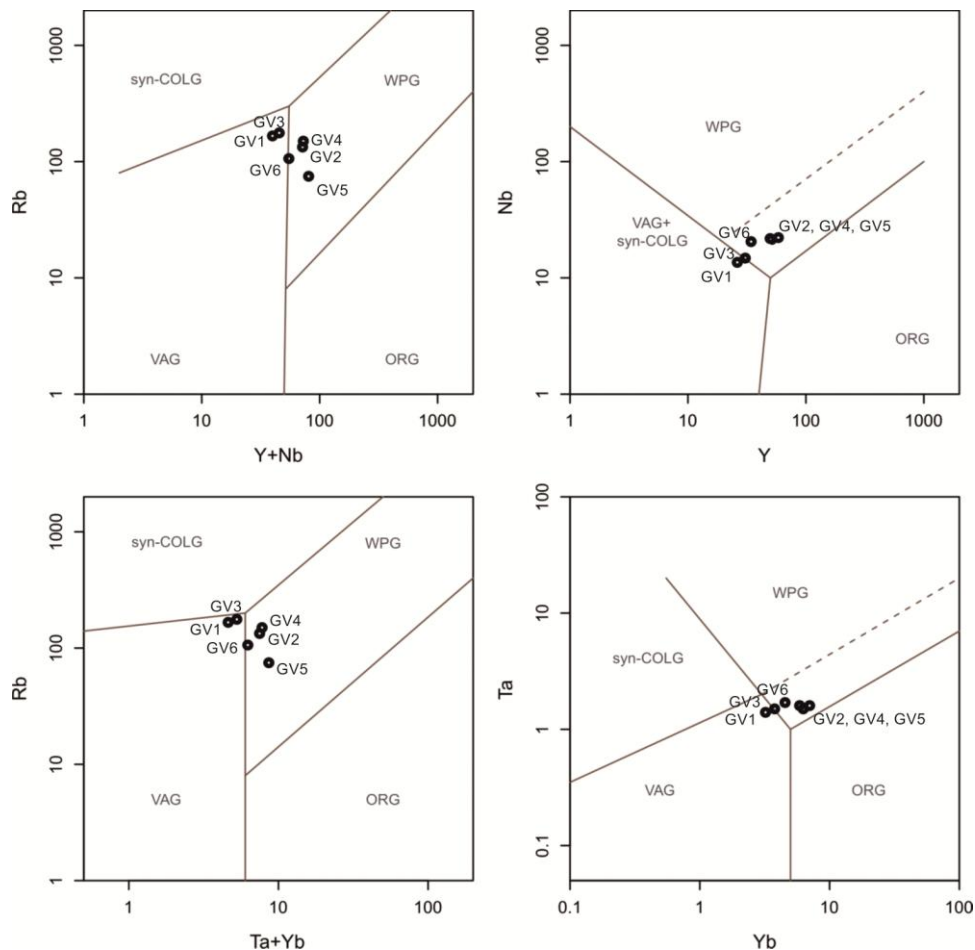
Za postanak granita tipa A generalno su prihvaćeni petrogenetski modeli koji pripadaju jednoj od dvije kategorije: A-graniti frakcionacijski su produkti mafičnih taljevina deriviranih iz plašta ili su nastali anatektičkim taljenjem stijena donje kore. Prema WHALEN et al. (1987) graniti A-tipa vjerojatno su nastali parcijalnim taljenjem F i/ili Cl bogatih suhih granulita tj. kvarcno-feldspatskih protolita iz donje kore nakon izdvajanja orogenetskog granita.



**Slika 5.10:** Klasifikacijski diskriminacijski dijagrami za odvajanje granita A-tipa od onih I i S-tipa, temeljeni na različitim omjerima glavnih elemenata i elemenata u tragovima, prema WHALEN et al. (1987). 6 analiziranih uzoraka projicira se pretežito u područje granita A-tipa. FG – frakcionirani felsični graniti; OTG – nefrakcionirani M, I i S graniti.

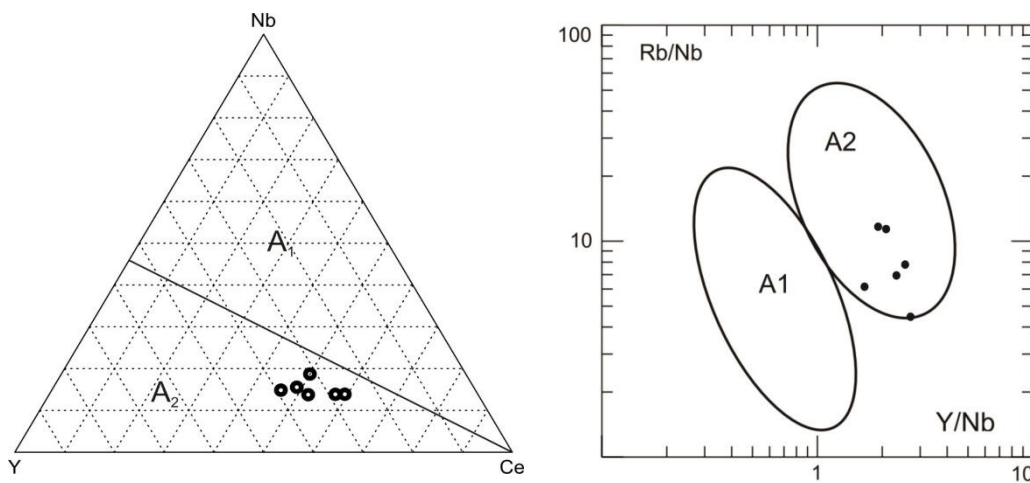


**Slika 5.11:** Lijevo: Geotektonski klasifikacijski dijagram Rb-Hf-Ta prema HARRIS et al. (1986). VA – graniti vulkanskog luka; WP – graniti unutar ploča; Grupa 2 – sinkolizijski graniti; Grupa 3 – post-kolizijski graniti. Desno: AFM klasifikacijski dijagram prema IRVINE & BARAGAR (1971).



**Slika 5.12:** Klasifikacijski dijagrami za tektonski smještaj temeljeni na koncentracijama Rb, Yb, Nb, Y i Ta prema PEARCE et al. (1984). WPG – graniti unutar ploča (*within-plate granites*); VAG – graniti vulkanskih lukova (*volcanic-arc granites*); ORG – graniti srednjeoceanskih hrptova (*ocean-ridge granites*); syn-COLG – sinkolizijski graniti (*syn-collision granites*).

EBY (1990 i 1992) unutar granita A-tipa na temelju elemenata u tragovima (prvenstveno Nb, Y i Ce) izdvaja dvije podskupine: A<sub>1</sub> i A<sub>2</sub>, za koje pretpostavlja da se razlikuju u izvorištu i geotektonskom smještaju. A<sub>1</sub> grupu karakteriziraju omjeri elemenata slični onima zapaženim za OIB i predstavlja produkte diferencijacije magma deriviranih iz izvora sličnima izvorima OIB (tj. magme derivirane taljevinama iz plašta), ali smještenima na kontinentkim riftovima ili vezane uz magmatizam u unutrašnjosti ploča. Omjeri elemenata grupe A<sub>2</sub> variraju od onih sličnima materijalu kontinentske kore pa sve do omjera karakterističnih za OIB. A<sub>2</sub> grupa predstavlja produkte postkolizijskih magmi deriviranih od materijala donje kontinentske ili subkontinentske kore uz mogući doprinos iz plašta. A<sub>1</sub> tip granita gotovo isključivo je vezan uz prave anorogene uvjete (u unutrašnjostima ploča), dok se graniti tipa A<sub>2</sub> često nalaze u postkolizijskim i/ili postorogenetskom uvjetima uglavnom 10–20 mil. god. nakon završetka kompresijske tektonike. Kao granicu između ta dva tipa postavlja omjer Y/Nb – ukoliko je manji od 1,2 riječ je o tipu A<sub>1</sub>, a ako je veći radi se o tipu A<sub>2</sub>. Prema ovoj klasifikaciji, požeški graniti spadaju u grupu A<sub>2</sub> granita (slika 5.13).



**Slika 5.13:** Klasifikacijski dijagrami Nb-Y-Ca i Y/Nb-Rb/Nb za granite A-tipa, prema EBY (1992). Uzorci požeških granita projiciraju se u polje A<sub>2</sub>.

Prema BONIN (2007) A-graniti pokazuju raznolikost geodinamskog smještaja u kojima dolaze, izloženi su u kontinentnom i oceanskom okruženju na Zemlji, ali također i na terestričkim planetima i asteroidima. Štoviše, sugerira da A-tip granita nije tipičan za Zemlju, da bi mogli biti dominantne silikatne stijene na drugim planetima jer su nastali u uvjetima koji se značajno razlikuju od onih koji prevladavaju danas na Zemlji, te da bi prvi graniti

nastali na Zemlji mogli biti A-tipa, ali da su naposljetku kroz geotektonske procese izbrisani iz geološkog zapisa Zemlje.

### 5.3. Termobarometrijske značajke magme

Rezultati analize vanjske morfologije zrna cirkona (cirkon-tipologije) ukazuju na visokotemperaturne magme temperatura oko 900 °C (slika 5.8).

