

# Geneza stijena niskog stupnja metamorfizma zapadnog Papuka

---

**Lihter, Iva**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2015**

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://urn.nsk.hr/um:nbn:hr:217:223053>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO–MATEMATIČKI FAKULTET  
GEOLOŠKI ODSJEK

IVA LIHTER

**GENEZA STIJENA NISKOG STUPNJA METAMORFIZMA ZAPADNOG PAPUKA**

Diplomski rad

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO–MATEMATIČKI FAKULTET  
GEOLOŠKI ODSJEK

IVA LIHTER

**GENEZA STIJENA NISKOG STUPNJA METAMORFIZMA ZAPADNOG PAPUKA**

Diplomski rad  
predložen Geološkom odsjeku  
Prirodoslovno–matematičkog fakulteta  
Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog naziva  
magistre geologije

Zagreb, 2015.

Ovaj diplomski rad izrađen je na Mineraloško–petrografskom zavodu pod mentorstvom prof. dr. sc. Dražena Balena, uz neposredno voditeljstvo dr. sc. Zorice Petrinec, u sklopu diplomskog studija geologije na Prirodoslovno–matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

## **ZAHVALE**

Fala mom mentoru, prof. dr. sc. Draženu Balenu, na ovoj zanimljivoj temi i još bitnije, na vjeri u mene kod stvari i zadatka za koje nikad nisam mislila da sam sposobna napraviti. Fala na pruženim prilikama da iskusim i naučim nešto novo (workshop, kongres) te na ogromnoj pomoći, motivaciji i pozitivi.

Bez svega toga rad nebi ispaо ovakav kakav je. :)

Fala dr. sc. Zorici Petrinec na savjetima prilikom mikroskopiranja te na susretljivosti i raspoloživosti za bilo kakva pitanja.

Fala Frani, na pomoći pri izradi mikroskopskih preparata i širokom spektru savjeta.

Fala Ivani, budućoj predsjednici uprave Končar Eva-e, kojoj imam toliko toga za zahvaliti da bi poduplalo ukupan broj stranica ovog rada, no bez čije bih podrške i dugogodišnjeg prijateljstva još uvijek bila izgubljena u vremenu i prostoru. :)

Fala Ani, najjačoj Knindži, koja me odvukla sa sobom na Geologiju. ^^

Ništa manje fala i divnim prijateljima Antoneli, Dani, DANIJELI, Gogi, Gorani, Heleni, Jalži, Jeleni, Jozi, Kreši, Lovorki, Peci, Peri, Sabini, Štefu, Željki i svima ostalima koje nisam navela, za sve moguće i nemoguće gluposti, od moralne potpore pri odjavljivanju ispita do couchsurfinga, za sve trenutke kojima ste mi uljepšali i obogatili studentski život te jer ste bili uz mene u teškim periodima, pogotovo onda kada to nisam ni tražila.

Fala mojoj familiji, a posebno mami - vječnom financijeru, koja je konačno dočekala ovaj dan. :)

Fala svim profesorima i asistentima, od kojih sam mnogo naučila proteklih godina, što od geoloških tematika pa sve do savjeta i ležernih razgovora.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno–matematički fakultet  
Geološki odsjek

Diplomski rad

### **GENEZA STIJENA NISKOG STUPNJA METAMORFIZMA ZAPADNOG PAPUKA**

IVA LIHTER

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

**Sažetak:** Kompleksna struktura slavonskog gorja posljedica je višestrukih regionalnih geodinamskih događaja stoga je njen razvoj i postanak još uvijek predmet istraživanja. Uzorci sa zapadnih obronaka Papuka istraživani u ovom radu pripadaju niskom stupnju metamorfizma te ih karakteriziraju izrazito razvijene višestruke folijacije. Na temelju promatranih teksturnih odnosa i primjenom više vrsta geoloških analiza (cjelostijenska i mineralna geokemija, geotermobarometrijsko modeliranje i klasična geotermometrija) dobivene su kvantitativne značajke metamorfnih P-T uvjeta (dvije metamorfne faze za koje su određeni preklapajući P-T uvjeti 300–362°C i 3,1–4,7 kbara). Protolit je pelitnog sastava nastao trošenjem kiselih magmatskih stijena aktivnog kontinentalnog ruba.

Ključne riječi: kloritni škriljavac, pseudopresjek, geotermometar, mikrobora, termobarometrija, Papuk

Rad sadrži: 52+XVI stranica, 47 slika, 7 tablica, 39 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

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

Mentor: dr. sc. Dražen Balen, red. prof.

Neposredni voditelj: dr. sc. Zorica Petrinec

Ocenjivači: dr. sc. Dražen Balen, red. prof.  
dr. sc. Darko Tibljaš, red. prof.  
dr. sc. Blanka Cvetko Tešović, izv. prof.

Datum diplomskog ispita: 27. veljače, 2015.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Geology

Master Thesis

### **GENESIS OF LOW-GRADE METAMORPHIC ROCKS FROM WESTERN PAPUK**

IVA LIHTER

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

**Abstract:** The complex structure of the Slavonian Mountains area is developed due to multiple regional geodynamic events and therefore it's still interesting for research. The low-grade metamorphic samples studied in this paper are located at western flanks of Mt. Papuk and are characterized by several, well developed foliations. Observation of structural relations and application of various geological analysis' (such as wholerock and mineral geochemistry, geothermobarometric modelling and classical geothermometry) provided quantitative properties of P-T metamorphic conditions (two metamorphic phases both overlapping 300–360°C and 3.1–4.7 kbar). Determined protolith of sampled rocks is pelitic source material originated from felsic igneous rocks of active continental margin.

Keywords: chlorite schist, pseudosection, geothermometer, microfold, thermobarometry, Papuk

Thesis contains: 52+XVI pages, 47 figures, 7 tables, 39 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in Central geological library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Croatia.

Supervisor: Dražen Balen, PhD, Full Professor

Co-supervisor: Zorica Petrinec, PhD

Reviewers: Dražen Balen, PhD, Full Professor

Darko Tibljaš, PhD, Full Professor

Blanka Cvetko Tešović, PhD, Associate Professor

Date of defense: 27<sup>th</sup> February, 2015

## SADRŽAJ

<b>POPIS KORIŠTENIH OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA . . . . .</b>	<b>VII</b>
<b>1. UVOD . . . . .</b>	<b>1</b>
1.1. Regionalna geotektonika . . . . .	2
1.2. Geografski smještaj i geologija istraživanog područja . . . . .	3
<b>2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA . . . . .</b>	<b>6</b>
<b>3. ANALITIČKE METODE . . . . .</b>	<b>9</b>
3.1. Optičke metode . . . . .	9
3.2. Geokemijske metode . . . . .	9
3.2.1. Metode s induktivno spregnutom plazmom (ICP) . . . . .	9
3.2.2. Analiza elektronskom mikrosondom (EMPA) . . . . .	10
3.3. Geotermobarometrija . . . . .	11
<b>4. REZULTATI . . . . .</b>	<b>15</b>
4.1. Makroskopski opis uzoraka . . . . .	15
4.2. Mikrostrukturne značajke uzoraka . . . . .	16
4.3. Geokemijski rezultati . . . . .	26
4.3.1. Geokemija stijene . . . . .	26
4.3.2. Mineralna geokemija . . . . .	31
4.4. Termobarometrijski rezultati . . . . .	36
<b>5. RASPRAVA . . . . .</b>	<b>42</b>
<b>6. ZAKLJUČAK . . . . .</b>	<b>48</b>
<b>7. CITIRANA LITERATURA . . . . .</b>	<b>49</b>
<b>PRILOZI . . . . .</b>	<b>VIII</b>

## **POPIS KORIŠTENIH OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA**

Kratice minerala (Whitney & Evans, 2010)

ab - albit	lmt - laumontit
and - andaluzit	lws - lawsonit
bt - biotit	mag - magnetit
cal - kalcit	omp - omfacit
cam - klinoamfibol	ph - fengit
chl - klorit	qz - kvarc
crd - kordijerit	rbk - riebeckit
ep - epidot	rt - rutil
fsp - feldspati	sil - sillimanit
grt - granat	spn - sfen
hem - hematit	st - staurolit
ilm - ilmenit	stp - stilpnometelan
kfs - K-feldspat	wmca - paragonit

ppm - mg/kg

LOI - gubitak žarenjem (eng. *loss on ignition*)

UCC - gornja kontinentalna kora (eng. *upper continental crust*)

OIB - bazalt oceanskih otoka (eng. *ocean island basalt*)

REE - lantanidi (eng. *rare earth elements*)

LREE - lakši lantanidi (eng. *light rare earth elements*)

HREE - teži lantanidi (eng. *heavy rare earth elements*)

GSPO - preferirana orijentacija oblika zrna (eng. *grain shape preferred orientation*)

PPL - uključen polarizator (eng. *plane polarized light*)

XPL - uključen polarizator i analizator (eng. *cross polarized light*)

## **1. UVOD**

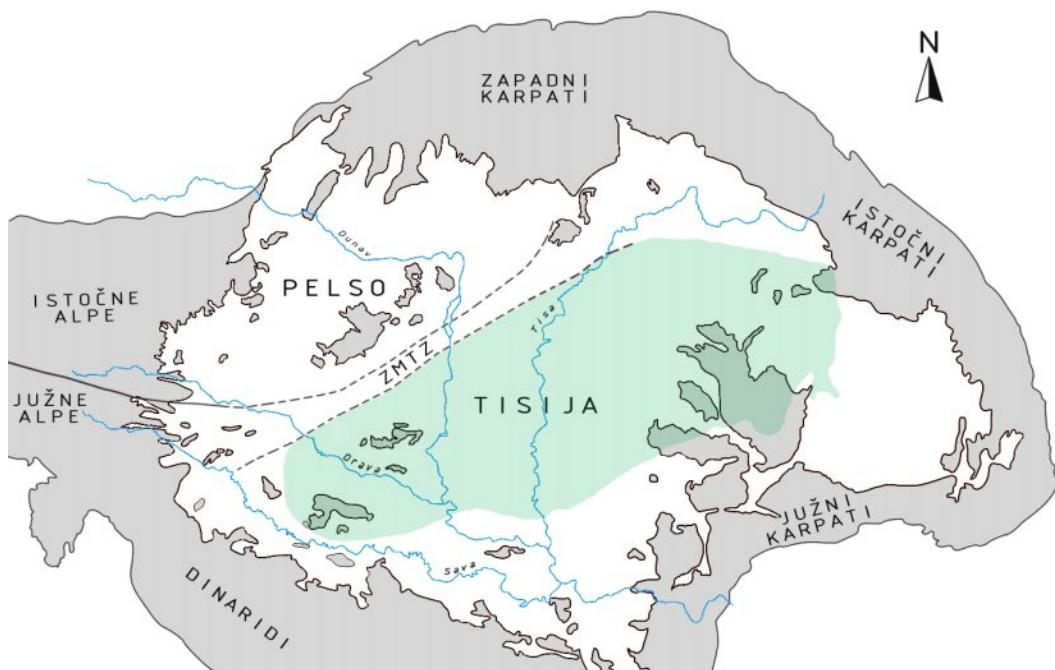
Prethodna istraživanja Papuka, ali i cijelog kompleksa slavonskog gorja, dovela su do uvida u geotektonsku i metamorfnu kompleksnost tog područja. Iako postoje opsežni radovi o problematički slavonskog gorja, mnogi problemi su još uvijek nerazjašnjeni. Primjenom novijih geoloških metoda, čak i na ranije istraživanim stijenama, dobiva se bolji (negdje i drugačiji) uvid u samu problematiku te je takav pristup gotovo neophodan za utvrđivanje faza razvoja takvog kompleksnog prostora.

Cilj i svrha ovog rada je primjenom geoloških metoda utvrditi razvoj istraživanih uzoraka stijena, njihove uvjete formiranja i genezu te ih usporediti s već prethodno istraživanim uzorcima. Na temelju mikrostrukturnih značajki stijena zapadnog Papuka pokušat će se odrediti broj deformacijskih faza, njihov međusobni odnos i razvoj. Geokemijom stijene, mineralnom geokemijom, termobarometrijskim modeliranjem i klasičnom termobarometrijom određivat će se stabilne mineralne parageneze stijene, okvirne temperature i tlakovi metamorfizma te pokušati odrediti protolit stijena i njihov geotektonski smještaj. Usporedbom s već prethodno istraženim stijenama toga područja, moguće je naći poveznice i dobiti neki noviji uvid u barem djelomičan razvoj i genetiku stijena na tom području što će biti korisno za neka buduća istraživanja.

## 1.1. Regionalna geotektonika

Panonski bazen smješten je u jugoistočnom dijelu centralne Europe; okružen je Karpatima sa sjevera i istoka, južnim Karpatima i Dinaridima s juga te južnim i istočnim Alpama sa zapada (Sl. 1.1).

Područje Panonskog bazena definirano je sistemom neogenskih bazena formiranih na podlozi prekambrijskih, paleozojskih i mezozojskih stijena. Podloga kao cjelina nastala je kao posljedica kompleksne tektonike i deformacija uslijed konvergencije Afričke i Euroazijske ploče. Zbog subduciranja manjeg dijela Euroazijske litosferne ploče dolazi do ekstenzijskog režima, stanjivanja kore i vulkanske aktivnosti, kasnije i do kompresijskog režima te izdizanja i spuštanja pojedinih dijelova bazena. Dva megabloka, Alcpa (Pelso) i Tisija, čine veći dio podloge današnjeg bazena i razdvojeni su Zagorsko - srednjotransdanubijskom zonom (Pamić & Tomljenović, 1998 u Pamić, 1999). Zagorsko-srednjotransdanubijska zona omeđena je sa sjeverozapada Periadriatsko-balatonskom rasjednom zonom, a s jugoistoka Zagreb-Zemplen rasjednim sustavom. Cijeli prostor Panonskog bazena karakteriziran je sustavima rasjeda ponajprije zbog suprotnih rotacija kretanja (mega)blokova (Ustaszewski et al., 2008).



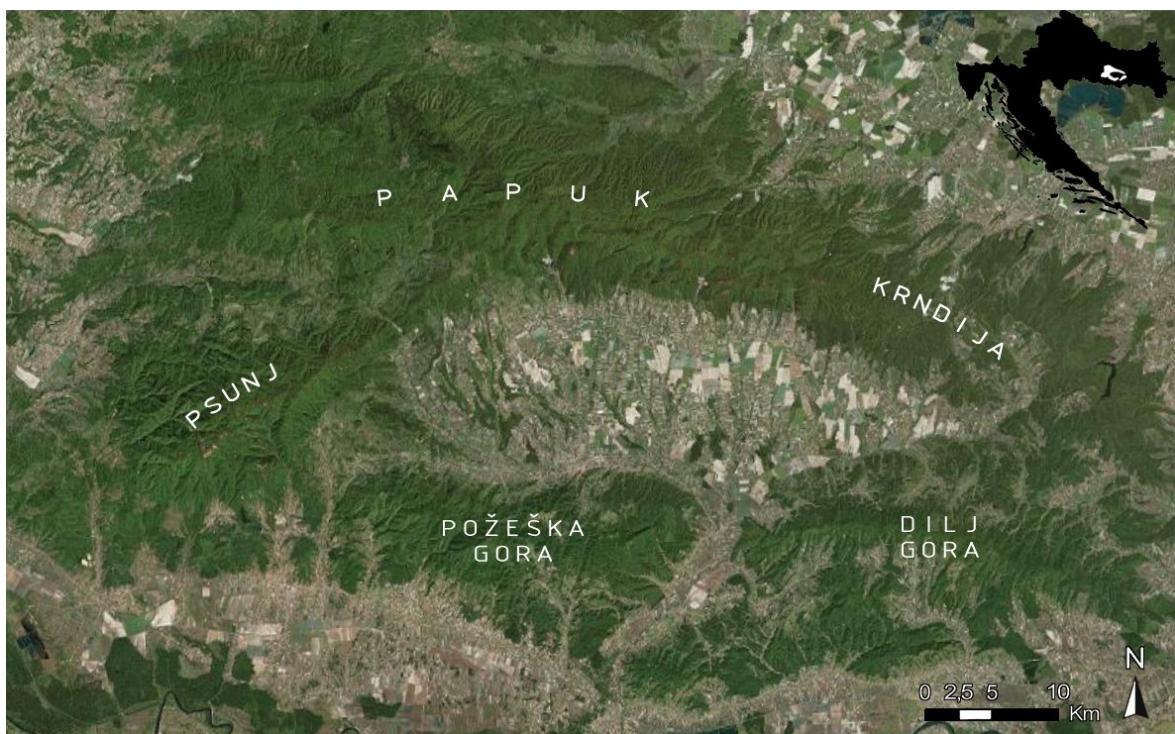
Slika 1.1. Pojednostavljena geotektonska karta Panonskog bazena i okolnih struktura (Preuzeto i izmijenjeno iz: Dolton, 2006 i Márton et al., 2012).

Zelena boja – Tisija megablok; ZMTZ – Zagorje–srednjotransdanubijska zona.

Pamić (1999) dijeli južni i jugoistočni dio Panonskog bazena na 4 megabloka: Južnotisijski (Slavonsko–moslavački), Sjevernodinaridski, Zagorsko–srednjotransdanubijski i Pohorsko–međimurski. Južnotisijskom megablokumu pripadaju masivi Papuk, Psunj, Krndija te Moslavačka i Požeška gora.

## 1.2. Geografski smještaj i geologija istraživanog područja

Slavonsko gorje nalazi se u istočnom dijelu Hrvatske te obuhvaća Papuk, Psunj, Krndiju, Požešku i Dilj goru između kojih se nalazi Požeška kotlina (Sl. 1.2). Papuk je smješten uz sjevernu i sjeverozapadnu granicu Požeške kotline.



Slika 1.2. Satelitska snimka slavonskog gorja s označenim nazivima planina i njihov geografski položaj na karti Hrvatske (preuzeto s <http://www.arcgis.com>).

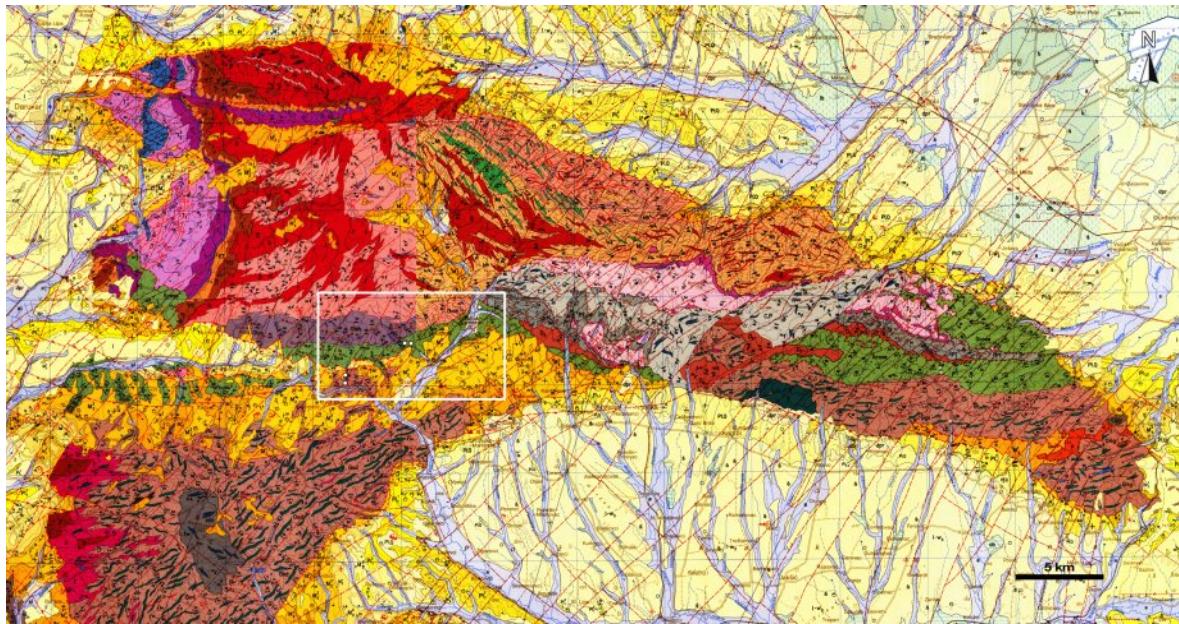
Općenito, Južnotisijski megablok karakteriziraju paleozojske formacije preko kojih transgresivno leže mezozojske formacije. Paleozojske formacije obuhvaćaju stijene vrlo niskog, niskog i srednjeg stupnja metamorfizma, granitoide te migmatite. Mezozojske formacije su znatno manje rasprostranjene i predstavljene su uglavnom klastičnim sedimentima, vavnencima i dolomitima (Pamić, 1999).

S obzirom na kompleksnost tektonsko–metamorfnih karakteristika slavonskog gorja postoje dvije različite podjele tog prostora.

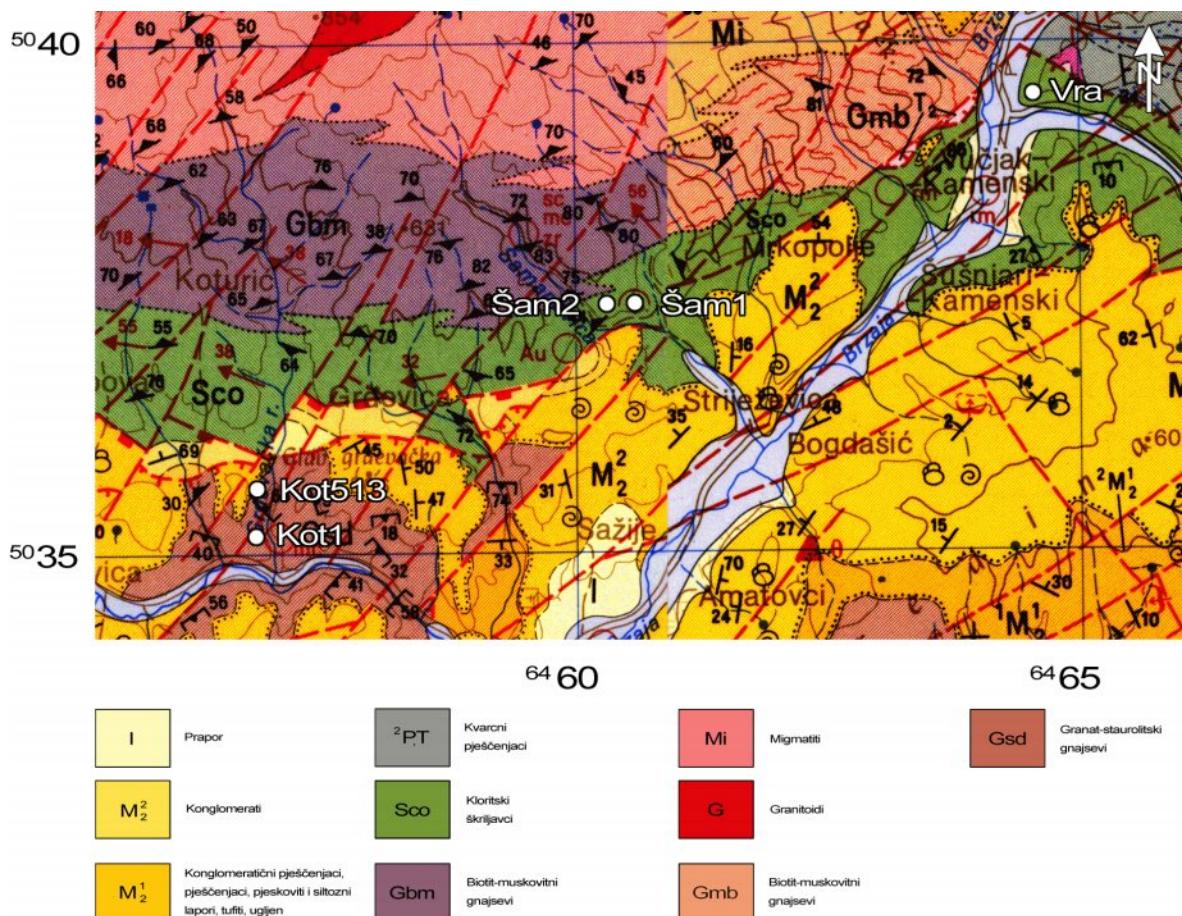
Jamičić (1983) je napravio podjelu na tri kompleksa: Kutjevačka serija (Psunjski metamorfni kompleks), Jankovačka serija (Papučki metamorfni kompleks) i Radlovačka serija. Jankovačkoj seriji pridodao je migmatitske gnajseve, granite, pegmatitske žile i paragnajseve, Kutjevačkoj granitoidne i metamorfne stijene (od facijesa zelenih škriljavaca do amfibolitnog facijesa), a Radlovačkoj slabo metamorfozirane i nemetamorfozirane stijene (metagrauvake, slejtove, konglomerate, spilitizirane dijabaze).

