

Geokemijska varijabilnost sastava granata iz metamornih kompleksa Papuka

Mravunac, Nataša

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:499188>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-07**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

NATAŠA MRAVUNAC

**GEOKEMIJSKA VARIJABILNOST SASTAVA GRANATA
IZ METAMORFNIH KOMPLEKSA PAPUKA**

Diplomski rad

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
ZAGREB

Nataša Mravunac

**GEOKEMIJSKA VARIJABILNOST SASTAVA GRANATA
IZ METAMORFNIH KOMPLEKSA PAPUKA**

Diplomski rad

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

Mentor:
prof. dr. sc. Dražen Balen

Zagreb, 2018.

Ovaj diplomski rad izrađen je na Mineraloško-petrografskom zavodu pod mentorstvom prof. dr. sc. Dražena Balena u sklopu Diplomskog studija geologija zaštite okoliša na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu

Zahvale

U prvom redu zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Draženu Balenu na pruženoj prilici da radim na ovoj temi, sugestijama, izdvojenom vremenu i ustupljenim kemijskim analizama.

Hvala doc. dr. sc. Zorici Petrincec na pomoći pri mikroskopiranju i susretljivosti.

Zahvaljujem se svojoj obitelji na bezgraničnoj podršci zbog koje sam se mogla mirno posvetiti studiranju.

Zborašima PMF-a te svim ostalim prijateljima koji su obogatili moje studentske dane.

Hvala!

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

GEOKEMIJSKA VARIJABILNOST SASTAVA GRANATA IZ METAMORFNIH KOMPLEKSA PAPUKA

Nataša Mravunac

Rad je izrađen: Minerološko-petrografski zavod, PMF, Zagreb, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska.

Sažetak: Istraživano područje obuhvaća lokalitete Papučkog (Puklica, Koturić) i Psunjskog metamorfnog kompleksa Papuka (Vetovo, Kutjevačka rijeka, Gradište, Seona). Proučavane su metapelitne stijene koje sadrže kompleksno zonirane granate. Kemijske značajke granata analizirane su na temelju dobivenih rendgenskih kemijskih mapa uz definiranje mineralnih parageneza optičkim metodama. Granati Papučkog kompleksa pokazuju postupnu homogenizaciju sastava od JI prema SZ kompleksa sukladno porastu temperature. Kod Psunjskog kompleksa kutjevački granati pokazuju inverznu zonalnost u odnosu na krndijske što upućuje na vremenski različite metamorfne događaje. Kemijske mape i teksturne karakteristike granata Vetova ukazuju na retrogradne procese i dužu povijest rasta. Ovakva geokemijska varijabilnost negira postojanje genetski jedinstvenog kompleksa već ukazuje na postojanje dva (ili više) metamorfna kompleksa.

Ključne riječi: granati, zonalnost, Papuk, rendgenske kemijske mape, metamorfizam

Rad sadrži: VI + 54 stranica, 42 slike, 6 tablica, 42 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski jezik

Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska

Mentor: prof. dr. sc. Dražen Balen

Ocjenjivači: prof. dr. sc. Dražen Balen

doc. dr. sc. Zorica Petrincec

izv. prof. dr. sc. Blanka Cvetko Tešović

Rad prihvaćen: 14. rujna 2018.g.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Master Thesis

GEOCHEMICAL VARIABILITY OF GARNETS FROM METAMORPHIC COMPLEXES OF PAPUK

Nataša Mravunac

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

Abstract: The examined area consist of localities which belong to the Papuk's (Puklica, Koturić) and Psunj's metamorphic complex of Papuk (Vetovo, Kutjevačka rijeka, Gradište and Seona). The rocks of interest are metapelites with complex zoned garnets. Chemical characteristics of garnets are based on X-ray chemical maps analysis with defining of mineral paragenesis by optical methods. Garnets of Papuk's complex suggest homogenization of the composition from SE to the NW in accordance with the increase in temperature. Garnets from Kutjevo show inverse compositional maps in regards to Krndija's garnets, which reflects time-separated metamorphic events. Chemical maps and texture characteristics of garnets from Vetovo orthogneiss point to retrograde processes and a long history of growth. According to this features of garnets, these complexes are not uniform, rather represent two (or more) metamorphic complexes.

Key words: garnet, zonality, Papuk, X- ray chemical maps, metamorphism

Thesis contains: VI+ 54 pages, 42 figures, 6 tables, 42 references

Original in: Croatian

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

Supervisor: Dražen Balen, PhD, full professor

Reviewers: Dražen Balen, PhD, full professor

Zorica Petrinc, PhD, assistant professor

Blanka Cvetko Tešović, PhD, associate professor

Thesis accepted: 14th of September 2018

POPIS KORIŠTENIH KRATICA:

BSE back scatter electrons (povratno raspršeni elektroni)

HREE heavy rare earth elements (teški elementi iz skupine rijetkih zemalja)

OGK osnovna geološka karta

Amp amfibol

Bt biotit

Gt granat

Ms muskovit

Plg plagioklas

St staurolit

Qtz kvarc

N+ uključeni analizator

N- isključeni analizator

EPMA Electron Probe Micro Analyser (elektronska mikrosonda)

GBM grain boundary migration (migracija granica zrna)

SADRŽAJ

1 UVOD	1
1.1. Opće značajke granata	2
1.2. Kemijske i teksturne informacije sadržane u granatima.....	4
1.3. Geografski smještaj područja istraživanja	8
2 PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	9
2.1. Geotektonski smještaj	9
2.2. Geološka građa istraživanog područja.....	10
2.3. Pregled ranijih istraživanja.....	13
2.3.1. Ranije geološke spoznaje istraživanih lokacija.....	14
3 METODE ISTRAŽIVANJA.....	17
3.1. Optičke metode	17
3.2. Analiza elektronskom mikroskopom (EPMA)	17
4 REZULTATI	19
4.1. Petrografska obilježja mikroskopskih preparata.....	19
4.1.1. KOT4 (granatna zona).....	19
4.1.2. KOT5 (staurolitna zona)	20
4.1.3. PUK (Puklica)	21
4.1.4. VET (Vetovo).....	23
4.1.5. PA-28 (Kutjevačka rijeka).....	24
4.1.6. PH-25-1,2 (Gradište).....	25
4.1.7. SB208 (Seona)	26
4.2. Geokemija granata.....	29
4.2.1. KOT4-gt4 (granatna zona).....	29
4.2.2. KOT5-gt1 (staurolitna zona).....	30
4.2.3. PUK (Puklica).....	31
4.2.4. VET-gt5 (Vetovo).....	33
4.2.5. PA-28 (Kutjevačka rijeka).....	35
4.2.6. PH-25-1,2 (Gradište)	37
4.2.7. SB208 (Seona).....	39
5 RASPRAVA	41
6 ZAKLJUČAK	49

7 LITERATURA.....	50
--------------------------	-----------

1 UVOD

Složeni strukturni sklop Slavonskih planina ukazuje na kompleksnu evoluciju tog prostora, odnosno postojanje višestrukih deformacijskih i metamorfnih događaja. Prostorna i vremenska razdioba metamorfnih kompleksa podrazumijeva detaljna petrografska, mikrostrukturna, teksturna, geotermobarometrijska, geokronološka istraživanja, time i rekonstrukciju P-T-t puteva stijena te na koncu i usporedbu takvih krivulja s različitim lokacija.

U tom smislu ovaj rad će se prvenstveno bazirati na kemijskim i teksturnim značajkama granata, odnosno interpretaciji i usporedbi njihovog kemijskog sastava s metamorfnih područja Papuka. S obzirom da na taj način ovaj važan indeks mineral odražava promjene u cjelokupnom sastavu stijene (promatranog sustava) i uvjeta metamorfizma kroz vrijeme, u kombinaciji s ranijim istraživanjima, pokušat će se dati još jedan pogled na cjelokupnu evoluciju Slavonskih planina, prvenstveno Papuka.

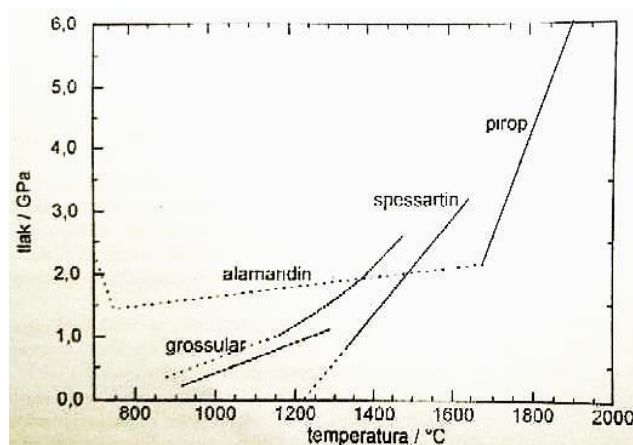
1.1. Opće značajke granata

Granati pripadaju u skupinu nezosilikata, struktura im je sastavljena od izoliranih tetraedara $[SiO_4]^{-4}$ okruženih kationima. Generalna formula im je $X_3Y_2Si_3O_{12}$, gdje na X poziciji dolaze dvovalentni ioni Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} i Mn^{2+} , a na Y trovalentni Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , Zr^{3+} . Postoje dvije serije granata: serija *piralspita* ($Y^{3+} = Al$) i serija *ugrandita* ($X^{2+} = Ca$). Glavni krajnji članovi tih serija čvrstih otopina prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Kemijski sastav važnijih krajnjih članova granata

Pirop	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	Grossular	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$
Almandin	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	Andradit	$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$
Spessartin	$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	Uvarovit	$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$
Majorit	$Mg_3(Fe,Al,Si)_2Si_3O_{12}$		

Granati su dominantno metamorfni minerali, ali se mogu naći i u magmatskim i sedimentnim stijenama. Najzastupljeniji su u gornjem plaštu gdje ugrađuju velike količine aluminija. Prema RINGWOOD (1962) u plaštu sastavljenom od peridotita (75%) i bazalta (25%) (tzv. pirolit) granat postaje stabilan na račun raspada spinela pri tlaku > 2.8 GPa (>85 km), a nestaje iz peridotitne zajednice transformacijom u perovskit iznad 670 km (slika 1). Zbog iznimnih fizikalnih i kemijskih značajki poput niske kompresibilnosti, velike gustoće (do $4,5$ g/cm^3 za almandin), tvrdoće (6.5 po Mohsu za ugrandite do 7.5 za piralspite) stabilni su u širokom rasponu P-T uvjeta, od $< 300^\circ C$ do $2000^\circ C$ i pritiska do 25 GPa. Zastupljenost i stabilnost granata raste s porastom dubine te zbog karakteristike da stijene koje ih sadrže imaju veće seizmičke brzine, pomažu u razumijevanju sastava i granica gornjeg, donjeg plašta i zone tranzicije (WOOD et al., 2013). Pronalazak granata u ovakvim UHP (uvjetima ekstremnih pritiska, >18 kbara) terenima dao bi informacije o subdukcijskim procesima, dubinama dopiranja subducirajuće ploče tijekom orogenih zbivanja kao i dubina na kojima se odvijaju procesi devolatilizacije i seizmički asocirani događaji. Također, granati značajno utječu na volatilni ciklus Zemlje jer tijekom svog rasta mogu infiltrirati eksterne fluide u hidrotermalnim i metamorfnim sustavima što se može pratiti u zoniranju elemenata kao i u izotopnom sastavu kisika (WOOD et al., 2013).



Slika 3. Ovisnost pojavljivanja granata o tlaku i temperaturi metamorfoze (prema GEIGER, 1996 ; preuzeto iz SLOVENEK & BERMANEC, 2003)

Na stabilnost granata tijekom metamorfizma značajno utječe i cjelostijenski sastav. Tako, za pelite, unutar facijesa zelenih škriljavaca veći sadržaj MnO komponente u stijeni pogoduje formaciji granata pri nižim temperaturama, dok unutar amfibolitnog facijesa pri nižim tlakovima (WHITE et al., 2014a). Ukupni omjer Mg/Fe u stijeni također kontrolira rast granata, a prema WHITE et al. (2014a) Mg-bogati peliti imaju smanjena polja stabilnosti granata.

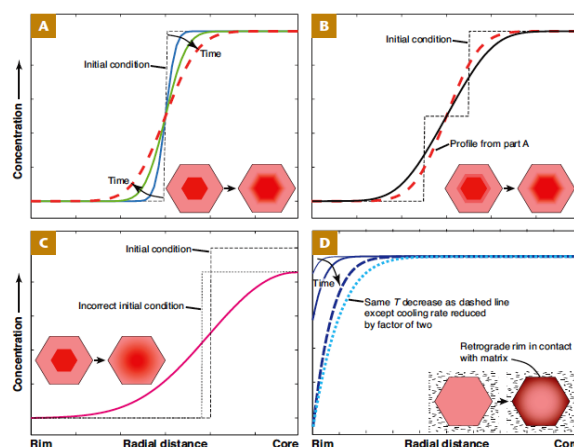
1.2. Kemijske i teksturne informacije sadržane u granatima

Kristalizacija granata kao porfiroblasta proizlazi iz složenih nanoprocasa, a njihovo razumijevanje otkriva nam mnogo o uvjetima i tijeku metamorfizma. Procesi koji usporavaju rast granata vezani su uz difuzijske procese unutar kristala i procese precipitacije disociranih reaktanata na površinu rastućeg kristala (AGUE et al., 2013). Posljedice tih mehanizama kristalizacije određuju teksturna obilježja granata pa dokazi zonalnog rasta često budu sačuvani u stijeni, time nam omogućivši praćenje evolucijskog puta stijene, odnosno puta njenog kemijskog uravnoteženja.

Intrakristalna difuzija tako može poslužiti kao monitor trajanja vršnih temperaturnih uvjeta metamorfizma, odnosno ukupnog vremena tijekom kojeg je granat bio u njima. Ako se iz kemijskih ravnoteža promatrane mineralne zajednice dobije vrijednost maksimuma T uz poznate difuzijske koeficijente za pojedine elemente uključene u reakciju, prema jednadžbi za radijalnu, multikomponentnu difuziju unutar sfere moguće je dobiti T-t put granata. Također, intrakristalna difuzija na taj način omogućava procjenu brzina tektonskih procesa i uvid u

karakter metamorfizma (progradni, retrogradni/tonjenje, izdizanje). No, zbog problema *overprinta* koji može pobrisati ranije dokaze rasta kristala, npr. zbog višestrukih termalnih događaja, procjene vremenskog trajanja rasta granata mogu biti precijenjene, stoga je ovaj model najvjerodostojniji za brze tektonometamorfne procese.

Prema slici 4. može se zaključiti da izdizanje i time hlađenje (retrogradna difuzija) stijene dovodi do koncentriranja određenih elemenata na rubovima granata zbog kemijske izmjene između matriksa i samog kristala granata. Takve izmjene posebno su značajne ako se u kontaktu s granatom nalaze feromagnezijski minerali npr. biotit, klorit, hornblenda, cordierit, pri čemu se Mg/Fe omjer u granatu može smanjiti.