Na temelju metode cirkonij-saturacije prema WATSON & HARRISON (1983), određene su temperature kristalizacije. Formula koja povezuje udio cirkonija u cirkonu s temperaturom kristalizacije je sljedeća:

$$D_{Zr}^{\text{cirkon/taljevina}} = (-3,80 - (0,85 \cdot (M - 1))) + \frac{12900}{T(K)}$$

odnosno, za izračun temperature u °C jednadžba poprima sljedeći oblik:

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{12900}{D + 3,8 + 0,85 \cdot (M - 1)} - 273$$

gdje je  $D_{Zr}^{\text{cirkon/taljevina}}$  omjer koncentracije cirkonija u stehiometrijskom cirkonu u odnosu na koncentraciju u taljevini, a M je kationski omjer definiran sljedećom formulom:

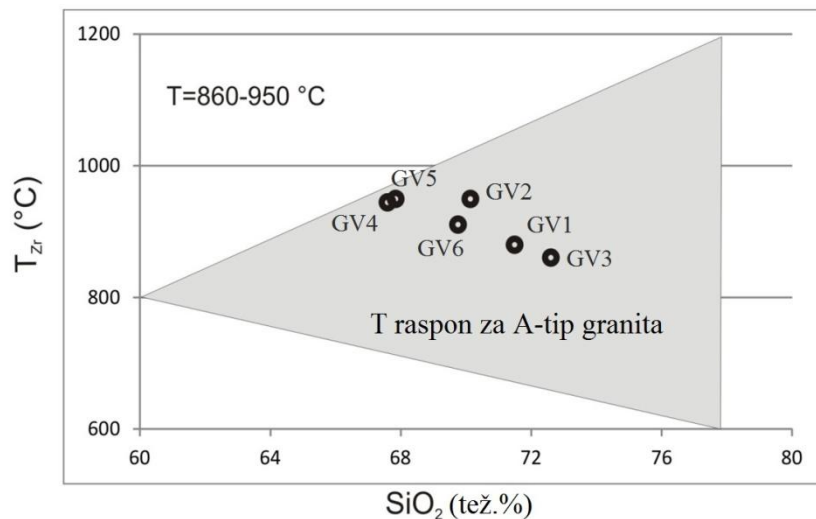
$$M = \frac{\text{Na} + \text{K} + 2\text{Ca}}{\text{Al} \cdot \text{Si}}$$

pri čemu M mora biti unutar intervala 0,9–1,7.

Temperature saturacije cirkonija izračunate su za 6 uzoraka požeških granita (tablica 5.1), a na dijagramu temperatura saturacije nasuprot udjela SiO<sub>2</sub> projiciraju se u polje karakteristično za A-tip granita (slika 5.14)

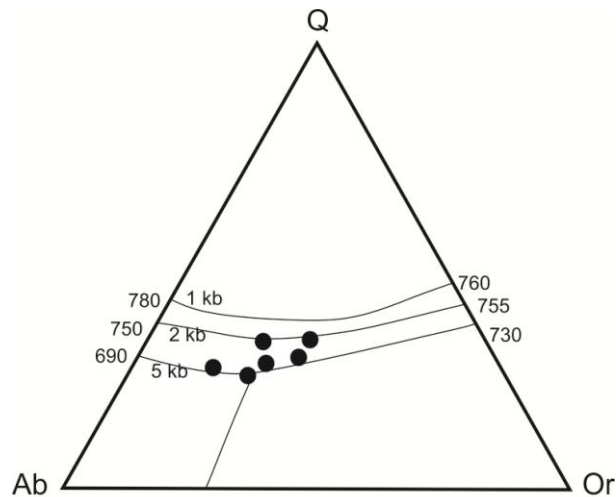
**Tablica 5.1:** Izračunate vrijednosti temperatura saturacije cirkonija prema WATSON & HARRISON (1983). M = 1,3 odgovara normalnom peraluminoznom granitu. MIN – najmanja vrijednost; MAX – najveća vrijednost.

	GV1	GV2	GV3	GV4	GV5	GV6	MIN	MAX
<b>D</b>	388,4	690,7	306,8	677,7	695,2	518,2	306,8	695,2
<b>M</b>	1,30	1,20	1,24	1,24	1,21	1,29	1,20	1,30
<b>T (°C)</b>	878	950	859	944	950	909	859	950

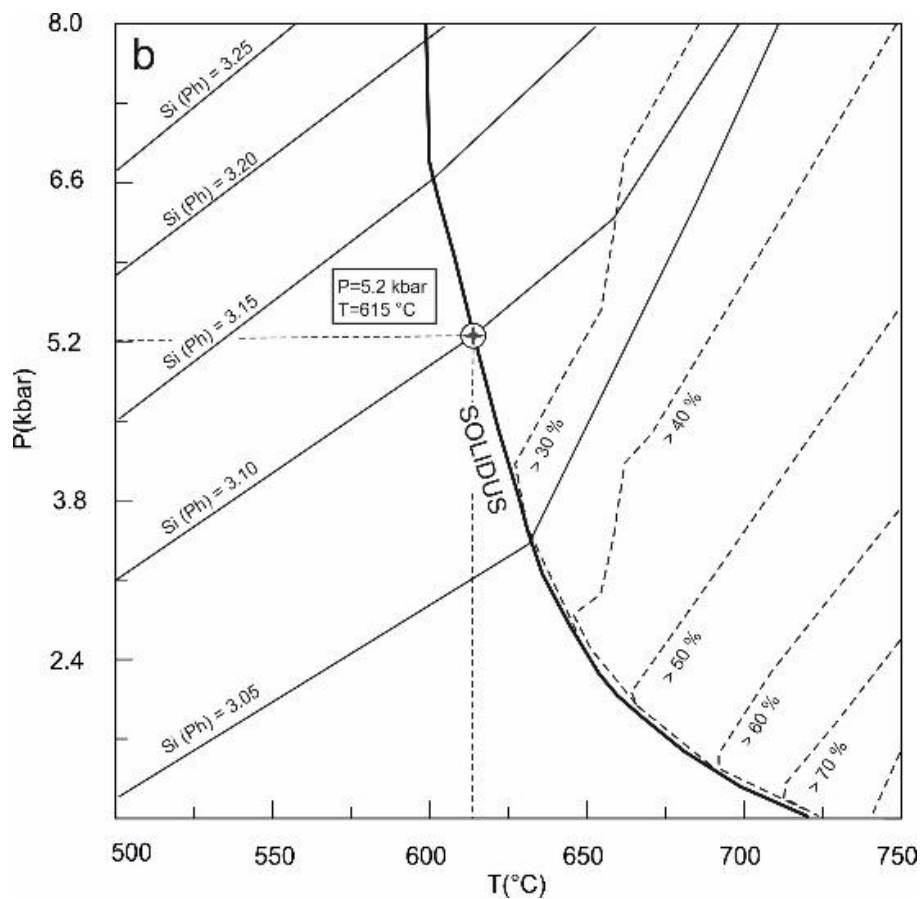


**Slika 5.14:** Temperature saturacije cirkonija prema WATSON & HARRISON (1983) u odnosu na udio  $\text{SiO}_2$ . Uočljivo linearno smanjenje temperature s povećanjem udjela  $\text{SiO}_2$ , povezano uz procese frakcionacije.

Uvjeti smještaja granitne intruzije ugrubo se mogu procijeniti pomoću trokomponentnog dijagrama kao što je Q-Ab-Or prema JOHANNES & HOLTZ (1996) (slika 5.15) i iznose 2–5 kbara i 690–750°C. Kako bi se dobili precizniji i točniji P-T uvjeti, u *Perple\_X*-u je za „bijeli tinjac“ konstruiran dijagram izopleta (eng. *isopleths*, krivulje odgovarajućeg kemijskog sastava) za udio silicija. Također je napravljen dijagram izomoda (eng. *isomodes*, krivulje odgovarajućeg volumnog udjela neke faze) za volumni udio taljevine u sustavu. Na presjeku solidusa i izoplete  $\text{Si (Ph)} = 3,10$  (koliko je analizama utvrđen udio Si u kasno kristaliziranom muskovitu, tablica 4.1) određeni su P-T uvjeti smještaja i hlađenja granitnog tijela (eng. *emplacement level*) i iznose oko 5,2 kbara i 615°C (slika 5.16), što uz prosječni geobarometrijski gradijent od 0,3 kbar/km odgovara dubini kore od oko 20 km.



**Slika 5.15:** Trokomponentni dijagram (Q-Ab-Or), uzorci se projiciraju u područje oko 2–5 kbara i 690–750°C, prema JOHANNES & HOLTZ (1996).



**Slika 5.16:** Dijagram izopleta s brojem atoma Si po formulskoj jedinki u „bijelom tinjcu“ (pune linije) i izomoda za količinu taljevine (iscrtkane linije). Presjecište solidusa i izoplete Si(Ph) = 3,10 određuje P-T uvjete smještaja stijene (*emplacement conditions*) i oni iznose približno 5,2 kbara i 615°C.



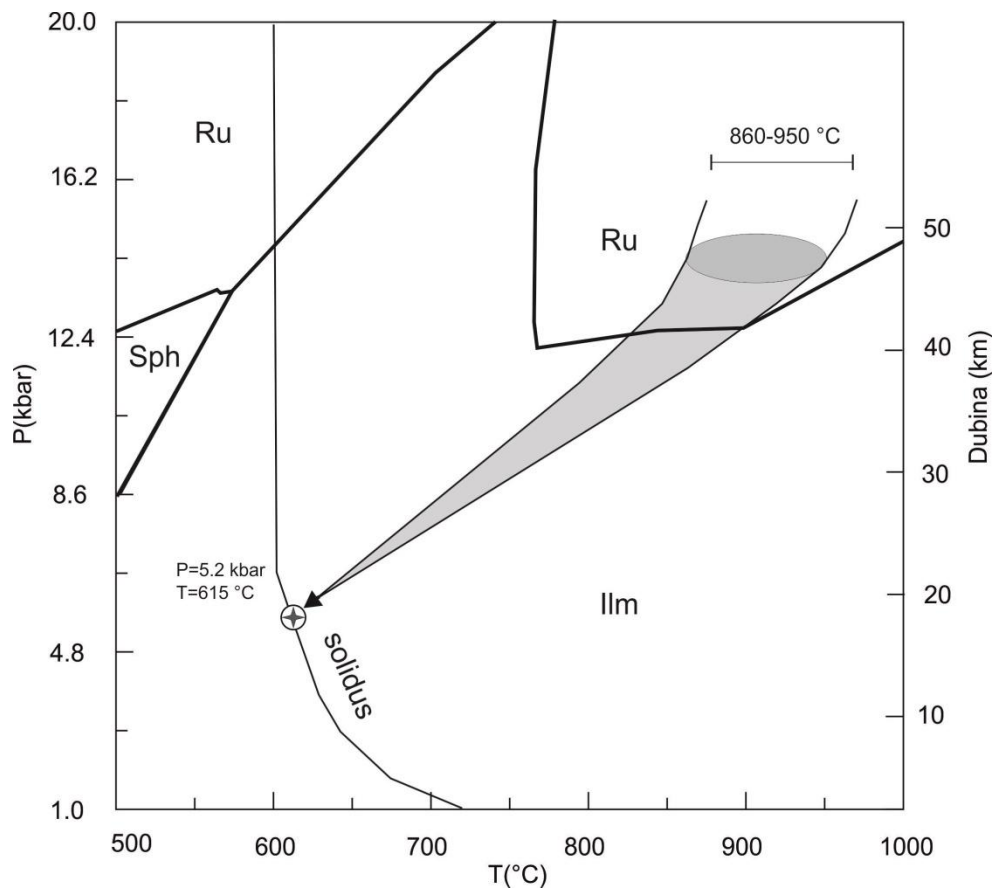
Analize kemijskog sastava cirkona provedene pomoću LA-ICP-MS-a pokazuju neznatna odstupanja od idealne formule minerala. S obzirom na širinu laserskog snopa od 25  $\mu\text{m}$  i veličinu analiziranih zrna (40–63  $\mu\text{m}$ ), optičkim istraživanjima kao i istraživanjima pomoću Raman spektroskopije može se pretpostaviti da dio elemenata koji ne odgovara formuli cirkona pripada sastavu uklopaka. U dijelu analiziranih cirkona jasno su se mogle uočiti čvrste inkluzije (slike 4.8. i 4.10.), a u nekim slučajevima i odrediti njihov sastav (slika 4.11.). Za dio analiza to nije bilo moguće, ali se ipak iz stehiometrijskog odnosa analiziranih elemenata može pretpostaviti o kojim mineralima može biti riječ. Tako se na temelju stehiometrijskog omjera Fe i Ti u analiziranim zrnima mogu se pretpostaviti inkluzije rutila (tablica 5.2).