Pamić & Lanphere (1991) su pak napravili podjelu na dva kompleksa: Progresivnometamorfni i Semimetamorfni kompleks. U Progresivnometamorfni kompleks ubrajaju prethodno spomenutu Kutjevačku i dio Jankovačke serije, dok Semimetamorfni kompleks poistovjećuju s Radlovačkom serijom.

Istraživane stijene nalaze se na području zapadnog Papuka, a prema listovima OGK Daruvar (Jamičić, 1989) i Orahovica (Jamičić & Brkić, 1987) uzorci Vranovo, Šamanovica1 i Šamanovica2 pripadaju kloritnim škriljavcima, dok uzorci Koturić1 i Koturić513 granat–staurolitskim gnajsevima (Sl. 1.3 i 1.4). Prema podjeli Jamičića (1983) uzorci kloritnih škriljavaca pripadaju Papučkom kompleksu, granat–staurolitski gnajsevi Psunjskom, dok prema podjeli Pamića i Lanpherea (1991) svi uzorci pripadaju Progresivno – metamorfnom kompleksu.



Slika 1.3. Geološka karta (Jamičić, 1989; Jamičić & Brkić, 1987 i Korolija & Jamičić, 1989) s lokacijama uzorkovanja (bijeli pravokutnik).



Slika 1.4. Isječak geološke karte (Jamičić, 1989 i Jamičić & Brkić, 1987) s lokacijama uzorkovanja.

## 2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Raffaelli (1965) je proveo istraživanje na škriljavcima zapadnog dijela Papuka i utvrdio je da se intenzitet metamorfizma pojačava od juga prema sjeveru te je podijelio istraživano područje na progresivno–metamorfozirane zone na temelju indeks minerala, kemijskog sastava i strukturno–teksturnih karakteristika stijena. Niskometamorfne muskovit–kloritske škriljavce opisuje kao iznimno borane, zelenkasto–sive stijene tipične parageneze kvarc–muskovit–klorit (i albit) uz koje se još mogu pojavljivati akcesorni epidot, klinozoosit, turmalin, rutil, magnetit i limonit. Zaključio je da je starost ishodišnih sedimenata vjerojatno silurska te da su stijene svih zona deformirane i metamorfozirane za vrijeme iste orogeneze, najvjerojatnije hercinske.

Slovenec (1978) je analizirao kemijske sastave biotita iz papučkih porfiroblasitičnih gnajseva, paragnajseva i pegmatita s ciljem određivanja temperatura i tlakova metamorfizma. Zaključuje da su gnajsevi bili podvrgnuti višim temperaturama metamorfizma od paragnajseva i da je različit protolit stijene također jedan od mogućih uzroka varijacija kemijskog sastava biotita.

Na temelju promatranih lineacija filita i filonita, Jamičić (1979) je zaključio da su metamorfne stijene Papuka i Krndije bile najmanje dva puta podvrgнуте metamorfozi i deformacijama. Za stariju lineaciju navodi da je formirana istovremeno kada i progresivno metamorfozirana serija stijena, dok je mlađa lineacija nastala tijekom boranja i slabije metamorfoze karbonske serije.

Slovenec (1982) je analizirao kemijske sastave biotita, granata i amfibola iz više tipova stijena te ih podijelio u dvije skupine: granitoidnu i metamorfnu skupinu stijena. Korištenjem granat–biotit i hornblenda–biotit termometara odredio je temperature njihova nastanka. Za škriljavce i paragnajseve dobivene su temperature oko 550, odnosno 590°C.

Jamičić (1983) je istraživao istočni dio metamorfnog kompleksa slavonskog gorja, točnije stijene Krndije i južnih padina Papuka. Na temelju mineralnog sastava, tekstura i struktura odredio je podjelu na Jankovačku (Papučki kompleks), Kutjevačku (Psunjški kompleks) i Radlovačku seriju. Jankovačkoj seriji pridodao je migmatitske gnajseve i granite, Kutjevačkoj granitoidne i metamorfne stijene (od facijesa zelenih škriljavaca do

amfibolitnog facijesa), a Radlovačkoj slabo metamorfozirane i nemetamorfozirane stijene (metagrauvake, slejtove, konglomerate, spilitizirane dijabaze). U Kutjevačkoj seriji opisani su zeleni škriljavci koji se pojavljuju kao škriljavi i borani metapeliti zelene, smeđe ili tamnosive boje koji se sastoje od kvarca, klorita, muskovita, albita i sericita. Metapeliti su karakterizirani izrazitom folijacijom paralelno orijentiranim lističavim mineralima, kao i izduženim zrnima kvarca.

Jamičić et al. (1987 i 1989) u sklopu tumača za OGK Orahovicu i Daruvar opisuju stijene Psunja, Papuka i Krndije. Najstarije stijene Psunja metamorfozirane su tijekom bajkalske orogeneze od kloritskog do amfibolitnog facijesa, nakon čega su retrogradno metamorfozirane. Također se mogu naći i graniti te serpentiniti. Od stijena Papuka, osim migmatita, granitoidnih stijena i gnajseva, opisan je i kompleks stijena metamorfoziran najvjerojatnije tijekom kaledonske orogeneze koji pripada rasponu od kloritskog do amfibolskog facijesa. Sačuvan je kontinuirani prijelaz iz nižeg stupnja metamorfizma u viši stupanj. Smatraju da je cijelo područje planina Papuka, Psunja i Krndije podvrgnuto djelovanju 5 deformacijskih faza, od kojih su tri uključivale i metamorfozu.

Pamić i Lanphere (1991) rade podjelu stijena Papuka, Psunja, Krndije i okolnih stijena na Semimetamorfni (Radlovački) kompleks i Progresivnometamorfni kompleks. Navode da se u Progresivnometamorfnom kompleksu (u kojem su ujedinili Kutjevačku i dio Jankovačke serije Jamičića, 1983) mogu naći stijene niskog i srednjeg stupnja metamorfizma, te migmatiti, S–graniti i I–graniti. Nisko do srednje metamorfozirane stijene podijelili su na kloritnu, biotitnu, granatnu, staurolitnu, silimanitnu, kijanitnu/andaluzitnu zonu. U stijene nižeg stupnja metamorfizma ubrajaju filite, kloritoidne škriljavce i zelene škriljavce s prijelazima u varijetete kvarcnih škriljavaca. Radiometrijskim analizama utvrđili su da je metamorfizam tog kompleksa istovremen s hercinskom orogenezom.

Balen et al. (2006) odredili su maksimalne uvjete metamorfizma za tinjčev škriljavac, paragnajs i amfibolit iz Kutjevačke Rijeke. Raspon temperature iznosi 600–650°C, a za tlak 8–11 kbar, što odgovara amfibolitnom facijesu. Starost granat–tinjčevog škriljavca određena je kao pred–hercinska (ordovicij–silur). Stijene su naknadno podvrgnute retrogradnoj metamorfozi (u uvjetima facijesa zelenih škriljavaca) za koju tumače da je istovremena s

hercinskom orogenezeom.

Istraživanjem tinjčevih škriljavaca, amfibolita i paragnajseva Krndije i Kutjeva, Horváth et al. (2010) su odredili da su stijene Kutjeva metamorfozirane tijekom jednog metamorfognog događaja u kojem su maksimalni uvjeti metamorfizma srednjeg tlaka postignuti prije ili u samom početku hercinske orogeneze, nakon čega je uslijedio retrogradni metamorfni događaj u uvjetima facijesa zelenih škriljavaca. Srednjetlačni metamorfizam stijena Krndije tumače kao stariji ili istovremen s hercinskom orogenezom, nakon čega je uslijedio niskotlačni metamorfizam (350 Ma).

Balen et al. (2013) određuju na kloritoidnim škriljavcima Kutjevačke Rijeke maksimalne metamorfne uvjete u rasponu 3,4–4 kbar i 240–380°C istovremene s alpinskom orogenezom. Kao mogući protolit sedimenata iz kojeg su nastali kloritoidni škriljavci predložene su felsične stijene gornje kontinentalne kore (vjerojatno Papučkog kompleksa), za razliku od uspoređivanih kloritnih škriljavaca Psunjskog kompleksa koje pokazuju drugačije karakteristike i upućuju na drugačiji izvor.

Biševac et al. (2013) odredili su za protolit metasedimentnih stijena Radlovačkog kompleksa felsične magmatske stijene hercinske starosti dok većina uzoraka upada u polje kontinentalnog otočnog luka. Protolit svih uzoraka vjerojatno su S i I granitoidi te migmatitni i migmatitski gnajsevi Papučkog kompleksa.

### **3. ANALITIČKE METODE**

Na uzorcima stijena provedene su optičke metode, masena i emisijska spektrometrija, analiza elektonskom mikrosondom na mineralima te klasična termobarometrija i modeliranje stabilnosti mineralnih zajednica pomoću Perple\_X software-a.

#### **3.1. Optičke metode**

Za primjenu optičkih metoda bilo je potrebno izraditi preparate iz 5 uzoraka stijena (Vranovo, Šamanovica1, Šamanovica2, Koturić1 i Koturić513). Pločice ispitnih stijena zalijepljene su canada balzamom na predmetna stakalca. Brušenjem i poliranjem na prahovima preparati su istanjeni na dimenzije 0,02–0,03 mm te su pokriveni pokrovnim stakalcem. Analiza preparata obavljena je polarizacijskim mikroskopom na temelju mineraloških, mikrostrukturnih i mikrotektonskih značajki. Mikrofotografije snimljene su kamerom Canon EOS 500D i naknadno obrađene računalnim programima EOS Utility i AxioVision.

#### **3.2. Geokemijske metode**

##### **3.2.1. Metode s induktivno spregnutom plazmom (ICP)**

Od svakog uzorka izdvojeno je približno 50 g reprezentativne stijenske mase koja je zatim usitnjena i prosijana kroz sito (0,122 mm). Na dobivenoj frakciji napravljena je kemijska analiza cjelokupnog stijenskog sastava pomoću induktivno spregnute plazme (ICP) u laboratoriju AcmeLabs u Vancouveru (Kanada).

Metode s induktivno spregnutom plazmom temelje se na atomskoj spektrometriji i primjenjuju u svrhu kvalitativnog i kvantitativnog određivanja elemenata nepoznatog uzorka. Njima je moguće odrediti koncentracije širokog raspona elemenata periodnog sustava i odlikuje ih visoki stupanj osjetljivosti (naročito ICP–MS).

Uzorak otopine se u obliku aerosola raspršuje u visokotemperaturnu plazmu (6 000–10 000°C). Plazma nastaje prolaskom argona kroz inducirano magnetsko polje koje se nalazi unutar kvarcnih cijevi omotanih radiofrekvencijskom (RF) zavojnicom. Vrlo visokom

temperaturom isušuje se uzorak otopine dok naponsjetku ne prijeđe u plinovito stanje.

#### *Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP–MS)*

Ioni prilikom izlaska iz plazme prolaze kroz leće i tvore ionsku zraku koja ulazi u maseni spektrometar (kvadrupol). Svrha masenog spektrometra je odvojiti ione na temelju njihove mase koristeći brzu izmjenu istosmjernog i izmjeničnog napona. Pri zadanom naponu, samo ioni točno određenog omjera mase i naboja ostaju stabilni te im je omogućen daljnji prolaz do detektora, dok svi ostali ioni, odnosno oni s drugačijim omjerom, postaju nestabilni i nestaju s putanje. Na izlazu iz masenog spektrometra ioni udaraju u aktivnu površinu detektora uslijed čega dolazi do istovremenog otpuštanja elektrona. Prilikom svakog sljedećeg udarca oslobođa se sve više elektrona dok se ne stvori mjerljiv signal prema kojem se određuje ukupan broj atoma nekog elementa u uzorku.

#### *Emisijska spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP–ES)*

Zasniva se na mjerenu intenziteta zračenja kojeg emitiraju pobuđeni atomi/ioni. Ioni emitiraju zračenje koje ulazi u spektrometar (monokromator), te se rastavlja na pojedinačne valne duljine. Svaka valna duljina ulazi u detektor (fotomultiplikator) koji mjeri intenzitet zračenja i daje kvantitativni rezultat usporedbom sa standardom poznate koncentracije elemenata.

#### 3.2.2. Analiza elektronskom mikrosondom (EMPA)

Princip rada elektronske mikrosonde temelji se na ne-destruktivnom određivanju kemijskog sastava mikronskih dimenzija područja nekog uzorka. Za omogućavanje takve precizne analize potrebno je fokusirati i smanjiti radijus generiranog snopa elektrona što se postiže kombiniranjem zavojnica i leća. Dobiveni fokusirani snop elektrona potom se usmjeri na polirani uzorak uslijed čega dolazi do emitiranja rendgenskih zraka. Svaki pojedini element emitira rendgenske zrake karakteristične valne duljine koje se potom difraktiraju prolaskom kroz kristal te dolaze do detektora gdje se na temelju intenziteta zraka i uspoređivanjem valnih duljina određuju koncentracije elemenata.

Mineralnu kemijsku analizu elektronskom mikrosondom napravio je prof.dr.sc. Dražen Balen u Bratislavi (Državni geološki institut Dionýza Štúra).

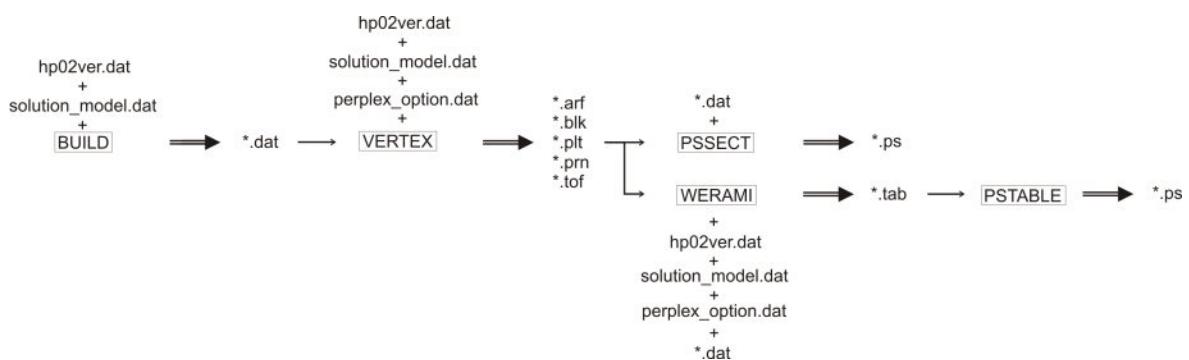
### 3.3. Geotermobarometrija

Geotermobarometrija se koristi za određivanje temperatura i tlakova pri kojima su magmatske ili metamorfne stijene postigle kemijsku ravnotežu. Za neke stijene moguće je rekonstruirati i njihov P–T put, što ovisi o samim karakteristikama minerala prisutnim u stijenama (npr. inkluzije, zonalna građa...).

P–T dijagram faznih ravnoteža (P–T pseudopresjek, eng. *pseudosection*) koristi se za prikaz stabilnih mineralnih parageneza kroz raspon temperatura i tlakova za neki kemijski sastav stijene. Također se može odrediti i prikazati sastav nekog minerala za bilo koji P–T raspon. Pseudopresjek čine zasebna polja od kojih je svako predstavljeno nekim skupom faza uravnoteženih pri određenim tlakovima i temperaturama. Linije koje razdvajaju polja predstavljaju nastanak, odnosno nestanak pojedinog minerala.

Za konstrukciju pseudopresjeka u ovom radu korišten je Perple\_X v.6.6.6. Perple\_X sadrži potprograme napisane u Fortran-u 77 koji služe za termodinamičke izračune i njihove grafičke prikaze (Connolly & Petrini, 2002), a korišteni su sljedeći: BUILD.exe, VERTEX.exe, PSSECT.exe, WERAMI.exe i PSTABLE.exe. Uz njih, potrebne su i datoteke:  
\*ver\*.dat – termodinamička baza podataka (npr. hp02ver.dat)  
\*solut\*.dat – termodinamički podaci modela otopine (npr. solution\_model.dat)  
perplex\_option.dat – datoteka za definiranje parametara.

Slijed korištenja Perple\_X potprograma prikazani su na Sl. 3.1.

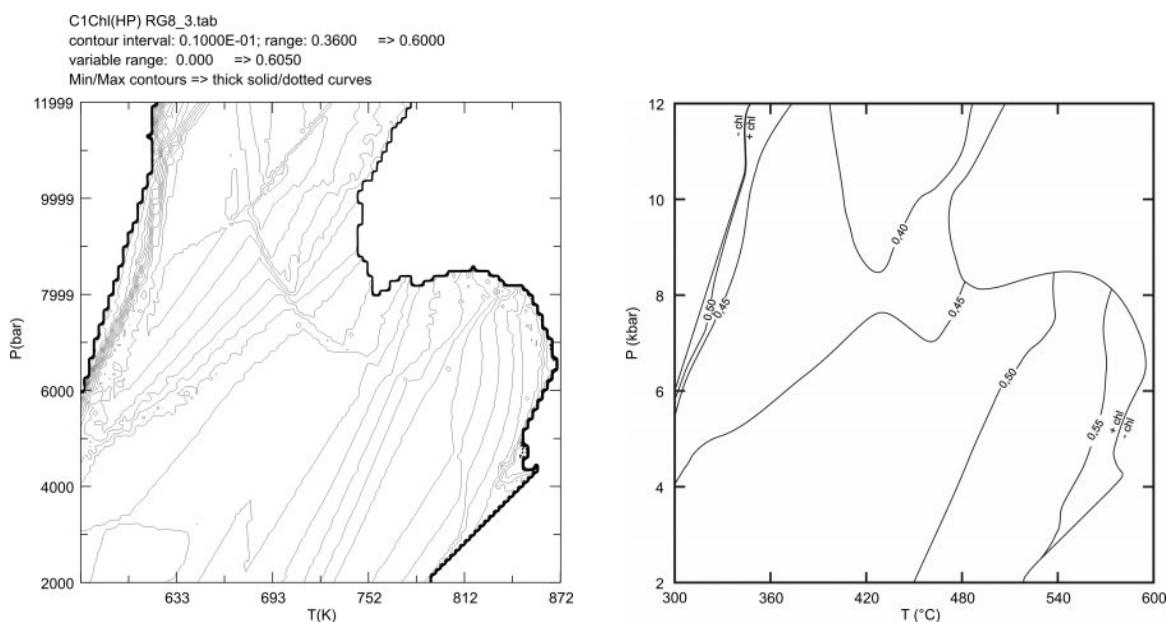


Slika 3.1. Pojednostavljen prikaz slijeda u izradi pseudopresjeka.

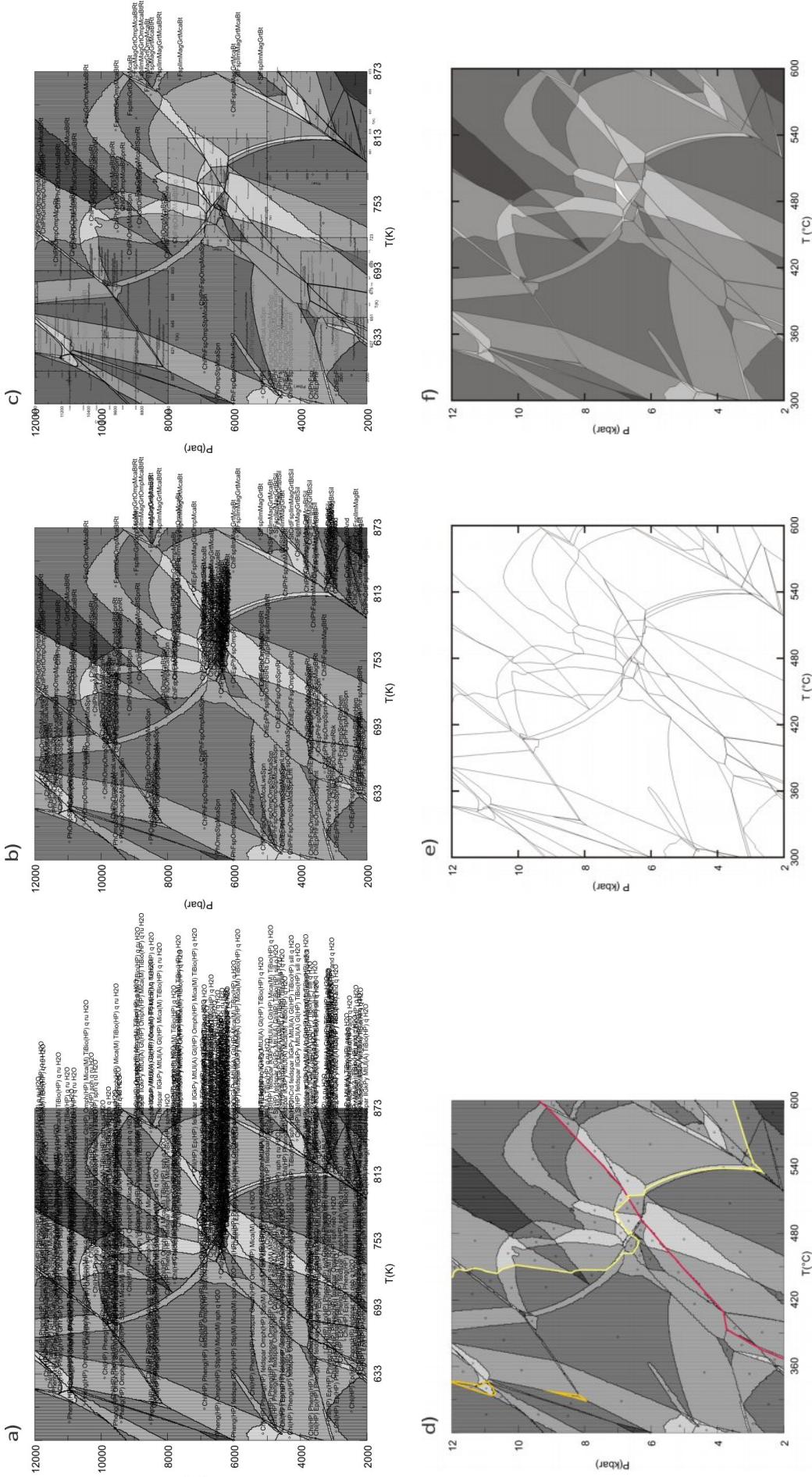
Prvi korak je pokretanje potprograma BUILD (Prilog 1) koji na temelju odabranih termodinamičkih varijabli (komponente sustava, raspon tlakova i temperatura, cjelokupni sastav stijene, faze ...) stvara datoteku \*.dat (Prilog 2) potrebnu za daljnje faze izračuna. Idući korak je pokretanje potprograma VERTEX (Prilog 3) koji koristi prethodno spomenutu novonastalu datoteku za izračune faznih ravnoteža i pritom stvara datoteke \*.arf, \*.blk, \*.plt, \*.prn i \*.tof. Za konačnu konstrukciju pseudopresjeka koristi se potprogram PSSECT (Prilog 4) koji stvara PostScript datoteku \*.ps čitljivu programima za grafičku obradu.

Osim za prikazivanje polja stabilnih mineralnih parageneza, korišteni su i potprogrami za prikaz izopleta sastava pojedinog minerala. Izopleta je linija definirana jednakom vrijednošću određenog kemijskog sastava. Nakon pokretanja potprograma WERAMI (Prilog 5) potrebno je definirati mineralnu fazu, zatim komponente brojnika i nazivnika, njihove molarne vrijednosti te rezoluciju odnosno gustoću mreže prema kojima će se interpolirati izoplete. Nakon određivanja svih parametara, WERAMI stvara datoteku \*.tab koja sadrži vrijednosti izopleta sastava za svako sjecište mreže pri određenom tlaku i temperaturi. Datoteka \*.tab potrebna je za potprogram PSTABLE (Prilog 6) kojim se definira raspon i učestalost izopleta te kao rezultat stvara PostScript datoteku \*.ps.

Sve dobivene Postscript datoteke su zatim obrađene u CorelDraw-u (Sl. 3.2 i 3.3).



Slika 3.2. a) Izoplete sastava – produkt PSTABLE potprograma. b) Izoplete iscrtane prema vlastitoj procjeni gustoće i zaobljenosti.