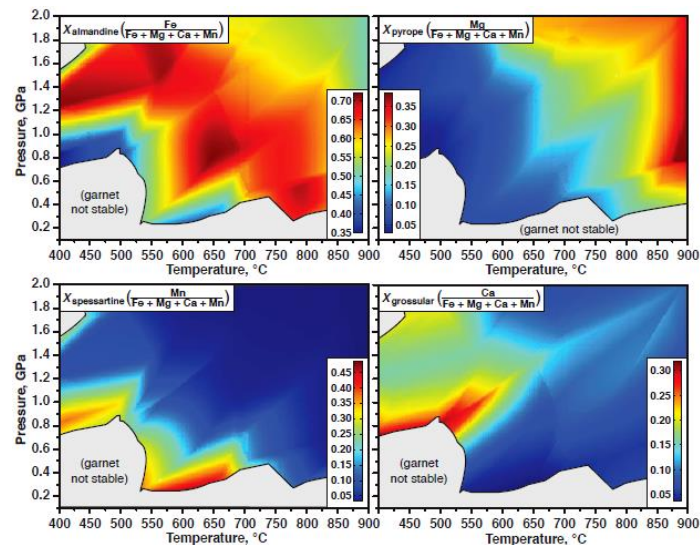


Slika 4. Modeliranje tijeka difuzije tijekom retrogradnog rasta granata, odnosno relaksacije sustava tijekom izdizanja (preuzeto iz AGUE et al., 2013)

Tijekom izmjena kationa između matriksa i granata, elementi u tragovima često završavaju na strukturnim pozicijama u granatu i to supstituirajući dvovalentne katione, premda su REEs i Y trovalentni. Za postizanje neutralnosti u sustavu, Al i Cr onda zamjenjuju dvovalentno Fe i Mg. Upravo takva difuzijska izmjena osposobljava granat da posluži kao dobar geokronometar tektono-metamorfni procesa. Sm-Nd i Lu-Hf izotopni sistemi uzimaju se kao najefikasniji kronometri sa preciznošću boljom od ± 1 mil. god. koja se može primijeniti i na jako malim uzorcima datiranjem koncentričnih zona rasta kristala (tzv. *tree ring* kronologija) (BAXTER et al., 2013; AGUE et al, 2013). Dobivene vrijednosti mogu biti poremećene ako se prethodno ne smanji utjecaj mineralnih inkluzija prisutnih u porfiroblastu i problemi vezani uz resetiranje podataka difuzijom. Osim sve izraženijeg potencijala direktnog datiranja granata, u petrokronološkim istraživanjima uz granate se vežu akcesorni minerali poput cirkona, monacita, ksenotima, apatita, epidota i alanita jer ovisno o raspadu ili rastu granata,

tijekom kristalizacije mogu pohraniti veće ili manje količine HREE i Y (FOSTER et al., 2000).

Kako promjena P i T uvjeta dovodi do rasta granata, granat tako bilježi serije neravnotežnih zona od jezgre prema rubu (*chemical tape recorders*). Njegova osnovna ponašanja proizlaze iz kristalogrfskih svojstava gdje velike kubične plohe favoriziraju Fe prije Mg i primaju Mn i Ca. Prema modeliranju procjene sastava granata iz CADDICK et al. (2013) koja je u ravnoteži s fazama i taljevinom prosječnog sastava pelita s obzirom na najčešće metamorfne uvjete u kori, izračunati su molarni omjeri za glavne elemente prema termodinamičkim podacima iz HOLLAND & POWELL (1998) (slika 5). Iz tih procjena mogu se povući neki generalni zaključci o intrakristalnom ponašanju elemenata tijekom progradnog rasta granata, a to je smanjivanje molarnog udjela Mn i povećanje udjela Mg i HREEs od jezgre prema rubu granata. Iz kalkulacija Ca i Mn proizlazi da njihov smještaj ovisi o reaktivnosti ostalih minerala i samom P-T putu.



Slika 5. Procijenjeni sastav granata u ravnoteži sa mineralima i taljevinom prosječnog sastava pelita koji reflektira najčešće metamorfne uvjete u kori (preuzeto iz CADDICK et al., 2013)

Kemijske reakcije i izmjene elemenata s mineralima u ravnoteži osnova su za P-T determinaciju. Eksperimentalno kalibrirane reakcije između krajnjih članova minerala ponajviše su korištene kao geotermometri i geobarometri. Reakcije kationske izmjene, koje najčešće obuhvaćaju Fe²⁺-Mg izmjene između silikata, su pogodni geotermometri, dok su reakcije izmjene mase (*mass-transfer reactions*) zbog različitog koordinacijskog broja izmjenjujućih kationa i time promjene volumena najbolji geobarometri (WILL, 1998). Isto

tako, mineralne inkluzije unutar granata koje predstavljaju ostatke ranijih metamornih ravnoteža, uz promatranja njihova položaja u odnosu s mikrostrukturnim obilježjima matriksa, daju značajne informacije u petrogenetskim istraživanjima.

Kako metamorfne stijene, uglavnom tinjčevi škriljavci Papuka, sadrže granate s kompleksnom zonalnom građom, u ovom radu naglasak je na razmatranju geokemijske varijabilnosti sastava granata od jezgre prema rubu uz petrografska obilježja stijena u kojima su sadržani.

1.3. Geografski smještaj područja istraživanja

Područje istraživanja obuhvaća dijelove planine Papuk smještene u istočnoj Hrvatskoj u međurječju Save i Drave. Smjera pružanja ZSZ-IJI, Papuk dijelom zahvaća područje Krndije na istoku te Ravne gore na ZJZ, time tvoreći hrbat u duljini od oko 45 km. Orografski se može podijeliti u tri dijela koja su odvojena dolinama potoka Djedovice i Brzaje na zapadu, te dolina Velike i Radlovačke rijeke na istočnoj granici. Zapadni dio čine tri paralelna grebena: Lisina, Ljutoč i Ravna gora, u središnjem dijelu nalazi se najviši vrh Papuk od 953 m, a istočni dio je najuži i najniži protežući se dalje prema Krndiji. Zajedno s Pšnjem, Požeškom gorom i Diljem tvori sustav Slavonskih planina koje okružuju Požešku kotlinu. Lokacije uzorkovanja prikazane su na slici 6.

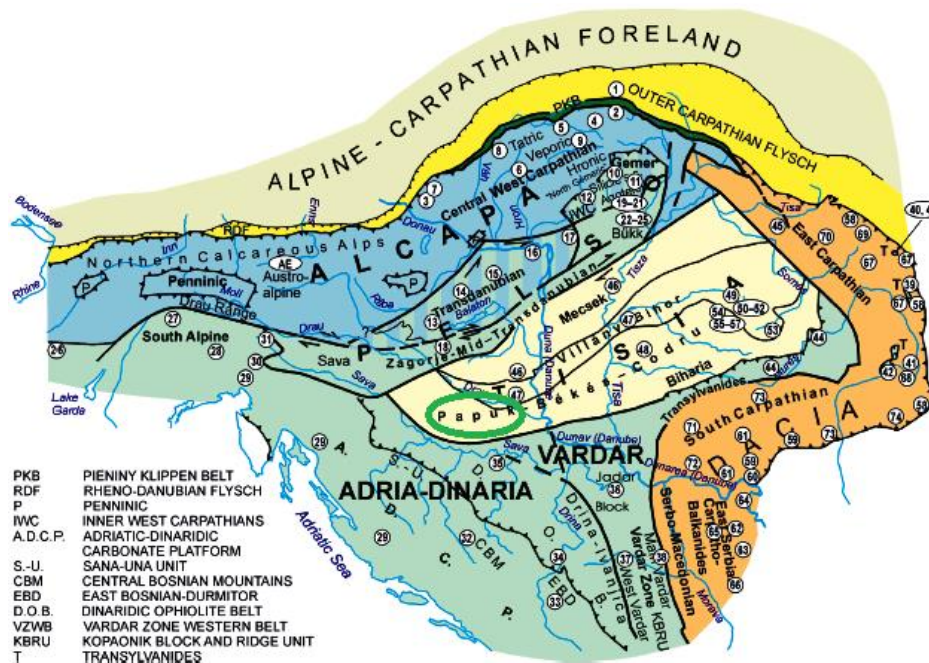
(oblikovano prema: <http://www.geografija.hr/hrvatska/geomorfologija-krsa-papuka-kap-krsa-u-srcu-slavonije/>)



Slika 6. Prikaz slavonskih planina s lokacijama istraživanja. Satelitska snimka preuzeta s: <https://www.google.hr/maps/@45.4389939,17.7849814,46467m/data=!3m1!1e3>. (Puklica (PUK), Koturić (KOT4 i KOT5), Vetovo (Vet), PA-28 (Kutjevačka rijeka), SB208 (Seona), PH-25 (Gradište))

2 PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

2.1. Geotektonski smještaj



Slika 7. Strukturne jedinice Alpsko-Karpatisko-Dinaridskog sustava i Panonskog bazena (preuzeto iz EBNER et al., 2008).

U okviru Alpsko-Karpatisko-Dinaridskog sustava koji je izgrađen od pet megaterena: *Alcapa*, *Tisia*, *Dacia*, *Vardar* i *Adria-Dinaria* (slika 7), kristalini kompleks Papuka pripada megajedinici Tisije. Tisija predstavlja kolaž predalpskih terena koji su tijekom gornje jure odvojeni od variscijske Europe i pod utjecajem alpskih rasjeda dovedeni u današnji jugozapadni položaj Panonskog bazena (SZÈDÈRKENYI et al., 2013). Na sjeveru, Tisija graniči sa Srednjemađarskim lineamentom, odnosno Zagorje-Srednjetransdanubijskom zonom, a na jugu-jugoistoku je navučena na ofiolitni pojas Sava, odnosno Vardarsku zonu (SCHMID et al., 2008). Variscijske jedinice koje grade kristalinu podlogu Tisije, *Slavonia-Dravia*, *Kùnsag* i *Békés*, uglavnom predstavljaju alohtone (paraautohtone) navlačne strukture koje dijele slični karakter metamorfizma i sastav protolita. Papuk se u tom kontekstu veže uz Békés jedinicu, odnosno Bihor navlačni sustav (prema SCHMID et al. (2008) podjeli).

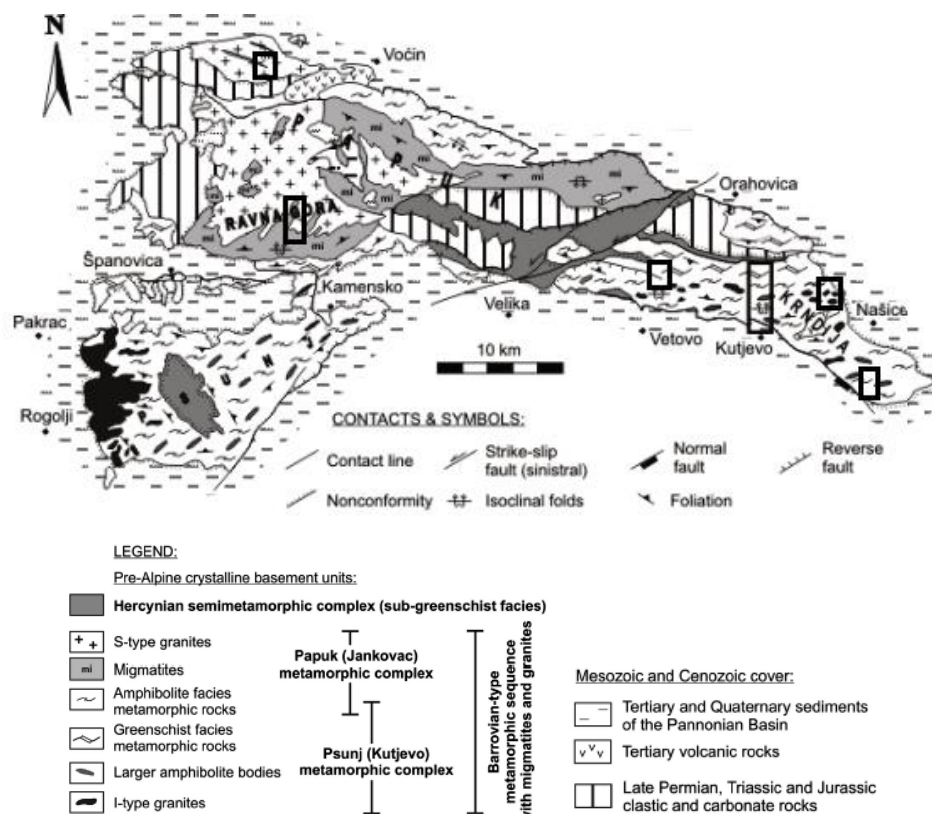
2.2. Geološka građa istraživanog područja

Kristaline stijene Papuka JAMIČIĆ (1983, 1988) je podijelo u tri tektono-metamorfne jedinice (slika 8):

Psunjski metamorfni kompleks (Kutjevačka serija) formiran u uvjetima niskog i srednjeg stupnja metamorfizma tijekom bajkalske orogeneze (kasni pretkambrij–donji paleozoik) koji je retrogradno izmjenjen mlađim metamorfnim i deformacijskim događajima.

Papučki metamorfni kompleks (Jankovačka serija) koji je obilježen procesima migmatitizacije i metamorfizma tijekom kaledonske orogeneze (ordovicij–donji devon);

Radlovačka serija vrlo niskog stupnja metamorfizma kojeg čine slejtovi, filiti, metakonglomerati i metagrauvake variscijske starosti (kasni silur–rani perm).

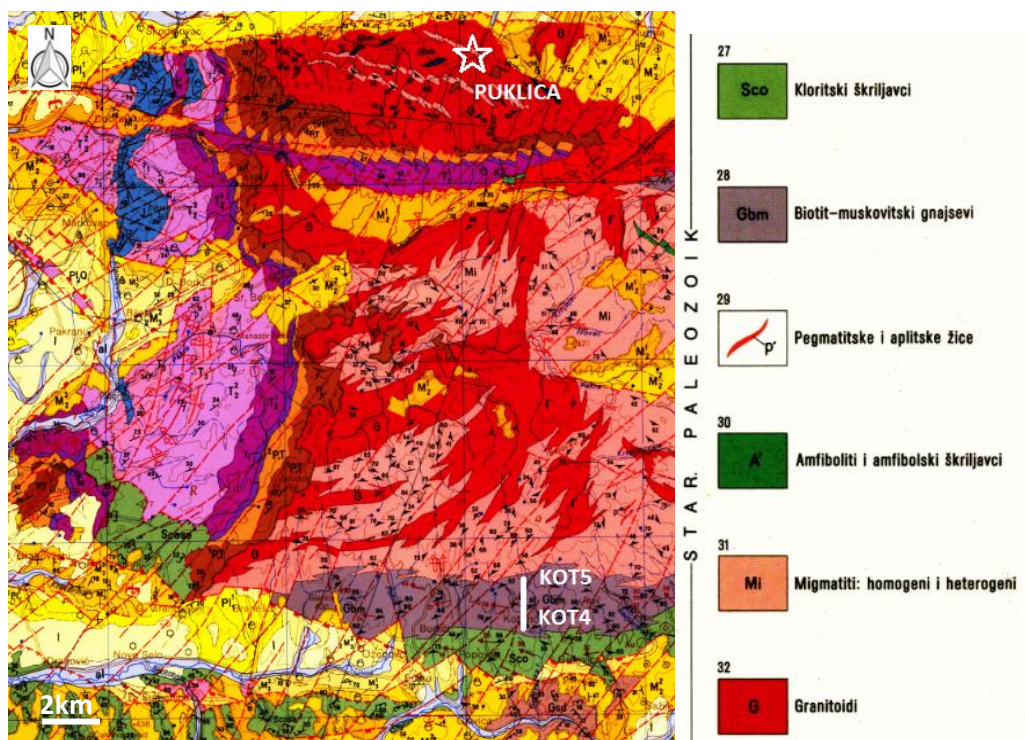


Slika 8. Pojednostavljena geološka karta Slavonskih planina (preuzeto i prilagođeno iz BALEN et al., 2006). Crni pravokutnici označavaju približne lokacije istraživanja.