**Tablica 5.2:** Udjeli Fe i Ti u analiziranim zrnima cirkona. Na temelju vrijednosti stehiometrijskog omjera Fe:Ti može se pretpostaviti o kojoj je mineralnoj inkluziji riječ: Fe:Ti  $\approx 1$  (ilmenit), Fe:Ti  $\ll 1$  (rutil), Fe:Ti  $\gg 1$  (hematit). Primjerice, analize 1, 4, 5, 6, 8, 10, 11, 12, 13 odgovaraju sastavu rutila. Pritom treba uzeti u obzir da se ne radi o apsolutno čistim mineralima. Vrijednosti za tež. udjele Fe i Ti preuzete iz tablice 4.7. Izračun se temelji na sljedećoj jednakosti:

$$\frac{Fe}{Ti} = \frac{N(Fe)}{N(Ti)} = \frac{m(Fe)/M(Fe)}{m(Ti)/M(Ti)} = \frac{w(Fe)*m(uzorka)/Ar(Fe)}{w(Ti)*m(uzorka)/Ar(Ti)} = \frac{w(Fe)/Ar(Fe)}{w(Ti)/Ar(Ti)}$$

Analiza	w(Fe) [ppm]	w(Fe)/Ar(Fe)	w(Ti) [ppm]	w(Ti)/Ar(Ti)	Fe/Ti
1	263	4,70	12460	260,28	0,02
2	546	9,77	2769	57,85	0,17
3	341	6,10	921	19,23	0,32
4	120	2,14	7310	152,71	0,01
5	338	6,05	2614	54,61	0,11
6	29	0,51	4147	86,63	0,01
7	416	7,45	2811	58,72	0,13
8	412	7,38	3829	79,98	0,09
9	4706	84,25	998	20,85	4,04
10	77	1,38	3531	73,75	0,02
11	198	3,55	9428	196,94	0,02
12	463	8,30	8806	183,96	0,05
13	143	2,57	1309	27,33	0,09
14	11422	204,51	13551	283,08	0,72
15	1618	28,96	1696	35,42	0,82

P-T uvjeti smještaja intruzije dobiveni geotermobarometrijskim modeliranjem (slika 5.16) preklapljeni s izračunatim poljima stabilnosti rutila kao što su metodološki pokazali BALEN et al. (2015) ukazuju na prvotno visokotemperaturno magmatsko ognjište smješteno na dubini od 40 km (ili i većoj) nakon čega se magma izdignula do dubine 20 km gdje se i ohladila (slika 5.17). Na takvo duboko smješteno magmatsko ognjište, ali i naglo ohlađivanje, ukazuju i minerali kumdykolit i kokchetavit, detektirani Raman spektroskopijom kao inkluzije u cirkonima.



**Slika 5.17:** Dijagram polja stabilnosti titanovih minerala (titanita, ilmenita i rutila) preklapljen s P-T uvjetima smještaja granitnog tijela. Ilm – ilmenit; Ru – rutil; Sph – titanit (sfen).

Kumdykolit je metastabilna polimorfna modifikacija albita. Kristalizira u rompskom sustavu, a da sada je nađen u vidu inkluzija ne većih od 10  $\mu\text{m}$  unutar polimineralnih džepova inkluzija unutar omfacita u eklogitu (HWANG et al., 2009), u jezgri koncentrično zoniranih metalnih sulfida u meteoritu (NÉMETH et al., 2013) i u polimineralnim čvrstim inkluzijama

unutar granata u viskotlačnom granulitu koji sadrži i dijamante (KOTKOVÁ et al., 2014). Nastaje naglim hlađenjem pri nagloj ekshumaciji stijene i njezinom brzom hlađenju, na temperaturama višim od 1000°C (NÉMETH et al., 2013).

Kokchetavit je metastabilna polimorfna modifikacija kalijskog feldspata. Kristalizira u heksagonskom sustavu, a do sada je nađen u vidu inkluzija ne većih od 10 µm u klinopiroksenima i granatima unutar granitskih i biotitskih gnajseva te kalcijsko-silikatnih stijena visokotlačnog metamorfizma (HWANG et al., 2004; HWANG et al., 2013; MIKHNO et al., 2013). Procijenjena vrijednost P-T uvjeta iznosi 900–1000°C i 5,8–6,5 GPa (HWANG et al., 2004) i, iako se prvotno pretpostavljalo da je vezan isključivo uz visokotlačne (UHP) uvjete (HWANG et al., 2004; MIKHNO et al., 2013), u kombinaciji s kumdykolitom i kristobalitom čini prvotni kemijski zapis o originalnoj taljevini (tzv. nanograniti) i ukazuje na brzo hlađenje stijene nakon što se magma iz dubljih dijelova brzo izdigla u pliće i hladnije dijelove (FERRERO et al., 2015).

Eksolucijske lamele vidljive na opakim mineralima i zrnima feldspata, prisustvo polimorfni (nestabilni) modifikacija K-feldspata i albita, ali i omjer duljine i širine zrna cirkona stoga ukazuju kako je proces izdizanja za 20 (ili više) km morao biti (u geološkom smislu) vrlo brz.

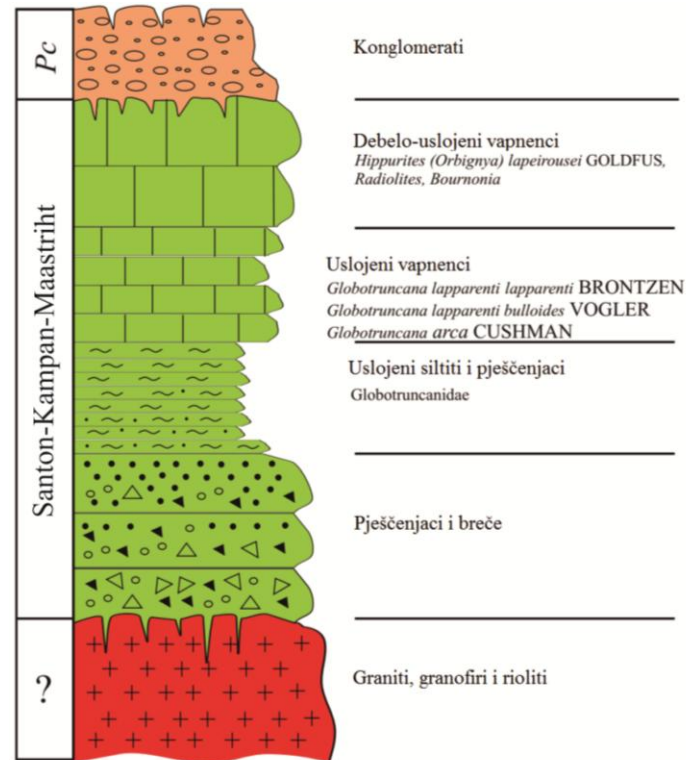
#### 5.4. Starost granita i stratigrafija

Starost granita Požeške gore određena je Rb-Sr metodom i iznosi  $71,5 \pm 2,8$  mil. god. što odgovara kampan–maastrihtu (PAMIĆ et al., 1988). Međutim, u bazi gornjokrednih sedimentnih naslaga santonske starosti nalaze se breče s fragmentima crvenih granita (slika 5.18), što ne odgovara određenoj starosti, tj. graniti bi trebali biti barem 15 mil. god. stariji.

Na cirkonima izdvojenima iz požeških granita određena je starost metodom U-Th-Pb pomoću LA-ICP-MS-a. Vrijednosti dobivene ovom metodom iznose 85–87 mil. god. (BALEN et al., 2017b, c, d) što odgovara kasnom konijaku do ranom santonu i podudara se s litostratigrafskim obilježjima gornjokrednih naslaga Požeške gore.

Analize određivanja starosti granita koje su proveli PAMIĆ et al. (1988) provedene su na 3 uzorka granita s jednog lokaliteta i 2 uzorka riolita, gdje pritom upravo uzorci granita nisu analitički tretirani na isti način kao i ostali analizirani uzorci („*Sr isotopic compositions*

measured on unspiked aliquants of sample“; PAMIĆ et al, 1988; str. [9], tj. mjereno na nestandardiziranim alikvotima uzoraka) pa postoji mogućnost analitičke pogreške i nepreciznosti.