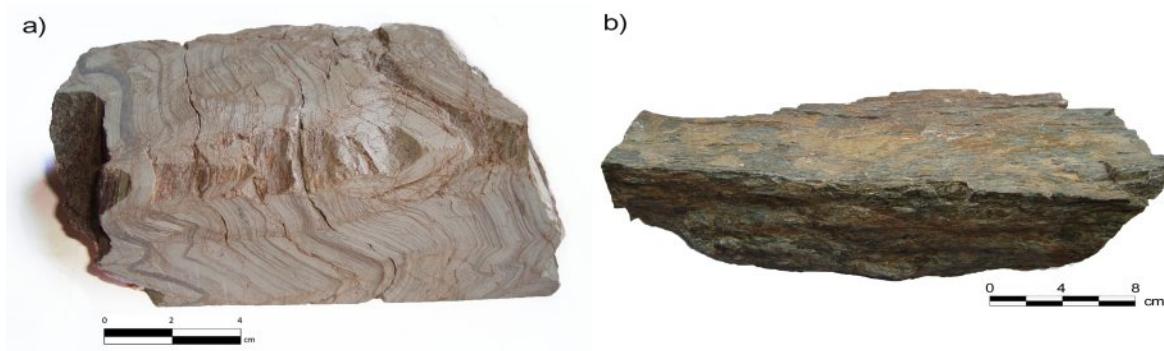
Slika 3.3. a) "Originalni" pseudopresjek – produkt PSSECT potprograma. b) Kratice faza skraćene su i prilagođene radi poboljšanja preglednosti. c) Za lakše određivanje parageneza i granica sitnijih područja rade se pseudopresjeci manjih P-T raspona i stavljaju na odgovarajuće pozicije preko već postojećeg pseudopresjeka. d) Isertavanje granica nastanka, odnosno nestanka pojedinih faza. e) Isrtane granice svih mineralnih faza pseudopresjeka. f) Za konačan izgled pseudopresjeka polja se ispunе odgovarajućom nijansom sive boje (i odredi njihova parageneza).

Osim korištenja pseudopresjeka, za određivanje P–T uvjeta koriste se razne kalibracije kao geotermometri i geobarometri ovisno o prisutim mineralnim fazama u stijeni. Geotermometrija klorita temelji se na varijacijama kemijskog sastava klorita koje su uz fiksan kemizam pokazatelj P–T uvjeta njegovog nastanka stoga je temperatura nastanka klorita predstavljena kao funkcija  $\text{Al}^{\text{IV}}$  (i  $X_{\text{Fe}}$ ) (Cathelineau & Nieva, 1985; Kranidiotis & MacLean, 1987; Cathelineau, 1988; Jowett, 1991; Zang & Fyfe, 1995).

## 4. REZULTATI

### 4.1. Makroskopski opis uzoraka

Svi prikupljeni uzorci su vrlo sličnih karakteristika. Uzorak Vranovo (Sl. 4.1a) je bež–bijele boje. Tekstura stijene je vidljivo folirana i borana (na ispiljenoj strani). Uzorci Šamanovica 1 i 2 (Sl. 4.1b), Koturić1 (Sl. 4.2a) te Koturić513 (Sl. 4.2b) su listićave strukture i škriljave teksture. Boja stijena je tamnosiva s limonitnim prevlakama i vidljivim svilenkastim odsjajem. Kod uzorka Koturić1 može se uočiti boranost stijene.



Slika 4.1. Uzorci a) Vranovo i b) Šamanovica.



Slika 4.2. Uzorci a) Koturić1 i b) Koturić513.

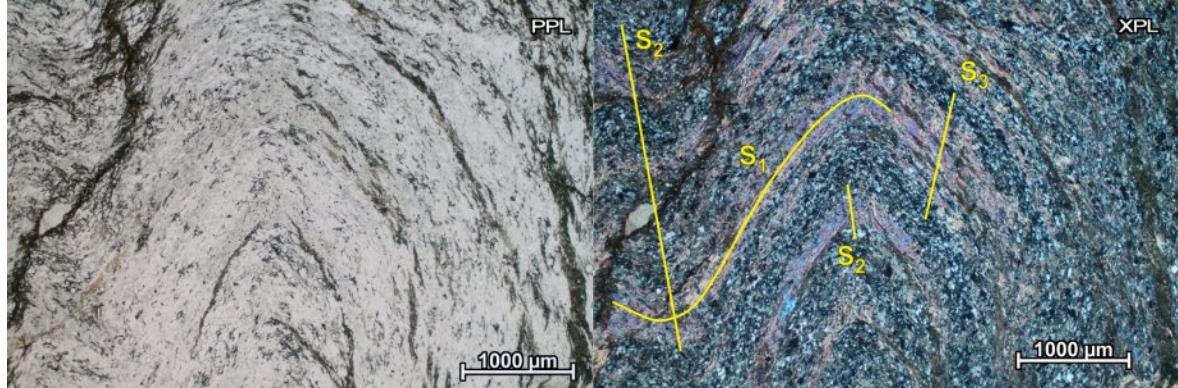
## 4.2. Mikrostrukturne značajke uzorka

### Vranovo

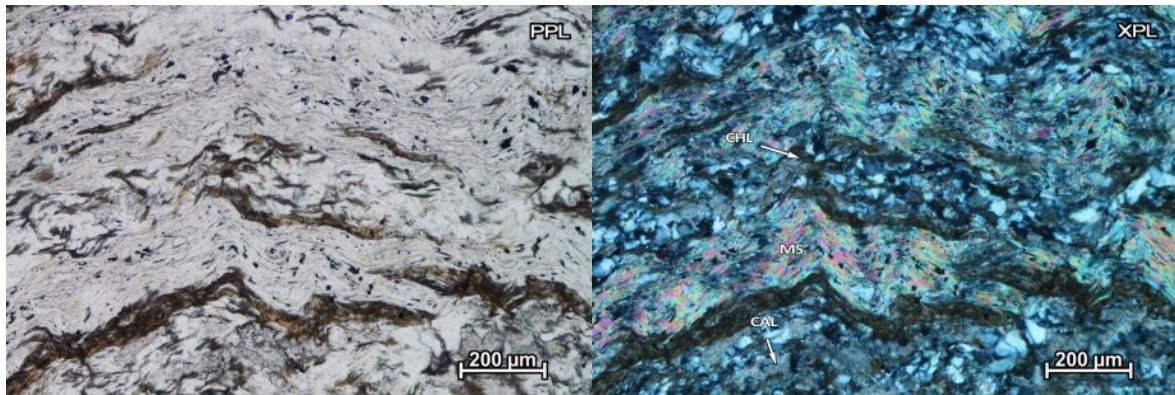
Tekstura stijene je škriljava. Mineralni sastav uzorka: muskovit ( $\sim 25$  vol.%), kvarc ( $\sim 20$  vol.%), kalcit ( $\sim 20$  vol.%), klorit ( $\sim 15$  vol.%), plagioklasi ( $\sim 10$  vol.%), opáki minerali ( $\sim 5$  vol.%) i turmalin ( $\sim 5$  vol.%).

U uzorku su vidljive tri folijacije (Sl. 4.3). Folijacija  $S_1$  je rastavna i razdvaja dvije domene: (1) muskovit–kloritnu i (2) kvarc–feldspat–kalcitnu (Sl. 4.4).

U domeni (1) muskovit–klorita prevladava listićavi muskovit s ponešto sitnih i izduženih zrna klorita te zajedno tvore domenu varirajućih debljina. Domena (2) kvarc–feldspat–kalcita sadrži pretežno izdužena zrna kvarca i feldspata relativno istih dimenzija. Nešto veći su porfiroblasti plagioklasa (albit) kao i zrna kalcita koja variraju u koncentracijama unutar domene. Opáki minerali prisutni su u obje domene, no koncentriraniji su u domeni (1) muskovit–klorita. Turmalin se pojavljuje u obliku sitnih hipidiomorfnih zrna.

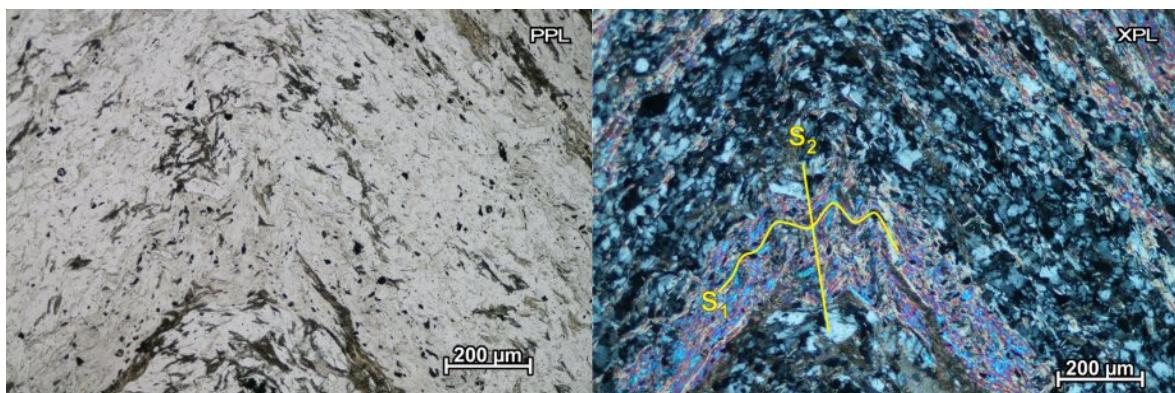


Slika 4.3. Folijacije  $S_1$ ,  $S_2$  i  $S_3$  u uzorku Vranovo. Folijacija  $S_1$  definirana je dvjema domenama.



Slika 4.4. Izmjenjivanje dviju domena; (1) muskovit–kloritna i (2) kvarc–plagioklas–kalcitna.

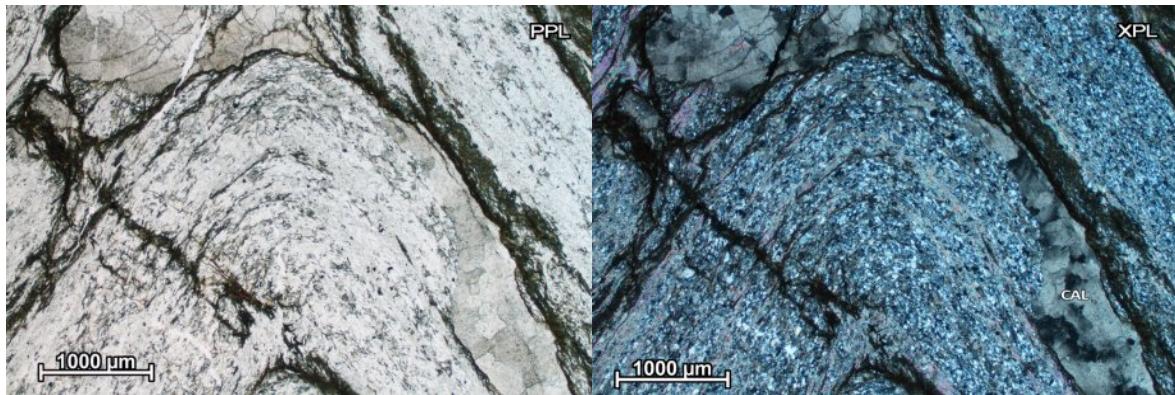
Naknadnim deformacijama došlo je do boranja dviju domena i nastanka folijacije  $S_2$  koja je vidljiva i unutar domene (1) muskovit–klorita, i to u području najveće zakriviljenosti gdje se manifestira kao mikrobora s krenulacijskim klivažem (Sl. 4.5). Treća definirana folijacija  $S_3$  vidljiva je u krilima domene (1) muskovit–klorita također kao mikrobora s krenulacijskim klivažem.



Slika 4.5. Mikrobora domene (1) muskovit–klorita s razvijenim krenulacijskim klivažem  $S_3$ .

Tanje kalcitne žile i agregati većih, poligonalnih zrna kalcita najčešće prate folijaciju  $S_1$ . Također, preparati sadrže i organsku tvar u obliku tanjih proslojaka paralelnih i okomitih u odnosu na folijaciju  $S_1$ . (Sl. 4.6).

Na temelju svih karakteristika stijena je određena kao kloritni škriljavac.

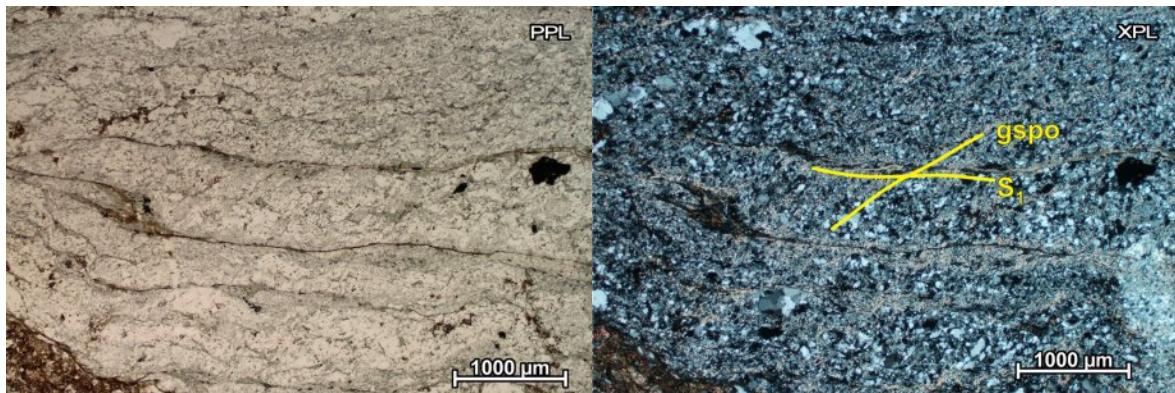


Slika 4.6. Agregati većih kalcita smješteni uz proslojke organske tvari.

### Šamanovica 1

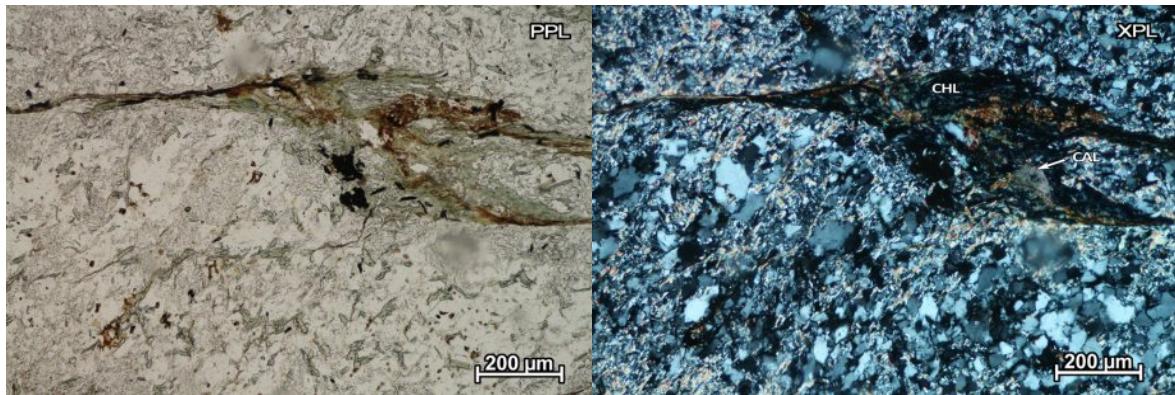
Tekstura stijene je škriljava. Mineralni sastav uzorka: klorit ( $\sim 25$  vol.%), kvarc ( $\sim 25$  vol.%), plagioklasi ( $\sim 20$  vol.%), muskovit ( $\sim 15$  vol.%), kalcit ( $\sim 10$  vol.%) i opáki minerali ( $\sim 5$  vol.%).

Uzorak je definiran rastavnom folijacijom  $S_1$  koju čine dvije domene; (1) klorit–muskovitna (domena klivaža) i (2) kvarc–plagioklas–muskovitna (domena mikrolitona karakterizirana preferiranim orijentacijom oblika zrna – Sl. 4.7).

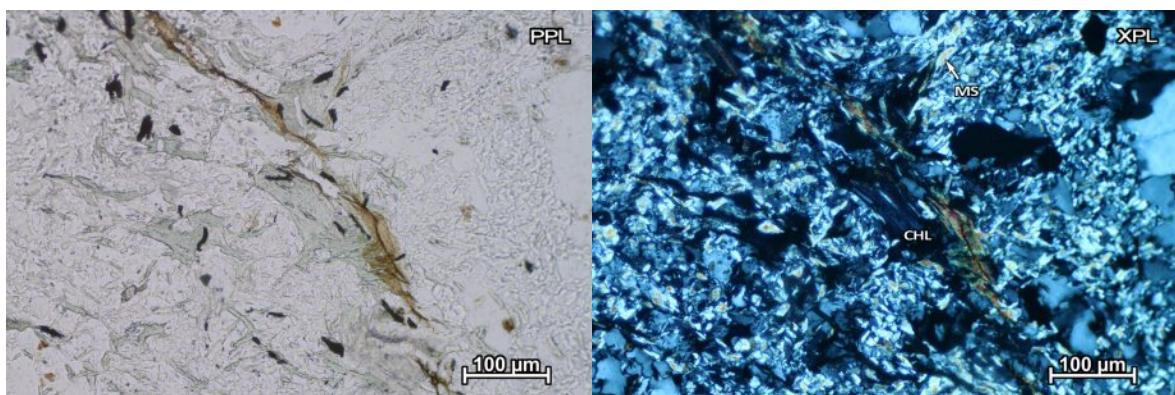


Slika 4.7. Folijacija  $S_1$  definirana dvjema domenama i vidljiva preferirana orijentacija zrna unutar domene mikrolitona.

Domenu klivaža karakteriziraju vlknasti kloriti anomalno plave interferencijske boje koji su ponegdje formirani u veće nakupine i najčešće praćeni sitnozrnatim muskovitom i tanjim kalcitnim žilama (Sl. 4.8 i 4.9). Osim anomalno plavog klorita prisutni su i smeđi listićavi kloriti, no u mnogo manjoj koncentraciji.



Slika 4.8. Nakupina vlaknastog anomalno plavog klorita.



Slika 4.9. Povijeni anomalno plavi kloriti s vidljivim mjestimičnim trošenjem.

U domenama mikrolitona dominiraju zrna kvarca i plagioklasa s nešto nižim koncentracijama sitnozrnatog muskovita i klorita. Zrna su preferirane orijentacije i oblika te tvore slabije vidljivu folijaciju (GSPO, eng. *grain shaped preferred orientation*) pod kutem položenu u odnosu na folijaciju S<sub>1</sub> (Sl. 4.7).

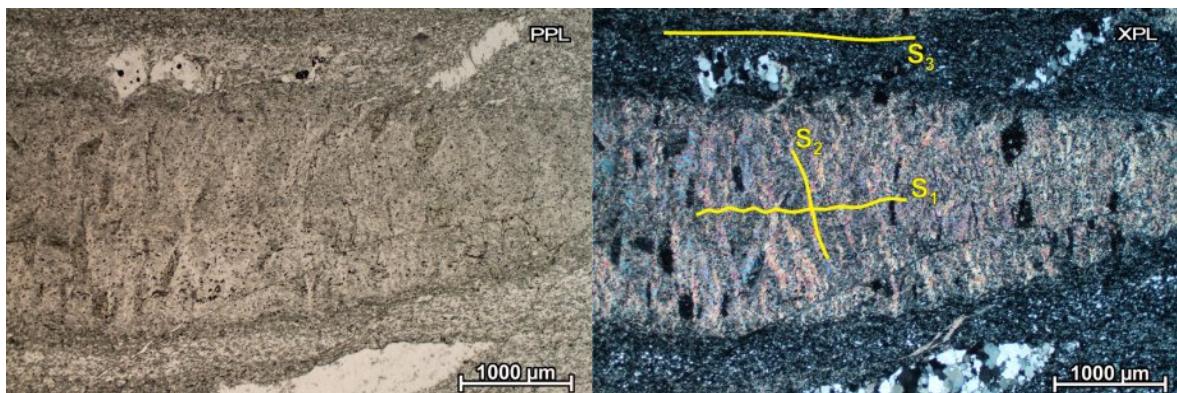
U uzorcima su prisutna i veća zrna kvarca unduloznog potamnjena i s deformacijskim lamelama te su najčešće formirani u aggregate okružene kloritim. Na granicama zrna kvarca može se primijetiti "bulging" rekristalizacija. Opáki minerali prisutni su unutar obje domene najčešće kao manja, alotriomorfna i hipidiomorfna zrna ponegdje tvoreći manje nakupine asocirane uz klorit.

Na temelju svih karakteristika stijena je određena kao kloritni škriljavac.

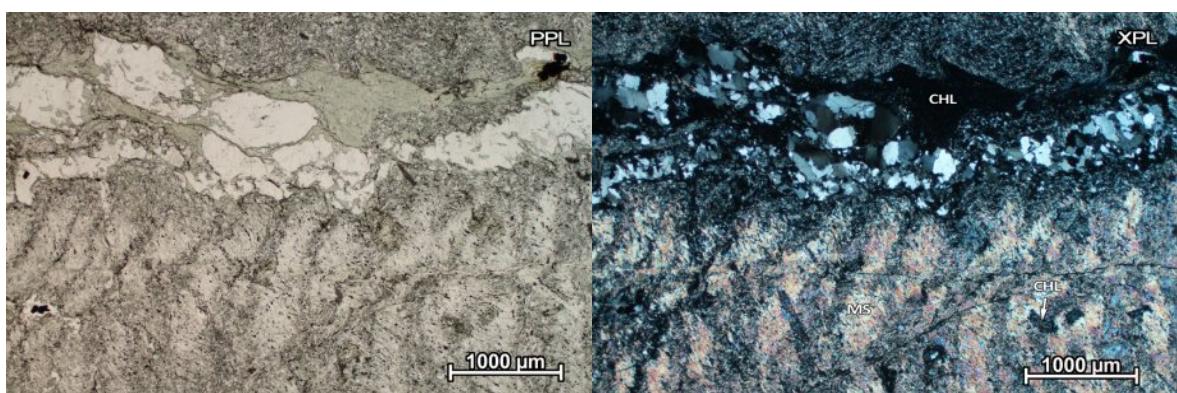
## Šamanovica 2

Tekstura stijene je škriljava. Mineralni sastav uzorka: klorit ( $\sim 30$  vol.%), muskovit ( $\sim 25$  vol.%), kvarc ( $\sim 25$  vol.%), opáki minerali ( $\sim 10$  vol.%), feldspati ( $\sim 5$  vol.%) i kalcit ( $\sim 5$  vol.%).

U uzorku su vidljive tri folijacije  $S_1$ ,  $S_2$  i  $S_3$  (Sl. 4.10). Mogu se uočiti tri domene: (1) muskovit–kloritna, (2) kvarc–feldspat–kloritna i (3) prevladavajućeg kvarca (Sl. 4.11).



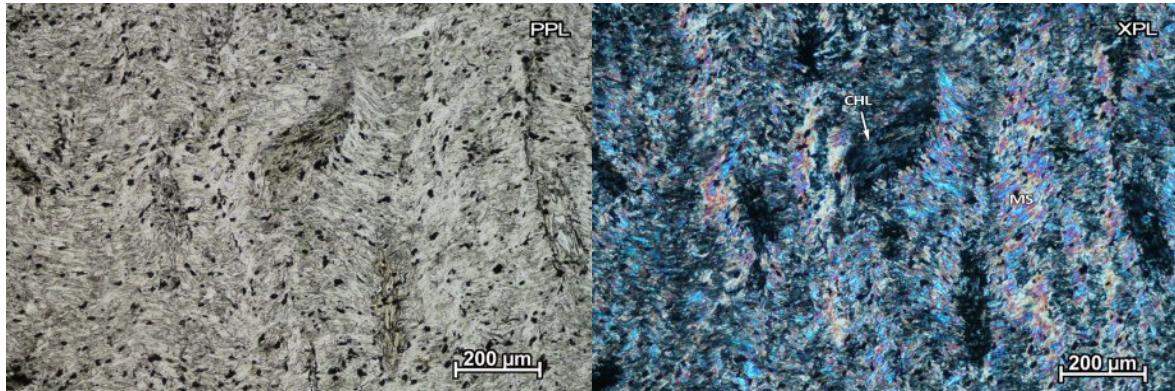
Slika 4.10. Folijacije  $S_1$ ,  $S_2$  i  $S_3$  definirane u uzorku Šamanovica 2.



Slika 4.11. Domena muskovit–klorita (donji dio), domena kvarca s kloritom (srednji dio) i domena kvarc–feldspat–klorita (gornji dio slike).

Sve tri domene paralelne su folijaciji  $S_1$ . Listićavi muskoviti domene (1) muskovit–klorita su borani i tvore krenulacijski klivaž koji definira folijaciju  $S_2$ . Unutar iste domene prisutna su veća zrna klorita anomalno plave interferencijske boje. Kloriti sadrže uklopke muskovita orijentiranih nakon formiranja folijacije  $S_2$ . Folijacija  $S_3$  nastala je boranjem krenulacijskog klivaža te se može vidjeti i na kloritnim zrnima čiji je smjer izduženja bio položen gotovo okomito na smjer pritiska. Zrna klorita se stoga mogu

interpretirati kao inter–tektonska (u odnosu na nastanak folijacija  $S_2$  i  $S_3$ ), eventualno i sin–do post–tektonska (u odnosu na  $S_3$ ). Ili jednostavnije, samo kao post–tektonska u odnosu na nastanak folijacije  $S_2$  (Sl. 4.12).