Prema PAMIĆ & LANPHERE (1991) stijene Psunjskog i Papučkog metamorfnog kompleksa predstavljaju genetski jedinstvenu petrološku cjelinu, tzv. Progresivnometamorfni kompleks na koji se vežu migmatiti i granitoidi nastali za vrijeme glavne deformacijske faze variscijskog orogenetskog ciklusa.

Ostatke postvariscijskih taložnih okoliša na Papuku predstavljaju diskordantno naliježući permski i trijaski sedimenti pretežito sastavljeni od dolomita, vapnenaca, pješčenjaka i šejlova, te tektonski navučeni elementi pretpostavljenih sjevernih Dinarida (PAMIĆ (2003)) u vidu gornjokrednih vulkanogeno-sedimentnih stijena okolice Voćina. Ispune sedimenta neogenske i kvartarne starosti Panonskog bazena prekrivaju i okružuju kristalini kompleks.

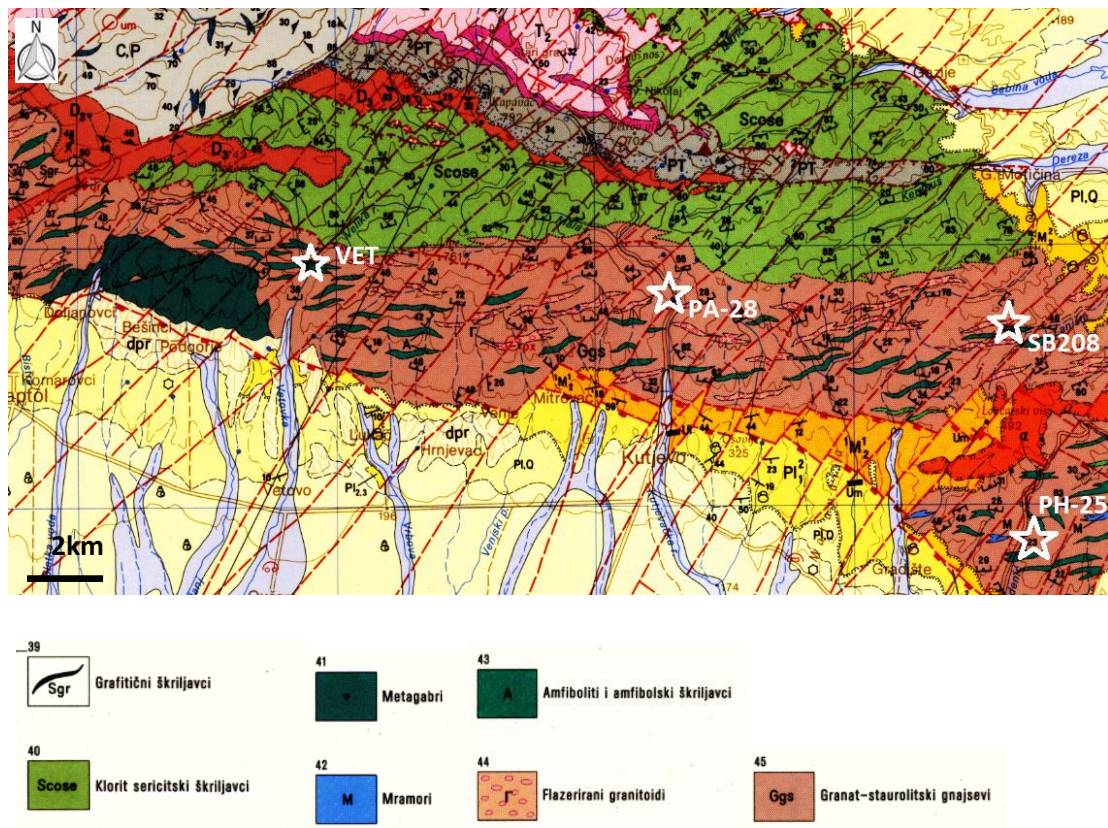
Analizirani granati **Papučkog kompleksa** nalaze se duž sjevernog dijela profila Koturić potoka u tinjčevim škriljancima i gnajsevima, te na samom sjeveru kristalina nedaleko kamenoloma Puklica unutar biotit-muskovitnih gnajseva (slika 9).



Slika 9. Isječak geološke karte preuzet iz OGK SFRJ Daruvar 1:100 000 (JAMIČIĆ, 1988) s označenim lokacijama istraživanja (Koturić potok (KOT4, KOT5) i Puklica).

Same lokacije uzorkovanja unutar **Psunjskog kompleksa** (slika 10) nalaze se u stijenama amfibolitnog facijesa koje čine prema JAMIČIĆ & BRKIĆ (1987) pretkambrijski granat-staurolitni gnajsevi, tinjčevi škriljanci, amfiboliti i amfibolski škriljanci te mramori,

metagabri i flazerirani granitoidi (I-tip granita (prema PAMIĆ & LANPHERE (1991)) koji diskordantno probijaju okolne stijene.



Slika 10. Isječak geološke karte preuzet iz OGK SFRJ Orahovica 1:100 000 (JAMIČIĆ & BRKIĆ, 1987) s označenim lokacijama istraživanja (Vetovo (Vet), Kutjevačka rijeka (PA-28), Seona (SB208) i Gradište (PH-25)).

2.3. Pregled ranijih istraživanja

U ovom poglavlju prvo će se dati kratak pregled radova općeg karaktera značajnih za evoluciju i građu područja te onih koji su direktno vezani uz užu problematiku, lokacije i uzorke (u poglavlju 2.3.1. *Ranije geološke spoznaje istraživanih lokacija*).

Prvi cjelovitiji prikaz građe Slavonskih planina daje POLJAK (1952) koji dijeli Papuk na unutrašnji pojas (jezgru) izgrađenu od gnajsa i raznih škriljavaca predpaleozojske starosti, te na vanjski pojas niskometamorfoziranih stijena u diskordantnom odnosu (prema Jamičićevoj podjeli (1988) pripadale bi u Radlovačku seriju) silurske starosti. Kasnije je nalazom karbonske flore od strane drugih autora ova serija ograničena na gornji paleozoik.

VRAGOVIĆ (1965) u svojoj disertaciji daje detaljniji petrološki opis varijeteta diorita, paragnajsova i migmatita Papuka.

RAFFAELLI (1965) je ustanovio zonalan raspored mineralnih parageneza (progresiju metamorizma) karakterističnog slijeda : klorit → biotit → staurolit → sillimanit, te andaluzit (PAMIĆ et al., 1988) na području Ravne gore. Smatra da se glavna faza boranja, regionalnog metamorfizma (Barovljevog tipa) i granitnog plutonizma odvijala za vrijeme variscijskog orogenetskog ciklusa. Niskometamorfozirane dijelove serije veže uz Radlovački kompleks.

SLOVENEK (1978) daje opis granitno-metamorfnihi stijena Papuka i ispituje mogućnost korištenja biotita kao indikatora geneze stijena na uzorcima porfiroblastičnog gnajsa, muskovit-biotit paragnajsa i pegmatita. U radu (1982) na temelju raspodjele Mg, Fe i Mn u biotitima, granatima i amfibolitima određuje temperature nastanka gnajseva i leukosomskog dijela migmatita.

JAMIČIĆ (1983; 1988) uz već prethodno spomenute tri skupine kompleksa, daje detaljniji prikaz strukturnog sklopa metamorfnihi stijena Krndije i južnih padina Papuka. Na temelju odnosa lineacija i folijacija ustanovio je da su metamorfne stijene nastale u okviru tri ciklusa sedimentacije i metamorfizma od predpaleozoika do mlađeg paleozoika te pet značajnijih tektonskih deformacijskih faza. Također smatra da je Radlovački kompleks nastao za vrijeme variscijske orogeneze, ali u okviru nekog drugog stresnog polja.

PAMIĆ & LANPHERE (1991) daju detaljan mineraloški i geokemijski opis stijena Papuka uz naglasak na granitoidne stijene. Razlikuju prekinematske I-granite vezane uz jače metamorfozirane dijelove stijena amfibolitnog facijesa i sinkinematske S-granite asociirane s

migmatitima nastalim taljenjem okolnih metapsamita i metapelita variscijskog progresivnometamornog kompleksa. Migmatite dijele na homogene i heterogene ovisno u udjelu paleosomskog (paragnajskog), melanosomskog i leukosomskog materijala, te prema teksturnim značajkama ističu lećasto-vrpčaste, stromatitne, okcaste (flazer) te masivne (nebularne) i dijateksitne migmatite. Na temelju Harkerovih dijagrama stijene odgovaraju strukturama recentnih otočnih lukova s time da Semimetamorfni kompleks (Radlovački kompleks) pokazuje negativnu korelaciju sa stijenama progresivnometamornog i migmatitno-granitnog kompleksa. Za protolit navode psamitno-pelitni sediment koji se taložio u nekom prikontinentalnom okolišu.

BALEN et al. (2013) na kloritoidnim škriljavcima Kutjevačke rijeke ukazuje na značajniji utjecaj progradnog alpskog metamornog događaja na evoluciju južnih dijelova Tisije. Određuje vršne metamorfne uvjete koji odgovaraju 340–380°C i 3,5–4 kbara. Datiranjem zrna ksenotima dobivene su starosti koje odgovaraju alpskoj orogenezi (120±36 milijuna god.) uz mogućnost postojanja starijih (predalpskih) metamornih faza niskog stupnja. Kemija kloritoidnih škriljavaca ukazuje da bi kao mogući protolit mogle biti felsične stijene gornje kontinentalne kore, vjerojatno Papučkog kompleksa.

2.3.1. Ranije geološke spoznaje istraživanih lokacija

U radu BRIGLJEVIĆ (2014) dan je detaljan petrografski opis i uvjeti nastanka stijena duž profila Koturić potoka koji uključuje Barovljeve zone od biotitne do staurolitne. Rekonstruiran je i „clockwise“ P-T put gnajseva na temelju zoniranih granata, zrna staurolita koji pokazuje retrogradne izmjene (muskovitne pseudomorfoze po staurolitu) te tinjaca. Dokazana je i prisutnost sillimanitne zone u najsjevernijim dijelovima profila, a na utjecaj kontaktnog metamorfizma odnosno blizine magmatske intruzije ukazuju dvije generacije granata (gt2 i gt7) relativno homogenog sastava, te prisutnost cordierita, andaluzita i sillimanita (PAMIĆ et al. 1988; SCHNEIDER, 2015). Na temelju reakcije kationske izmjene granat-biotit, izvedene su približne temperature formacije zona KOT4 420–550°C i KOT5 530–600°, a tlakovi iz geobarometrijskih proračuna odgovaraju rasponu 5 kbara–9,5 kbara.

HANŽEVAČKI (2015) u diplomskom radu opisuje stijene kamenoloma nadomak Puklice, to su različiti varijeteti migmatita i granita te gnajsevi, biotitni škriljavci, efuzivi, pegmatiti-apliti i amfiboliti. Uočen je kontinuiran prijelaz iz leukosomom bogatih okcastih gnajseva u

melanosomom bogate migmatitne gnajseve, biotitne škriljavce i migmatite. Najveće boranje migmatita vezano je uz središnje dijelove kamenoloma uzrokovano utiskivanjem granitnog tijela pri čemu je došlo do izdvajanja i migracije taljevine. Migmatiti su formirani parcijalnim taljenjem okcastih gnajseva u uvjetima gornjeg amfibolitnog facijesa (600–655°C i tlakove 5,5 do 6,6 kbara). Za uzorak biotitnog škriljavca geotermobarometrijskim modeliranjem dobivene su temperature nastanka od 550° do 700°C i raspon tlakova od 3,5 do 7,6 kbara. Zaključeno je da su ove stijene zajedno sa stijenama granitno-migmatitnog kompleksa Papuka i kristaline podloge Panonskog bazena nastale u sklopu glavne deformacijske faze variscijskog orogenetskog ciklusa u tektonskom okolišu koji odgovara recentnim vulkanskim lukovima. Za dajkove efuziva navodi se da su intrudirali nakon formacije granitno-migmatitnog kompleksa za vrijeme miocena.

Što se tiče određivanja starosti Progresivnometamornog kompleksa, PAMIĆ et al. (1988) K-Ar metodom na mineralu hornblendi iz amfibolita dobiva vrijednosti između 219 i 270 milijuna godina što odgovara gornjem paleozoiku. Novija datiranja provedena na akcesornim mineralima metapelita Koturić potoka prema BALEN et al. (2015), dala su starosti 375±9 milijuna god. i 338±12 milijuna god.

Istraživanja provedena na Psunjskom kompleksu vezana su uz pronalazak kompleksno zoniranih granata gdje manji granati pokazuju sastav ruba većih, te ukazuju na progradni karakter metamorfizma tijekom njihova rasta s obzirom na raspored kationa (udjeli Mn i Ca se smanjuju prema rubu (BALEN et al., 2003; 2006)). Proučavane stijene su tinjčevi škriljavci sa interkalacijama paragnajseva i amfibolita duž profila Kutjevačke rijeke koji predstavlja pogodnu lokaciju za proučavanje progresivno metamorfoziranog kompleksa (Barovljevog tipa).

Prema rezultatima BALEN et al. (2003; 2006) vršni metamorfni uvjeti koji uključuju metamorfne zajednice s rubom granata i odgovaraju S_1 folijaciji stijena su u rasponu 600–650°C i 8–11 kbara što odgovara uvjetima amfibolitnog facijesa. Također Th, U i Pb sadržaj Y-bogatih datiranih zrna monacita ukazuju na te uvjete rasta i na formaciju granat-tinjčevih škriljavaca tijekom ordovicija i silura (444±19 i 428±25 milijuna godina). Ovi rezultati predstavljaju dokaz predvariscijskog tektonometamornog događaja.

S ciljem da se vremenski rasčlane predvariscijski i variscijski metamorfni događaji, u radu HORVATH et al. (2010) uspoređuju se P-T putevi navedenih stijena sa Kutjeva i Krndije. Granati u tinjčevim škriljancima Krndije su sitni pa djeluju homogeno, a pregledom kemijskih

mapa pokazuju Ca bogato područje jezgre s blagim porastom Mn prema rubu te se javljaju najčešće kao inkluzije u andaluzitu i staurolitu. Iz faznih dijagrama, jezgre granata formirane su pri 570–630°C i 7–8 kbara, dok su iz ravnoteža andaluzita i staurolita sa matriksom određeni uvjeti njihova nastanka pri 530–570°C i 3–4 kbara. Datiranjem monacita unutar granata određena je variscijska starost (320–380 milijuna god.) što ukazuje na 80–90 milijuna god. mlađe metamorfne događaje od Kutjevačkih.