**Slika 5.18:** Geološki stup gornjokrednih naslaga Požeške gore, preuzeto i prilagođeno iz JAMIČIĆ (2007).

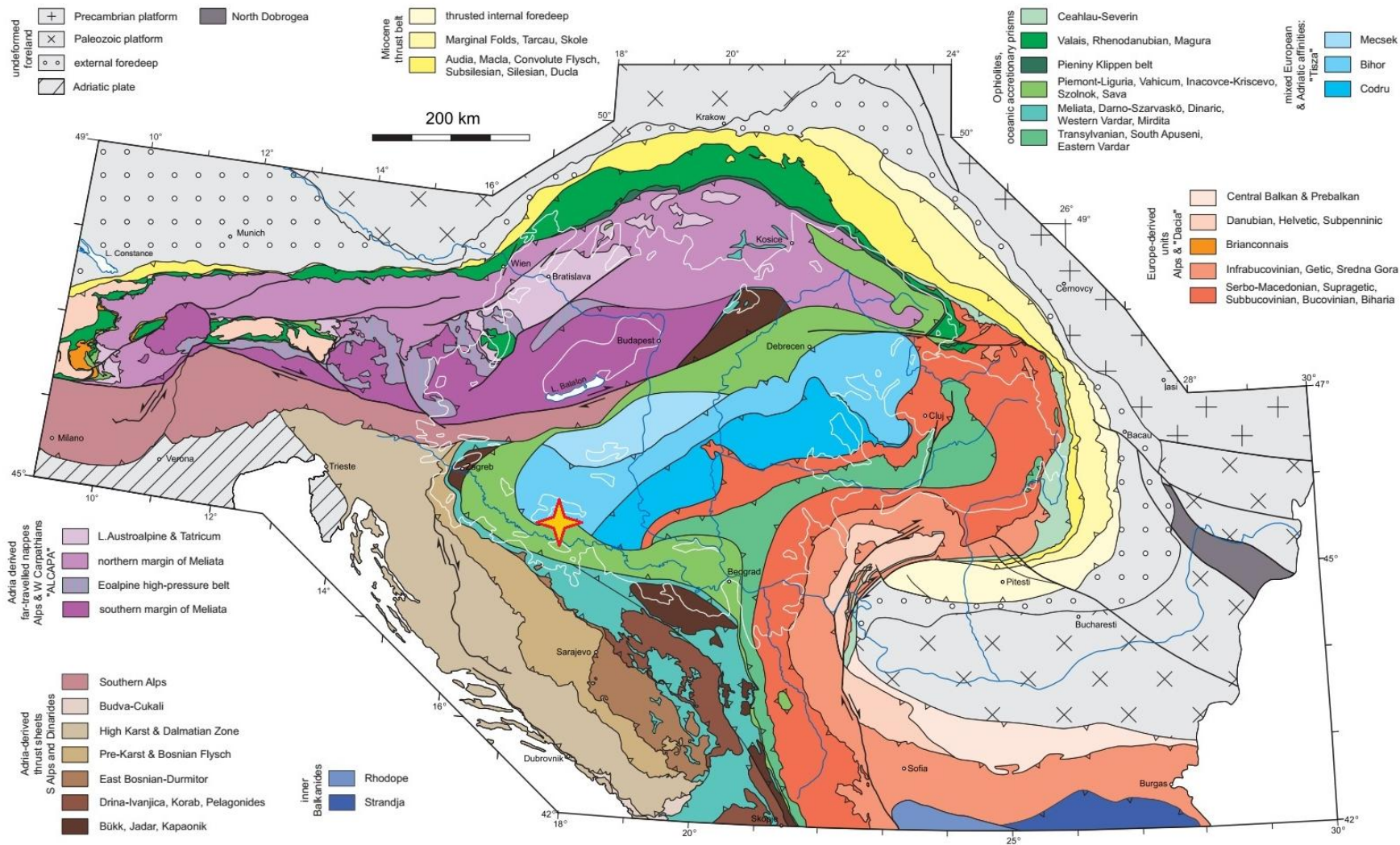
## 5.5. Geotektonski model

Slika 5.19 prikazuje područje Panonskog bazena nastalo pod utjecajem ekstenzijske tektonike. Ovaj prostor karakterizira velika geotektonska raznolikost i kompleksnost geoloških jedinica. Panonski bazen okružuju 3 velika planinska lanca alpske starosti: Alpe na sjeverozapadu, Karpati na sjeveru i sjeveroistoku te Dinaridi na jugozapadu. Na prikazanom se području u razdoblju kasne krede zatvorio zapadni krak Neotethys oceana te je došlo do stvaranja suturne zone koja markira koliziju Europe (tj. Tisije, fragmenta odvojenog s južnog ruba europske ploče u vrijeme srednje jure) sa sjevera i Afrike (točnije Adrie) s juga, s potonjom kao subducirajućom pločom (slika 5.20). Požeška gora smješena je upravo unutar te suturne zone.

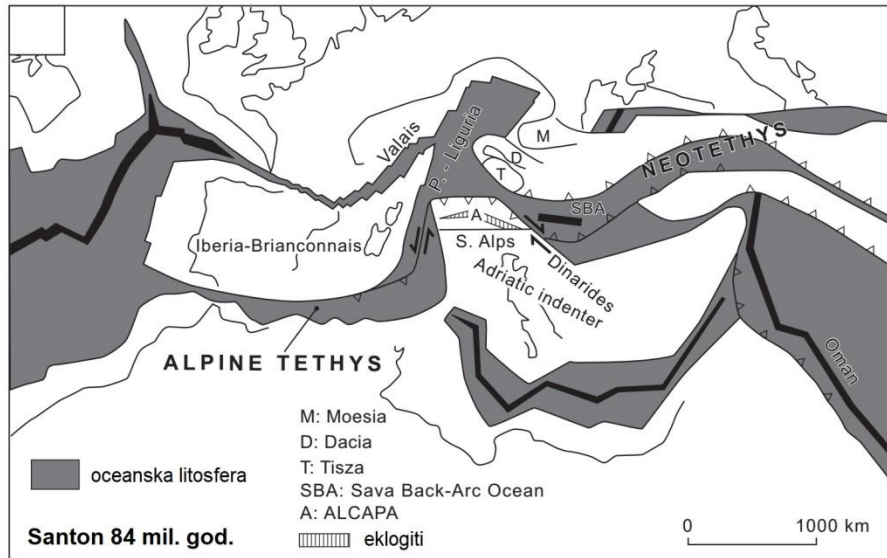
Plate 1

MAJOR TECTONIC UNITS OF THE ALPS, CARPATHIANS AND DINARIDES

S.M. Schmid, D. Bernoulli, B. Fügenschuh, L. Matenco, R. Schuster, M. Tischler and K. Ustaszewski



Slika 5.19: Geološka karta šireg regionalnog područja preuzeta iz SCHMID et al. (2008). Zvezdica označava položaj Požeške gore.

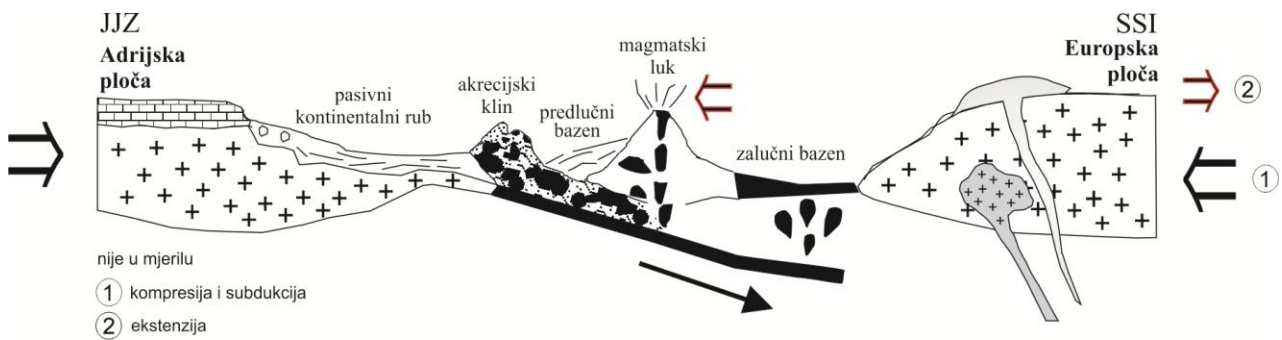


**Slika 5.20:** Skica dodirnog područja Europe i Afrike, prikazuje geotektonsku situaciju prostora pred kraj krede, preuzeto i prilagođeno iz SCHMID et al. (2008).

Sava-zona u području sjevernih Dinarida predstavlja suturu između adrijske i europske ploče, a sastoji se pojaseva ofiolita (ostataka Sava-zalučnog oceana, eng. *Sava Back-Arc Ocean*) te magmatskih i metamornih stijena. Ti ostaci deformirani su u akrecijski klin i utisnuti na distalni rub Adrije za vrijeme maastrichta (SCHMID et al., 2008).

Prema DAHLQUIST et al. (2010), upravo smične zone i veliki rasjedi (kao što je u ovom slučaju Sava-zona) igraju značajnu ulogu stvarajući odgovarajuće uvjete (svojevrnsne uzlazne tokove) za izdizanje astenosferskog materijala i topline prema kori te smještaj alkalnih felsičnih magmi (formiranje granita A-tipa).

Ekstenzijski uvjeti na području europske ploče te taljenje materijala donje kontinentske kore (metasedimenti granulitnog facijesa; vjerojatno potaknuto toplinom oslobođenom prilikom taljenja materijala gornjeg plašta) dovelo je do nakupljanja magme u dubljim dijelovima (40–50 km dubine). Uslijedilo je zatim izdizanje granitne magme duž Sava-zone te smještaj na dubinama oko 20 km (slika 5.21).



**Slika 5.21:** Model kasnokredne subdukcije Adrije pod Europu (1), nakon čega je uslijedio prijelaz u ekstenzijske uvjete (2). Požeški graniti formirani su u ekstenzijskim uvjetima zajedno s prostorno vezanim riolitima, a u području zalučnog bazena formirani su prostorno vezani bazalti. Slika preuzeta i prilagođena iz BALEN et al. (2017a).

Dubina smještaja granitnog tijela od ~20 km zasigurno daje novu sliku o međusobnom odnosu riolita i granita Požeške gore i time isključuje mogućnost intruzije granita u riolite, kako je pretpostavio PAMIĆ (1987; iako je napomenuto da su graniti i rioliti izrazito rastrošeni, s vrlo sličnim korama trošenja što može predstavljati problem pri njihovom terenskom razlikovanju). Također, recentno dobivene vrijednosti starosti granita (BALEN et al., 2017c) dovode u pitanje i njihovo zajedničko podrijetlo iz iste primarne magme (kogenezu) ili čak nastanak riolita iz granita, koje su prethodno bile temeljene na istoj starosti granita i riolita (PAMIĆ et al., 1988) te geokemijskim podacima (PAMIĆ, 1987; PAMIĆ et al., 1989). Kako bi se razriješio problem njihove geneze (kogeneze?) trebalo bi provesti adekvatne analize starosti, primjerice na cirkonima, te detaljnije analizirati geokemijske podatke o riolitima i usporediti ih s geokemijskim karakteristikama ovdje analiziranog granita.