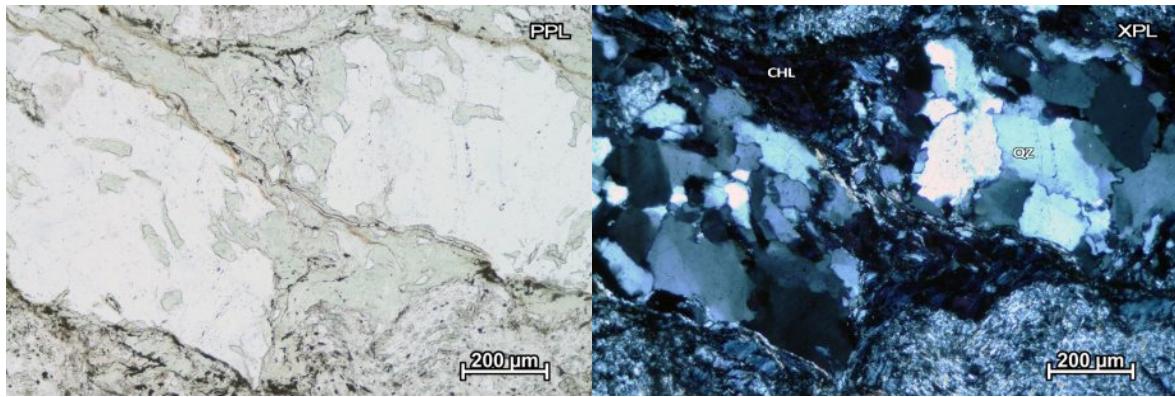


Slika 4.12. Porfiroblasti klorita unutar krenulacijskog klivaža domene (1) muskovit–klorita.

Minerali u domeni (2) kvarc–feldspat–klorita su sitnozrnati i jednolikih dimenzija.

Domena s prevladavajućim kvarcom (3) sadrži aggregate većih zrna kvarca s vidljivim podzrnima i inkluzijama. Granice zrna su suturirane i može se uočiti "bulging" rekristalizacija. Zrna su najčešće izduženih oblika nastalih kao posljedica deformacije prilikom formiranja folijacije  $S_2$ . Uz aggregate kvarca ponegdje su prisutni feldspati i vlaknaste nakupine anomalno plavo–ljubičastog klorita (Sl. 4.13).

Opáki minerali su prisutni u cijelom preparatu, no nešto veća koncentracija je vidljiva unutar domene (1) muskovit–klorita. Također, prisutno je i nekoliko tanjih kalcitnih žila. Na temelju svih karakteristika stijena je određena kao kloritni škriljavac.

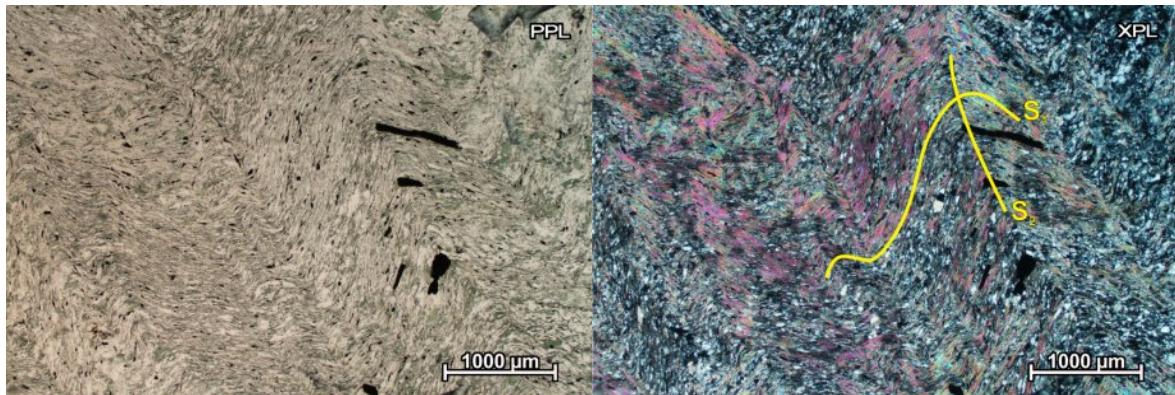


Slika 4.13. Domena s prevladavajućim agregatima kvarca okruženih plavo–ljubičastim anomalnim bojama klorita.

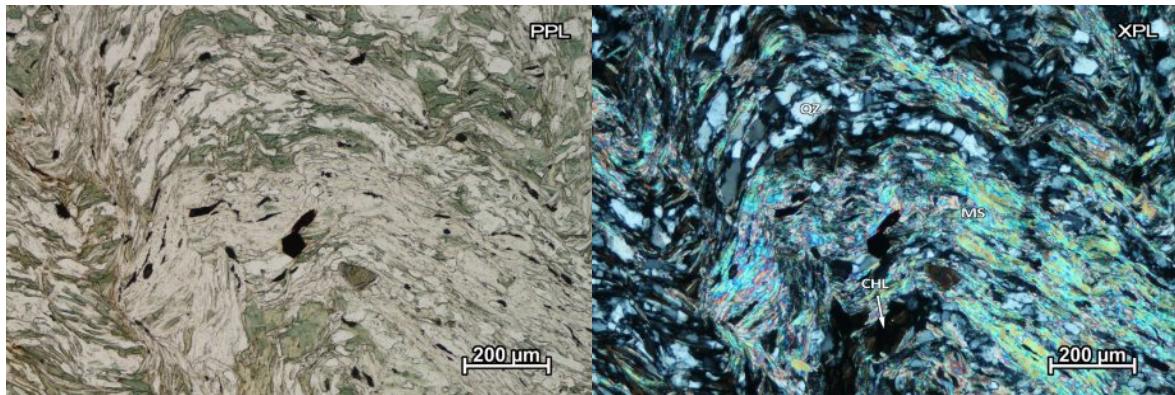
### Koturić 1

Tekstura stijene je škriljava. Mineralni sastav uzorka: klorit (~30 vol.%), kvarc (~25 vol.%), muskovit (~20 vol.%), plagioklasi (~15 vol.%), opáki minerali (~5 vol.%) te turmalin i apatit (~5 vol.%).

U uzorku su prisutne dvije folijacije:  $S_1$  i  $S_2$  (Sl. 4.14). Rastavnu folijaciju  $S_1$  definiraju dvije domene: (1) muskovit–kloritna i (2) kvarc–feldspat–kloritna (Sl. 4.15).

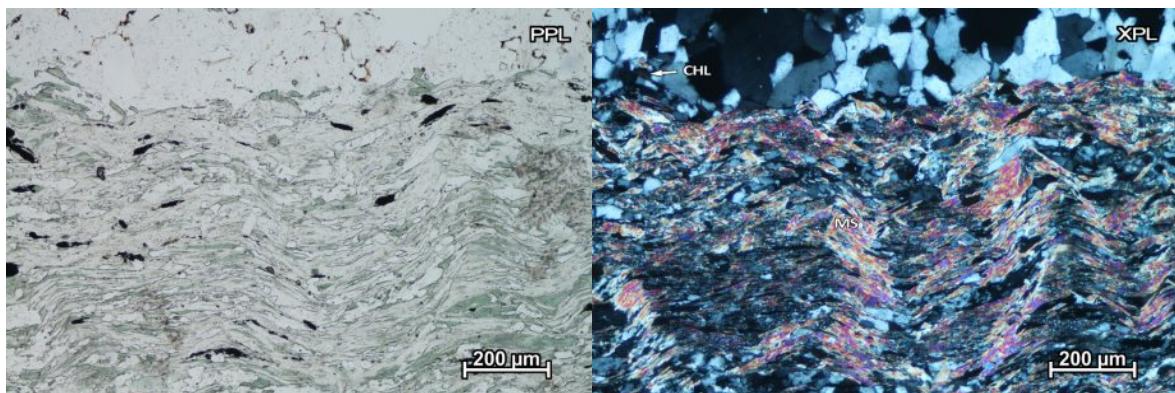


Slika 4.14. Folijacije  $S_1$  i  $S_2$  vidljive u uzorku Koturić 1.



Slika 4.15. Domena (1) muskovit–klorita i (2) kvarc–feldspat–klorita.

Domenu (1) muskovit–klorita čine listićava zrna muskovita i dvije vrste klorita. Kloriti anomalno plavo/sive interferencijske boje određeni su kao Fe–Mg kloriti, dok su oni anomalno smeđe boje određeni kao Mg–Fe kloriti (prema Sl.38 iz Ehlers, 1987). Kao posljedica boranja domene vidljiv je krenulacijski klivaž koji definira folijaciju  $S_2$  (Sl. 4.16).



Slika 4.16. Krenulacijski klivaž unutar domene (2) muskovit–klorita s većom, pretežno kvarcnom žilom.

Domenu (2) čine trakasti kvarc, veća zrna plagioklasa s vidljivim polisintetskim sraslačkim lamelama kao i porfiroblasti s uklopcima (albit) te listićavi klorit. Izduženi trakasti kvarc je vjerojatno rezultat deformacije prilikom koje je nastala folijacija  $S_1$ . Unutar traka vidljiva su manja podzrna s granicama najčešće okomitim na smjer izduženja zrna te su nastala prilikom boranja folijacije  $S_1$ .

U uzorku su prisutne i veće žile rekristaliziranog kvarca, s ponešto inkluzija i rjeđe unduloznim potamnjnjem. Opáki minerali pojavljuju se kao altriomorfna i hipidiomorfna zrna varirajućih veličina, no najviše su koncentrirani unutar domene (1) muskovit–klorita te

prate folijaciju  $S_1$ . Također, prisutna su i zrna turmalina, dok veće pravilne praznine unutar preparata pripadaju porfiroblastima apatita uništenim pri brušenju.

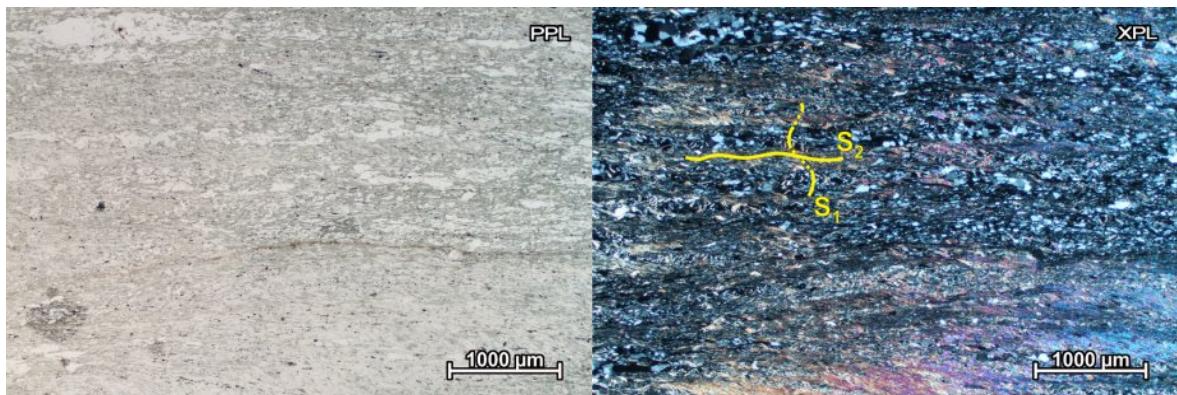
Na temelju svih karakteristika stijena je određena kao kloritni škriljavac.

### Koturić 513

Tekstura stijene je škriljava. Mineralni sastav uzorka: klorit ( $\sim 30$  vol.%), muskovit ( $\sim 25$  vol.%), kvarc ( $\sim 20$  vol.%), plagioklasi ( $\sim 15$  vol.%), opáki minerali ( $\sim 5$  vol.%) te apatit i epidot ( $\sim 5$  vol.%).

U uzorku su vidljive dvije folijacije  $S_1$  i  $S_2$ . Folijacija  $S_2$  je rastavna i definirana je dvjema domenama: (1) muskovit–kloritnom i (2) kvarc–feldspat–kloritnom.

Starija folijacija  $S_1$  definirana je izduženim, preferirano orijentiranim zrnima muskovita koja tvore krenulacije vidljive samo u određenim dijelovima preparata. Na mjestima gdje su krenulacije muskovita gušće raspoređene, domena (2) kvarc–feldspat–klorita je odsutna. Boranjem folijacije  $S_1$  nastao je krenulacijski klivaž koji je vidljiv kao domena (1) muskovit–klorita. Obje domene su naknadno borane (Sl. 4.17).

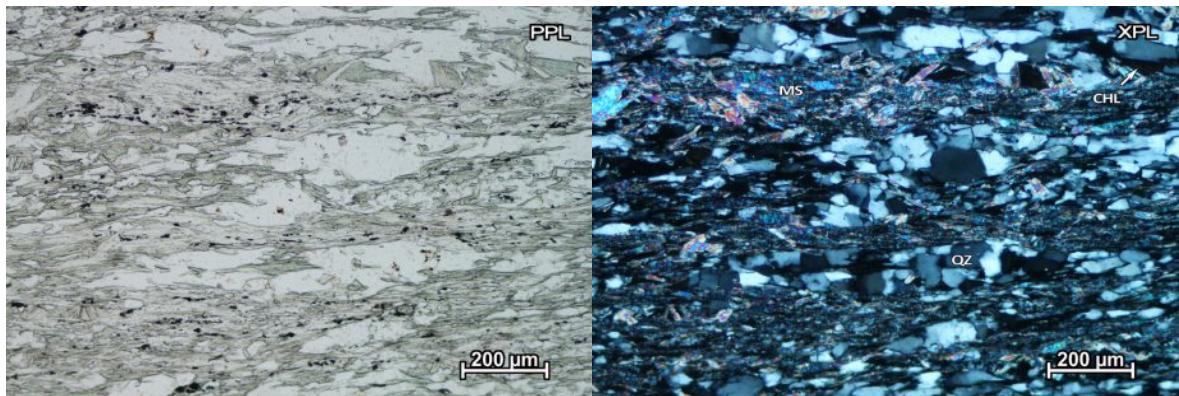


Slika 4.17. Starija folijacija  $S_1$  koju tvore krenulacije i mlađa  $S_2$  koju definiraju dvije domene minerala.

Domenu (1) muskovit–klorita čine preferirano orijentirana zrna muskovita i kloriti anomalne interferencijske smeđe boje.

Domenu (2) kvarc–feldspat–klorita čine najčešće sitna alotriomorfna zrna kvarca, u manjoj količini feldspati te listićavi kloriti smeđe anomalne interferencijske boje. Osim u obliku sitnih zrna, u domeni su prisutni manji agregati nešto većih zrna kvarca s izduženim

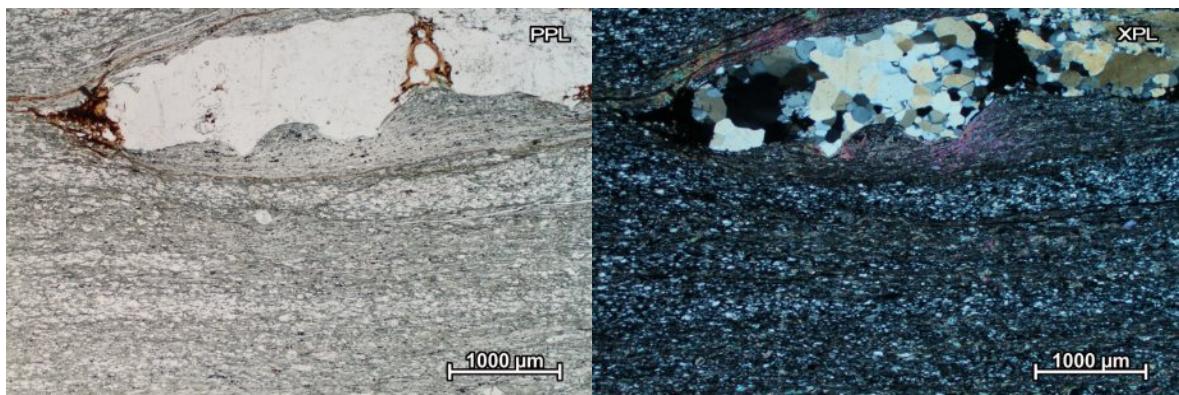
oblikom zrna, kao i trake kvarca s granicama podzrna okomitim na izduženje traka (Sl. 4.18).



Slika 4.18. Izdužena i trakastasta zrna kvarca domene (2) koja se izmjenjuju s domenom (1) muskovit–klorita.

Opáki minerali prisutni su najviše unutar domene (1) muskovit–klorita. Također, prisutni su i porfiroblasti apatita, kao i žile kvarca. Žile sadrže veća zrna rekristaliziranog kvarca i sitnozrnatijih feldspata, te ih okružuje povijena domena (1) muskovit–klorita (Sl. 4.19).

Na temelju svih karakteristika stijena je određena kao kloritni škriljavac.



Slika 4.19. Žila rekristaliziranog kvarca koja je prouzročila deformaciju folijacije  $S_2$ .

### 4.3. Geokemijski rezultati

#### 4.3.1. Geokemija stijene

Geokemijska analiza stijene temelji se na određivanju glavnih elemenata i elemenata u tragovima. Geokemijski podaci dobiveni su korištenjem ICP–MS i ICP–ES metode na svih pet uzoraka stijena (Tab. 4.1). Za usporedbu su prikazani podaci za UCC (McLennan, 2001).

Tablica 4.1. Rezultati kemijske analize stijena.

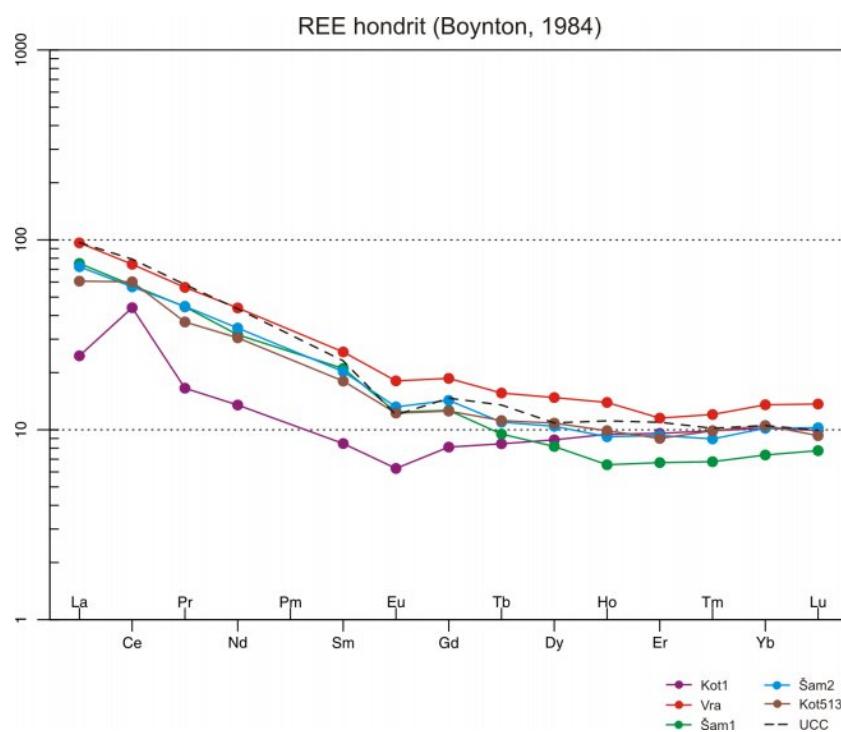
	Vra	Kot1	Šam1	Šam2	Kot513	UCC <sup>a</sup>
(wt. %)						
SiO <sub>2</sub>	60,81	61,45	70,81	62,18	61,48	66,00
TiO <sub>2</sub>	0,91	0,79	0,55	0,76	0,85	0,68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,01	17,67	11,90	15,95	17,98	15,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,82	6,48	4,78	7,12	6,88	5,03
MnO	0,08	0,06	0,14	0,12	0,07	0,08
MgO	0,44	3,31	2,14	2,85	3,18	2,20
CaO	0,16	0,24	1,76	2,00	0,31	4,20
Na <sub>2</sub> O	3,23	2,08	2,18	2,94	3,26	3,90
K <sub>2</sub> O	2,70	3,59	1,92	2,31	2,40	3,40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14	0,15	0,15	0,15	0,18	0,15
LOI	5,5	4,0	3,5	3,4	3,2	-
Σ	99,81	99,83	99,85	99,79	99,80	-
(ppm)						
Ag	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
As	14,3	2,4	6,2	4,4	1,4	1,5
Au <sup>b</sup>	1,6	1,0	1,2	1,2	0,25	1,8
Ba	561	705	138	505	479	550
Be	0,50	2,00	1,00	3,00	1,00	3,0
Bi	0,05	0,20	0,10	0,05	0,05	0,127
Cd	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,098
Co	17,8	22,5	10,3	22,1	16,5	17
Cr	89	89	55	89	89	83
Cs	2,8	3,6	2,1	1,5	3,2	4,6
Cu	34,6	14,5	4,9	12,2	13,7	25
Ga	22,6	20,1	13,1	17,9	20,9	17
Hf	5,4	3,9	3,8	4,8	3,9	5,8
Hg	0,020	0,005	0,005	0,005	0,020	-
Mo	0,20	1,40	0,20	0,05	0,05	1,5
Nb	12,0	10,8	7,4	10,4	11,2	12
Ni	45,0	42,7	28,9	46,5	42,7	44

	Vra	Kot1	Šam1	Šam2	Kot513	UCC <sup>a</sup>
Pb	2,1	2,3	16,8	6,6	1,7	17
Rb	88,7	120,3	57,8	71,5	91,4	112
Sb	0,05	0,05	0,20	0,20	0,70	0,2
Sc	18	17	10	15	17	13,6
Se	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	50
Sn	2	2	1	1	2	5,5
Sr	127,2	103,3	58,9	174,1	121,8	350
Ta	0,9	0,9	0,5	0,7	0,7	1,0
Th	9,0	7,4	6,1	6,8	6,8	10,7
Tl	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,75
U	2,2	1,7	1,4	1,9	1,7	2,8
V	120	114	68	102	109	107
W	1,60	1,10	1,10	1,00	1,10	2,0
Y	26,40	19,30	13,90	17,89	18,80	22
Zn	92	50	93	68	89	71
Zr	184,6	145,9	159,1	156,6	161,9	190
La	29,9	7,6	23,3	22,4	18,8	30
Ce	60,1	35,5	46,6	45,7	48,6	64
Pr	6,86	2,02	5,42	5,45	4,51	7,1
Nd	26,3	8,1	19,0	20,6	18,3	26
Sm	5,01	1,65	4,10	3,95	3,52	4,5
Eu	1,33	0,46	0,91	0,97	0,90	0,88
Gd	4,83	2,10	3,28	3,70	3,25	3,8
Tb	0,74	0,40	0,45	0,52	0,53	0,64
Dy	4,76	2,85	2,63	3,36	3,49	3,5
Ho	1,00	0,68	0,47	0,66	0,71	0,80
Er	2,42	2,01	1,41	1,96	1,89	2,3
Tm	0,39	0,32	0,22	0,29	0,32	0,33
Yb	2,83	2,13	1,54	2,13	2,20	2,2
Lu	0,44	0,32	0,25	0,33	0,30	0,32
Eu/Eu*	0,83	0,76	0,76	0,78	0,81	0,65
(La/Sm) <sub>N</sub>	3,75	2,90	3,57	3,57	3,36	4,19
(Gd/Yb) <sub>N</sub>	1,38	0,80	1,72	1,40	1,19	1,39
(La/Yb) <sub>N</sub>	7,12	2,41	10,20	7,09	5,76	9,19
ΣREE	146,91	66,14	109,58	112,02	107,32	146,37

<sup>a</sup> McLennan, 2001    <sup>b</sup> ppb

Dobiveni geokemijski podaci uzoraka normalizirani su i uspoređeni programom GCDkit v.3.00 (Janoušek et al., 2006). Normalizacije su izvršene na temelju poznatih podataka sljedećih standarda: hondrit (Boynton, 1984), OIB (Sun & McDonough, 1989) i UCC (McLennan, 2001).

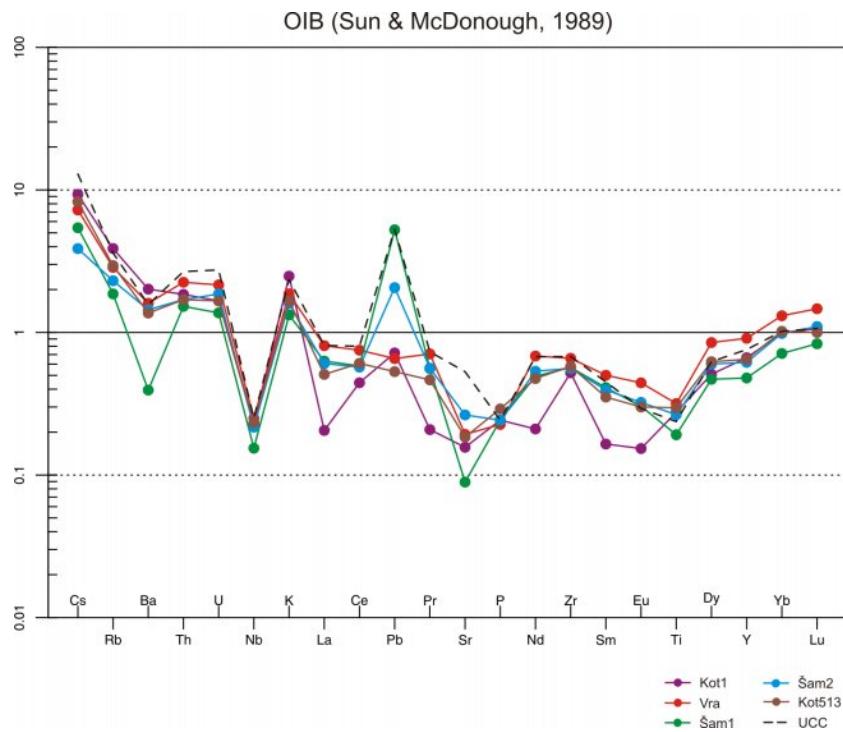
Na dijagramu elemenata iz skupine lantanida (REE) normaliziranih na hondrit vidljiva je povišena koncentracija LREE u odnosu na HREE kod svih uzoraka (Sl. 4.20). Malo niže koncentracije LREE ima uzorak Kot1, čija krivulja HREE jedina raste smanjenjem ionskog radijusa elemenata. U svim uzorcima prisutna je negativna Eu anomalija, dok je Ce anomalija (pozitivna) prisutna samo u uzorcima Kot1 i Kot513. Uzorci Vra i Kot513 sadrže blago niže koncentracije Er, a Šam1 blago povišenu koncentraciju Sm u odnosu na trend krivulje.