Slijed događaja koji karakterizira ove dvije lokacije je predvariscijski srednjetačni metamorfizam (430 milijuna god.) kojeg slijedi retrogradni događaj facijesa zelenih škriljavaca (predalpske, ranovariscijske starosti) za škriljavce Kutjeva, te variscijski ili predvariscijski srednjetačni metamorfizam (stariji od 350 milijuna god.) Krndije kojeg slijedi niskotlačni metamorfizam (350 milijuna god.).

Uzorak ortognajsa lokacije Vetova predstavlja donjopaleozojski pred-tisijski fragment deriviran sa sjeverne aktivne granice Gondwane i kao takav predstavlja dokaz kadozijskog (Pan-Afričkog) metamorfnog kolizijskog događaja (528 ± 7 milij. god.) (BALEN et al., 2015). Također prema cjelostijenskoj geokemiji, sastav je poklapajući s ortognajsima (kambrijske do ordovicijske starosti) područja Zapadnih Karpata. Izvojeni monaciti s karakterističnim tipovima korona s obzirom na mikrostrukturnu poziciju omogućila su određivanje vremenske komponente evolucijske krivulje ortognajsa, a presjeci izopleta udjela jezgre i ruba granata, plagioklasa i bijelog tinjca s izvedenim P-T pseudopresjekom omogućila su rekonstrukciju P-T puta. U radu je sukladno s tim opisan odgovarajući paleotektonski model.

3 METODE ISTRAŽIVANJA

3.1. Optičke metode

Za određivanje petrografskog sastava istraživanih stijena u kojima se nalaze granati potrebno je napraviti mikroskopske preparate. Optička analiza temelji se na određivanju teksture i strukture, opisivanju prisutnih mineralnih vrsta te njihovih udjela.

Sami postupak izrade preparata obuhvaća piljenje tankih pločica iz samog uzorka te njihovo stanjivanje na rotirajućoj ploči do debljine 2–3 mm. Takvi uzorci stanjeni pomoću brusnog praha 90 pa 240 zagrijavaju se i lijepe na predmetno stakalce pomoću kanada balzama. Da bi se preparat stanjio na optimalnih 0,02–0,03 mm kako bi se dobila odgovarajuća providnost i jasnoća kontura mineralnih zrna te interferencijskih boja, uzorak se polira na staklenoj ploči sa brusnim prahom finoće 320 pa 500, od najgrubljeg prema najfinijem.

Sama analiza uzorka izvršena je pomoću polarizacijskog mikroskopa, u ortoskopskim uvjetima promatrani su bez uključenog analizatora reljef, kalavost, Beckeova linija, vlastita boja, a s uključenim analizatorom interferencijske boje, potamnjenja. Mikrofotografije su snimljene s i bez analizatora, pri čemu povećanja objektiva od 2.5 x, 10x, 20x i 50x odgovaraju širini vidnog polja na fotografiji od 5.3, 1.4, 0.7, 0.28 mm.

3.2. Analiza elektronskom mikrosondom (EPMA)

EPMA (eng. Electron ProbeMicro Analyser) je nedestruktivna metoda za određivanje kemijskog sastava vrlo sitnih uzoraka ili dijelova čvrstih uzoraka (od mikro do nano veličina).

Uređaj je konstruiran za detekciju karakterističnog sekundarnog rendgenskog zračenja izazvanog uskim snopom elektrona usmjerenim na uzorak. Difraktirano zračenje analizira se posebnim spektrometrima, ponajviše pomoću WDS (valno disperzivnog spektrometra), a opremljen je u pravilu još sa EDS (energetski disperzivnim spektrometrom), detektorom za BSE (povratno raspršene elektrone), SE (sekundarne elektrone) i CL (katodoluminiscenciju) detektorima.

Varijacije dobivenih intenziteta odgovaraju prostornoj raspodjeli i koncentraciji analiziranog elementa, a tehnika je primjenjiva za elemente raspona Be do U.

EPMA je idealna tehnika za analizu kemijski zoniranih minerala, testiranje homogenosti materijala, kvantitativnih kemijskih varijacija, sastava na kontaktima zrna i sl.

Sama metoda pripreme uzorka je slična kao i za regularnu petrografsku mikroskopsku analizu s tim da se polirani uzorci lijepe epoksi smolom i naporuju ugljikom.

Kemijsku analizu mikrosondom Cameca SX-100 napravio je prof. dr. sc. Dražen Balen na geološkom institutu Dionyz Stur u Bratislavi i Institutu za minerologiju i kristalokemiju Sveučilišta u Stuttgartu.

4 REZULTATI

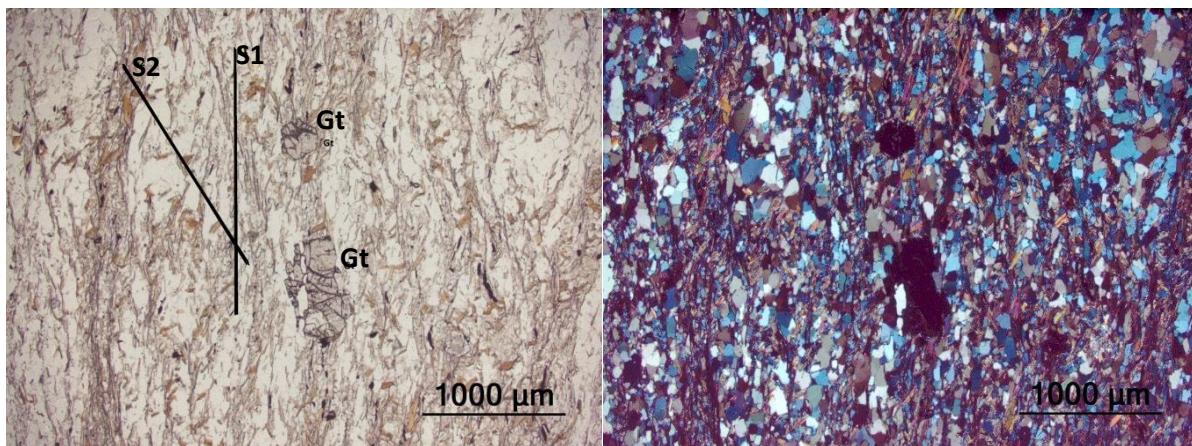
4.1. Petrografska obilježja mikroskopskih preparata

Papučki kompleks

4.1.1. KOT4 (granatna zona)

Tekstura uzorka KOT4 je škrljjava. Struktura granolepidoblastična. Mineralni sadržaj prema zastupljenosti čine feldspati (30 vol. %), kvarc (25 vol. %), biotit (20 vol. %), muskovit (10 vol. %), granat (5 vol. %) i opâki minerali.

Feldspati su plagioklasi kiselog sastava što je procijenjeno na temelju mjerenja kuteva iz zone simetrijskog potamnjenja (% An ~ 20). Vidljive su dvije slabo izražene folijacije koje su međusobno pod kutem (slika 11). S_1 folijacija je rastavna te dijeli uzorak na domene mikrolitona koje čine kvarc i plagioklasi te na domene klivaža sačinjene od biotita i muskovita. Kvarc pokazuje undulozno potamnjenje kao posljedicu dinamičke rekristalizacije te pokrupnjavanje sukladno porastu temperature.



Slika 11. Raspuknuto veće izduženo zrno granata (Gt) koje prati folijaciju, te manje zrno gotovo pravilnih formi, gt4-2 (granatna zona). N- i N+.

Granat je raspucan, hipidiomorfnog habitusa, te sadrži uklopke kvarca i tinjaca. U pojedinim dijelovima preparata zamjećuju se manja euhedralna zrna te se uz njih i domene tinjaca pretežito vežu opâki minerali.

4.1.2. KOT5 (staurolitna zona)

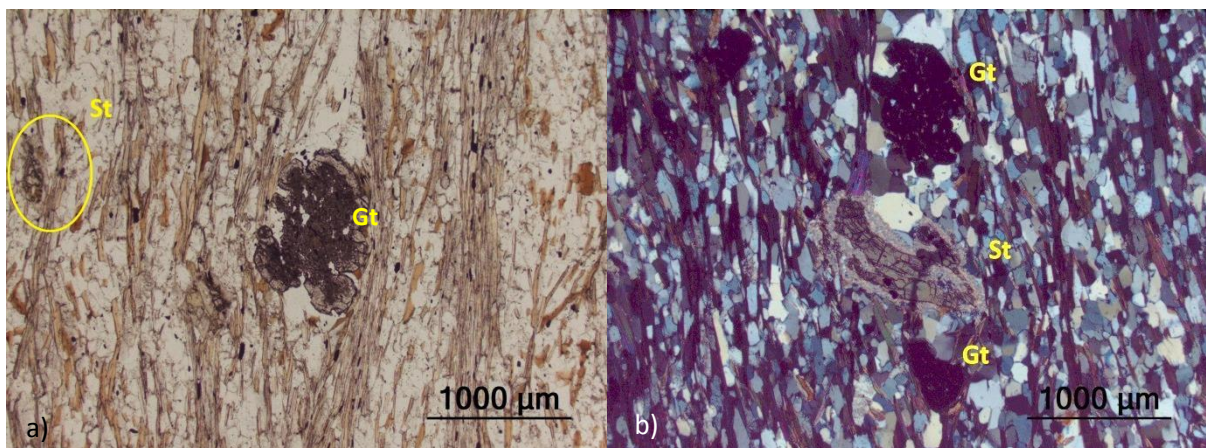
Tekstura stijene je škriljava, a struktura granolepidoblastična. Prema zastupljenosti, mineralni sastav čine: kvarc (40 vol. %), plagioklasi (25 vol. %), biotit (20 vol. %), muskovit (10 vol. %), granat (4 vol. %), staurolit te opáki minerali.

Usporedbom s optičkim mikrofotografijama granatne zone, zamjetan je porast udjela kvarca te veća uređenost i pravilnost prisutnih mineralnih zrna što odgovara porastu stupnja metamorfizma. Shodno tome, uočava se i prijelaz iz rastavne u kontinuiranu folijaciju jer domene mikrolitona više nisu jasno vidljive. Druga (smična) folijacija nije prisutna.

Uzorkom dominiraju paralelni, izduženi listići tinjaca (biotita i muskovita) te krupnija izdužena zrna kvarca i plagioklasa.

Granat je alotriomorfnog habitusa, znatno raspucan s jasnom zonalnosti. Listići tinjaca povijaju oko porfiroblasta pa je vidljiva prisutnost kvarcnih tlačnih sjena (slika 12a). U širem području jezgre uočavaju se i veći uklopki kvarca, dok je rub bez njih. Pregledom BSE (eng. *back scatter electrons*) fotografija vidljiva je i prisutnost Ca-bogatih uklopaka minerala.

U preparatu se nalazi i indeks mineral ove metamorfne zone, staurolit (slika 12 a i b). Zrna su raspucana i zahvaćena procesom izmjene (pseudomorfoze) jer sadrži sitnozrnasti ovoj bijelih tinjaca te ne prati folijaciju stijene.

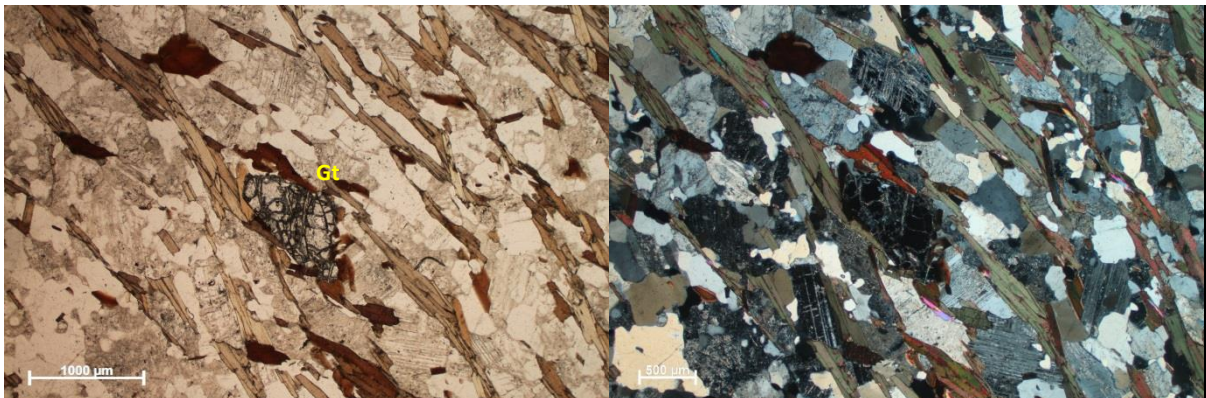


Slika 12 a) Mikrofotografija preparata KOT5 - gt1 s vidljivom zonalnosti granata (Gt) te sitnim zrnom staurolita (St) s ovojem (zaokružen žuto). Vidljive su tlačne sjene ispunjene kvarcom. N-.
b) Zrno staurolita s ovojem izmjene ne prati folijaciju stijene. N+.

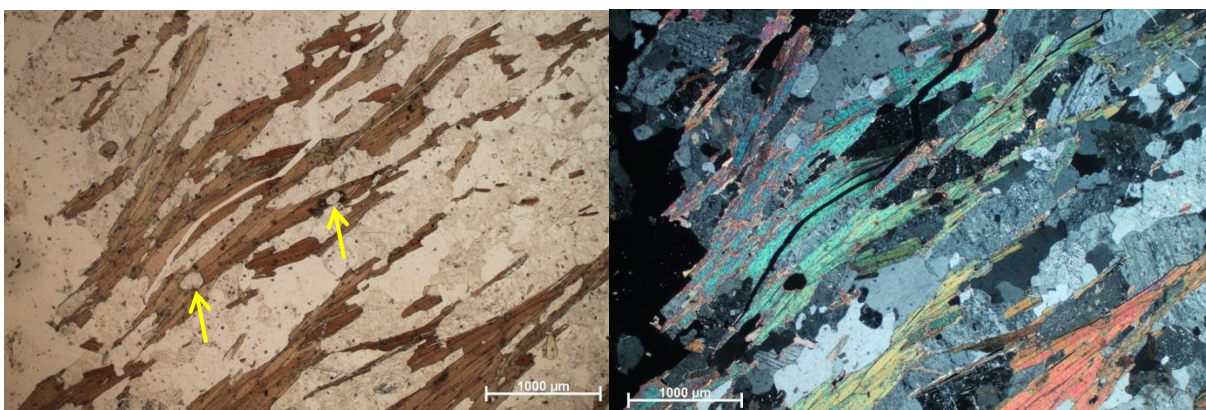
4.1.3. Puklica

Na ovoj lokaciji analizirani su preparati 15-kr-2a, 15-kr-2b, 15-kr-2c, Puklica-g i Puk-pp koji pripadaju biotitnim škriljavcima te SH-18 koji prema HANŽEVAČKI (2015) odgovara pegmatitnoj i aplitnoj mineralizaciji.

Preparati 15-kr-2a (slika 13) do 2c, Puklica-g (slika 14) i Puk-pp imaju škriljavu teksturu i granolepidoblastičnu strukturu. Škriljavost je definirana paralelno orijentiranim listićima biotita te malim udjelom muskovita između kojih se nalazi leukosomski materijal sastavljen od kvarca i feldspata. Škriljavost je najmanje izražena kod 15-kr-2b koji sadrži veći udio leukokratskih krupnozrnatih minerala. Uz to, granati su dosta sitniji. U svim preparatima feldspati su alterirani u sericit i kaolinit. Na nekoliko zrna plagioklasa izmjereni su kutevi u zoni simetrijskog potamnjenja koji odgovaraju sastavu oligoklasa.