## 6. ZAKLJUČAK

Petrografskim i geokemijskim analizama crvenih granita s Požeške gore te analizama akcesornih minerala utvrđeno je sljedeće:

- 1.) Požeški graniti visoko su frakcionirani alkalni peraluminozni graniti, koji pokazuju karakteristike A-tipa granta (niski udio CaO, MgO, MnO i FeO uz relativno visoki  $\text{FeO}_{\text{tot.}} / (\text{FeO}_{\text{tot.}} + \text{MgO})$ ). Odgovaraju nastanku iz oksidiziranih, željezom bogatih magmi.
- 2.) Karakteristični omjeri Zr/Hf, Rb/Sr, K/Rb, K/Ba te Ba/Rb ukazuju na značajan udio materijala kore u taljevini koja je generirala granite (dubine veće od 20–30 km), uz manji udio magme plašnog podrijetla. Na temelju geokemijskih karakteristika i geotektonskih klasifikacija požeški graniti odgovaraju granitima tipa A<sub>2</sub>, tj. granitima koji se javljaju u ekstenzijskim uvjetima, nastali iz postkolizijskog materijala donje kontinentske ili subkontinentske kore uz moguć doprinos plašnog materijala.
- 3.) Detektirani akcesorni minerali prisutni u granitu su hematit, apatit, bijeli tinjac i cirkoni. Crvena boja granita potječe od prisutnosti hematita. Dodatno su detektirane i inkluzije u cirkonima koje odgovaraju sljedećim mineralima: hematitu, apatitu, kumdykolitu, kockchetavitu te rutilu.
- 4.) Temperatura saturacije cirkonija u magmi, rezultati morfološke analize cirkona prema Pupinu te geotermobarometrijska modeliranja ukazuju na visokotemperaturne (860–950°C) alkalne magme, generirane na dubinama od barem 40–50 km. P-T uvjeti smještaja granitne intruzije iznose 5,2 kbara i 615°C što odgovara dubini od 20 km. Pertitne lamele, eksolucije Ti-faze u hematitu, prisustvo kumdykolita i kokchetavita te omjer duljine i širine zrna cirkona ukazuju kako je proces izdizanja magme s dubine od 40–50 km do dubine smještaja bio vrlo brz.
- 5.) A-graniti Požeške gore formirani su u ekstenzijskim tektonskim uvjetima i vezani su uz subdukciju Adrijske ploče pod Europsku. Taljenje materijala donje kontinentske kore vjerojatno je potaknuto toplinom oslobođenom prilikom taljenja materijala gornjeg plašta. Izdizanje magme koje je uslijedilo fokusiralo se duž Sava-zone, suture koja predstavlja kasnokrednu kolizijsku zonu između Adrije i Europe. Pojava ovih granita ukazuje da je na europskom rubu prijelaz iz kompresijskog tektonskog režima u ekstenzijski započeo prije 85–87 mil. god.



**7. LITERATURA**

- BALEN, D., BRLEK, M., ILIJANIĆ, N., JERKOVIĆ, I., KUREČIĆ, T., MIŠUR, I. & STOLIĆ, J. (2014): Morfologija cirkona – primjena u geološkim istraživanjima. Znanstveni skup Suvremena kristalografija u Hrvatskoj, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, 123–134.
- BALEN, D., MASSONNE, H.-J. & PETRINEC, Z. (2015): Collision-related Early Paleozoic evolution of a crustal fragment from the northern Gondwana margin (Slavonian Mts., Tisia Mega-Unit, Croatia): reconstruction of the P-T path, timing and paleotectonic implications. *Lithos*, 232, 211–228.
- BALEN, D., MASSONNE, H.-J. & LIHTER, I. (2017a): Alpine metamorphism of low-grade schists from the Slavonian Mountains (Croatia): new P-T and geochronological constraints. *International Geology Review*, DOI: 10.1080/00206814.2017.1328710.
- BALEN, D., SCHNEIDER, P., MASSONNE, H.-J., OPITZ, J. & PETRINEC, Z. (2017b): A Cretaceous A-type granite from the Europe-Adria collisional zone: a marker of geodynamic changes. *Goldschmidt 2017 Abstracts*, Paris, France.
- BALEN, D., SCHNEIDER, P., MASSONNE, H.-J., OPITZ, J., PUTIŠ, M., LUPTÁKOVÁ, J. & PETRINEC, Z. (2017c): Zircon grains in A-type granite and their inclusions as recorder of upper mantle conditions in the Croatian segment of the Late Cretaceous collisional zone between Europe and Adria. In: *Book of abstracts*, (Eds.: Nasdala, L., Broska, I. & Novák, M.). CAM-2017, Conference on Accessory Minerals, Beč.
- BALEN, D., SCHNEIDER, P., MASSONNE, H.-J., OPITZ, J. & PETRINEC, Z. (2017d): From Compression to Extension: Cretaceous A-type Granite as Indicator of Geodynamic Changes in the Adria Part of the European Neotethys Suture Zone, Abstract V13D-0417, 2017 Fall Meeting, AGU, New Orleans.
- BARBARIN, B. (1999): A review of the relationships between granitoid types, their origins and their geodynamic environments. *Lithos*, 46, 605–626.
- BAU, M. (1996): Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 123, 323–333.

- BELAK, M., HALAMIĆ, J., MARCHIG, V. & TIBLJAŠ, D. (1998): Upper Cretaceous – Paleogene Tholeiitic Basalts of the Southern Margin of the Pannonian Basin: Požeška gora Mt. (Croatia). *Geologia Croatica*, 51/2, 163–174.
- BELOUSOVA, E. A., GRIFFIN W. L. & O'REILLY S. Y. (2006): Zircon Crystal Morphology, Trace Element Signatures and Hf isotope Composition as a Tool for Petrogenetic Modelling: Examples from Eastern Australian Granitoids. *Journal of Petrology*, 47/2, 329–353.
- BENISEK, A. & FINGER, F. (1993): Factors controlling the development of prism faces in granite zircons: a microprobe study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 114, 441–451.
- BONIN, B. (2007): A-type granites and related rocks: Evolution of a concept, problems and prospects. *Lithos*, 97, 1–29.
- BOYNTON, W. V. (1984): Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: *Rare earth element geochemistry* (Ed.: Henderson, P. ). Elsevier, 63–114.
- BREITER, K. & ŠKODA, R. (2017): Zircon and whole-rock Zr/Hf ratios as markers of the evolution of granitic magmas: Examples from the Teplice caldera (Czech Republic/Germany). *Mineral Petrology*, 111, 435–457.
- CHAPPELL, B. W. & WHITE, A. J. R. (1974): Two contrasting granite types. *Pacific Geology*, 8, 173–174.
- COHEN, K. M., FINNEY, S. C., GIBBARD, P. L. & FAN, J.-X. (2013; updated): The ICS International Chronostratigraphic Chart. *Episodes*, 36, 199–204.
- COLLINS, W. J., BEAMS, S. D., WHITE, A. J. R. & CHAPPELL, B. W. (1980): Nature and origin of A-type granites with particular reference to south-eastern Australia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 80, 189–200.
- CONDIE, K. C. (1973): Archean Magmatism and Crustal Thickening. *Geological Society of America Bulletin*, 84, 2981–2991.
- CONNOLLY, J. A. D. (1990): Multivariable phase diagrams; an algorithm based on generalized thermodynamics. *American Journal of Science*, 290. 666–718.

- CONNOLLY, J. A. D. (2005): Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation. *Earth and Planetary Science Letters*, 236, 524–541.
- CORFU, F., HANCHAR, J. M., HOSKIN, P. W. O. & KINNY, P. (2003): Atlas of zircon textures. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 53, 469–500.
- CZAMANSKE, G. K., ISHIHARA, S. & ATKIN, S. A. (1981): Chemistry of rock-forming minerals of the Cretaceous–Palaeocene batholith in south-western Japan and implications for magma genesis. *Journal of Geophysical Research*, 86, 10431–10469.
- DAHLQUIST, J. A., ALASINO, P. H., EBY, G. N., GALINDO, C. & CASQUET, C. (2010): Fault controlled Carboniferous A-type magmatism in the proto-Andean foreland (Sierras Pampeanas, Argentina): Geochemical constraints and petrogenesis. *Lithos*, 115, 65–81.
- DALL'AGNOL, R. & DE OLIVEIRA, D. C (2006): Oxidized, magnetite-series, rapakivi-type granites of Carajás, Brazil: Implications for classification and petrogenesis of A-type granites. *Lithos*, 93, 215–233.
- DEER, W., HOWIE, R.A. & ZUSSMAN, J. (2013): An introduction to the rock-forming minerals. Mineralogical society, 498 str.
- DE LA ROCHE, H., LETERRIER, J., GRANDCLAUDE, P. & MARCHAL, M. (1980): A classification of volcanic and plutonic rocks using R1,R2-diagrams and major element analysis—its relationships with current nomenclature. *Chemical Geology* 29, 183–210.
- EBY, G. N. (1990): The A-type Granitoids: A Review of Their Occurrence and Chemical Characteristics and Speculations on Their Petrogenesis. *Lithos*, 26, 115–134.
- EBY, G. N. (1992): Chemical subdivision of the A-type granitoids: Petrogenetic and tectonic implications. *Geology*, 20/7, 641–644.
- FERRERO, S., ZIEMANN, M. A., ANGEL, R. J., O'BRIEN, P. J. & WUNDER, B. (2016): Kumdykolite, kokchetavite, and cristobalite crystallized in nanogranites from felsic granulites, Orlica–Sněžnik Dome (Bohemian Massif): not evidence for ultrahigh–pressure conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171/3, doi: 10.1007/s00410-015-1220-x