Slika 4.20. Dijagram elemenata iz skupine lantanida normaliziranih na hondrit (Boynton, 1984).

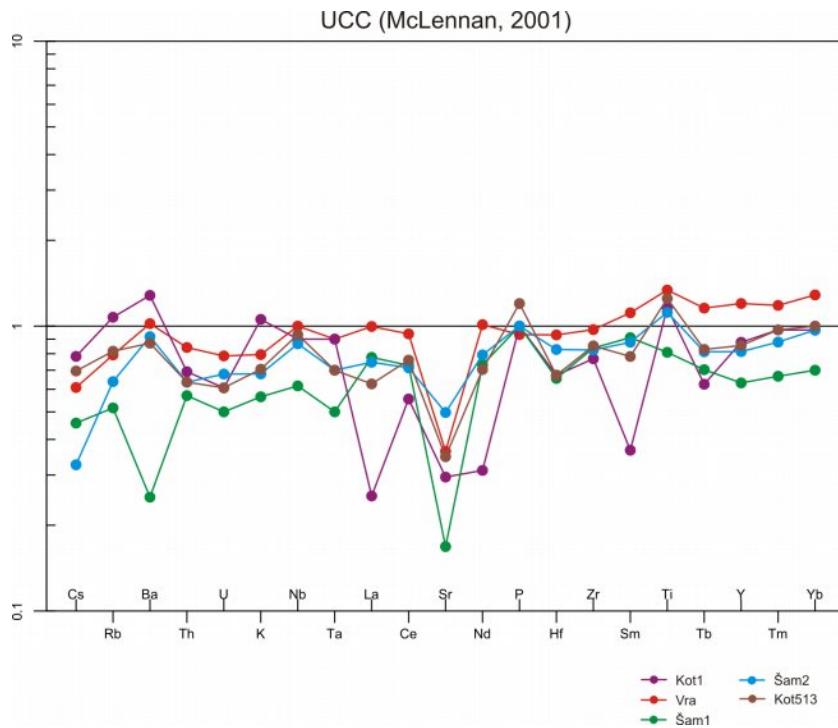
Na dijagramu elemenata normaliziranih na OIB vidljivo je da svi uzorci imaju negativnu Ba anomaliju, Šam1 najizraženiju i jedinu nižu od vrijednosti OIB-a (Sl. 4.21). Negativna Nb anomalija prisutna je kod svih uzoraka i značajno je niža u odnosu na OIB. Koncentracije La i Ce su niže od vrijednosti OIB-a i gotovo ujednačene unutar svakog uzorka osim u Kot1

koji sadrži manje La u odnosu na Ce. Pozitivnu Pb anomaliju imaju Kot1, Šam1 i Šam2, od kojih su jedino Šam1 i Šam2 iznad vrijednosti OIB-a. Svi uzorci imaju Sr anomaliju, dok jedino Kot1 ima negativnu Nd anomaliju. Kot1 ima jedini izraženu Zr anomaliju, ali i nedostatak Ti anomalije koja je negativna u ostalim uzorcima.



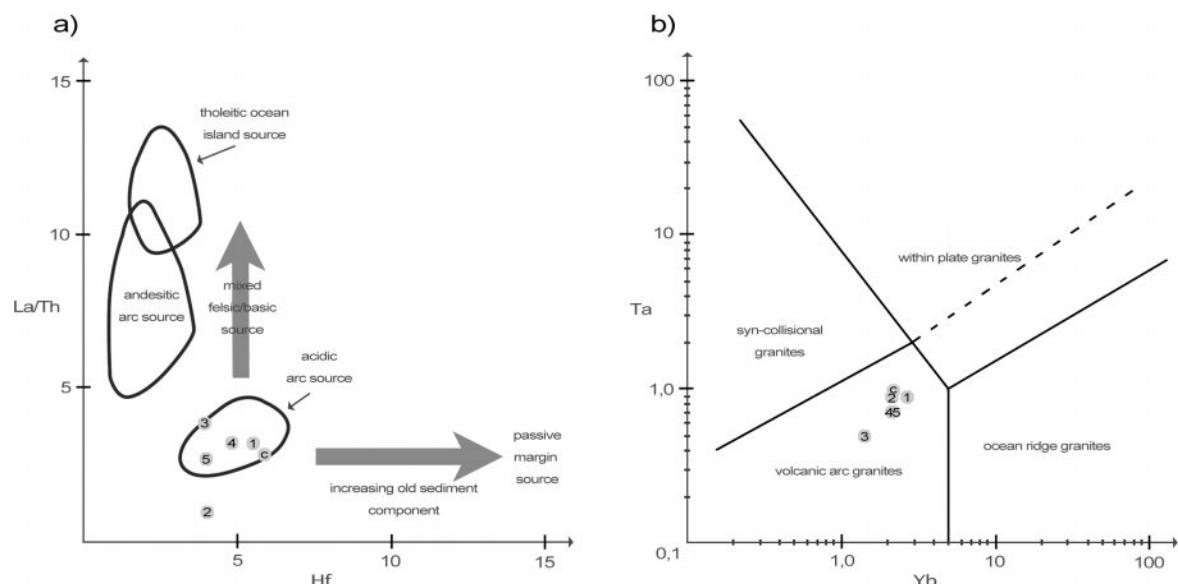
Slika 4.21. Dijagram elemenata uzoraka normaliziranih na OIB (Sun & McDonough, 1989).

Od svih uzoraka normaliziranih na UCC, Vra ima koncentracije elemenata najsličnije UCC-u (Sl. 4.22). Uzorak Šam1 jedini ima negativnu anomaliju Ba i pri tome najnižu koncentraciju, Kot1 nešto višu od vrijednosti UCC-a, dok ostali približno isto kao i UCC. Uzorci imaju niske koncentracije Th, U i K, osim Kot1 kod kojega je K povišen u odnosu na trend krivulje. Koncentracija Nb je kod Šam1 niža u odnosu na ostale uzorce, ali i jedina blago negativna. Kot1 ima daleko najniže koncentracije La i Ce te negativnu Nd anomaliju, dok jedino Vra ima vrijednosti tih elemenata gotovo identične UCC-u. Vrlo niska koncentracija Sr izražena je kod svih uzoraka. Kot1 i Kot513 imaju jedini negativnu Sm anomaliju koja je izraženija u Kot1. Svi uzorci, osim Šam1, imaju pozitivnu Ti anomaliju. Vra jedini ima više koncentracije Tb, Y, Tm i Yb u odnosu na UCC, za razliku od ostalih uzoraka čije su koncentracije niže ili približno jednake onima UCC-a.



Slika 4.22. Dijagram elemenata uzoraka normaliziranih na UCC (McLennan, 2001).

Na diskriminacijske dijagrame unesene su koncentracije La/Th i Hf te Ta i Yb svakog uzorka. Na dijagramu La/Th–Hf za određivanje tektonskog okoliša svi uzorci upadaju u polje kiselih stijena kontinentalnog luka, osim uzorka Kot1 koji se nalazi nešto niže ispod tog polja (Sl. 4.23a), a na dijagramu Ta–Yb svi uzorci upadaju u područje granitnih stijena vulkanskog luka (Sl. 4.23b).

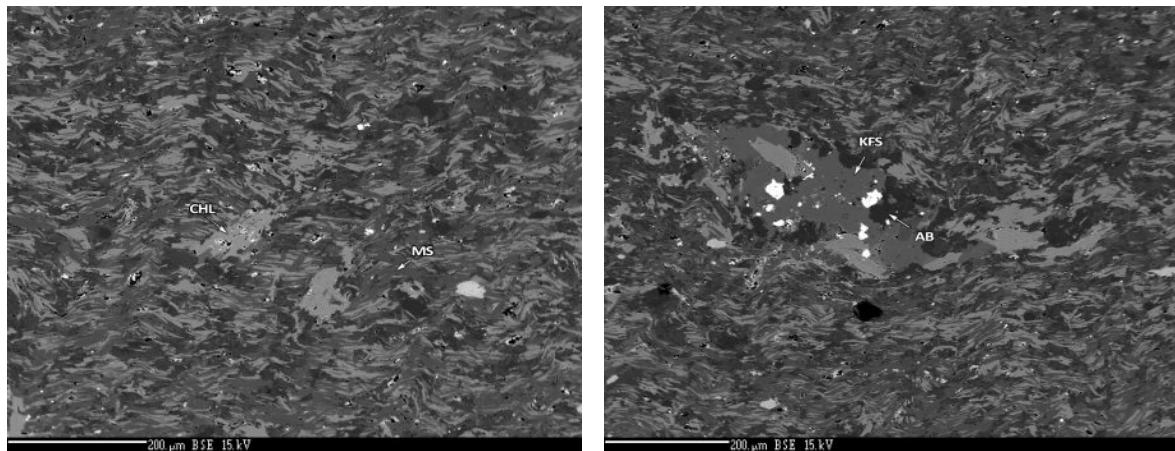


Slika 4.23. Diskriminacijski dijagram a) La/Th–Hf (Floyd & Leveridge, 1987) i b) Ta–Yb (Pearce et al., 1984).

1–Vra, 2–Kot1, 3–Šam1, 4–Šam2, 5–Kot513, c–UCC

#### 4.3.2. Mineralna geokemija

Mineralna geokemijska analiza napravljena je na uzorcima Šamanovica2, Koturić1 i Vranovo. Elektronskom mikrosondom određeni su kemijski sastavi minerala klorita, muskovita i feldspata. Analizirani minerali uzorka Šam2 nalaze se u područjima obuhvaćenim slikama BSE (eng. *backscattered electron*) detektora (Sl. 4.24).



Slika 4.24. BSE slike uzorka Šam2.

Koncentracije glavnih elemenata (oksidi) izraženi su u težinskim postotcima (wt. %). Broj kationa je normaliziran prema broju atoma kisika u strukturnoj formuli minerala.

Rezultati mjerjenja na zrnima klorita prikazani su u Tab. 4.2. U uzorku Šam2 analizirano je 7 zrna klorita (7 jezgri i 2 ruba), a u Kot1 5 zrna.

Tablica 4.2. Rezultati kemijske analize klorita.

CHL	ŠAM2								KOT1					
	an1	an2 <sup>R</sup>	an3	an4 <sup>R</sup>	an7	an9	an11	an13	an21	an4	an5	an10	an11	an13
(wt. %)														
SiO <sub>2</sub>	26,14	26,27	26,22	25,28	25,19	25,94	25,90	24,91	25,36	25,83	25,64	25,57	26,17	26,25
TiO <sub>2</sub>	0,05	0,04	0,16	6,57	0,10	0,05	0,14	0,09	0,06	0,03	0,06	0,06	0,05	0,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,82	20,09	20,41	19,05	22,02	20,29	20,58	22,36	21,18	21,52	22,02	22,28	21,97	22,35
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	0,05	0,10	0,06	0,04	0,04	0,02	0,05	0,03	0,00	0,04	0,03	0,01	0,05
NiO	0,01	0,02	0,05	0,04	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,00	0,04	0,03	0,02
FeO	30,26	29,51	28,91	26,21	28,10	29,01	28,93	27,34	28,72	23,86	24,11	24,32	23,88	23,89
MnO	0,52	0,49	0,51	0,45	0,57	0,52	0,45	0,57	0,50	0,29	0,32	0,26	0,32	0,30
MgO	12,13	12,11	12,46	11,42	13,01	12,22	12,42	13,26	12,86	16,50	15,71	15,76	15,74	15,61
CaO	0,08	0,01	0,08	0,15	0,03	0,03	0,04	0,05	0,04	0,05	0,03	0,02	0,02	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,08	0,00	0,00	0,03	0,00	0,07	0,08	0,02	0,02	0,02	0,00	0,05	0,01	0,00
K <sub>2</sub> O	0,01	0,02	0,14	0,24	0,02	0,09	0,04	0,02	0,06	0,03	0,03	0,01	0,00	0,02
Σ	89,2	88,71	89,05	89,5	89,08	88,29	88,62	88,69	88,84	88,15	87,96	88,38	88,20	88,58

CHL	ŠAM2								KOT1					
	an1	an2 <sup>R</sup>	an3	an4 <sup>R</sup>	an7	an9	an11	an13	an21	an4	an5	an10	an11	an13
[14 O]*														
Si	2,78	2,80	2,77	2,64	2,65	2,77	2,75	2,63	2,69	2,69	2,67	2,66	2,71	2,71
Ti	0,00	0,00	0,01	0,52	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al <sup>IV</sup>	1,22	1,20	1,23	1,36	1,35	1,23	1,25	1,37	1,31	1,31	1,33	1,34	1,29	1,29
Al <sup>VI</sup>	1,27	1,32	1,32	0,99	1,39	1,33	1,33	1,40	1,34	1,32	1,38	1,38	1,40	1,42
Cr	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	2,69	2,63	2,56	2,29	2,48	2,59	2,57	2,41	2,55	2,07	2,10	2,11	2,07	2,06
Mn	0,05	0,04	0,05	0,04	0,05	0,05	0,04	0,05	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03
Mg	1,92	1,92	1,96	1,78	2,04	1,95	1,97	2,08	2,03	2,56	2,44	2,44	2,43	2,40
Ca	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,02	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X <sub>Mg</sub>	0,42	0,42	0,43	0,44	0,45	0,43	0,43	0,46	0,44	0,55	0,54	0,54	0,54	0,54
X <sub>Fe</sub>	0,58	0,58	0,57	0,56	0,55	0,57	0,57	0,54	0,56	0,45	0,46	0,46	0,46	0,46

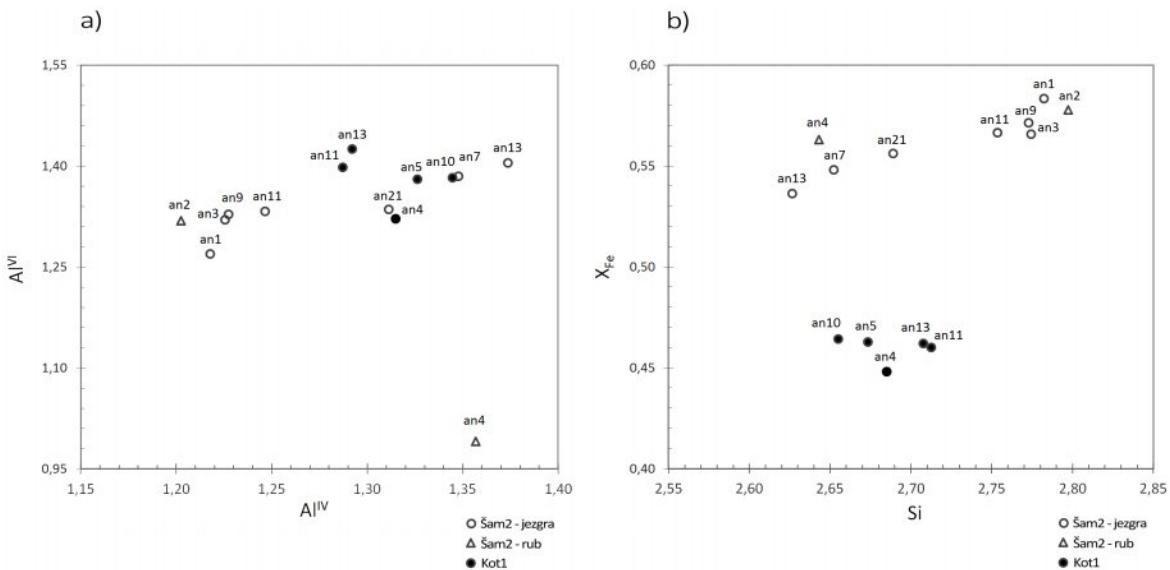
\* Kationi normalizirani prema strukturnoj formuli s 14 atoma kisika

<sup>R</sup> Rub zrna.

$X_{Mg} = Mg/(Fe+Mg)$ ;  $X_{Fe} = Fe/(Fe+Mg)$

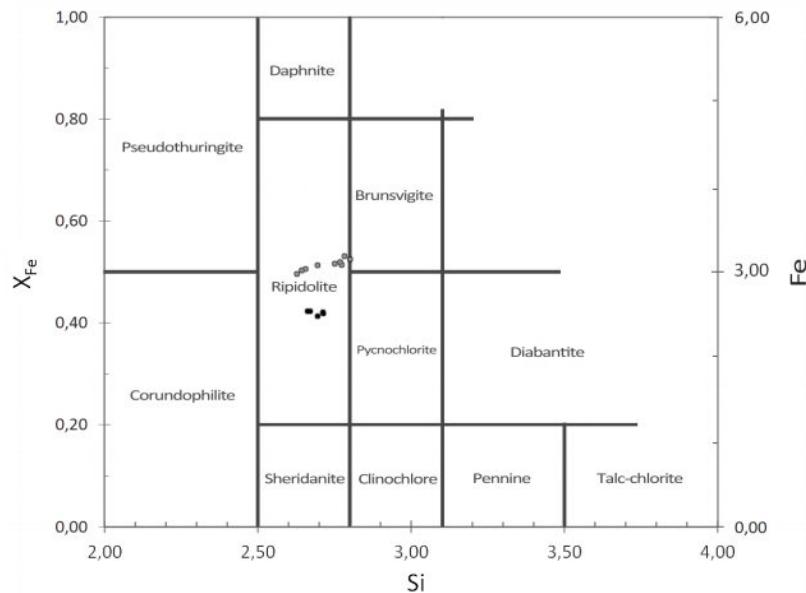
Računski dobiven broj Al u tetraedarskom i oktaedarskom položaju u kloritima unesen je na korelacijski dijagram (Sl. 4.25a). Sadržaji Al<sup>IV</sup> i Al<sup>VI</sup> se mogu međusobno korelirati zbog Tschermakove zamjene Al<sup>IV</sup> sa Si<sup>IV</sup> te Al<sup>VI</sup> s kationima u oktaedarskom okruženju. Raspon sadržaja Al<sup>IV</sup> iznosi 1,20–1,37 (Šam2) i 1,29–1,34 (Kot1), dok Al<sup>VI</sup> iznosi 0,99–1,40 (Šam2) i 1,32–1,42 (Kot1). Kod klorita iz Šam2 može se uočiti trend porasta vrijednosti Al<sup>IV</sup> s povećanjem Al<sup>VI</sup>, uz odstupanja analiza iz rubova. Kloriti iz Kot1 ne pokazuju nikakav pravilan trend, no s obzirom na mali broj analiziranih klorita ipak postoje moguće naznake. Gotovo kod svih klorita primjetan je veći sadržaj Al<sup>VI</sup> u odnosu na Al<sup>IV</sup>.

Rezultati kemijske analize uneseni su na dijagram Si–X<sub>Fe</sub> (Sl. 4.25b). Raspon sadržaja Si iznosi 2,63–2,80 (Šam2) i 2,66–2,71 (Kot1), dok udio X<sub>Fe</sub> iznosi 0,54–0,58 (Šam2) i 0,45–0,46 (Kot1). Kod klorita iz Šam2 vidljiv je generalni porast sadržaja Si s porastom udjela X<sub>Fe</sub>, a kod Kot1 blago opadanje udjela X<sub>Fe</sub> s porastom sadržaja Si. Iz dijagrama se može uočiti formiranje klorita Šam2 u dvije skupine.



Slika 4.25. Korelacijski dijagrami a) Al<sup>IV</sup>-Al<sup>VI</sup> i b) Si-X<sub>Fe</sub> analiziranih klorita.

Klorite je moguće klasificirati prema dijagramu temeljenom na sadržaju Si, Fe i udjelu X<sub>Fe</sub> (Hey, 1954) iz kojega proizlazi da svi analizirani kloriti pripadaju ripidolitima (Sl. 4.26).



Slika 4.26. Klasifikacijski dijagram za klorite (Hey, 1954).

Rezultati mjerena na zrnima muskovita prikazani u Tab. 4.3 i 4.4 te obuhvaćaju uzorke Šam2, Kot1 i Vra.

Tablica 4.3. Rezultati kemijske analize muskovita.

MS	ŠAM2									KOT1			
	an5	an6	an8	an12	an14	an15	an19	an20	an22	an1	an6	an7	an8
(wt. %)													
SiO <sub>2</sub>	47,52	48,18	48,05	48,41	47,97	47,94	46,69	47,82	47,51	47,31	47,30	47,79	47,29
TiO <sub>2</sub>	0,43	0,30	0,53	0,15	0,34	0,59	0,73	0,37	0,49	0,42	0,34	0,47	0,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,14	32,97	33,24	32,86	31,94	32,63	33,69	32,81	32,85	34,23	32,82	33,32	33,77
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,01	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,04	0,04
NiO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,01
FeO	2,64	2,09	2,26	2,19	2,36	2,44	2,22	2,02	2,22	2,09	3,04	2,03	1,85
MnO	0,03	0,00	0,03	0,02	0,02	0,01	0,04	0,03	0,02	0,00	0,02	0,01	0,01
MgO	1,74	1,50	1,48	1,75	1,68	1,63	1,28	1,42	1,51	1,09	1,40	1,41	1,22
CaO	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,05	0,04	0,02	0,07	0,02	0,06	0,01
Na <sub>2</sub> O	0,34	0,47	0,47	0,37	0,32	0,40	0,39	0,43	0,41	0,67	0,45	0,59	0,57
K <sub>2</sub> O	10,50	10,33	9,90	10,34	10,37	9,90	10,44	10,21	10,35	9,86	10,30	9,79	9,90
H <sub>2</sub> O*	4,48	4,53	4,54	4,54	4,48	4,51	4,50	4,50	4,50	4,53	4,49	4,52	4,50
Σ	99,90	100,43	100,57	100,69	99,53	100,10	100,01	99,65	99,87	100,28	100,21	100,08	99,56
[22 O]*													
Si	6,36	6,38	6,34	6,39	6,42	6,37	6,23	6,38	6,33	6,26	6,31	6,34	6,30
Si <sup>a</sup>	3,18	3,19	3,17	3,2	3,21	3,18	3,11	3,19	3,17	3,13	3,16	3,17	3,15
Ti	0,04	0,03	0,05	0,02	0,03	0,06	0,07	0,04	0,05	0,04	0,03	0,05	0,04
Al <sup>IV</sup>	1,64	1,62	1,66	1,61	1,58	1,63	1,77	1,62	1,67	1,74	1,69	1,66	1,70
Al <sup>VI</sup>	3,43	3,52	3,52	3,51	3,46	3,47	3,53	3,53	3,5	3,61	3,47	3,54	3,60
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Fe	0,30	0,23	0,25	0,24	0,26	0,27	0,25	0,22	0,25	0,23	0,34	0,22	0,21
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,35	0,30	0,29	0,34	0,33	0,32	0,25	0,28	0,30	0,21	0,28	0,28	0,24
Ca	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
Na	0,09	0,12	0,12	0,09	0,08	0,10	0,10	0,11	0,10	0,17	0,12	0,15	0,15
K	1,79	1,74	1,67	1,74	1,77	1,68	1,78	1,74	1,76	1,66	1,75	1,66	1,68

\* Kationi normalizirani prema strukturnoj formuli s 22 atoma kisika;

<sup>a</sup> Kationi normalizirani prema strukturnoj formuli s 11 atoma kisika (fengit)

Tablica 4.4. Rezultati kemijske analize muskovita.