Slika 13. Struktura i tekstura uzorka 15-kr-2a. U središtu se nalazi alotriomorfno zrno granata (Gt) koje prati škriljavost stijene. Pukotine su ispunjene kloritom. N- i N+.

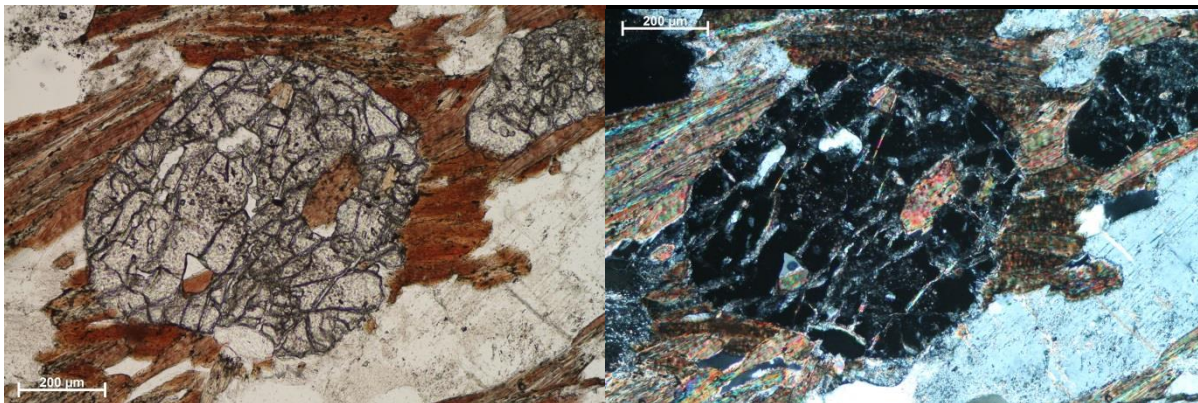


Slika 14. Biotitni škriljavac Puklica-g. Granati unutar biotita (označeni strelicom). Interferencijske boje biotita odražavaju različite udjele glavnih kationa. N- i N+.

Kvrcna zrna pokazuju dinamičku rekristalizaciju mehanizmom nastanka ispupčenja (*bulging*) što odgovara nižim temperaturama oporavka. Također se uočava undulozno potamnjenje koje reflektira granice nastalih podzrna. Granati su alotriomornog habitusa, znatno raspucani te

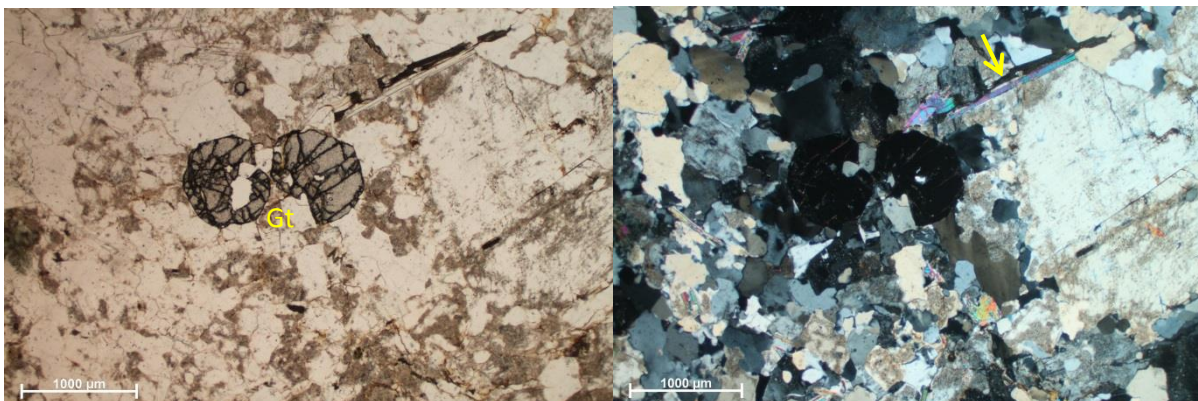
zahvaćeni procesom kloritizacije. Od akcesornih minerala prisutni su cirkoni (značajno unutar biotita) i apatit.

Preparat Puk–pp sadrži deblje proslojke tinjaca, a krupnija zrna feldspata i kvarca teže ravnotežnim kontaktima (~120°). Granati su raspucani s nepravilnim rasporedom pukotina i sadrže mineralne inkluzije (slika 15).



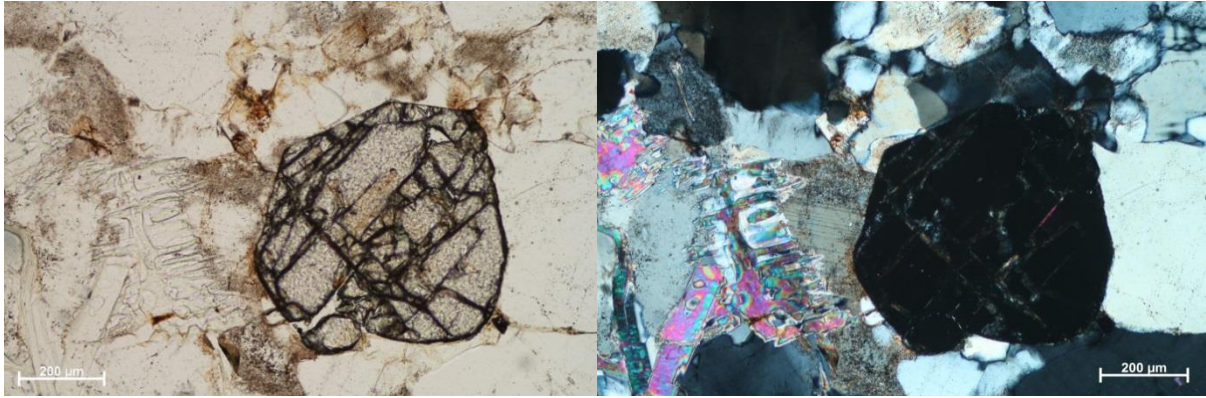
Slika 15. Porfiroblast granata unutar domene tinjaca (koji sadrže uklopke cirkona) s inkluzijama kvarca i biotita, zahvaćen procesom kloritizacije. Puk-pp. N- i N+.

Preparat SH-18 (slika 16) pokazuje homogenu teksturu i zrnatu strukturu. Mineralni sastav čine: kvarc (~50 vol. %), feldspati (40 vol. %), biotit i muskovit (~ 8 vol. %) koji se javljaju sporadično u ulozi formiranja „pinning“ mikrostruktura te granati (2 vol. %).



Slika 16. Mikrofotografija uzorka SH-18 (pegmatit-aplit). Uočava se GBM (migracija granica zrna) i „pinning“ struktura (označena strelicom).

Od feldspata uočavaju se zrna mikrokлина kao česti sastojak aplita. Plagioklasi su alterirani u kaolinit. Granati su hipidiomorfno do euhedralnog habitusa s pravilnijim rasporedom pukotina (slika 17).

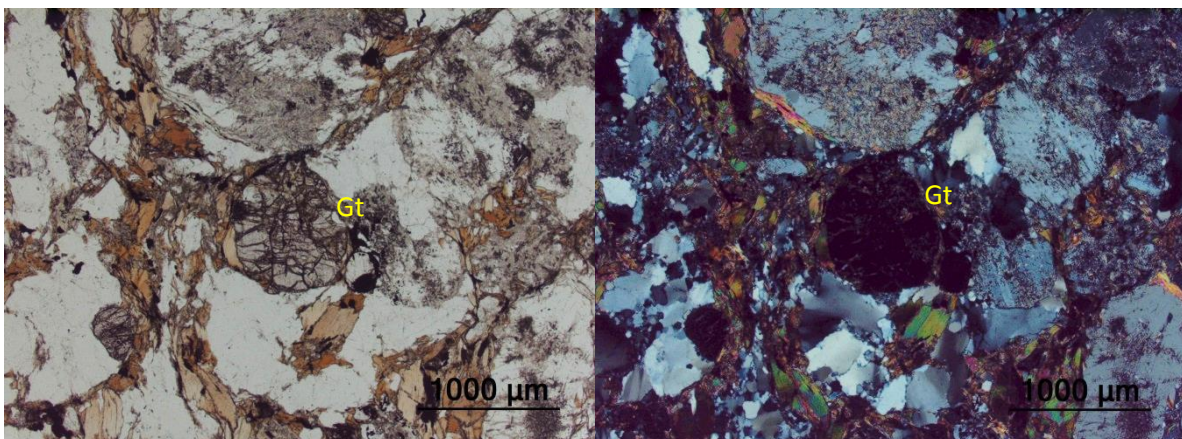


Slika 17. Gotovo euhedralno zrno granata s pravilnijim rasporedom pukotina. Duž pukotina zamjećuje se izmjena u biotit. N+ i N-.

Psunjski kompleks

4.1.4. Vetovo

S lokacije Vetovo kemijski su analizirana dva granata, VetGt6 (slika 18) ranije u radu BALEN et al. (2015) i VetGt5 (kao kemijska mapa u poglavlju 4.2. *Geokemija granata*) unutar ortognajsa. Pregledom mikrofotografija uočava se granolepidoblastična struktura i okcasta tekstura. Mineralni sadržaj čine: plagioklasi (40 vol. %), kvarc (30 vol. %), biotit (15 vol. %), granati (5 vol. %) i opaki minerali.



Slika 18. Mikrofotografija uzorka ortognajsa s granatom (Gt) VetGt6 (Vetovo). Vidljiva alteracija plagioklasa, undulozno potamnjenje kvarcnih zrna. N- i N+.

Veća zrna plagioklasa su alterirana procesom sosiritizacije, dok su manja izmijenjena u sericit (BALEN et al., 2015). U skladu s minimizacijom Gibbsove slobodne energije vidljiva je migracija granica zrna.

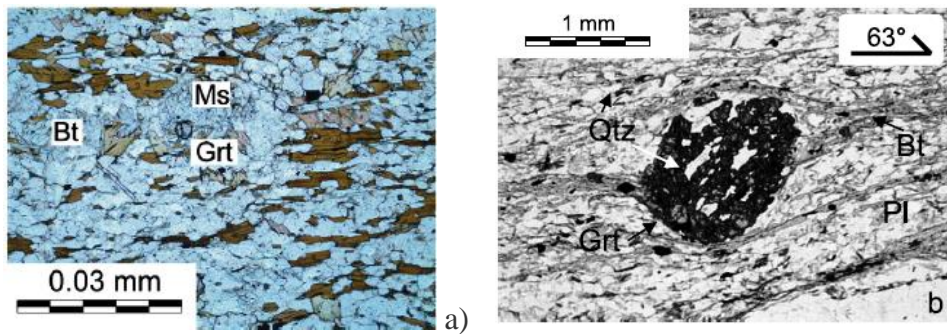
Biotitna zrna nepravilno povijaju oko okaca kvarca i plagioklasa, a javljaju se i kao uklopici unutar granata. Na pojedinim dijelovima preparata biotit se može naći zajedno s kloritom i muskovitom. Ova prisutnost agregata bijelog tinjca sugerira na moguću pojavnost stauroлита i/ili Al_2SiO_5 faza tijekom ranije faze P-T evolucije stijene (BALEN et al., 2015).

Na alteriranost stijene ukazuje i raspuknutost zrna granata koji su uglavnom hipidiomornog habitusa. Pukotine su većinom ispunjene biotitom i kloritom. Također je značajna pojavnost opákih minerala koji se uglavnom koncentriraju oko zrna granata i u području agregata tinjaca. U radu BALEN et al. (2015) od opákih minerala navode se ilmenit, pirhotit, sfalerit, galenit i grafit, a od ostalih akcesornih minerala monacit i rutil koji se javljaju i kao inkluzije u granatima.

4.1.5. PA-28 (Kutjevačka rijeka)

Duž profila Kutjevačke rijeke analizirani su uzorci koji pripadaju srednjem stupnju metamorfizma, a čine ih tinjčevi škriljavci i paragnajsevi s interkalacijama ortoamfibolita. Petrografski opis granat-tinjčevih škriljavaca iznesen je u ranije spomenutim radovima, a ovdje će se ukratko prezentirati rezultati.

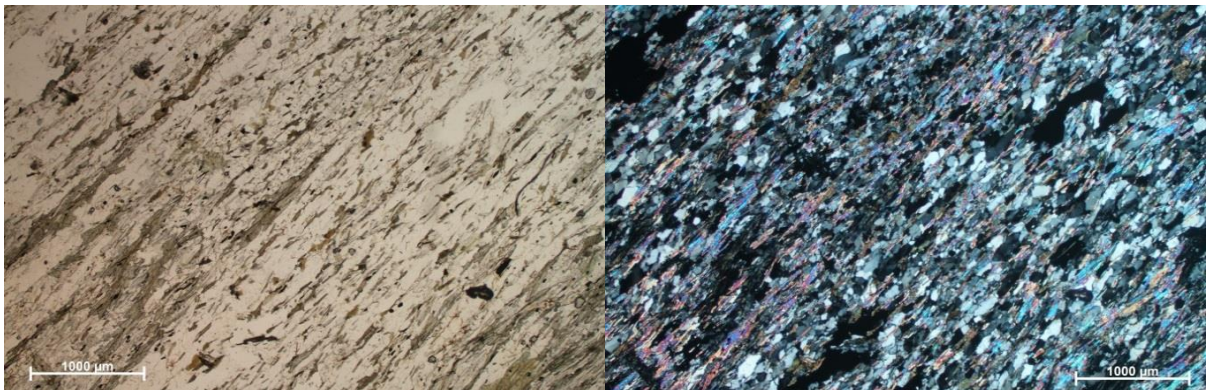
U analiziranom uzorku tinjčevog škriljavca vršnu mineralnu zajednicu čine granat, biotit, muskovit, plagioklas i kvarc koja odgovara S_1 folijaciji (slika 19 a i b). Mlađa S_2 folijacija je odgovorna za retrogresiju (kloritizaciju biotita i granata), a interpretirana je kao kasniji deformacijski događaj prije alpske orogeneze koji odgovara uvjetima facijesa zelenih škriljavaca. Problematika vezana uz povezivanje datiranih zrna monacita mikrostrukturnim obilježjima stijena opravdana je visokim sadržajem Y koji ukazuje na formaciju u uvjetima viših T (pripadnost S_1 folijaciji i amfibolitnom facijesu). Granati su hipidiomorfno habitusa i okruženi asimetričnim tlačnim sjenama ispunjenim kloritom, biotitom, muskovitom, epidotom i kvarcom. Razlikuju se dvije vrste granata s obzirom na njihovu veličinu. Veći redovito sadrže inkluzije ilmenita, apatita i kvarca (BALEN et al, 2006).