- FINCH, R.J. & HANCHAR, J.M. (2003): Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 53, 1–25.
- FROST, B. R., BRANES, C. G., COLLINS, W. J., ARCULUS, R. J., ELLIS, D. J. & FROST, C. D. (2001): A Geochemical Classification for Granitic Rocks. *Journal of Petrology*, 42/11, 2033–2048.
- FROST, C. D. & FROST, B. R. (2011): On Ferroan (A-type) Granitoids: their Compositional Variability and Modes of Origin. *Journal of Petrology*, 32, 39–53.
- HALAMIĆ, J., BELAK, M. & PAVELIĆ, D. (1993): The sedimentological significance and stratigraphic position of coarse-grained red beds (?Oligocene) of the northwestern margin of Mt. Požeška gora (north Croatia). *Geologia Croatica*, 46/1, 137–143.
- HANCHAR, J. M. & MILLER, C. F. (1993): Zircon zonation patterns as revealed by cathodoluminescence and backscattered electron images: Implications for interpretation of complex crustal histories. *Chemical Geology*, 110, 1–13.
- HARLEY, S.L., KELLY, N.M. (2007): Zircon – tiny but timely. *Elements*, 3/1, 13–18.
- HARRIS, N. B. W., PEARCE, J. A. & TINDLE, A. G. (1986): Geochemical characteristics of collision-zone magmatism. In: Coward M.P. and Reis A.C. (eds.), *Collision tectonics*. Special Publications, London, Geological Society, 19, 67–81.
- HOSKIN, P. W. O. & IRELAND, T. R. (2000): Rare earth element chemistry of zircon and its use as a provenance indicator. *Geology*, 28, 627–630.
- HOSKIN, P. W. O. & SCHALTEGGER, U. (2003): The Composition of Zircon and Igneous and Metamorphic Petrogenesis. *Reviews in Mineralogy and Petrology*, 53, 27–62.
- HURAI, V., HURAI OVÁ, M., SLOBODNÍK, M. & THOMAS, P. (2015): *Geofluids: Developments in Microthermometry, Spectroscopy, Thermodynamics, and Stable Isotopes*. Elsevier, Amsterdam, xiv + 489 str.
- HWANG, S.-L., SHEN, P., CHU, H.-T., YUI, T.-F., LIOU, J. G., SOBOLEV, N. V., ZHANG, R.-U., SHATSKY, V. S. & ZAYACHKOVSKY, A. A. (2004): Kokchetavite: a new potassium-feldspar polymorph from the Kokchetav ultrahigh-pressure terrain. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 148, 380–389.

- HWANG, S. L., SHEN, P., CHU, H. T., YUI, T. F., LIOU, J. G. & SOBOLEV N. V. (2009): Kumdykolite, an orthorhombic polymorph of albite, from the Kokchetav ultrahigh-pressure massif, Kazakhstan. *European Journal of Mineralogy*, 21, 1325–1334.
- HWANG, S. L., YUI, T. F., CHU, H. T., SHEN, P., LIOU, J. G. & SOBOLEV, N. V. (2013): Oriented kokchetavite compound rods in clinopyroxene of Kokchetav ultrahigh-pressure rocks. *Journal of Asian Earth Sciences*, 63, 56–69.
- IRVINE, T. N. & BARAGAR, W. R. A. (1971): A Guide to the Chemical Classification of the Common Volcanic Rocks. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 8, 523–548.
- ISHIHARA, S. (1977): The magnetite-series and ilmenite-series granitic Rocks. *Mining Geology* 27, 293–305.
- ISHIHARA, S. (2004): The redox state of granitoids relative to tectonic setting and Earth history: The magneite-ilmenite series 30 years later. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 95, 23–33.
- JAMIČIĆ, D. (2007): Upper Cretaceous deposits of the Požeška gora Mt. (Croatia). *Natura Croatica*, 16/2, 105–120.
- JOHANNES, W. & HOLTZ, F. (1996): Petrogenesis and Experimental Petrology of Granitic Rocks. *Minerals and Rocks*, 22, Springer, Berlin, 115–275.
- KOTKOVÁ, J., ŠKODA, R. & MACHOVIČ, V. (2014): Kumdykolite from the ultrahigh-pressure granulite of the Bohemian Massif. *American Mineralogist*, 99, 1798–1801.
- LAMEYRE, J. (1980): Les magmas granitiques: leurs comportements, leurs associations et leurs sources. *Memoire hors-serie Societe Geologique de France*, 10, 51–62.
- LAMEYRE, J. & BOWDEN, P. (1982): Plutonic rock types series: discrimination of various granitoid series and related rocks. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 14, 169–186.
- LE BAS, M. J. & STRECKEISEN, A. L. (1991): The IUGS systematics of igneous rocks. *Journal of the Geological Society London*, 148, 825–833.
- LE MAITRE, R. W., BATEMAN, P., DUDEK, A., KELLER, J., LAMEYRE, J., LE BAS, M. J., SABINE, P. A., SCHMID, R., SORENSEN, H., STRECKEISEN, A., WOOLLEY, A. R. & ZANETTIN, B. (1989): A classification of igneous rocks and

- glossary of terms: recommendations of the international union of geological sciences subcommission on the systematics of igneous rocks. Blackwell Scientific Publications, Oxford, U.K., 193 str.
- MAHDY, N. M., EL KALIOUBI, B. A., WOHLGEMUTH-UEBERWASSER, C. C., SHALABY, M. H. & EL-AFANDY, A. H. (2015): Petrogenesis of U- and Mo-bearing A2-type granite of the Gattar batholith in the Arabian Nubian Shield, Northeastern Desert, Egypt: Evidence for the favorability of host rocks for the origin of associated ore deposits. *Ore Geology Reviews*, 71, 57–81.
- MARSCHALL, H. R., DOHMEN, R. & LUDWIG, T. (2013): Diffusion-induced fractionation of niobium and tantalum during continental crust formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 375, 361–371.
- MASON, B. (1966): *Principals of Geochemistry*. 3rd Edition, John Wiley & Sons, New York, 610 str.
- MASSONNE, H.-J., CLARKE, D. B. & MACDONALD, M. A. (2010): Intrusion level of the Musquodoboit Batholith in Nova Scotia, Canada. *Zeitschrift für Geologische Wissenschaften*, 38 (2–3), 181–194.
- MIDDLEMOST E. A. K. (1985): *Magmas and Magmatic Rocks. An Introduction to Igneous Petrology*. Longman, London, x + 266 str.
- MIKHNO, A. O., SCHMIDT, U. & KORSAKOV, A. V. (2013): Origin of K-cymrite and kokchetavite in the polyphase mineral inclusions from Kokchetav UHP calc-silicate rocks: evidence from confocal Raman imaging. *European Journal of Mineralogy*, 25, 807–816.
- NABELEK, P. I. & LIU, M. (2004): Petrologic and thermal constraints on the origin of leucogranites in collisional orogens. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 95, 73–85.
- NÉMETH, P., LEHNER, S.W., PETAEV, M.I. & BUSECK, P. (2013): Kumdykolite, a high-temperature feldspar from an enstatite chondrite. *American Mineralogist*, 98, 1070–1073.
- PAMIĆ, J. (1987): Mladoalpinski alkalijsko-feldspatski graniti (aljaskiti) Požeške gore u Slavoniji. *Geologija*, 30, 183–205.

- PAMIĆ, J., LANPHERE, M. & MCKEE, E. (1988): Radiometric ages of metamorphic and associated igneous rocks of the Slavonian Mountains in the southern part of the Pannonian basin. *Acta geologica*, 18, 13–39.
- PAMIĆ, J., INJUK J. & JAKŠIĆ M. (1989): Prilog geokemijskom poznavanju gornjokredne bimodalne vulkanske asocijacije Požeške gore u Slavoniji (Sjeverna Hrvatska, Jugoslavija). *Geologija*, 31/32, 415–435.
- PEARCE, J. A. (1983): Role of the sub-continental lithosphere in magma genesis at active continental margin. In: *Continental basalts and mantle xenoliths* (Eds.: Hawkesworth, C. J. & Norry, M. J.). Shiva, Nantwich, 230–249.
- PEARCE, J. A., HARRIS, N. B. W. & TINDLE, A. G. (1984): Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*, 25, 956–981.
- PETRO, W. L., VOGEL, T. A. & WILBAND, J. T. (1979): Major-element chemistry of plutonic rock suites from compressional and extensional plate boundaries. *Chemical geology*, 26, 217–235.
- PITCHER, W. S. (1993): *The nature and origin of granite*. Blackie Academic & Professional, Glasgow, 321 str.
- POLLER, U., HUTH, J. & HOPPE, P. (2000): What causes the changes in cathodoluminescence intensity in natural zircons? In: *Journal of Conference Abstracts* 5/2, Cambridge Publications, 810.
- PUPIN, J. P. (1980): Zircon and granite petrology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 73, 207–220.
- PUPIN, J. P. & TURCO, G. (1972): Une typologie originale du zircon accessoire. *Bulletin de Société Française en Minéralogie et Cristallografie*. 95, 348–359.
- ROLLINSON, H. R. (1993): *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Longman, New York, 352 str.
- SCHERER, E. E., WHITEHOUSE, M. J. & MÜNKER, C. (2007): Zircon as a monitor of crustal growth. *Elements*, 3/1, 19–24.

- SCHMID, S. M., BERNOULLI, D., FÜGENSCHUH, B., MATENCO, L., SCHEFER, S., SCHUSTER, R., TISCHLER, M. & USTASZEWSKI, K. (2008): The Alps–Carpathians–Dinarides connection: a compilation of tectonic units. *Swiss Journal of Geosciences*, 101, 139–183.
- SHAND, S. J. (1943): *Eruptive rocks. Their genesis, composition, classification, and their relations to ore-deposits.* Wiley, New York, 444 str.
- SHAW, D. M. (1968): A Review of K-Rb Fractionation Trends by Covariance Analyses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32, 573–601.
- SPEAR, F. S. (1993): *Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths.* Mineralogical Society of America. xxii + 799 str.
- STURM, R. (1999): Longitudinal and cross section of zircon: a new method for the investigation of morphological evolutionary trends. *Schweizerische Mineralogisch Petrographische Mitteilungen*, 79, 309–316.
- STURM, R. (2010): Analyzing growth kinetics of magmatic crystals by backscattered electron microscopy of oriented crystal sections. *Chemie Erder*, 70, 185–196.
- SUN, S. S. & McDONOUGH, W. F. (1989): Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: *Magmatism in ocean basins* (Eds.: Saunders, A. D. & Norry, M. J.). Geological Society London Special Publications, 42, 313–345.
- SYLVESTER, P. J. (1989): Post-Collisional Alkaline Granites. *The Journal of Geology*, 97/3, 261–280.
- ŠPARICA, M., JURİŠA M., CRNKO J., ŠİMUNİĆ A., JOVANOVIĆ, Č. & ŽIVANOVIĆ, D. (1979): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, list Nova Kapela L 33-108. Savezni geološki zavod, Beograd.
- ŠPARICA, M., JURİŠA M., CRNKO J., ŠİMUNİĆ A., JOVANOVIĆ, Č. & ŽIVANOVIĆ, D. (1980): Tumač za list Nova Kapela L33-108. Savezni geološki zavod, Beograd.
- TAYLOR, S. R. (1965): The Application of Trace Element Data to Problems in Petrology. *Physics and Chemistry of the Earth*, 6, 133–213.