MS	KOT1		VRA											
	an9	an14	an1	an2	an3	an8	an9	an10	an11	an12	an14	an15	an16	
(wt. %)														
SiO <sub>2</sub>	47,09	47,29	47,64	47,09	45,83	47,69	47,69	47,45	48,02	46,17	47,30	46,95	47,35	
TiO <sub>2</sub>	0,41	0,39	0,38	0,28	0,31	0,38	0,35	0,22	0,32	0,25	0,33	0,30	0,17	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,58	33,70	33,60	33,02	32,08	32,70	34,13	33,61	32,87	33,03	33,43	33,18	31,18	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	0,06	0,04	0,04	0,00	0,00	0,04	0,04	0,06	0,05	0,01	0,03	0,00	
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01	0,01	0,05	0,01	0,00	0,00	
FeO	2,07	2,80	2,46	2,66	4,29	2,50	2,32	2,62	2,57	2,42	2,42	2,57	3,71	
MnO	0,03	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	1,49	0,00	0,01	0,01	
MgO	1,35	1,10	1,22	1,23	1,21	1,30	1,08	1,21	1,30	1,19	1,30	1,17	1,55	
CaO	0,02	0,05	0,03	0,03	0,04	0,02	0,03	0,07	0,03	0,13	0,06	0,03	0,03	
Na <sub>2</sub> O	0,54	0,46	0,23	0,32	0,22	0,29	0,32	0,47	0,42	0,19	0,37	0,40	0,20	
K <sub>2</sub> O	9,88	9,88	9,31	10,37	9,08	10,08	10,07	10,05	9,80	8,75	9,60	10,18	10,13	
H <sub>2</sub> O*	4,49	4,51	4,51	4,47	4,37	4,48	4,54	4,51	4,51	4,42	4,49	4,47	4,42	
Σ	99,55	100,25	99,41	99,54	97,43	99,43	100,62	100,26	99,92	98,15	99,31	99,29	98,76	

MS	KOT1				VRA								
	an9	an14	an1	an2	an3	an8	an9	an10	an11	an12	an14	an15	an16
<b>[22 O]*</b>													
Si	6,28	6,28	6,34	6,31	6,29	6,38	6,30	6,30	6,38	6,26	6,32	6,30	6,42
Si <sup>a</sup>	3,14	3,14	3,17	3,16	3,15	3,19	3,15	3,15	3,19	3,13	3,16	3,15	3,21
Ti	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02
Al <sup>IV</sup>	1,72	1,72	1,66	1,69	1,71	1,62	1,70	1,70	1,62	1,74	1,68	1,70	1,58
Al <sup>VI</sup>	3,56	3,56	3,61	3,53	3,48	3,53	3,61	3,56	3,53	3,54	3,58	3,55	3,41
Cr	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Fe	0,23	0,31	0,27	0,30	0,49	0,28	0,26	0,29	0,29	0,27	0,27	0,29	0,42
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00
Mg	0,27	0,22	0,24	0,25	0,25	0,26	0,21	0,24	0,26	0,24	0,26	0,23	0,31
Ca	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00
Na	0,14	0,12	0,06	0,08	0,06	0,08	0,08	0,12	0,11	0,05	0,09	0,10	0,05
K	1,68	1,67	1,58	1,77	1,59	1,72	1,70	1,70	1,66	1,51	1,64	1,74	1,75

\* Kationi normalizirani prema strukturnoj formuli s 22 atoma kisika;

<sup>a</sup> Kationi normalizirani prema strukturnoj formuli s 11 atoma kisika (fengit)

Rezultati mjerena na zrnima feldspata prikazani su u Tab. 4.5 te obuhvaćaju uzorke Šam2, Kot1 i Vra.

Tablica 4.5. Rezultati kemijske analize feldspata.

FSP	ŠAM2				KOT1			VRA			
	an10	an16	an17	an18	an2	an3	an4	an12	an5	an7	an13
(wt. %)											
SiO <sub>2</sub>	62,84	64,83	67,93	60,72	65,92	69,30	69,33	67,28	69,05	69,53	69,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,83	18,41	19,93	25,07	21,76	19,62	19,79	18,85	20,08	19,88	19,72
FeO	0,30	0,09	0,10	0,22	0,18	0,19	0,15	1,84	0,42	0,15	0,12
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	5,44	0,01	0,70	6,67	2,58	0,26	0,20	0,08	0,41	0,10	0,06
SrO	0,17	0,00	0,03	0,04	0,20	0,03	0,01	0,06	0,02	0,00	0,02
BaO	0,00	0,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na <sub>2</sub> O	8,78	0,33	11,18	7,96	10,07	10,44	11,61	11,05	11,53	11,79	11,70
K <sub>2</sub> O	0,09	15,96	0,15	0,10	0,06	0,05	0,06	0,07	0,05	0,05	0,06
Σ	101,45	100,08	100,02	100,78	100,77	99,89	101,18	99,23	101,56	101,51	100,79
<b>[8 O]*</b>											
Si	2,75	3,01	2,98	2,68	2,89	3,06	3,00	2,99	2,98	2,99	3,00
Al	1,23	1,01	1,03	1,31	1,12	1,02	1,01	0,99	1,02	1,01	1,01
Fe	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,07	0,02	0,01	0,00
Ca	0,26	0,00	0,03	0,32	0,12	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00
Ba	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,75	0,03	0,95	0,68	0,86	0,89	0,97	0,95	0,96	0,98	0,98
K	0,01	0,94	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X <sub>Ca</sub>	0,26	0,03	0,02	0,32	0,12	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00
X <sub>An</sub>	0,25	0,00	0,03	0,31	0,12	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00
X <sub>Ab</sub>	0,74	0,03	0,96	0,68	0,87	0,98	0,99	0,99	0,98	0,99	0,99
X <sub>Or</sub>	0,01	0,97	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

\* Kationi normalizirani prema strukturnoj formuli s 8 atoma kisika.

X<sub>Ca</sub>=Ca/(Ca+Na); X<sub>An</sub>=Ca/(Ca+K+Na);

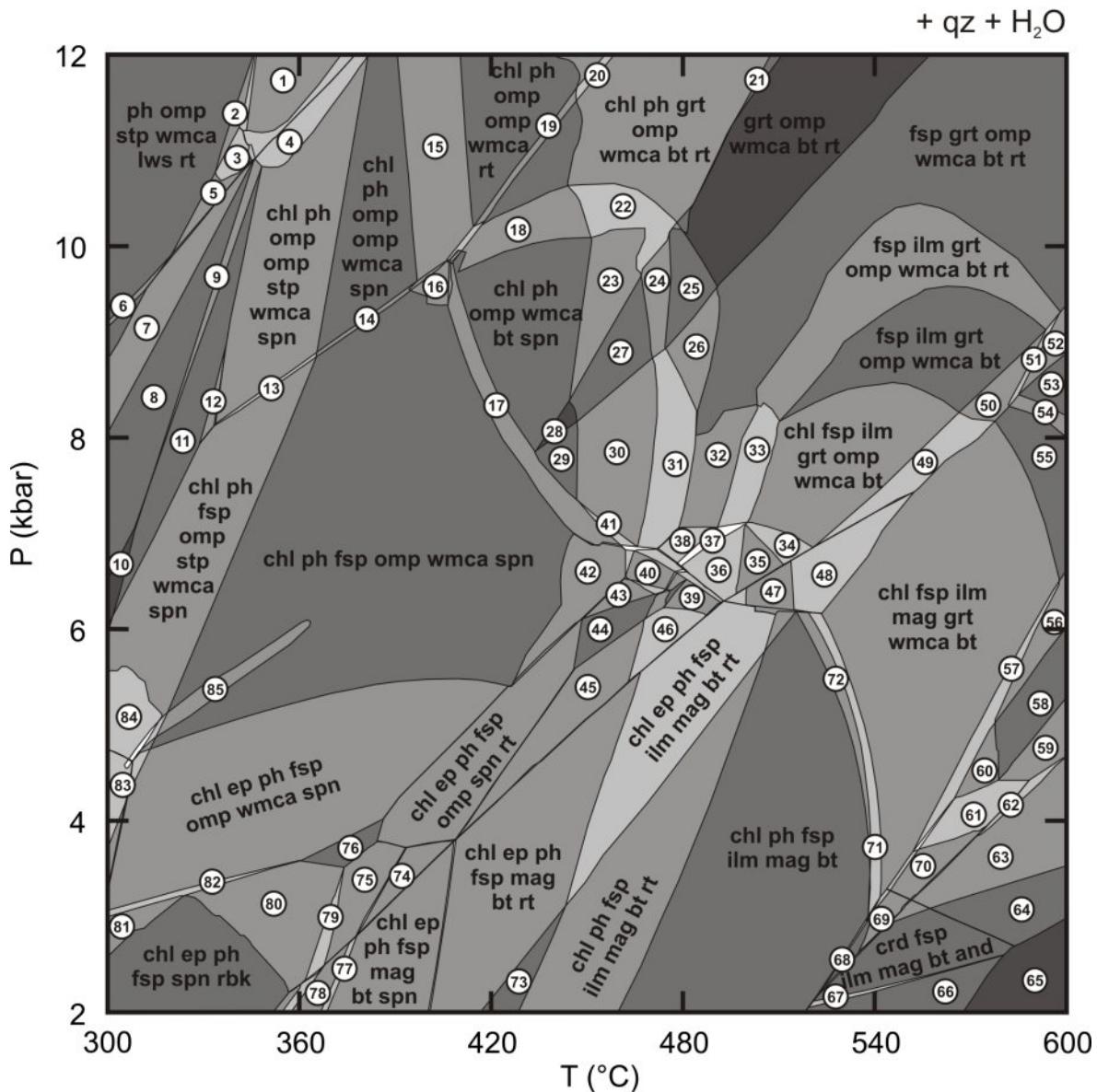
X<sub>Ab</sub>=Na/(Ca+K+Na); X<sub>Or</sub>=K/(Ca+K+Na).

#### **4.4. Termobarometrijski rezultati**

Geotermobarometrijska analiza napravljena je na uzorku Šamanovica 2. Za konstrukciju P–T pseudopresjeka i izopleta korišten je program Perple\_X. Na temelju mineralnih značajki stijene odabran je sustav komponenti MnO - Na<sub>2</sub>O - CaO - K<sub>2</sub>O - FeO - MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O - TiO<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> (MnNCKFMASHTO) s rasponom tlaka 2–12 kbara i temperature 300–600°C (Sl. 4.27).

Pseudopresjek je konstruiran na temelju koncentracija glavnih elemenata (+ 6 wt.% H<sub>2</sub>O) (Tab. 4.1) te su dobivene sljedeće faze: andaluzit, biotit, epidot, feldspati, fengit, granat, hematit, ilmenit, klinoamfibol, klorit, kordijerit, kvarc, laumontit, lawsonit, magnetit, omfacit, paragonit, riebeckit, rutil, sfen, sillimanit, staurolit, stilpnometan i H<sub>2</sub>O. Kvarc i H<sub>2</sub>O su prisutni u svim poljima, stoga nisu navedeni unutar samog pseudopresjeka. Manja polja nisu definirana. Broj stupnjeva slobode svakog polja određen je nijansama sive boje (najtamnija boja – najveći, najsvjetlijia – najmanji broj stupnjeva slobode). Najniže varijantno polje (tj. polje s najmanjim brojem stupnjeva slobode) sadrži 11 faza (uključujući kvarc i H<sub>2</sub>O), dok najviše varijantno sadrži njih 7.

1 chl ph omp stp wmca lws rt	23 chl ph grt omp wmca bt spn	45 chl ep ph fsp omp bt rt	67 ph crd fsp ilm mag bt and
2 ph cam omp stp wmca lws rt	24 chl grt omp wmca bt spn rt	46 chl ep ph fsp ilm mag bt rt	68 chl fsp ilm mag bt and
3 ph cam omp stp wmca lws rt	25 grt omp wmca bt spn rt	47 chl ep fsp ilm mag grt wmca bt	69 chl fsp ilm mag grt bt and
4 chl ph omp stp wmca lws rt	26 fsp grt omp wmca bt spn rt	48 chl ep fsp ilm mag grt wmca bt	70 chl fsp ilm mag grt bt and
5 ph omp stp stp wmca lws rt	27 chl grt omp wmca bt spn	49 chl fsp ilm mag grt omp wmca bt	71 chl ph fsp ilm mag grt wmca bt
6 phomp stpwmca lws rt	28 chl omp wmca bt spn	50 fsp ilm mag grt omp wmca bt	72 chl ph fsp ilm mag wmca bt
7 phomp stpwmca lws spn	29 chl fsp omp wmca bt spn	51 fsp ilm mag grt omp wmca bt rt	73 chl ph fsp mag bt rt
8 phomp stpwmca lws spn	30 chl fsp grt omp wmca bt spn	52 fsp mag grt omp wmca bt rt	74 chl ep ph fsp mag omp spn
9 chl phomp stpwmca lws spn	31 chl fsp grt oppwmca bt spn rt	53 fsp mag grt wmca bt rt	75 chl ep ph fsp oppm spn hem
10 phomp stpwmca spn	32 chl fsp grt oppwmca bt rt	54 fsp ilm mag grt wmca bt rt	76 chl ep ph fsp oppm spn
11 chl phomp stpwmca spn	33 chl fsp ilm grt oppwmca bt rt	55 fsp ilm mag grt wmca bt	77 chl ep ph fsp mag bt spn hem
12 chl phcamomp stpwmca spn	34 chl ep fsp ilm grt oppwmca bt	56 st fsp ilm mag grt wmca bt	78 chl ep ph fsp bt spn hem
13 chl ph fspomp stpwmca spn	35 chl ep fsp ilm oppwmca bt	57 chl st fsp ilm mag grt wmca bt	79 chl ep ph fsp oppm spn rk hem
14 chl ph fspomp oppwmca spn	36 chl ep fsp ilm oppwmca bt rt	58 st fsp ilm mag grt bt	80 chl ep ph fsp oppm spn rk
15 chl phomp oppwmca spn rt	37 chl ep fsp ilm grt oppwmca bt rt	59 st fsp ilm mag grt bt sil	81 chl ep ph fsp wmcaspn rk
16 chl ph fsp oppwmca spn rt	38 chl ep fsp grt oppwmca bt rt	60 chl st fsp ilm mag grt bt	82 chl ep ph fsp oppm wmcaspn rk
17 chl ph fsp oppwmca bt spn	39 chl ph fsp ilm oppwmca bt rt	61 chl st fsp ilm mag grt bt	83 chl ph fsp oppm stpwmca spn lmt
18 chl phomp oppwmca bt rt	40 chl ph fsp grt oppwmca rt	62 st fsp ilm mag grt bt sil	84 chl ph fsp oppm stpwmca lws spn
19 chl phomp oppwmca bt rt	41 chl ph fsp grt oppwmca bt spn rt	63 crd fsp ilm mag grt bt sil	85 chl ph fsp oppm oppwmca spn
20 chl ph grt oppwmca bt rt	42 chl ph fsp oppwmca spn rt	64 crd fsp ilm mag bt sil	
21 ph grt oppwmca bt rt	43 chl ep ph fsp oppwmca rt	65 crd fsp ilm mag bt	
22 chl ph grt oppwmca bt spn rt	44 chl ep ph fsp oppm rt	66 ph crd fsp ilm mag bt	



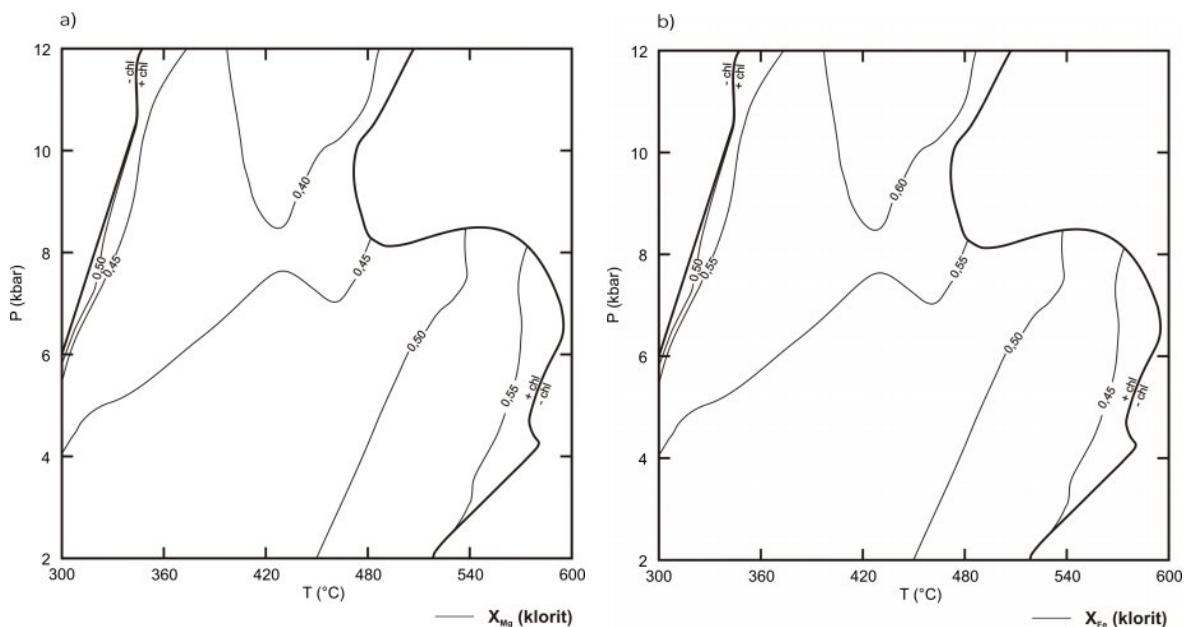
Slika 4.27. P-T pseudopresjek za uzorak Šamanovica 2.  
**(and**–andaluzit, **bt**–biotit, **cam**–klinoamfibol, **chl**–klorit, **crd**–kordijerit, **ep**–epidot, **fsp**–feldspati, **grt**–granat, **hem**–hematit, **ilm**–ilmenit, **lmt**–laumontit, **lws**–lawsonit, **mag**–magnetit, **omp**–omfacit, **ph**–fengit, **qz**–kvarc, **rbk**–riebeckit, **rt**–rutil, **sil**–sillimanit, **spn**–sfen, **st**–staurolit, **stp**–stilpnometan, **wmca**–paragonit)

Dijagrami izopleta konstruirani su u Perple\_X-u prema udjelima Fe i Mg u kloritu, Ca u plagioklasu te sadržaju Si u fengitu na temelju podataka kemijskog sastava stijene Šamanovica 2 za određeni P-T raspon. Raspon vrijednosti izopleta dobivenih Perple\_X-om prikazani su u Tab. 4.6.

Tablica 4.6. Raspon izopleta dobivenih Perple\_X-om.

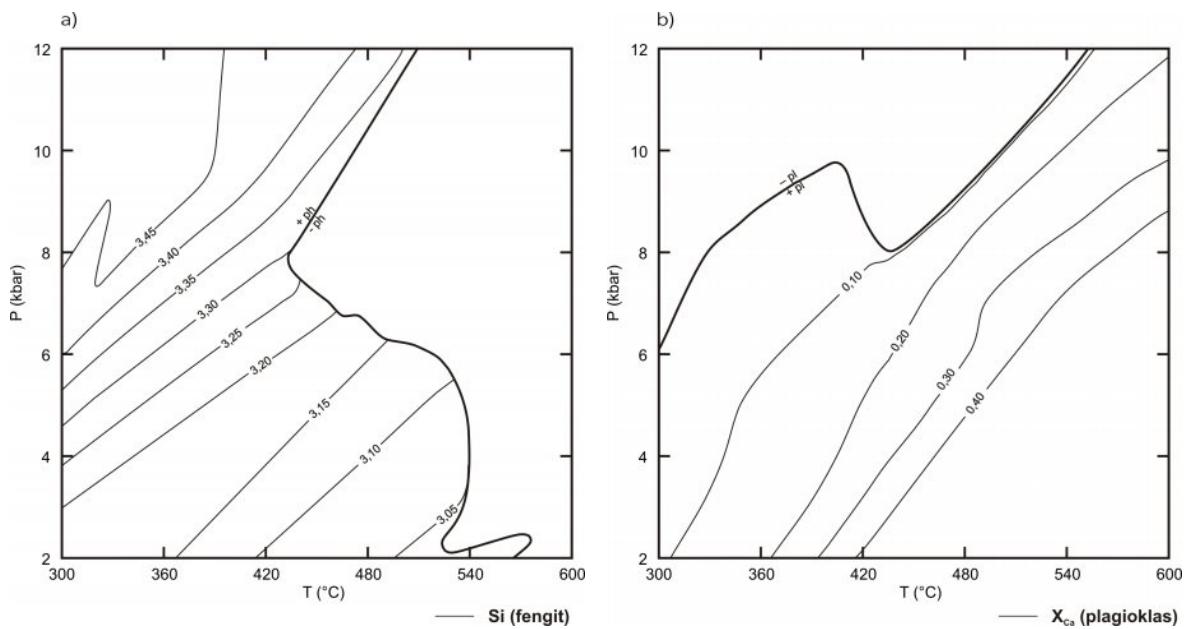
	chl		ph	pl
	$X_{Mg}$	$X_{Fe}$	Si	$X_{Ca}$
MIN	0,37	0,39	3,04	0,00
MAX	0,61	0,63	3,48	0,45

Raspon udjela Mg u kloritu kreće se od 0,37 do 0,61 te pada s povećanjem tlaka i padom temperature dok pri nižim temperaturama, uz granice nestanka mineralne faze klorita, udio raste (Sl. 4.28a). Raspon udjela Fe u kloritu kreće se od 0,39 do 0,63 te raste s povećanjem tlaka i padom temperature dok pri nižim temperaturama, uz granice nestanka mineralne faze klorita, udio pada (Sl. 4.28b).



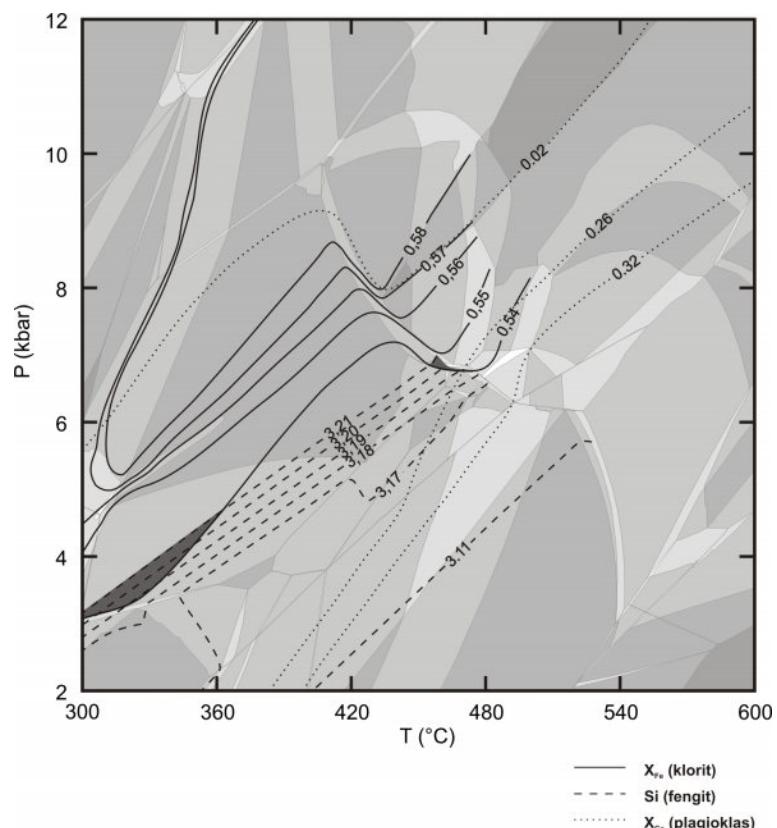
Slika 4.28. Izoplete udjela a) Mg i b) Fe u kloritu za uzorak Šam2.

Raspon sadržaja Si u fengitu kreće se od 3,04 do 3,48 te raste s povećanjem tlaka i snižavanjem temperature (Sl. 4.29a). Raspon udjela Ca u plagioklasu kreće se od 0,00 do 0,45 te raste sa snižavanjem tlaka i povećanjem temperature (Sl. 4.29b).



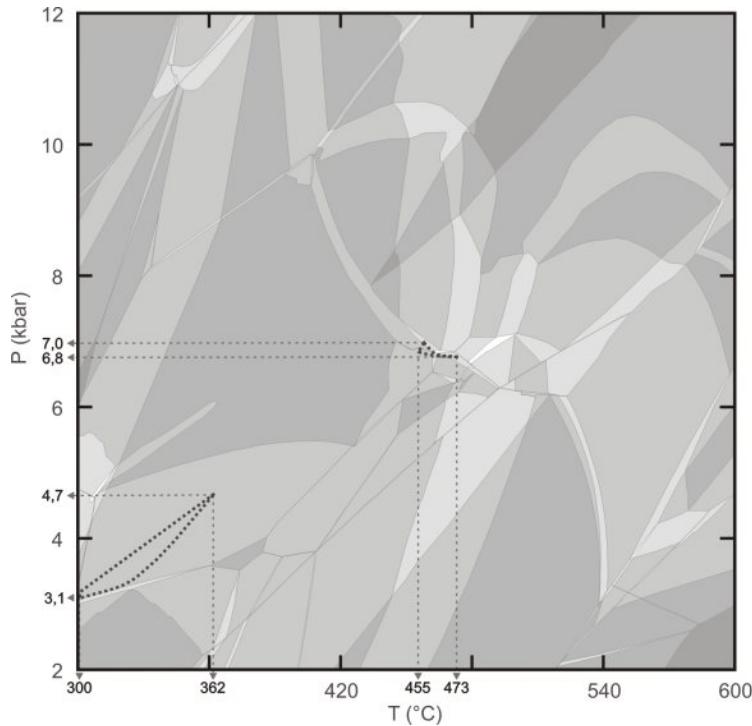
Slika 4.29. Izoplete a) sadržaja Si u fengitu i b) udjela Ca u plagioklasu za uzorak Šam2.