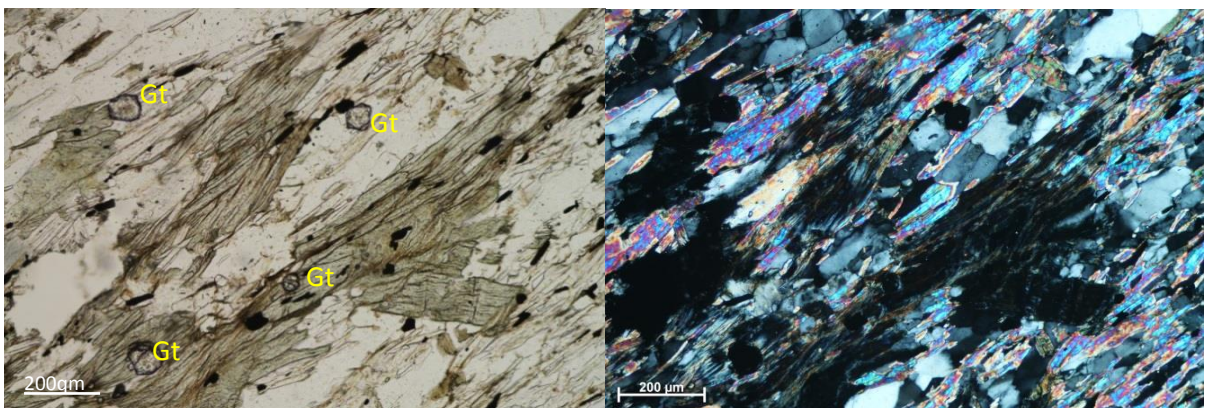
Slika 19. a) Agregati muskovita s kvarcom, biotitom i granatom N+. b) Hipidiomorfno, raspuknuto zrno granata okruženo asimetričnim tlačnim sjenama (preuzeto iz HORVATH et al., 2010 i BALEN et al., 2006).

4.1.6. PH-25-1,2 (Gradište)

Tekstura stijene je škriljava, struktura granolepidoblastična. Mineralni sadržaj čine: kvarc (35 vol. %), plagioklasi (30 vol. %), muskovit i biotit (30 vol. %), granati (4 vol. %) i opaki minerali. Uzorak je sitnozrnat što ukazuje na niži stupanj metamorfizma (slika 20).



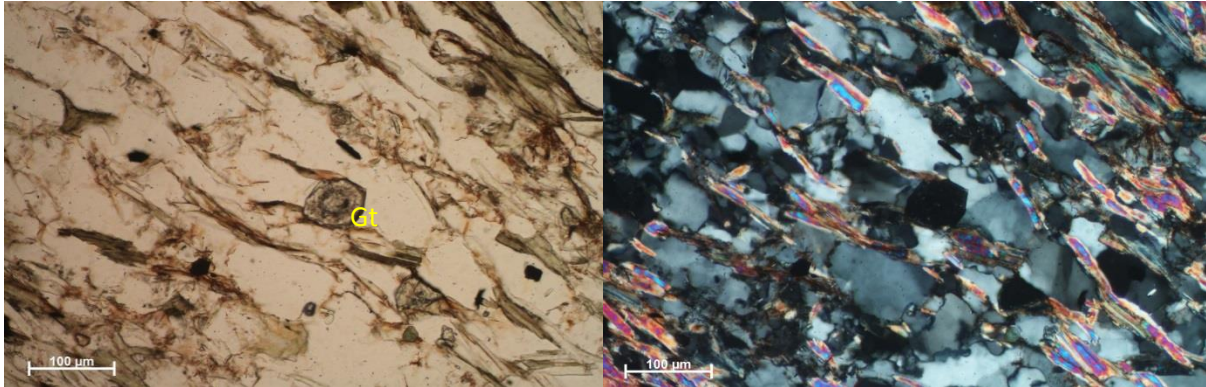
Slika 20. Mikrofotografija PH-25-1. Škriljavost definirana paralelno orijentiranim zrnima muskovita i biotita između kojih se nalaze kvarc i plagioklasi. N- i N+.



Slika 21. Mikrofotografija PH -25-1. Tinjci sa zonalnim granatima. N- i N+.

U preparatu PH-25-1 uočavaju se veće nakupine paralelno sraslih biotita i muskovita unutar kojih se nalaze zonalni granati. Optički se mogu razlikovati jezgra, međuprostor jezgre i ruba te rub. Granati su sitni, uglavnom okruglog, hipidiomorfno habitusa (slika 21 i 22).

Mikroskopski preparat PH-25-2 pokazuje za razliku od PH-25-1 domene s većim sadržajem biotita i muskovita. Također se uočava „bulging“ i undulozno potamnjene kvarcni zrna što ukazuje na dinamičku rekristalizaciju i niže temperature oporavka.



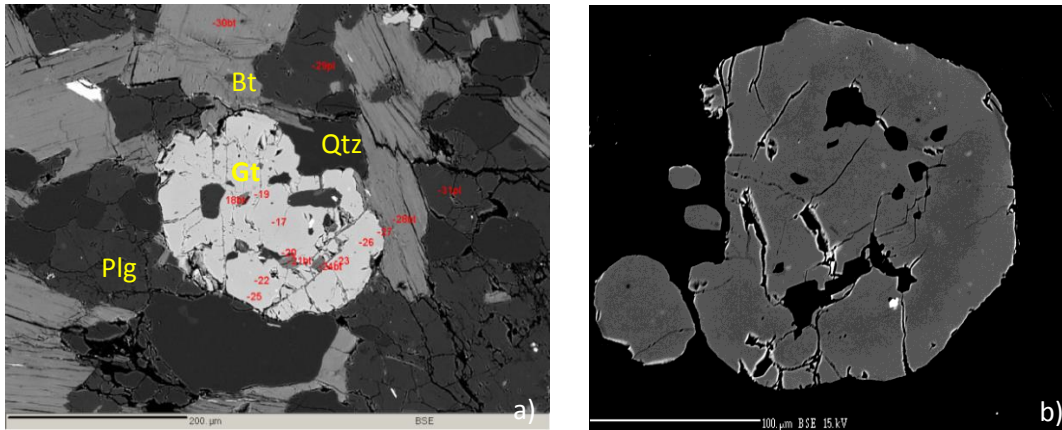
Slika 22. Mikrofotografija PH-25-2. Granat (Gt) sa zonalnom građom. N- i N+.

4.1.7. Seona (SB208)

S ove lokacije analizirane su BSE (*back scattered electrons*) fotografije koje pripadaju tinjčevim škriljancima te mikroskopski preparati GB-2/08 72, SB-7/08 3 i SB-2/08 101 granitoidne stijene koja probija okolne škriljavce.

Napomena: Detaljne petrografske i termobarometrijske analize navedenih stijena predmet su daljnje obrade u sklopu drugog diplomskog rada. Ovdje su iskorišteni dostupni materijali kako bi se sama analiza kemijskih mapa granata SB208 (u poglavlju 4.2.7. *Geokemija granata*) mogla povezati sa petrografskim obilježjima lokacije uzorkovanja.

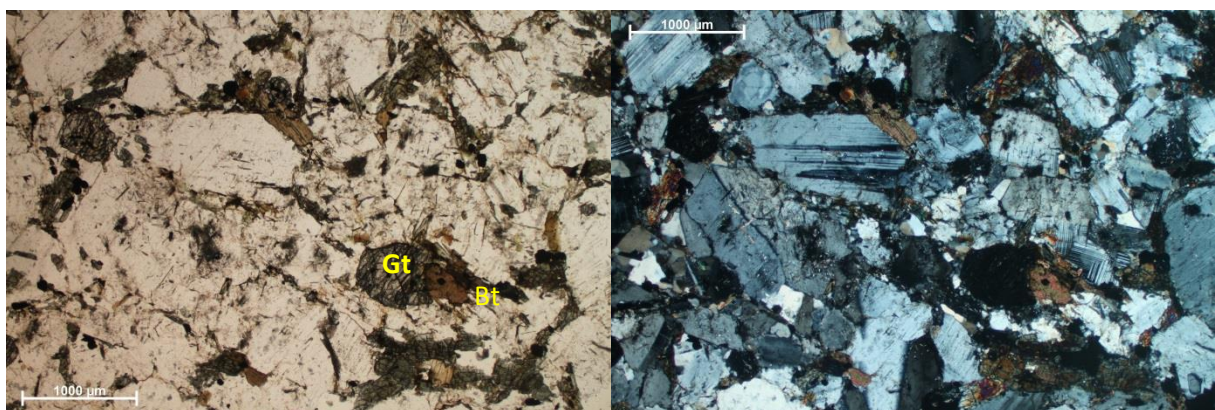
Iz razmatranih BSE fotografija definirana je parageneza koju čine granat, tinjci, feldspati (kiseli plagioklas) i kvarc (slika 23 a). Sa slike 23 b vidljiv je svijetliji retrogradni rub. Granati su hipidiomorfno habitusa i djelomično raspucani. Sadrže uklopke plagioklasa i biotita u području jezgre.



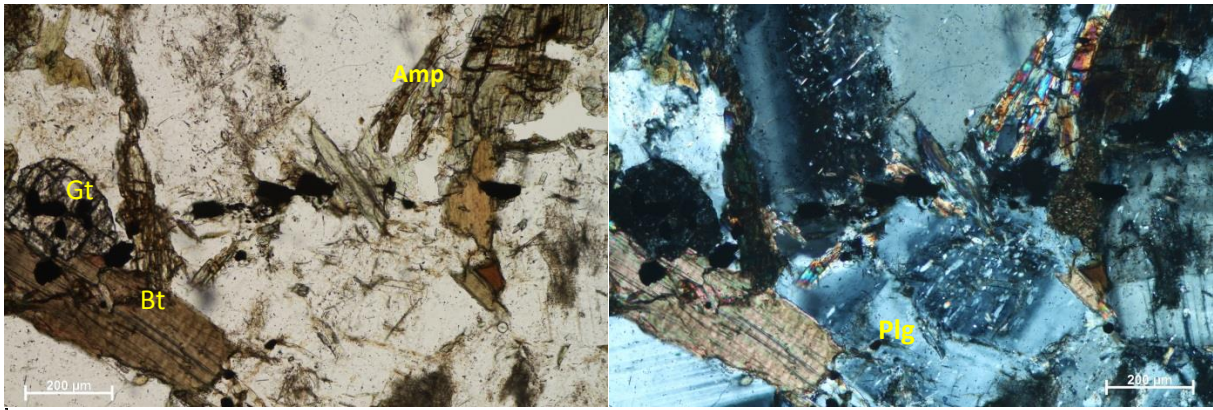
Slika 23 a) BSE fotografija granat- tinjčevog škriljavca s definiranom paragenezom i uklopcima biotita (Bt), kvarca (Qtz) i plagioklasa (Plg) (SB208) b) BSE fotografija granata s retrogradnim rubom

Slijedeći petrografski opis odnosi se na granitoidnu stijenu, mikroskopski preparat GB-2/08 72. Tekstura stijene je homogena, struktura je zrnata. Mineralni sastav čine: feldspati (40 vol. %), kvarc (30 vol. %), amfiboli (20 vol. %), granati (5 vol. %), biotit (3 vol. %) i opaki minerali.

Uzorak je dosta alteriran, zrna su raspucana te se zamjećuje izraženija kaolinitizacija feldspata. Od K-feldspata uočavaju se ortoklasi. Plagioklasi pokazuju zonalnu građu te se mjestimično opažaju deformacijski sraslaci (slika 24). Također sadrže mnogobrojne uklopke ponajviše u središnjem dijelu zrna (slika 25).

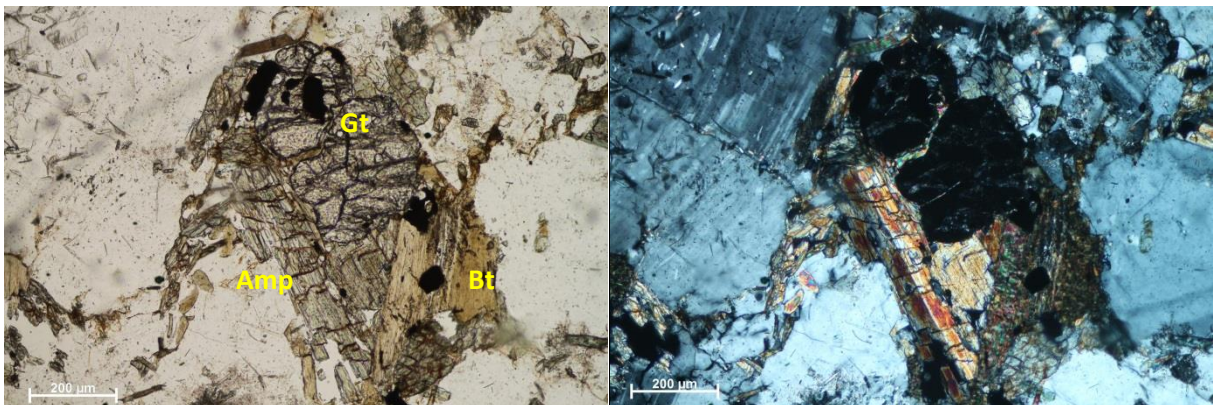


Slika 24. Mikrofotografija preparata GB-2/08 72. Uočava se zonalna građa i deformacijski sraslaci plagioklasa. Granati pokazuju pravilne forme. N- i N+.



Slika 25. Poikiloblastična struktura plagioklasa, fragmenti amfibola i biotita. N- i N+.

Granati su dosta raspucani, pretežno asocirani sa amfibolima, biotitom i opákim mineralima (slika 26). Amfiboli su također altrimorfnog habitusa i sporadično zastupljeni u preparatu. Obojani su u blijedo zelenoj i smeđoj boji te pokazuju izraženiji pleokroizam (iz blijedozelene u smeđu).



Slika 26. Mineralna parageniza koju čine granat (Gt), amfibol (Amp), biotit (Bt) i plagioklas. GB-2/08 72. N- i N+.

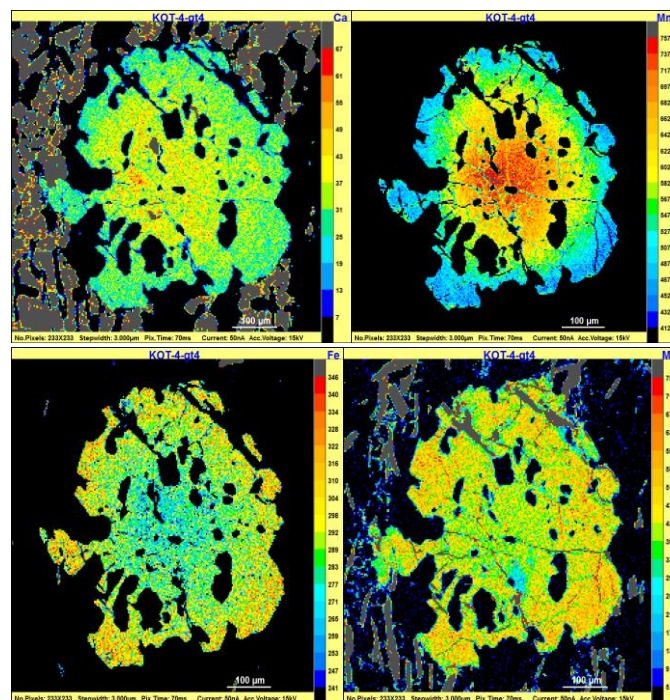
S obzirom na definiranu paragenezu, odsutnost mikroklina koji bi ukazivao na kasnomagmatske procese, veći udio plagioklasa u odnosu na kalijske feldspate, analizirani preparat GB-2/08 72 pripadao bi u granodiorite (prema PAMIĆ & LANPHERE, 1991). Također, zrna su dosta trošena i raspucana, pogotovo u preparatu SB-7/08 3, a prema JAMIČIĆ & BRKIĆ (1987) pripadali bi flazeriranim granitoidima, odnosno retrogradno izmijenjenom I-tipu granita.