- THOMPSON, R. N. (1982): British Tertiary volcanic Province. *Scottish Journal of Geology*, 18, 49–107.
- VALLEY, J. W. (2003): Oxygen isotopes in zircon. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 53, 343–385.
- VAVRA, G. (1993): A guide to quantitative morphology of accessory zircon,. *Chemical Geology*, 110, 15–28
- WANG, X., GRIFFIN, W. L. & CHEN, J. (2010): Hf contents and Zr/Hf ratios in granitic zircons. *Geochemical Journal*, 44, 65–72.
- WATSON, E. B. & HARISSON, T. M. (1983): Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types. *Earth and Planetary Science Letters*, 64, 295–304.
- WHALEN, J. B., CURRIE, K. L. & CHAPPELL, B. W. (1987): A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 95, 407–419.
- WHITE, A. J. R. & CHAPPELL, B. W. (1983): Granitoid types and their distribution in the Lachlan Fold Belt, south-eastern Australia. *Memoir of the Geological Society of America*, 159, 21–34.
- WHITE, W. M. (2015): *Isotope geochemistry*. Wiley Blackwell, 478 str.

## 8. DODATAK

Vrijednosti standarda za normalizaciju i normalizirane vrijednosti uzoraka požeških granita korištene za izradu normalizacijskih dijagrama navedene su u sljedećim tablicama.

Vrijednosti standarda izražene u ppm.

Hondrit Thompson (1982)		Normalizirani element	GV1	GV2	GV3	GV4	GV5	GV6
Ba	6,9	BaN	75,22	63,62	98,41	62,32	44,49	83,19
Rb	0,35	RbN	475,43	381,43	504,86	428,57	213,71	303,43
Th	0,042	ThN	388,10	440,48	469,05	414,29	483,33	430,95
K	120	KN	343,12	239,35	345,20	264,95	166,72	254,57
Nb	0,35	NbN	38,86	62,29	42,29	59,71	63,43	58,57
Ta	0,02	TaN	70,00	80,00	75,00	75,00	80,00	85,00
La	0,329	LaN	89,67	104,86	94,83	101,52	102,74	93,31
Ce	0,865	CeN	67,28	79,19	70,98	91,33	79,54	63,24
Sr	11,8	SrN	7,82	12,67	9,12	11,90	13,64	6,76
Nd	0,63	NdN	35,87	45,71	39,05	45,71	49,84	43,81
P	46	PN	3,80	12,34	4,74	15,18	14,23	1,90
Sm	0,203	SmN	22,02	30,84	26,50	30,79	32,81	26,70
Zr	6,84	ZrN	56,78	100,98	44,85	99,08	101,64	75,76
Hf	0,2	HfN	50,50	84,50	45,50	82,00	82,00	65,50
Ti	620	TiN	2,80	5,03	2,71	6,29	6,38	4,93
Tb	0,052	TbN	12,69	22,89	17,31	24,81	26,15	18,85
Y	2	YN	13,10	24,90	15,30	25,90	29,20	17,15
Tm	0,034	TmN	13,24	26,18	16,77	27,06	30,59	19,41
Tb	0,22	YbN	14,59	26,73	17,14	28,50	31,91	20,64

REE-hondrit Boynton (1984)		Normalizirani element	GV1	GV2	GV3	GV4	GV5	GV6
La	0,310	LaN	95,16	111,29	100,65	107,74	109,03	99,03
Ce	0,808	CeN	72,03	84,78	75,99	97,77	85,15	67,70
Pr	0,122	PrN	52,13	65,33	56,31	62,79	68,53	61,56
Nd	0,600	NdN	37,67	48,00	41,00	48,00	52,33	46,00
Pm	0,195	PmN	na	na	na	na	na	na
Sm	0,0735	SmN	22,92	32,10	27,59	32,05	34,15	27,80
Eu	0,259	EuN	9,66	11,16	9,93	12,79	14,83	12,93
Gd	0,259	GdN	16,33	25,25	20,70	26,83	28,65	19,81
Tb	0,0474	TbN	13,92	25,11	18,99	27,22	28,69	20,68
Dy	0,322	DyN	13,60	23,79	17,39	25,65	29,22	18,57
Ho	0,0718	HoN	11,70	24,51	15,60	26,32	29,67	18,66
Er	0,210	ErN	13,10	26,71	16,71	28,00	31,76	20,05
Tm	0,0324	TmN	13,89	27,47	17,59	28,40	32,10	20,37
Yb	0,209	YbN	15,36	28,13	18,04	30,00	33,59	21,72
Lu	0,0322	LuN	14,91	29,19	18,01	30,44	32,92	21,12
-	-	Eu/Eu*	0,50	0,39	0,42	0,44	0,47	0,55
-	-	LaN/YbN	6,20	3,96	5,58	3,59	3,25	4,56
-	-	LaN/SmN	4,15	3,47	3,65	3,36	3,19	3,56
-	-	CeN/YbN	4,69	3,01	4,21	3,26	2,54	3,12
-	-	CeN/SmN	3,14	2,64	2,75	3,05	2,49	2,44
-	-	EuN/YbN	0,63	0,40	0,55	0,43	0,44	0,60
-	-	Sum REE	138,84	177,32	151,59	188,49	186,22	150,40

MORB Pearce (1983)		Normalizirani element	GV1	GV2	GV3	GV4	GV5	GV6
Sr	120	SrN	0,77	1,25	0,90	1,17	1,34	0,67
K (%)	0,15	KN	33,07	23,07	33,27	25,54	16,07	24,54
Rb	2	RbN	83,20	66,75	88,35	75,00	37,40	53,10
Ba	20	BaN	25,95	21,95	33,95	21,50	15,35	28,70
Th	0,2	ThN	81,50	92,50	98,50	87,00	101,50	90,50
Ta	0,18	TaN	7,78	8,89	8,33	8,33	8,89	9,44
Nb	3,5	NbN	3,89	6,23	4,23	5,97	6,34	5,86
Ce	10	CeN	5,82	6,85	6,14	7,90	6,88	5,47
P (%)	0,12	PN	0,33	1,06	0,41	1,31	1,23	0,16
Zr	90	ZrN	4,32	7,67	3,41	7,53	7,72	5,76
Hf	2,4	HfN	4,21	7,04	3,79	6,83	6,83	5,46
Sm	3,3	SmN	1,36	1,90	1,63	1,89	2,02	1,64
Ti	1,5	TiN	0,19	0,35	0,19	0,43	0,44	0,34
Y	30	YN	0,87	1,66	1,02	1,73	1,95	1,14
Yb	3,4	YbN	0,94	1,73	1,11	1,84	2,07	1,34

OIB Sun & McDonough (1989)		Normalizirani Element	GV1	GV2	GV3	GV4	GV5	GV6
Cs	0,387	CsN	7,49	13,44	7,49	29,20	6,72	10,59
Rb	31	RbN	5,37	4,31	5,70	4,84	2,41	3,43
Ba	350	BaN	1,48	1,25	1,94	1,23	0,88	1,64
Th	4	ThN	4,08	4,63	4,93	4,35	5,08	4,53
U	1,02	UN	3,43	5,29	3,63	4,90	4,80	4,31
Nb	480	NbN	0,28	0,45	0,31	0,44	0,46	0,43
K	12000	KN	3,43	2,39	3,45	2,65	1,67	2,55
La	37	LaN	0,80	0,93	0,84	0,90	0,91	0,83
Ce	80	CeN	0,73	0,86	0,77	0,99	0,86	0,68
Pb	3,2	PbN	1,78	1,28	1,59	1,72	0,59	1,25
Pr	9,7	PrN	0,66	0,82	0,71	0,79	0,86	0,77
Sr	660	SrN	0,14	0,23	0,16	0,21	0,24	0,12
P	2700	PN	0,07	0,21	0,08	0,26	0,24	0,03
Nd	38,5	NdN	0,59	0,75	0,64	0,75	0,82	0,72
Zr	280	ZrN	1,39	2,47	1,10	2,42	2,48	1,85
Sm	10	SmN	0,45	0,63	0,54	0,63	0,67	0,54
Eu	3	EuN	0,24	0,27	0,24	0,31	0,36	0,32
Ti	17200	TiN	0,10	0,18	0,10	0,23	0,23	0,18
Dy	5,6	DyN	0,78	1,37	1,00	1,48	1,68	1,07
Y	29	YN	0,90	1,72	1,06	1,79	2,01	1,18
Yb	2,16	YbN	1,49	2,72	1,75	2,90	3,25	2,10
Lu	0,3	LuN	1,60	3,13	1,93	3,27	3,53	2,27

Primitivni plašt Sun & McDonough (1989)		Normalizirani Element	GV1	GV2	GV3	GV4	GV5	GV6
Cs	0,0079	CsN	367,09	658,23	367,09	1430,38	329,11	518,99
Rb	0,635	RbN	262,05	210,24	278,27	236,22	117,80	167,24
Ba	6,989	BaN	74,26	62,81	97,15	61,53	43,93	82,13
Th	0,085	ThN	191,77	217,65	231,77	204,71	238,82	212,94
U	0,021	UN	166,67	257,14	176,19	238,10	233,33	209,52
Nb	0,713	NbN	19,07	30,58	20,76	29,31	31,14	28,75
K	250	KN	164,70	114,89	165,69	127,18	80,03	122,20
La	0,687	LaN	42,94	50,22	45,42	48,62	49,20	44,69
Ce	1,775	CeN	32,79	38,59	34,59	44,51	38,76	30,82
Pb	0,071	PbN	80,28	57,75	71,83	77,47	26,76	56,34

Pr	0,276	<b>PrN</b>	23,04	28,88	24,89	27,75	30,29	27,21
Sr	21,1	<b>SrN</b>	4,37	7,09	5,10	6,65	7,63	3,78
P	95	<b>PN</b>	1,84	5,97	2,30	7,35	6,89	0,92
Nd	1,354	<b>NdN</b>	16,69	21,27	18,17	21,27	23,19	20,38
Zr	11,2	<b>ZrN</b>	34,68	61,67	27,39	60,51	62,07	46,27
Sm	0,444	<b>SmN</b>	10,07	14,10	12,12	14,08	15,00	12,21
Eu	0,168	<b>EuN</b>	4,23	4,88	4,35	5,60	6,49	5,66
Ti	1300	<b>TiN</b>	1,34	2,40	1,29	3,00	3,04	2,35
Dy	0,737	<b>DyN</b>	5,94	10,39	7,60	11,21	12,77	8,11
Y	0,493	<b>YN</b>	5,76	10,95	6,73	11,39	12,84	7,54
Yb	4,55	<b>YbN</b>	6,51	11,93	7,65	12,72	14,24	9,21
Lu	0,074	<b>LuN</b>	6,49	12,70	7,84	13,24	14,32	9,19

Vrijednosti standarda za normalizaciju i normalizirane vrijednosti cirkona izdvojenih iz uzorka GV1 korištene za izradu normalizacijskih dijagrama navedene su u sljedećim tablicama. Vrijednosti standarda izražene u ppm.