Prema dobivenim izopletama, na P–T pseudopresjek ucrtani su podaci o sastavu minerala dobiveni mjeranjima na elektronskoj mikrosondi. U obzir su uzeti podaci  $X_{Mg}$  i  $X_{Fe}$  za klorite, Si za fengite i  $X_{Ca}$  za plagioklase. Izoplete  $X_{Fe}$  i Si zatvaraju dvije površine (tamnosiva boja) koje predstavljaju moguće P–T uvjete nastanka (Sl. 4.30).



Slika 4.30. Mogući P–T uvjeti nastanka uzorka određeni na temelju sastava minerala.

Oba P-T područja dobivena kombinacijom izopleta  $X_{Fe}$  i Si raspona su 300–473°C i 3,1–7,0 kbara (Sl. 4.31). Područje veće površine raspona je 300–362°C i 3,1–4,7 kbara te uključuje faze chl–ep–ph–fsp–omp–mca–spn–qz–H<sub>2</sub>O. Područje manje površine raspona je 455–473°C i 6,8–7,0 kbara te uključuje faze chl–ph–fsp–omp–mca–spn–rt–qz–H<sub>2</sub>O.



Slika 4.31. Raspon temperatura i tlakova dobivenih područja.

Za određivanje temperatura formiranja klorita korišteno je i pet geotermometara čije se kalibracije prvenstveno zasnivaju na sadržajima Al<sup>IV</sup> i Fe/(Fe+Mg).

Cathelineau & Nieva (1985):

$$T_1 = \frac{Al^{IV} + 0,0826}{0,00471} \quad (1)$$

Kranidiotis & MacLean (1987):

$$T_2 = 106(Al^{IV} + 0,7X_{Fe}) + 18; \quad \text{za } 28 \text{ O} \quad (2)$$

Cathelineau (1988):

$$T_3 = 321,98 \text{Al}^{\text{IV}} - 61,92 \quad (3)$$

Jowett (1991):

$$T_4 = 319(\text{Al}^{\text{IV}} + 0,1X_{\text{Fe}}) - 69; \quad \text{za } X_{\text{Fe}} < 0,6 \quad (4)$$

Zang & Fyfe (1995):

$$T_5 = 106,2[\text{Al}^{\text{IV}} - 0,88(X_{\text{Fe}} - 0,34)] + 17,5; \quad \text{za 28 O} \quad (5)$$

Osim za uzorak Šam2, izračunate su i temperature za uzorak Kot1 te su prikazane u Tab. 4.7. Dobiveni rasponi temperatura nastanka klorita su sljedeći: za geotermometar  $T_1$  273–309°C (Šam2) i 291–303°C (Kot1),  $T_2$  316–349°C (Šam2) i 325–338°C (Kot1),  $T_3$  325–380°C (Šam2) i 353–371°C (Kot1),  $T_4$  333–386°C (Šam2) i 356–375°C (Kot1) te za  $T_5$  251–291°C (Šam2) i 280–292°C (Kot1).

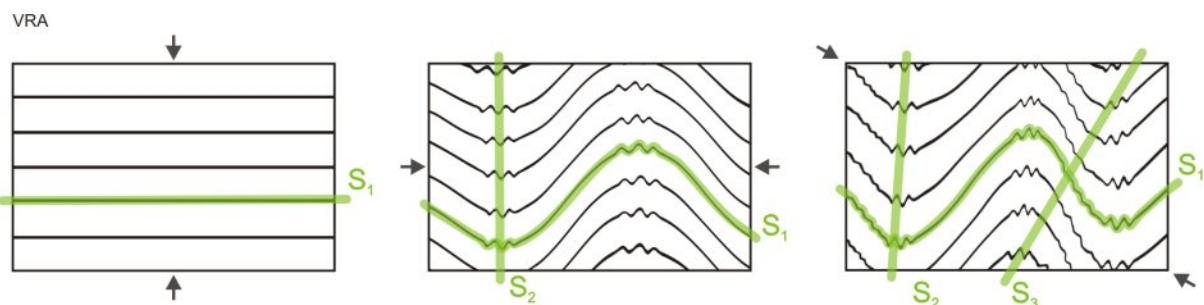
Tablica 4.7. Temperature nastanka klorita dobivene geotermometrima.

<b>CHL</b>	<b>ŠAM2</b>									<b>KOT1</b>				
	an1	an2	an3	an4	an7	an9	an11	an13	an21	an4	an5	an10	an11	an13
(°C)														
$T_1$	276	273	278	306	304	278	282	309	296	297	299	303	291	292
$T_2$	319	316	320	347	344	321	324	349	337	330	334	338	325	326
$T_3$	330	325	333	375	372	333	339	380	360	361	365	371	353	354
$T_4$	338	333	340	382	378	341	347	386	367	365	369	375	356	358
$T_5$	253	251	257	285	284	257	261	291	276	287	288	292	280	281

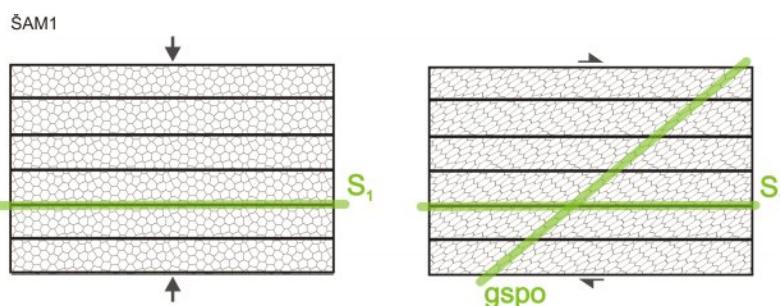
## 5. RASPRAVA

S obzirom na mineraloške i mikrostrukturne značajke, uzorci se mogu odrediti kao kloritni škriljavci pelitnog protolita. Razvijeni sustavi folijacija, strukturni odnosi i novonastali metamorfni minerali prisutni u uzorcima pokazatelji su utjecaja deformacijskih mehanizama i metamorfizma. Ovisno o karakteristikama same stijene, odnosno njenoj podložnosti deformiranju i sklonosti očuvanja mikrotekstura i struktura može se zaključiti da su bile podvrgнуте najmanje trima deformacijskim fazama, na što upućuje broj očuvanih i vidljivih folijacija.

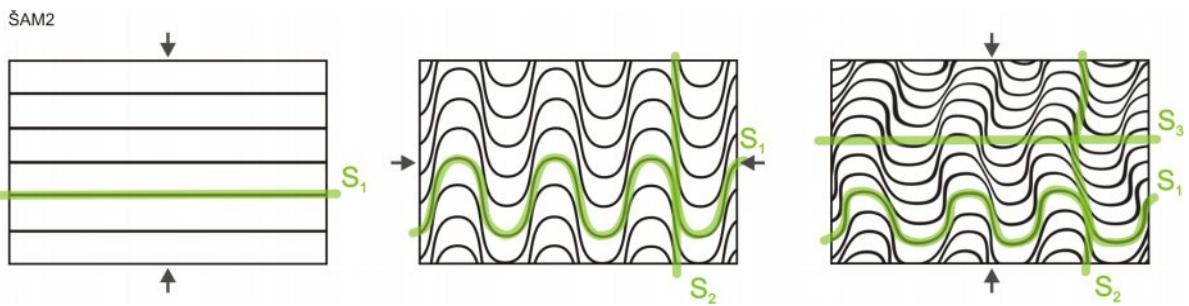
Slijed razvoja uočenih folijacija svakog uzorka prikazan je na Sl. 5.1–5.5. Unatoč tome što se slijedovi smjera naprezanja podudaraju u nekim uzorcima, konačan rezultat deformacije stijene ovisi o stupnju naprezanja, prisutnim mineralima, njihovim koncentracijama i međusobnim odnosima.



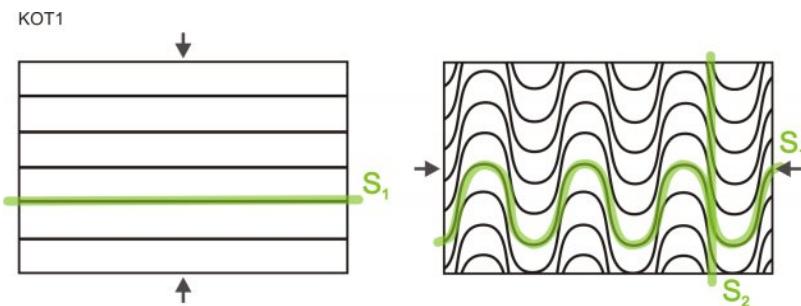
Slika 5.1. Prikaz razvoja triju folijacija u uzorku Vranovo.



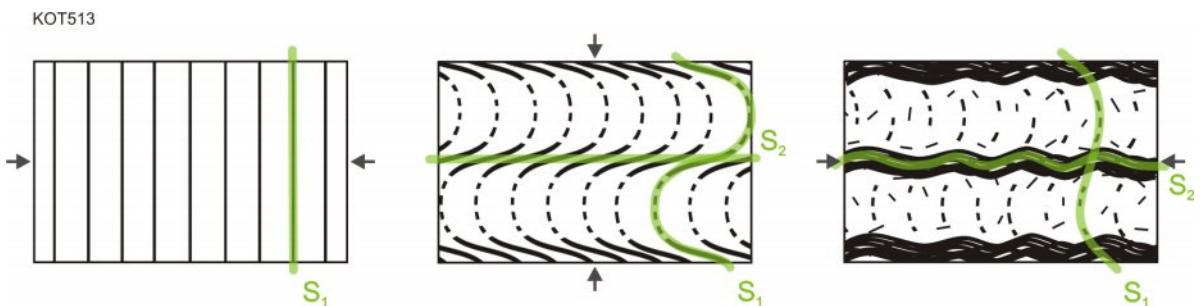
Slika 5.2. Prikaz razvoja folijacije i preferirane orientacije zrna u uzorku Šamanovica1.



Slika 5.3. Prikaz razvoja triju folijacija u uzorku Šamanovica2.



Slika 5.4. Prikaz razvoja dviju folijacija u uzorku Koturić1.

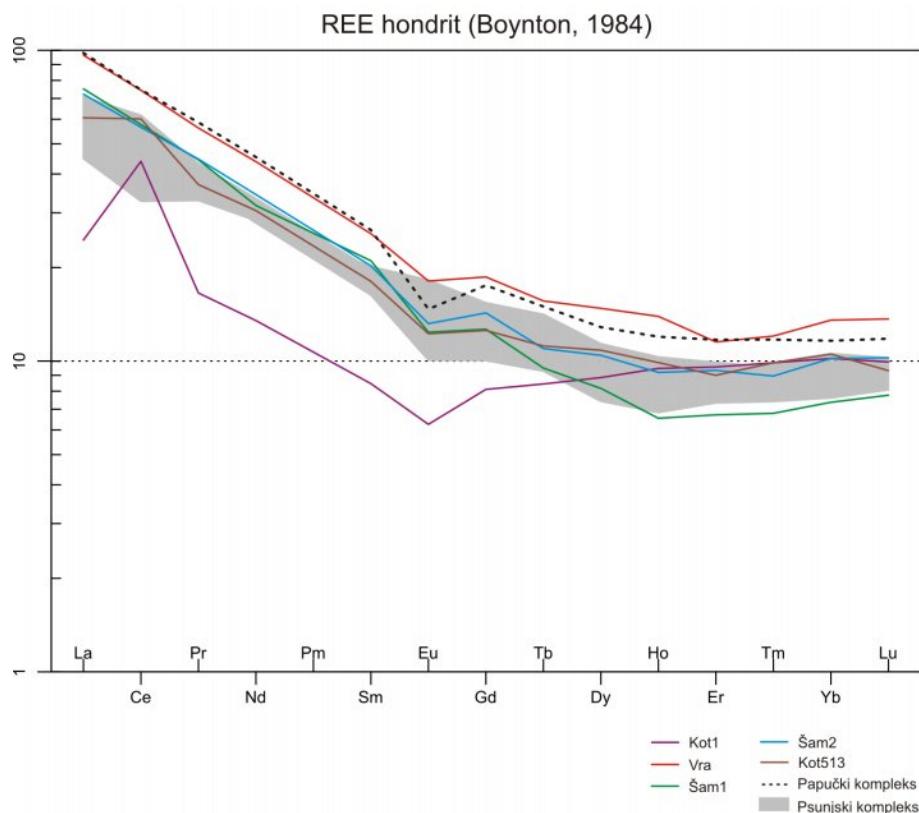


Slika 5.5. Prikaz razvoja dviju folijacija u uzorku Koturić513.

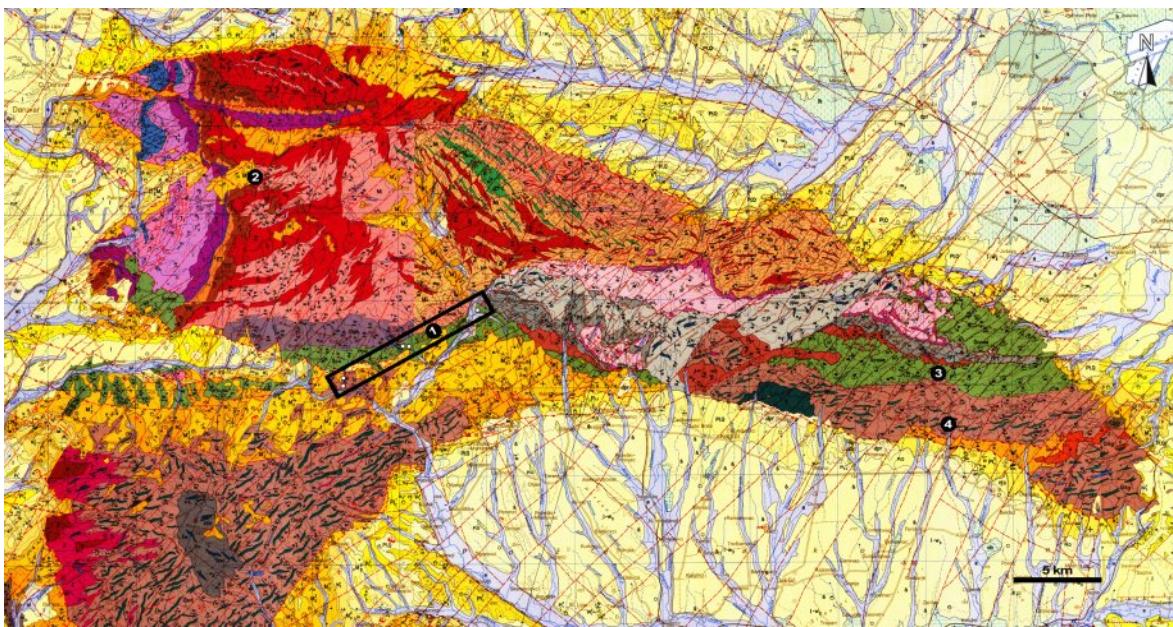
S obzirom na prisutnu negativnu Eu anomaliju i više koncentracije LREE u odnosu na HREE prema dijagramu elemenata iz skupine lantanida normaliziranih na hondrit (Boynton, 1984), uzorci se podudaraju sa sedimentnim stijenama post–arhajske starosti (McLennan & Taylor, 1980). Uzorak Kot1 sadrži vidljivi porast HREE što bi se moglo protumačiti kao prisutnost granata u stijeni (Taylor et al., 1986), no petrografska analiza nije pokazala takve rezultate te je porast vjerojatno posljedica prisutnosti monacita, apatita i ksenotima (Rollinson, 1993). Negativna Eu anomalija može biti indikator kiselih magmatskih stijena kao izvora sedimenta (Taylor et al., 1986). Rezultati dijagrama La/Th–Hf te prisutne negativne Nb i Ti anomalije ukazuju na kiseli izvor materijala kontinentalnog luka (Floyd & Leveridge, 1987). Prema diskriminacijskom dijagramu Ta–Yb (Pearce et al., 1984) ishodišni

materijal za istraživane uzorke upada u područje granita vulanskog luka.

Svi uzorci normalizirani su na hondrit i uspoređeni s referentnim uzorcima Psunjskog i Papučkog kompleksa (Sl. 5.6 i 5.7). Kao referentni uzorci odabrani su kloritni škriljavci (PH16 i PA25) i I-granitoid (PA28) za Psunjski kompleks (Balen et al., 2013) te gnajs Papučkog kompleksa (Biševac et al., 2013). Uzorak Vranovo jedini se podudara s referentnim uzorkom Papučkog kompleksa dok uzorci Šamanovica 1, Šamanovica 2 i Koturić 513 pokazuju sličnost sa uzorcima Psunjskog kompleksa. Uzorak Koturić 1 razlikuje se od ostalih uzoraka, no prije bi se mogao povezati sa Psunjskim kompleksom nego Papučkim.



Slika 5.6. Usporedba uzoraka normaliziranih na hondrit s referentnim uzorcima Papučkog i Psunjskog kompleksa.



Slika 5.7. Geološka karta (Jamičić, 1989; Jamičić & Brkić, 1987 i Korolija & Jamičić, 1989) s lokacijama istraživanih uzoraka ovog rada i referentnih uzoraka Papučkog i Psunjskog kompleksa.  
1–Kot1, Kot513, Šam1, Šam2 i Vra; 2–papučki gnajs (Biševac et al., 2013); 3–PH16 i PA25 (Balen et al., 2013); 4–PA28 (Balen et al., 2013).

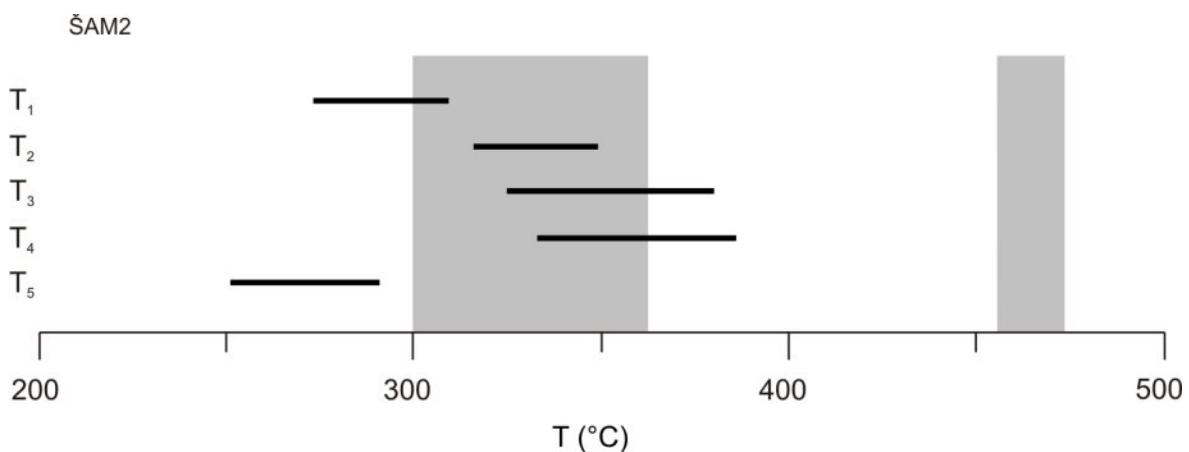
Sadržaj  $\text{Al}^{\text{IV}}$  u kloritu općenito pozitivno korelira s temperaturom, stoga je klorit vrlo često upotrebljiv kao geotermometar (Cathelineau & Nieva, 1985; Kranidiotis & MacLean, 1987; Cathelineau, 1988; Jowett, 1991; Zang & Fyfe, 1995).

U uzorku Šam2 sadržaj Si analiziranih klorita pozitivno korelira s  $X_{\text{Fe}}$  (Sl. 4.25b) što se može protumačiti kao negativna korelacija  $\text{Al}^{\text{IV}}$  i  $X_{\text{Fe}}$ . U kloritima uzorka Kot1 moguće su naznake slabe negativne korelacije između Si i  $X_{\text{Fe}}$ , no s obzirom na manji broj analiziranih klorita takva pretpostavka nije sasvim pouzdana. Smatra se da  $X_{\text{Fe}}$  klorita, osim o  $\text{Al}^{\text{IV}}$  i temperaturi, ovisi i o kemijskom sastavu stijene (Cathelineau & Nieva, 1985; Zane et al., 1998). Rezultati dobiveni različitim kalibracijama kloritnih geotermometara su relativno neusklađeni i nisu uvijek pouzdani s obzirom da je u kalibracijama cjelokupni sastav stijene fiksni, stoga je poželjno istovremeno koristiti i druge metode određivanja P–T uvjeta. Prema sadržaju Si, Fe i udjelu  $X_{\text{Fe}}$  svi analizirani kloriti pripadaju ripidolitima (Sl. 4.26).

Prema dijagramu Si– $X_{\text{Fe}}$  (Sl. 4.25b) analiziranih klorita iz Šam2 vidljivo je grupiranje klorita u dvije skupine što upućuje na njihovo formiranje pri različitim temperaturama odnosno na prisutnost dvije metamorfne faze, dok u uzorku Kot1 analizirani kloriti formiraju samo jednu skupinu.

Termobarometrijskim modeliranjem pomoću Perple\_X programa dobivena su dva moguća P-T područja nastanka stijena. Jedno područje uključuje raspon 300–362°C i 3,1–7,0 kbara s fazama chl - ep - ph - fsp - omp - mca - spn - qz - H<sub>2</sub>O dok drugo uključuje raspon 455–473°C i 6,7–7,0 kbara s fazama chl - ph - fsp - omp - mca - spn - rt - qz - H<sub>2</sub>O. Prema dobivenim rasponima temperature i tlaka uzorci stijena pripadaju facijesu zelenih škriljavaca.

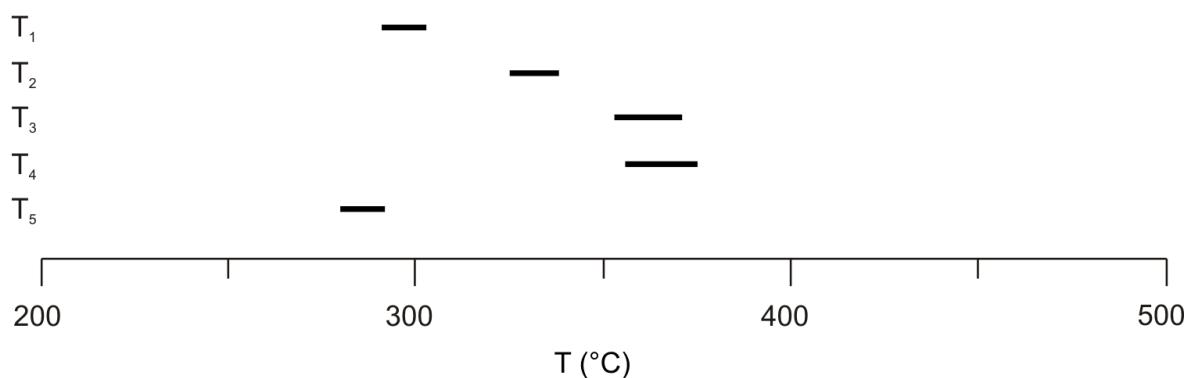
Na Sl. 5.8 uspoređene su temperature dobivene kloritnim geotermometrima s P-T područjima dobivenim pomoću Perple\_X programa. Temperature iz kloritnih geotermometara za uzorak Šam2 podudaraju se samo s P-T područjem nižeg tlaka i temperature. Geotermometar T<sub>5</sub> pokazuje najniže temperature i jedini ne pokazuje nikakva podudaranja, dok temperature T<sub>2</sub> potpuno upadaju u raspone područja nižeg tlaka i temperature. Temperature uzorka Kot1 podudaraju se s onima iz uzorka Šam2 i upadaju u njihove raspone (Sl. 5.9). Dobivene temperature podudaraju se s temperaturama karakterističnim za niski stupanj metamorfizma.



Slika 5.8. Raspon temperatura nastalih klorita dobivenih geotermometrima za uzorak Šam2. Siva područja su dobivena pomoću Perple\_X programa i predstavljaju temperature metamorfnih faza.