4.2. Geokemija granata

U ovom poglavlju analizirane su kemijske mape granata uzoraka lokacija Koturić (KOT4 (gt4) i KOT5 (gt1), Puklica (15Cro2c-gt3, gt4, gt5, gt6), Vetovo (VetGt5), Gradište (PH-25-1 (gt1, gt2) i PH-25-2 (gt1, gt3)) i Seona (SB208 (f8, f9, f16 i f18)).

4.2.1. KOT4 (granatna zona)

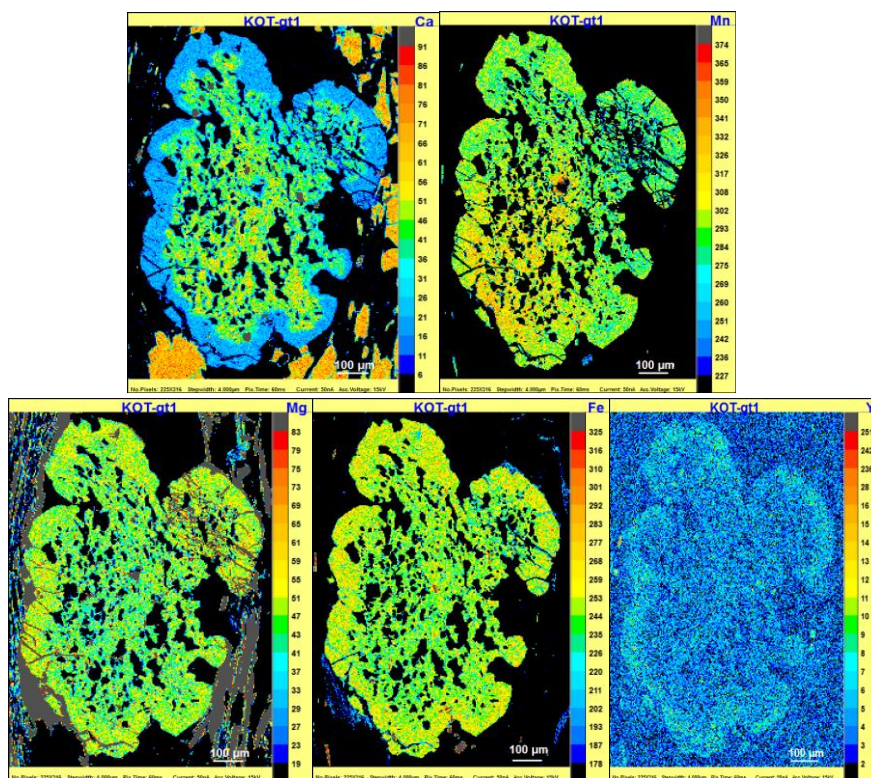
Pregledom rendgenskih kemijskih mapa KOT4 - gt4 (slika 27) načinjenih mikrosondom, najznačajnija zonalnost je za Mn pri čemu udio spessartinske komponente raste prema jezgri, odnosno u profilu pokazuje zvonolik oblik (*bell-shaped*). Također, zamjetno je blago obogaćenje Ca u području jezgre. Almandinska komponenta je relativno homogeno raspoređena uz porast sadržaja prema rubovima zrna, slično kao i za Mg. Ovakav raspored elemenata ukazuje na progradni karakter metamorfizma tijekom rasta granata uz mogući pad tlaka.



Slika 27. Kemijske rendgenske mape KOT4 - gt4. Najznačajnija zonalnost za spessartinsku komponentu koja raste prema jezgri (*Mn bell shape*). (Raspored Ca- gore lijevo, Mn- gore desno, Fe- dolje lijevo i Mg- dolje desno)

4.2.2. KOT5 (staurolitna zona)

Kemijske mape granata gt1 staurolitne zone (slika 28) pokazuju homogeniji sastav nego gt4 prethodne metamorfne zone što ukazuje na porast temperature. Na to ukazuje obogaćenje područja jezgre spessartinskom komponentom čiji udio pada prema rubu zrna. Vidljive su dvije faze rasta koje definira pojavnost inkluzija u centralnom dijelu dok je rub bez njih. Analiza ukazuje na bogatije područje jezgre grossularnom i spessartinskom komponentom, dok je rub obogaćeniji na Mg, Fe i Y.



Slika 28. Rendgenske kemijske mape gt1 (KOT5). Područje jezgre obogaćeno je na Ca i Mn, a prema rubu zamjetan je porast ostalih komponenata (Mg, Fe i Y).

Ovaj raspored kationa je sličan analiziranom granatu gt7 u radu BRIGLJEVIĆ (2014) s tim da je ukupni sadržaj spessartinske komponente u gt7 znatno veći. Porast Mg i Y prema rubu i veća koncentracija Mn i Ca u jezgri ukazuje na progradni karakter metamorfizma uz mogući pad tlaka. Također, ovdje valja napomenuti da analizirani granati gt2 i gt7 iz iste zone prema BRIGLJEVIĆ (2014) ukazuju na blagi porast Mn prema rubu što ukazuje i na utjecaje retrogradnih procesa.

Tablica 2. Kemijska analiza gt1- KOT5 dobivena pomoću elektronske mikrosone izražena u tež. % oksida. Kationi preračunati na 24 atoma kisika, a zastupljenost spessartinske (spess), almandinske (alm), piropne (prp), grossularne (gross) komponente izražena u molarnim udjelima.

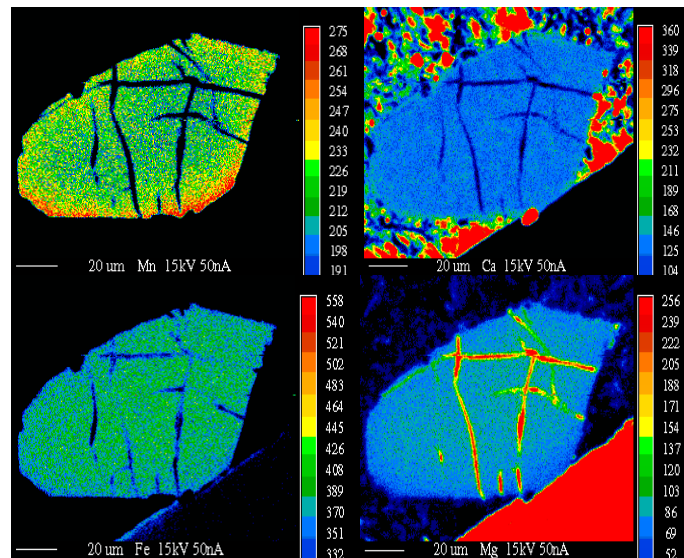
KOT5	gt1-43	gt1-44	gt1-45
	rub	rub	jezgra
SiO ₂	35,56	36,63	37,07
TiO ₂	0,00	0,01	0,05
Al ₂ O ₃	20,67	21,50	21,14
Fe ₂ O ₃	0,87	0,14	0,63
FeO	33,08	34,34	31,81
MnO	4,40	4,32	4,60
MgO	3,11	2,92	2,56
CaO	1,36	1,32	3,49
Na ₂ O	0,02	0,01	0,02
Σ	99,08	101,20	101,36
Si	5,69	5,76	5,84
Ti	0,00	0,00	0,00
Al	3,90	3,98	3,93
Fe ³⁺	0,11	0,02	0,07
Fe ²⁺	4,42	4,51	4,19
Mg	0,74	0,68	0,60
Ca	0,23	0,22	0,59
Mn	0,60	0,58	0,61
Na	0,01	0,00	0,01
Σ	15,67	15,76	15,85
gross	0,039	0,037	0,098
prp	0,124	0,114	0,100
alm	0,737	0,752	0,698
spess	0,099	0,096	0,102

4.2.3. Puk (Puklica)

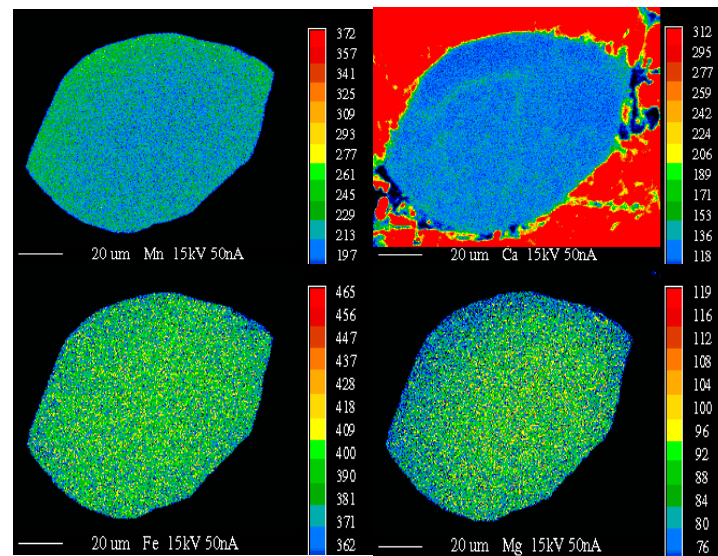
S ove lokacije analizirane su kemijske mape granata 15Cro2c-gt3, gt4, gt5 i gt6 koje pokazuju slične trendove raspodjele glavnih komponenata. Sve kemijske mape ukazuju na homogen raspored glavnih komponenata duž profila uz porast spessartinske komponente prema rubu, što je najočitije kod 15Cro2c-gt4 i gt6 (slika 29).

Ovakav raspored ukazuje na modifikaciju primarne zonalnosti difuzijom pri višim temperaturama koja se obično javlja u uvjetima gornjeg amfibolitnog i granulitnog facijesa. Zamjećuje se povećan ukupni sadržaj Mg, Fe i Y kod gt5 (slika 30), dok je kod ostalih granata zamjetno obogaćenje samo na Fe. Same varijacije u ukupnim molarnim udjelima pojedinih komponenata u granatima ponajviše su odraz izmjena elemenata sa mineralima u kontaktu.

Porast Mn prema rubu i smanjenje Mg generalno ukazuju na resorpciju i retrogradne procese nakon postizanja vršnih termalnih uvjeta.



Slika 29. Kemijska mapa 15CrO₂c - gt6 (Puklica). Vidljivo obogaćenje na spessartinsku komponentu na rubu zrna. Zamjetan ukupni niži sadržaj ostalih glavnih elemenata u odnosu na gt5 (slika 29).



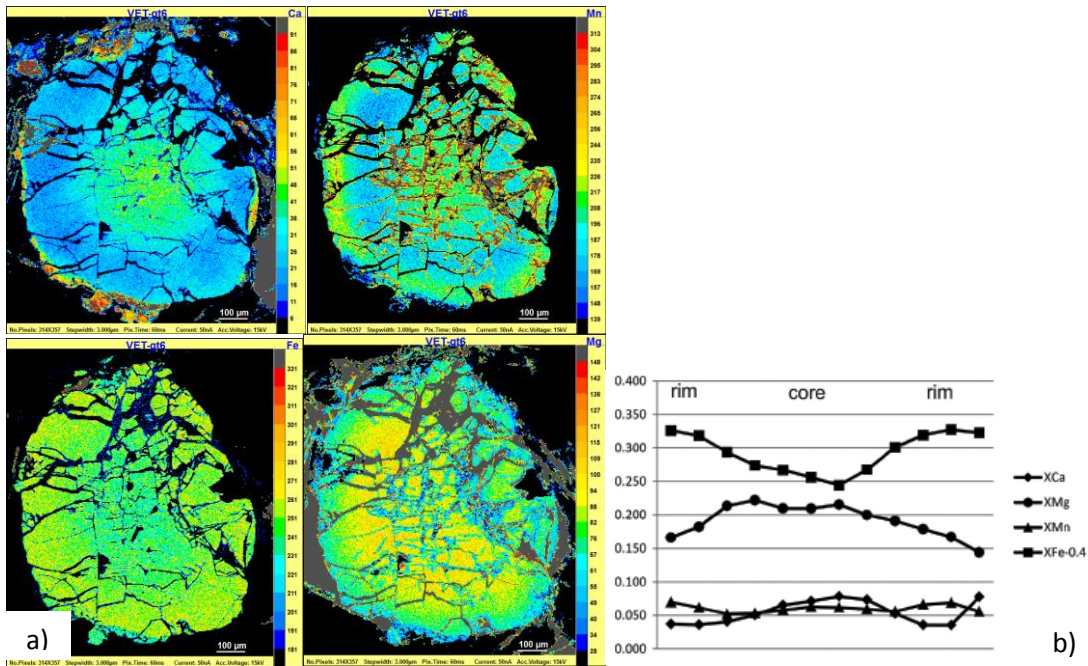
Slika 30. Kemijska mapa 15CrO₂c – gt5 (Puklica). Retrogradni rub slabije izražen. Ukupni udio Mg i Fe veći od ostalih analiziranih granata.

Tablica 3. Kemijska analiza granata uzorka 15Cro2c lokacije Puklica dobivena pomoću elektronske mikrosoneđe izražena u tež. % oksida. Kationi preračunati na 24 atoma O.

15Kr2c	Gt1gt12	Gt1gt21	Gt5gt55	Gt5gt60
	rub	jezgra	jezgra	rub
SiO₂	37,02	36,81	37,11	37,13
TiO₂	0,02	0,05	0,00	0,00
Al₂O₃	21,17	21,23	21,26	21,07
Cr₂O₃	0,02	0,01	0,01	0,02
Fe₂O₃	0,25	0,09	0,09	0,25
FeO	28,85	30,05	29,18	29,05
MnO	10,87	9,03	9,89	9,03
MgO	2,04	2,39	2,49	2,50
CaO	1,16	1,20	1,14	0,94
Na₂O	0,06	0,02	0,00	0,01
Σ	101,46	100,87	101,18	101,03
Si	5,89	5,87	5,90	5,93
Ti	0,00	0,01	0,00	0,00
Al	3,97	3,99	3,99	3,97
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe³⁺	0,03	0,01	0,01	0,03
Fe²⁺	3,84	4,00	3,88	3,88
Mg	0,48	0,56	0,58	0,60
Ca	0,19	0,21	0,19	0,16
Mn	1,46	1,22	1,33	1,36
Na	0,02	0,00	0,00	0,00
Σ	15,88	15,87	15,88	15,93
gross	0,03	0,03	0,03	0,03
prp	0,08	0,09	0,11	0,08
alm	0,64	0,67	0,65	0,64
spess	0,24	0,20	0,21	0,25

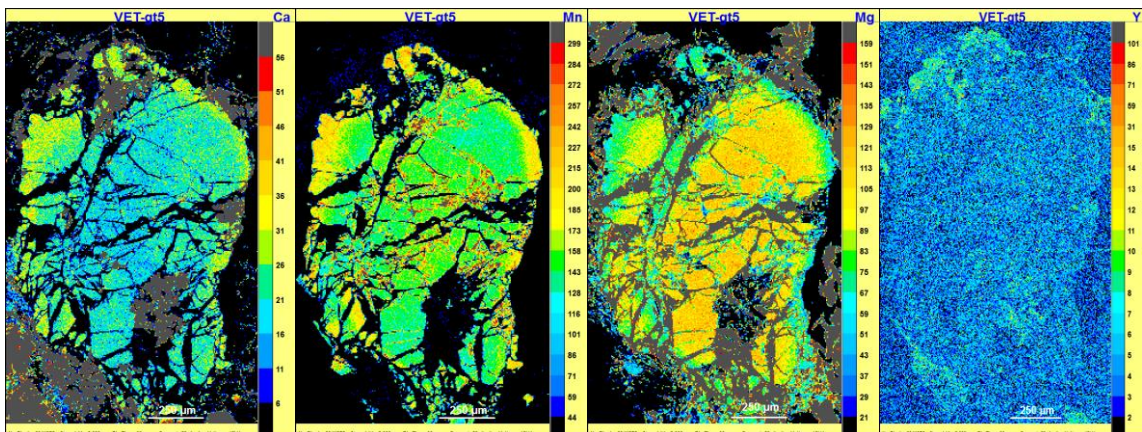
4.2.4. Vet (Vetovo)

Kemijske mape i pripadajuće analize sastava VetGt6 (slika 31) predstavljene su u ranije spomenutom radu BALEN et al. (2015). Analizirani granat pokazuje blagu koncentričnu zonaciju gdje se po sastavu razlikuje jezgra, međuprostor jezgre i ruba te rub. U području jezgre najviše je zastupljena piroarna komponenta koja se smanjuje prema rubu, te Ca i Mn. Prema rubu zamjetan je porast Mn. Ovakav raspored komponenata odgovara retrogradnim uvjetima rasta (slika 31 b).