REE-hondrit Boynton (1984)		Normalizirani element	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
La	0,310	LaN	300,83	51,04	104,10	309,43	23,72	44,01	954,24	34,39	7,04	10,79	2,67	18,60	260,39	98,17	30,15
Ce	0,808	CeN	518,99	60,51	131,20	439,36	105,92	242,67	469,78	81,96	39,81	25,06	47,00	97,73	342,85	279,27	50,24
Pr	0,122	PrN	208,13	33,54	70,16	217,58	27,92	36,82	182,96	26,05	9,48	9,16	5,22	18,22	186,49	81,38	23,39
Nd	0,600	NdN	236,61	33,38	81,04	245,96	43,02	47,54	108,77	39,29	17,07	13,75	17,51	31,54	217,14	109,61	30,22
Pm	0,195	PmN	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
Sm	0,0735	SmN	332,63	80,41	105,24	298,38	179,04	117,66	119,84	126,65	67,12	49,99	104,55	153,92	252,88	283,10	77,37
Eu	0,259	EuN	64,08	17,12	20,64	58,46	59,65	32,25	36,50	20,56	24,14	14,34	19,60	43,51	50,81	116,68	15,30
Gd	0,259	GdN	690,50	266,89	252,33	575,80	592,11	319,66	345,22	459,92	259,91	204,17	434,82	623,01	553,81	783,92	273,63
Tb	0,0474	TbN	1163,12	469,61	401,60	900,88	1199,70	537,07	575,82	811,55	463,47	395,39	864,54	1082,15	898,18	1290,23	495,42
Dy	0,322	DyN	2146,17	925,64	753,85	1585,81	2531,32	1040,14	1143,14	1859,48	895,78	765,64	1843,43	2093,55	1681,56	2316,61	985,96
Ho	0,0718	HoN	2881,77	1300,03	1106,03	2226,33	3367,03	1462,93	1659,63	2997,62	1267,50	1161,78	2908,16	2958,09	2322,14	3132,30	1386,80
Er	0,210	ErN	4713,77	2293,28	1984,56	3547,94	5356,63	2525,98	2711,48	4977,86	2220,15	1968,76	5105,07	4915,09	3828,15	4950,24	2450,57
Tm	0,0324	TmN	5470,20	2693,05	2384,29	3806,57	6144,26	3063,76	3067,49	5682,92	2624,02	2413,31	6261,55	5745,85	4398,97	5719,80	3026,87
Yb	0,209	YbN	7761,02	3906,61	3440,43	5353,88	7887,55	4513,49	4189,79	7983,68	3762,21	3515,24	8549,73	8246,96	6128,09	8048,05	4416,06
Lu	0,0322	LuN	8274,66	4513,93	3963,06	5869,56	8497,50	5037,82	4521,38	8795,85	4260,75	4076,49	9387,98	8517,51	6555,28	8294,28	4901,57
-	-	Eu/Eu*	0,13	0,12	0,13	0,14	0,18	0,17	0,18	0,09	0,18	0,14	0,09	0,14	0,14	0,25	0,11
-	-	LaN/YbN	0,04	0,01	0,03	0,06	0,00	0,01	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01	0,01
-	-	LaN/SmN	0,90	0,64	0,99	1,04	0,13	0,37	7,96	0,27	0,11	0,22	0,03	0,12	1,03	0,35	0,39
-	-	CeN/YbN	0,07	0,02	0,04	0,08	0,01	0,05	0,11	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06	0,04	0,01
-	-	CeN/SmN	1,56	0,75	1,25	1,47	0,59	2,06	3,92	0,65	0,59	0,50	0,45	0,64	1,36	0,99	0,65
-	-	EuN/YbN	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00
-	-	Sum REE	4937,11	2119,22	1964,71	3726,20	4674,59	2551,52	3083,04	4282,71	2004,09	1802,92	4391,89	4454,47	3896,32	4804,58	2292,02

Primitivni plašt Sun & McDonough (1989)		Normalizirani element	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Cs	0,0079	CsN	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
Rb	0,635	RbN	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
Ba	6,989	BaN	4,52	0,16	0,09	4,06	1,36	0,42	3,35	0,17	0,06	0,08	0,75	2,79	0,16	13,71	0,08
Th	0,085	ThN	10208,10	3638,99	3089,79	5862,33	12163,21	3888,39	6025,16	11438,78	4463,40	3921,80	9131,40	16129,40	7555,13	15927,00	4212,85
U	0,021	UN	48775,00	18938,68	19855,00	32122,88	80409,14	23295,68	25053,77	68125,76	24119,03	20721,58	41900,13	94687,14	40545,28	83034,48	24014,18
Nb	0,713	NbN	23,49	9,34	8,32	13,47	45,45	8,58	10,80	20,44	7,07	7,92	19,42	56,33	15,92	40,46	12,61
K	250	KN	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
La	0,687	LaN	135,75	23,03	46,98	139,63	10,70	19,86	430,59	15,52	3,18	4,87	1,21	8,39	117,50	44,30	13,61

## 8. DODATAK

Ce	1,775	CeN	236,25	27,55	59,72	200,00	48,22	110,47	213,85	37,31	18,12	11,41	21,39	44,49	156,07	127,13	22,87
Pb	0,071	PbN	113,54	28,35	23,70	78,14	104,76	28,29	597,11	91,28	53,11	37,16	89,83	127,55	58,29	187,64	35,12
Pr	0,276	PrN	92,00	14,83	31,01	96,18	12,34	16,28	80,87	11,51	4,19	4,05	2,31	8,05	82,43	35,97	10,34
Sr	21,1	SrN	0,30	11,81	0,13	0,62	0,32	0,06	10,28	0,14	0,06	0,10	0,13	0,25	0,09	1,06	0,09
P	95	PN	40,95	8,50	20,38	77,26	15,19	11,21	11,26	23,02	14,03	10,35	8,57	17,92	54,06	37,11	10,27
Nd	1,354	NdN	104,85	14,79	35,91	108,99	19,06	21,07	48,20	17,41	7,57	6,09	7,76	13,98	96,22	48,57	13,39
Zr	11,2	ZrN	43802,68	43802,68	43802,68	43802,68	43802,67	43802,68	43802,68	43802,68	43802,68	43802,67	43802,68	43802,68	43802,68	43802,68	43802,68
Sm	0,444	SmN	146,09	35,31	46,22	131,04	78,63	51,67	52,63	55,62	29,48	21,96	45,92	67,60	111,06	124,34	33,98
Eu	0,168	EuN	28,04	7,49	9,03	25,58	26,10	14,11	15,97	9,00	10,56	6,28	8,58	19,04	22,23	51,05	6,70
Ti	1300	TiN	9,58	2,13	0,71	5,62	2,01	3,19	2,16	2,95	0,77	2,72	7,25	6,77	1,01	10,42	1,30
Dy	0,737	DyN	937,68	404,42	329,36	692,85	1105,95	454,44	499,44	812,42	391,37	334,51	805,40	914,69	734,68	1012,14	430,77
Y	0,493	YN	1882,57	646,97	715,12	1178,15	2559,97	524,41	701,66	1075,19	602,55	554,48	940,07	1392,78	826,60	2070,90	684,93
Yb	4,55	YbN	3290,17	1656,15	1458,52	2269,70	3343,81	1913,43	1776,20	3384,56	1594,93	1490,23	3624,53	3496,18	2597,91	3411,85	1872,13
Lu	0,074	LuN	3600,59	1964,17	1724,47	2554,05	3697,56	2192,13	1967,41	3827,38	1854,00	1773,82	4085,04	3706,27	2852,43	3609,13	2132,85

## 9. ŽIVOTOPIS

Petra Schneider rođena je u Zagrebu 1994. g., gdje 2012. g. završava V. Gimnaziju i upisuje Preddiplomski studij geologije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu. 2015. g. stječe naziv prvostupnika geologije i nastavlja studij na Diplomskom studiju geologije, smjer mineralogije i petrologije. Dobitnica je nagrade Fakultetskog vijeća PMF-a 2015. g. za izvrstan uspjeh na preddiplomskom studiju te Rektorove nagrade 2017. g. za rad naslova *Prostorna analiza varijacije petrografskih, mikrotektonskih, paragenetskih i geotermo-barometrijskih značajki zelenih škriljavaca središnjeg dijela Medvednice*. U okviru jednomjesečnih boravaka u Bratislavi i Banskjoj Bystrici 2016. i 2017. g. (putem CEEPUS mreže) imala se priliku usavršavati elektronskom mikroskopu, Raman spektroskopiji i elektronskoj mikrosondi, a u sklopu stručne prakse 2017. g. u Stuttgartu usavršavala se u radu na LA-ICP-MS-u i elektronskoj mikrosondi. Od lipnja 2017. g. sudjeluje kao suradnik istraživač na HRZZ projektu *Kredni geodinamski dokazi u području Dinarida i Panonskog bazena*, IP-2014-09-9541. Na međunarodnom kongresu *Conference on Accessory Minerals (CAM)* održanome u Beču 13.–17. rujna 2017. g. održala je predavanje *Zircon grains in A-type granite and their inclusions as recorder of upper mantle conditions in the Croatian segment of the Late Cretaceous collisional zone between Europe and Adria*.

U slobodno vrijeme bavi se crtanjem i slikanjem, pisanjem, baletom i još koječime.