T<sub>1</sub> (Cathelineau & Nieva, 1985), T<sub>2</sub> (Kranidiotis & MacLean ,1987), T<sub>3</sub> (Cathelineau, 1988), T<sub>4</sub> (Jowett, 1991), T<sub>5</sub> (Zang & Fyfe, 1995)

KOT1



Slika 5.9. Raspon temperatura nastalih klorita dobivenih geotermometrima za uzorak Kot1.  
 $T_1$  (Cathelineau & Nieva, 1985),  $T_2$  (Kranidiotis & MacLean ,1987),  $T_3$  (Cathelineau, 1988),  $T_4$  (Jowett, 1991),  $T_5$  (Zang & Fyfe, 1995)

## **6. ZAKLJUČAK**

Analizirani uzorci stijena ovog rada pripadaju kloritnim škriljavcima facijesa zelenih škriljavaca te su bile podvrgnute utjecaju najmanje triju deformacijskih faza. Svi analizirani kloriti iz uzorka Šamanovica2 i Koturić1 pripadaju ripidolitima. U uzorku Šamanovica2 određena su P-T područja nastanka stijena raspona 300–362°C i 3,1–4,7 kbara te 455–473°C i 6,8–7,0 kbara. Na temelju analiziranih klorita, kloriti iz Šamanovice2 upućuju na postojanje dviju metamorfnih faza od kojih se obje podudaraju s P-T područjem raspona 300–362°C i 3,1–4,7 kbara. Temperature formiranja klorita iz Koturić1 podudaraju se s temperaturnim rasponima klorita iz Šamanovice2. Prema mikrostrukturnoj analizi, stijene su sedimentnog porijekla i nastale trošenjem primarno kiselih magmatskih stijena. Tektonski okoliš nastanka takvog magmatskog protolita upućuje na aktivni kontinentalni luk. Na temelju usporedbe s referentnim uzorcima Psunjskog i Papučkog kompleksa, uzorak Vranovo pripada Papučkom kompleksu, dok uzorci Koturić513, Šamanovica1, Šamanovica2 te vjerojatno i Koturić1 pripadaju Psunjskom.

## 7. CITIRANA LITERATURA

- Balen, D., Horváth, P., Tomljenović, B., Finger, F., Humer, B., Pamić, J. & Árkai, P. (2006): A record of pre-Variscan Barrovian regional metamorphism in the eastern part of the Slavonian Mountains (NE Croatia). *Mineralogy and Petrology*, 87, 143–162.
- Balen, D., Horváth, P., Finger, F. & Starijaš, B. (2013): Phase equilibrium, geothermobarometric and xenotime age dating constraints on the Alpine metamorphism recorded in chloritoid schists from the southern part of the Tisia Mega-Unit (Slavonian Mts., NE Croatia). *International Journal of Earth Sciences (Geologische Rundschau)*, 102, 1091–1109.
- Biševac, V., Krenn, E., Finger, F., Lužar-Oberiter, B. & Balen, D. (2013): Provenance of Paleozoic very low- to low-grade metasedimentary rocks of South Tisia (Slavonian Mountains, Radlovac Complex, Croatia). *Geologica Carpathica*, 64, 1, 3–22.
- Boynton, W.V. (1984): Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. U: Rare earth element geochemistry (ed. Henderson P.). Elsevier, Amsterdam, 63–114.
- Cathelineau, M. (1988): Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Minerals*, 23, 471–485.
- Cathelineau, M. & Nieva, D. (1985): A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91, 235–244.
- Connolly, J.A.D. & Petrini, K. (2002): An automated strategy for calculation of phase diagram sections and retrieval of rock properties as a function of physical conditions. *Journal of Metamorphic Petrology*, 20, 697–708.
- Dolton, G.L. (2006): Pannonian Basin Province, Central Europe (Province 4808) – Petroleum geology, total petroleum systems, and petroleum resource assessment. U.S. Geological Survey Bulletin 2204-B, 47 str.
- Ehlers, E.G. (1987): Optical Mineralogy, Mineral Descriptions. Blackwell Scientific Publications, 286 str.

- Floyd, P.A. & Leveridge, B.E. (1987): Tectonic environment of the Devonian Gramscatho basin, south Cornwall: framework mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones. *Journal of the Geological Society*, 144, 531–542.
- Hey, M.H. (1954): A new review of the chlorites. *Mineralogical Magazine*, 30, 277–292.
- Horváth, P., Balen, D., Finger, F., Tomljenović, B. & Krenn, E. (2010): Contrasting P-T-t paths from the basement of the Tisia Unit (Slavonian Mts., NE Croatia): Application of quantitative phase diagrams and monazite age dating. *Lithos*, 117, 269–282.
- Jamičić, D. (1979): Dvostruko boranje u jednom dijelu metamorfnih stijena Papuka i Krndije. *Geološki vjesnik*, 31, 355–358.
- Jamičić, D. (1983): Strukturni sklop metamorfnih stijena Krndije i južnih padina Papuka. *Geološki vjesnik*, 36, 51–72.
- Jamičić, D. (1989): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, list Daruvar (L33–95). Savezni geološki zavod, Beograd.
- Jamičić, D. & Brkić, M. (1987): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, list Orahovica (L33–96). Savezni geološki zavod, Beograd.
- Jamičić, D., Brkić, M., Crnko, J. & Vragović, M. (1987): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, Tumač za list Orahovica (L33–96). Savezni geološki zavod, Beograd, 68 str.
- Jamičić, Vragović, M. & Matičec, D. (1989): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, Tumač za list Daruvar (L33–95). Savezni geološki zavod, Beograd, 51 str.
- Janoušek, V., Farrow, C.M. & Erban, V. (2006): Interpretation of whole-rock geochemical data in igneous geochemistry: introducing Geochemical Data Toolkit (GCDkit). *Journal of Petrology*, 47, 1255–1259.
- Jowett, E.C. (1991): Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite geothermometer. GAC/MAC/SEG Joint Annual Meeting (Toronto, May 27–29, 1991), Program with abstracts, 16, A62.
- Korolija, B. & Jamičić, D. (1989): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, list Našice (L34–95). Savezni geološki zavod, Beograd.

- Kranidiotis, P. & MacLean, W.H. (1987): Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 82, 1898–1911.
- Márton, E., Tomljenović, B., Pavelić, D., Pethe, M., Avanić, R. & Jelen, B. (2012): Magnetic fabric of Late Miocene clay-rich sediments from the southern Pannonian basin. *International Journal of Earth Sciences (Geologische Rundschau)*, 101, 879–888.
- McLennan, S.M. (2001): Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems–G<sup>3</sup>*, 2, doi: 10.1029/2000GC000109.
- McLennan, S.M. & Taylor, S.R. (1980): Geochemical standards for sedimentary rocks: Trace-element data for U.S.G.S. standards SCo-1, MAG-1 and SGR-1. *Chemical Geology*, 29, 333–343.
- Pamić, J. (1999): Kristalina podloga južnih dijelova Panonskog bazena—temeljena na površinskim i bušotinskim podacima. *Nafta*, 50, 291–310.
- Pamić, J. & Lanphere, M. (1991): Hercinske granitne i metamorfne stijene Papuka, Psunja, Krndije i okolne podloge Panonskog bazena u Slavoniji (sjeverna Hrvatska, Jugoslavija). *Geologija* 34, 81–253.
- 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, 956–983.
- Raffaelli, P. (1965): Metamorfizam paleozojskih pelitskih škriljavaca u području Ravne gore (Papučko gorje, Slavonija). *Geološki vjesnik*, 18, 61–118.
- Rollinson, H., 1993. Using Geochemical Data: evaluation, presentation, interpretation. Longman, London. 352 str.
- Slovenec, D. (1978): Mogućnost korištenja biotita kao indikatora geneze granito – metamorfnih stijena Papuka. *Geološki vjesnik*, 30/2, 351–357.
- Slovenec, D. (1982): Kemijski sastav biotita, granata i amfibola, kao pokazatelj temperature formiranja granito–metamorfnih stijena Papuka. *Geološki vjesnik*, 35, 133–152.

- Sun, S.S. & McDonough, W.F. (1989): Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. U: Magmatism in the Ocean Basins (eds. Saunders A.D. & Norry M.J.). Geological Society of London, Special Publications 42, 313–345.
- Taylor, S.R., Rudnick, R.L., McLennan, S.M. & Eriksson, K.A. (1986): Rare earth element patterns in Archean high-grade metasediments and their tectonic significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 2267–2279.
- Ustaszewski, K., Schmid, S.M., Fügenschuh, B., Tischler, M., Kissling, E. & Spakman, W. (2008): A map-view restoration of the Alpine – Carpathian – Dinaridic system for the Early Miocene. *Swiss Journal of Geosciences*, 101 (1), 273–294.
- Whitney, D.L. & Evans, B.W. (2010): Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95, 185–187.
- Zane, A., Sassi, R. & Guidotti, C.V. (1998): New data on metamorphic chlorite as a petrogenetic indicator mineral, with special regard to greenschist-facies rocks. *The Canadian Mineralogist*, 36, 713–726.
- Zang, W. & Fyfe, W. S. (1995): Chloritization of the hydrothermally altered bedrock at the Igarapé Bahia gold deposit, Carajás, Brazil. *Mineralium Deposita*, 30, 30–38.

Mrežni izvor:

<http://www.arcgis.com>

## PRILOZI

### Prilog 1. BUILD.exe

```
Perple_X version 6.6.6, source updated January 14, 2012.  
NO is the default (blank) answer to all Y/N prompts
```

```
Enter a name for this project (the name will be used as the  
root for all output file names) [default = my_project]:
```

```
rg8
```

```
The problem definition file will be named: rg8.dat
```

```
Enter thermodynamic data file name [default = hp02ver.dat]:
```

```
Enter the computational option file name [default = perplex_option.dat]:
```

```
See: www.perplex.ethz.ch/perplex_options.html
```

```
Reading computational options from: perplex_option.dat
```

```
The current data base components are:
```

```
NA2O MGO AL2O3 SIO2 K2O CAO TIO2 MNO FEO NIO ZRO2 CL2  
O2 H2O CO2
```

```
Transform them (Y/N)?
```

```
n
```

```
Calculations with a saturated FLUID (Y/N)?
```

```
n
```

```
Calculations with saturated components (Y/N)?
```

```
n
```

```
Use chemical potentials, activities or fugacities as independent  
variables (Y/N)?
```

```
n
```

```
Select thermodynamic components from the set:
```

```
NA2O MGO AL2O3 SIO2 K2O CAO TIO2 MNO FEO NIO ZRO2 CL2  
O2 H2O CO2
```

```
Enter names, 1 per line, press <enter> to finish:
```

```
SIO2
```

```
TIO2
```

```
AL2O3
```

```
FEO
```

```
MGO
```

```
CAO
```

```
NA2O
```

```
K2O
```

```
MNO
```

```
H2O
```

```
O2
```

```
Select fluid equation of state:
```

- 0 - X(CO2) Modified Redlich-Kwong (MRK/DeSantis/Holloway)
- 1 - X(CO2) Kerrick & Jacobs 1981 (HSMRK)
- 2 - X(CO2) Hybrid MRK/HSMRK
- 3 - X(CO2) Saxena & Fei 1987 pseudo-virial expansion
- 4 - Bottinga & Richet 1981 (CO2 RK)
- 5 - X(CO2) Holland & Powell 1991, 1998 (CORK)
- 6 - X(CO2) Hybrid Haar et al 1979/CORK (TRKMRK)
- 7 - f(O2/CO2)-f(S2) Graphite buffered COHS MRK fluid
- 8 - f(O2/CO2)-f(S2) Graphite buffered COHS hybrid-EoS fluid
- 9 - Max X(H2O) GCOH fluid Cesare & Connolly 1993
- 10 - X(O) GCOH-fluid hybrid-EoS Connolly & Cesare 1993

11 - X(O) GCOH-fluid MRK Connolly & Cesare 1993  
12 - X(O)-f(S2) GCOHS-fluid hybrid-EoS Connolly & Cesare 1993  
13 - X(H2) H2-H2O hybrid-EoS  
14 - X(CO2) Pitzer & Sterner 1994; Holland & Powell mixing 2003  
15 - X(H2) low T H2-H2O hybrid-EoS  
16 - X(O) H-O HSMRK/MRK hybrid-EoS  
17 - X(O)-f(S2) H-O-S HSMRK/MRK hybrid-EoS  
18 - X(CO2) Delany/HSMRK/MRK hybrid-EoS, for P > 10 kb  
19 - X(O)-X(S) COHS hybrid-EoS Connolly & Cesare 1993  
20 - X(O)-X(C) COHS hybrid-EoS Connolly & Cesare 1993  
21 - X(CO2) Halbach & Chatterjee 1982, P > 10 kb, hybrid-EoS  
22 - X(CO2) DHCORK, hybrid-EoS  
23 - Toop-Samis Silicate Melt  
24 - f(O2/CO2)-N/C Graphite saturated COHN MRK fluid  
25 - H2O-CO2-NaCl Aranovich et al. 2010

**5**

Specify computational mode:

- 1 - Unconstrained minimization
- 2 - Constrained minimization on a 2d grid [default]
- 3 - Constrained minimization on a 1d grid
- 4 - Output pseudocompound data
- 5 - Phase fractionation calculations

Use unconstrained minimization for Schreinemakers projections or phase diagrams with > 2 independent variables. Use constrained minimization for phase diagrams or phase diagram sections with < 3 independent variables.

**2**

The data base has P(bar) and T(K) as default independent potentials.  
Make one dependent on the other, e.g., as along a geothermal gradient (y/n)?

**n**

Select x-axis variable:

- 1 - P(bar)
- 2 - T(K)
- 3 - Composition X(C1)\* (user defined)

\*X(C1) can not be selected as the y-axis variable

**2**

Enter minimum and maximum values, respectively, for: T(K)

**573**

**873**

Enter minimum and maximum values, respectively, for: P(bar)

**2000**

**12000**

Specify component amounts by weight (Y/N)?

**y**

Enter weight amounts of the components:

SIO2 TIO2 AL2O3 FEO MGO CAO NA2O K2O MNO H2O O2 for the bulk composition of interest:

**61.272**

**0.749**

**15.717**

**6.315**

**2.808**

**1.776**

**2.897**

**2.276**

**0.118**

**6.001**

**0.070**

Output a print file (Y/N)?

**n**

Exclude pure and/or endmember phases (Y/N) ?

**y**

Do you want to be prompted for phases (Y/N) ?

**n**

Enter names, 1 per line, press <enter> to finish:

**tip**

**qfm**

**mthm**

**zo**

**h2oL**

**ab**

**cumm**

**grun**

**ann1**

**mic**

Include solution phases (Y/N) ?

**y**

Enter the solution model file name [default = solution\_model.dat]:

**solution\_modell.dat**

Select phases from the following list, enter 1 per line, press <enter> to finish

**Gt(HP)**

**Opx(HP)**

**I1GkPy**

**hCrd**

**MtUl(A)**

**St(HP)**

**Pheng(HP)**

**Mica(M)**

**feldspar**

**Ep(HP)**

**Omph(HP)**

**Carp(M)**

**Stlp(M)**

**Sud(M)**

**GlTrTsPg**

**Ctd(HP)**

**TiBio(HP)**

**Chl(HP)**

Enter calculation title:

**rg8**

## Prilog 2. rg8.dat

```

hp02ver.dat      thermodynamic data file
print    | print generates print output
plot     | no_plot suppresses plot output
solution_modell.dat      solution model file, blank = none
RG8  Samanovica 2 chl schist Ravna gora
perplex_option.dat      computational option file
    5 calculation type: 0 - composition, 1 - Schreinemakers, 3 - Mixed, 4 -
gwash, 5 - gridded min, 7 - 1d fract, 8 - gwash 9 - 2d fract, 10 - 7 w/file input
    0 unused place holder, post 06
    0 number component transformations
15 number of components in the data base
    1 component amounts, 0 - molar, 1 weight
    0 unused place holder, post 06
    0 unused place holder, post 06
    0 unused place holder, post 05
    0 ifug EoS for saturated phase
    2 gridded minimization dimension (1 or 2)
    0 special dependencies: 0 - P and T independent, 1 - P(T), 2 - T(P)
    0.00000      0.00000      0.00000      0.00000      0.00000      Geothermal
gradient polynomial coeffs.

begin thermodynamic component list
SIO2  1   61.2720      0.00000      0.00000      weight amount
TIO2  1   0.74900      0.00000      0.00000      weight amount
AL2O3 1   15.7170      0.00000      0.00000      weight amount
FEO   1   6.31500      0.00000      0.00000      weight amount
MGO   1   2.80800      0.00000      0.00000      weight amount
CAO   1   1.77600      0.00000      0.00000      weight amount
NA2O  1   2.89700      0.00000      0.00000      weight amount
K2O   1   2.27600      0.00000      0.00000      weight amount
MNO   1   0.11800      0.00000      0.00000      weight amount
H2O   1   6.00100      0.00000      0.00000      weight amount
O2    1   0.07000      0.00000      0.00000      weight amount
end thermodynamic component list

begin saturated component list
end saturated component list

begin saturated phase component list
end saturated phase component list

begin independent potential/fugacity/activity list
end independent potential list

begin excluded phase list
tip
qfm
mthm
zo
h2oL
ab
cumm
grun
ann1
mic
end excluded phase list

```

```

begin solution phase list
Gt (HP)
Opx (HP)
I1GkPy
hCrd
MtUl (A)
St (HP)
Pheng (HP)
Mica (M)
feldspar
Ep (HP)
Omph (HP)
Carp (M)
Stlp (M)
Sud (M)
GlTrTsPg
Ctd (HP)
TiBio (HP)
Chl (HP)
end solution phase list

12000.0      873.00      0.00000000  0.0000      0.0000      max p, t, xco2, u1, u2
2000.0       573.00      0.00000000  0.0000      0.0000      min p, t, xco2, u1, u2
0.0000      0.0000      0.00000000  0.0000      0.0000      unused place holder
post 06

2  1  4  5  3    indices of 1st & 2nd independent & sectioning variables

```

### Prilog 3. VERTEX.exe

```
Enter the project name (the name assigned in BUILD) [default = my_project]:  
rg8
```

```
Reading problem definition from file: rg8.dat
```

```
Reading thermodynamic data from file: hp02ver.dat
```

```
Reading solution models from file: solution_modell.dat
```

```
Writing print output to file: none requested
```

```
Writing plot output to file: rg8.plt
```

```
Writing bulk composition plot output to file: rg8.blk
```

```
Reading computational options from: perplex_option.dat
```

```
Writing auto refine summary to file: not requested
```

```
Writing pseudocompound glossary to file: not requested
```

```
Writing computational option summary to file: not requested
```

```
Writing data for auto-refinement to file: rg8.arf
```

```
    253 pseudocompounds generated for: Opx(HP)  
 4998 pseudocompounds generated for: Chl(HP)  
     14 pseudocompounds generated for: Ep(HP)  
   738 pseudocompounds generated for: Pheng(HP)  
   190 pseudocompounds generated for: St(HP)  
     58 pseudocompounds generated for: Ctd(HP)  
   957 pseudocompounds generated for: hCrd  
 6219 pseudocompounds generated for: GlTrTsPg  
  133 pseudocompounds generated for: feldspar  
     86 pseudocompounds generated for: IlGkPy  
     14 pseudocompounds generated for: MtUl(A)  
   944 pseudocompounds generated for: Gt(HP)  
3871 pseudocompounds generated for: Omph(HP)  
  133 pseudocompounds generated for: Stlp(M)  
  106 pseudocompounds generated for: Mica(M)  
     14 pseudocompounds generated for: Carp(M)  
     14 pseudocompounds generated for: Sud(M)  
 9233 pseudocompounds generated for: TiBio(HP)
```

```
Total number of pseudocompounds: 27975
```

```
** Starting exploratory computational stage **
```

```
2.5% done with low level grid.  
5.0% done with low level grid.  
7.5% done with low level grid.  
10.0% done with low level grid.  
12.5% done with low level grid.  
15.0% done with low level grid.  
17.5% done with low level grid.  
20.0% done with low level grid.  
22.5% done with low level grid.
```

```
...
```

#### Prilog 4. PSSECT.exe

```
Enter the project name (the name assigned in BUILD) [default = my_project]:  
rg8
```

```
Reading computational options from: perplex_option.dat
```

```
PostScript will be written to file: rg8.ps
```

```
Modify the default plot (y/n)?
```

```
n
```

#### Prilog 5. WERAMI.exe

```
Enter the project name (the name assigned in BUILD) [default = my_project]:  
rg8
```

```
Reading computational options from: perplex_option.dat
```

```
Writing computational option summary to file: not requested
```

```
Select operational mode:
```

- 1 - properties at specified conditions
- 2 - properties on a 2d grid
- 3 - properties along a 1d path
- 4 - as in 3, but input from file
- 0 - EXIT

```
2
```

```
Select properties [enter 0 to finish]:
```

- 1 - Specific Enthalpy (J/m3)
- 2 - Density (kg/m3)
- 3 - Specific heat capacity (J/K/m3)
- 4 - Expansivity (1/K, for volume)
- 5 - Compressibility (1/bar, for volume)
- 6 - Weight (%) of a component
- 7 - Mode (Vol, Mol, or Wt proportion) of a phase
- 8 - Composition (Mol or Wt) of a solution
- 9 - Grueneisen thermal ratio
- 10 - Adiabatic bulk modulus (bar)
- 11 - Adiabatic shear modulus (bar)
- 12 - Sound velocity (km/s)
- 13 - P-wave velocity (Vp, km/s)
- 14 - S-wave velocity (Vs, km/s)
- 15 - Vp/Vs
- 16 - Specific entropy (J/K/m3)
- 17 - Entropy (J/K/kg)
- 18 - Enthalpy (J/kg)
- 19 - Heat Capacity (J/K/kg)
- 20 - Specific mass of a phase (kg/m3-system)
- 21 - Poisson ratio
- 22 - Molar Volume (J/bar)
- 23 - Dependent potentials (J/mol, bar, K)
- 24 - Assemblage Index
- 25 - Modes of all phases
- 26 - Sound velocity T derivative (km/s/K)
- 27 - P-wave velocity T derivative (km/s/K)
- 28 - S-wave velocity T derivative (km/s/K)
- 29 - Adiabatic bulk modulus T derivative (bar/K)
- 30 - Shear modulus T derivative (bar/K)
- 31 - Sound velocity P derivative (km/s/bar)
- 32 - P-wave velocity P derivative (km/s/bar)
- 33 - S-wave velocity P derivative (km/s/bar)
- 34 - Adiabatic bulk modulus P derivative (unitless)

35 - Shear modulus P derivative (unitless)  
36 - All phase &/or system properties (PHEMGP format)  
37 - Absolute amount (Vol, Mol, or Wt) of a phase  
38 - Multiple property output (PHEMGP format)

**8**

Enter solution or compound name (left justified):  
Chl(HP)

Compositions are defined as a ratio of the form:

Sum {w(i)\*n(i), i = 1, c1} / Sum {w(i)\*n(i), i = c2, c3}  
n(j) = mole proportion of component j  
w(j) = weighting factor of component j (usually 1)

How many components in the numerator of the composition (<13)?

**1**

Enter component indices and weighting factors for the numerator:

1 - H2O  
2 - TIO2  
3 - AL2O3  
4 - FEO  
5 - MGO  
6 - CAO  
7 - NA2O  
8 - K2O  
9 - MNO  
10 - SIO2  
11 - O2

**5**

**1**

How many components in the denominator of the composition (<12)?

Enter zero to use the numerator as a composition.

**2**

Enter component indices and weighting factors for the denominator:

1 - H2O  
2 - TIO2  
3 - AL2O3  
4 - FEO  
5 - MGO  
6 - CAO  
7 - NA2O  
8 - K2O  
9 - MNO  
10 - SIO2  
11 - O2

**5**

**1**

**4**

**1**

The compositional variable is:

1.0 MGO

divided by

1.0 MGO + 1.0 FEO

Change it (y/n)?

**n**

This composition will be designated: C1Chl(HP)

Select properties [enter 0 to finish]:

```

0

Change default variable range (y/n) ?
n

Enter number of nodes in the T(K)      and P(bar)      directions:
100
100

Data ranges excluding values equal to bad_number ( NaN      ) specified in perpl
ex_option.dat:

C1Chl(HP)
min   0.3665947
max   0.6050197

Output has been written to the 2d tab format file: rg8_1.tab

Select operational mode:
  1 - properties at specified conditions
  2 - properties on a 2d grid
  3 - properties along a 1d path
  4 - as in 3, but input from file
  0 - EXIT
0

```

#### Prilog 6. **PSTABLE.exe**

```

Enter the tab file name [without the .tab suffix]:
rg8_1

Plot the ratio of two dependent variables (Y/N) ?
n

Select the dependent variable to be contoured:
  1 - T(K)
  2 - P(bar)
  3 - C1Chl(HP)
3

Contour the ratio of values in separate tab files (y/n) ?

If you answer yes the data from the file just read will define the
numerator of the ratio and you will be prompted next for a file
containing the data for the denominator.
n

PostScript will be written to file: rg8_1.ps

Modify the default plot (y/n) ?
n

Contoured variable range:  0.00000  ->  0.605020
Range excluding zero values:  0.366595  ->  0.605020

Modify default contour interval (y/n) ?
y

Enter min, max and interval for contours:
0.380 0.600 0.020

Echo contour data to file contor.dat (Y/N) ?
y

```