Slika 31. a) kemijska mapa granata VetGt6 iz ortognajsa. Smanjenje molarnog udjela grossularne i piropne komponente prema rubu ukazuje na retrogradne uvjete rasta b) kemijski profil kroz granat (preuzeto iz BALEN et al., 2015).

VetGt5 (slika 32) nešto je izduženijeg alotriomorfog habitusa, također znatno raspucan. Molarni udio Ca je povećan na krajnjem rubu, dok za razliku od VetGt6 nisko koncentriran u području jezgre. Prostorni raspored ostalih komponenta u zrnju pokazuje iste trendove kao VetGt6 (obogaćenje na Mn u središtu zrna te prema rubu i smanjenje udjela Mg prema rubu). Ovakva zonalnost ukazuje na porast tlaka uz smanjenje temperature tijekom rasta granata.



Slika 32. Kemijska mapa VetGt5 uz moguć P-T put. Ukazuje na porast grossularne i spessartinske komponente prema rubu, te pad piropne na rubu.

Tablica 4. EPMA kemijska analiza granata VET- gt6 izražena u tež. % oksida, kationima preračunatim na 24 atoma kisika, te molarnim udjelima spessartinske (spess), grossularne (gross), piropne (prp) i almandinske (alm) komponente. (preuzeto i prilagođeno iz BALEN et al. (2015))

VetGt6	Gt6-49	Gt6-53	Gt6-54	Gt6-60
	rub	jezgra	jezgra	rub
SiO₂	37,10	37,93	37,94	37,36
TiO₂	0,02	0,01	0,05	0,01
Al₂O₃	21,52	21,98	21,93	21,61
Fe₂O₃	0,27	0,27	0,37	0,28
FeO	33,28	31,24	30,75	33,47
MnO	3,15	2,67	2,90	3,13
MgO	4,28	5,51	5,51	4,31
CaO	1,32	2,39	2,60	1,27
Na₂O	0,01	0,03	0,02	0,00
Σ	100,96	102,01	102,06	101,44
Si	5,806	5,812	5,808	5,824
Ti	0,002	0,002	0,006	0,001
Al	3,968	3,969	3,958	3,971
Fe³⁺	0,032	0,031	0,042	0,029
Fe²⁺	4,356	4,003	3,937	4,364
Mn	0,418	0,346	0,376	0,413
Na	0,007	0,000	0,002	0,009
Σ	14,589	14,163	14,129	14,661
Gross	0,037	0,065	0,071	0,035
Prp	0,166	0,210	0,210	0,617
Alm	0,726	0,667	0,656	0,727
spess	0,070	0,058	0,063	0,069

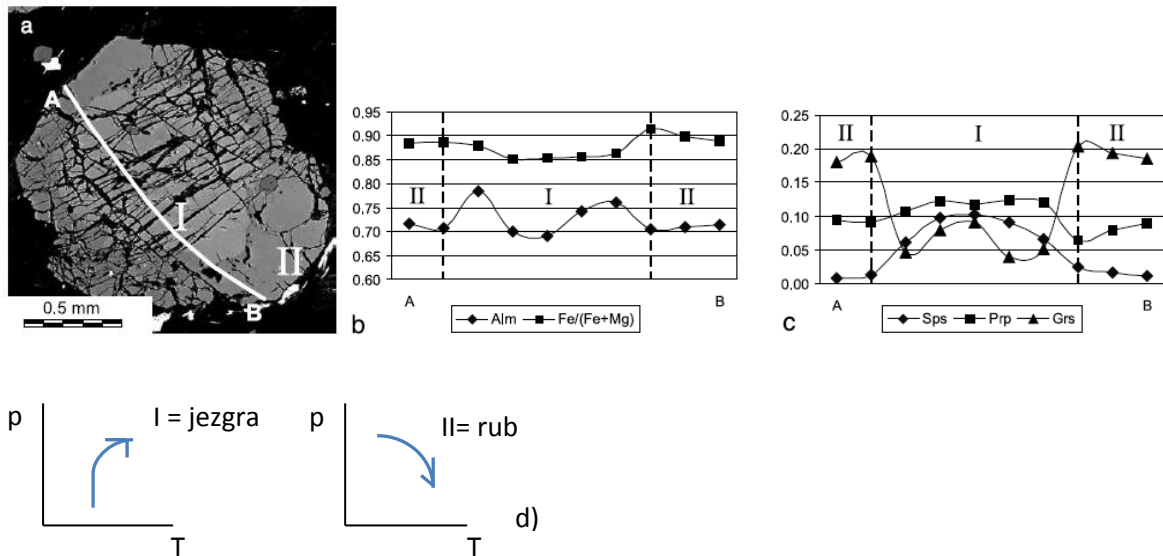
4.2.5. PA-28 (Kutjevačka rijeka)

S ove lokacije analizirani su granati u tinjčevom škriljavcu, amfibolitu i gnajsu. U tinjčevim škriljavcima analizirane su dvije vrste granata (BALEN et al., 2003): veći granati (slika 33a) (pred-do sintektonski) pokazuju veći udio Mn u jezgri (*Mn bell shape*) uz zamjetan nagli porast (skok) sadržaja Ca u zoni između jezgre i ruba što je interpretirano kao rezultat konzumacije Ca-bogate faze (vjerojatno apatita). Ovakav raspored komponenata po profilu ukazuje na progradni rast uz porast tlaka.

Uočena manja zrna granata (sintektonska) pokazuju sastav ruba većih, odnosno pad Mn i Ca uz porast Mg (odgovara sastavu II označenom na profilu slike 33) što ukazuje na porast

temperature tijekom kristalizacije ruba. Ovakva varijabilnost sastava granata ukazuje na dva različita metamorfna stadija ili promjene u mineralnoj zajednici tijekom progradne evolucije stijene.

Paragnajsne i amfibolitne mineralne zajednice sadrže sintektonske granate sa sličnim udjelima glavnih komponenata koji ukazuju na progradni rast (BALEN et al., 2003)

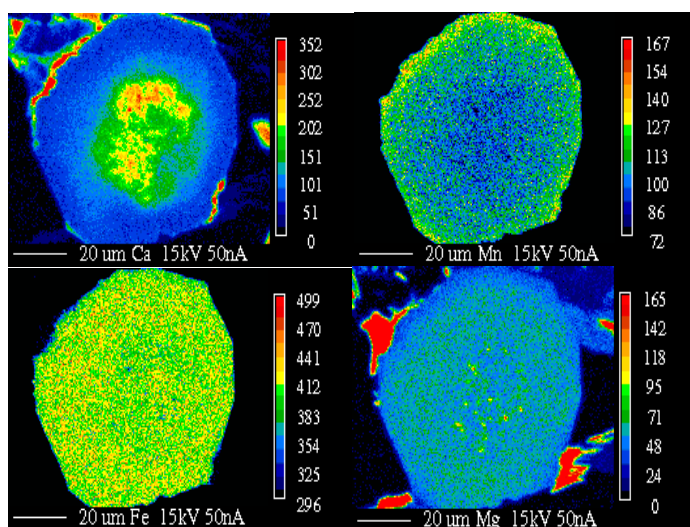


Slika 33. a) BSE slika zonalnog granata tinjčevog škriljavca Kutjevačke rijeke, I = jezgra, II= rub b) i c) kemijski profili za glavne komponente i omjer Fe/ (Fe+Mg). Preuzeto iz HORVATH et al. (2010). d) pretpostavljeni tijek P i T s obzirom na sastav granata tinjčevog škriljavca lokacije Kutjevo

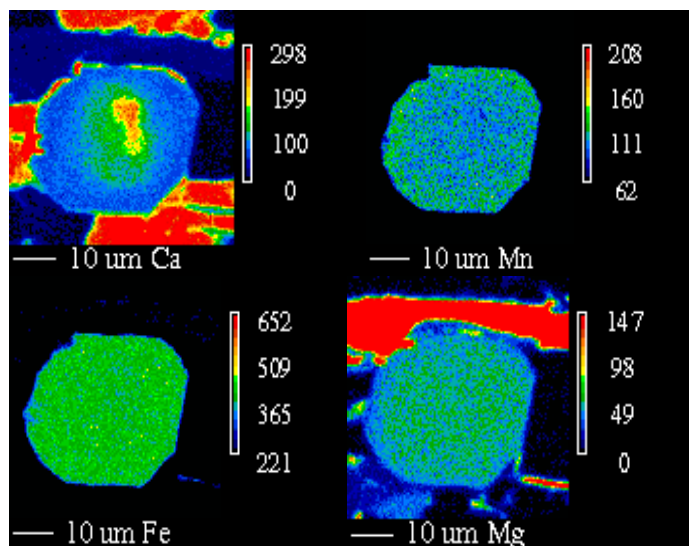
Tablica 5. EMPA kemijska analiza granata lokacije Kutjevo izražen u tež. % oksida. Kationi preračunati na 24 atoma kisika s izraženim molarnim udjelima glavnih komponentata (preuzeto i prilagođeno iz BALEN, et al. (2006)).

Tinjčev škrljavac	jezgra I	rub II	rub II
SiO ₂	37,22	36,36	36,45
TiO ₂	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	21,29	20,53	20,52
FeO	32,00	33,05	34,06
MnO	4,65	0,38	0,28
MgO	3,04	2,44	2,34
CaO	3,31	6,51	5,78
Σ	101,51	99,27	99,43
Si	5,922	5,912	5,928
Al	3,992	3,934	3,934
Fe	4,258	4,494	4,632
Mn	0,626	0,052	0,038
Mg	0,720	0,592	0,568
Ca	0,282	0,567	0,503
Σ	15,800	15,551	15,603
Prp	0,120	0,099	0,095
Sps	0,104	0,009	0,006
Grs	0,072	0,151	0,133
Alm	0,681	0,704	0,731
Adr	0,022	0,038	0,035

4.2.6. PH-25-1,2 (Gradište)

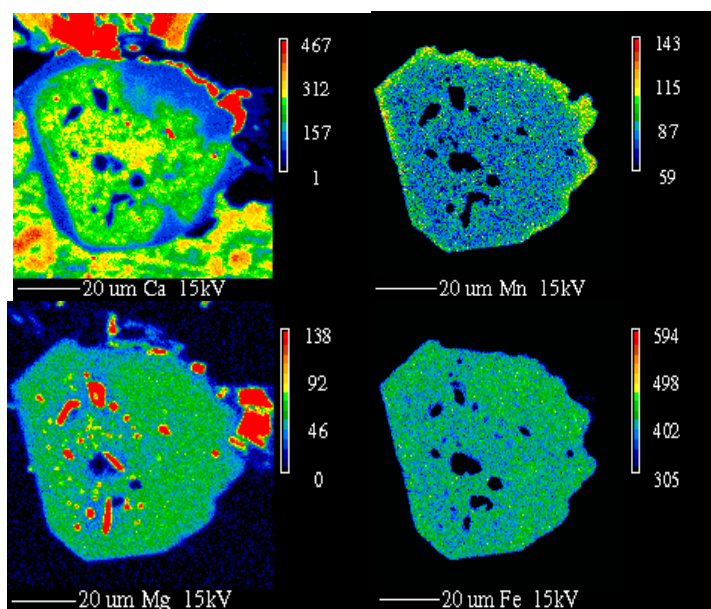


Slika 34. a) Kemijska mapa gt1 uzorka PH-25-1. Uočava se zonalnost grossularne komponente, tj. Ca bogata jezgra i Mn obogaćeni rub.



Slika 34.b) Kemijske mape gt2 uzorka PH-25-1. Sličan raspored Ca i Mn kao i gt1, s tim da su udjeli tih komponenata manji.

Pregledom kemijskih mapa granata gt1 (slika 34a) i gt2 (slika 34b) lokacije PH-25-1 uočava se Ca bogato područje jezgre (*Ca bell shape*), te porast Mn prema rubu zrna što je očitije kod gt1. Gt1 također pokazuje veći ukupni molarni sadržaj almandinske komponente od gt2 koji ima homogen raspored Mn, Fe i Mg duž profila.



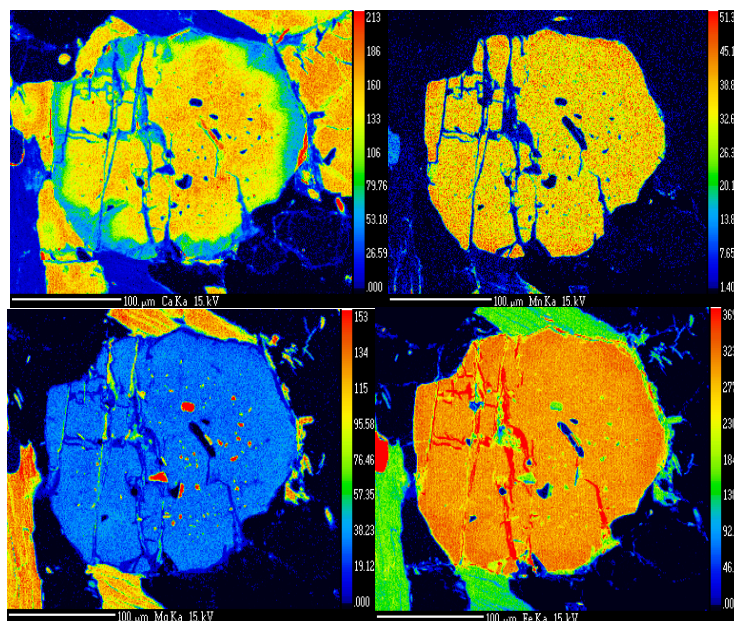
Slika 35. Kemijske mape gt1 uzorka PH-25-2. Ca bogata šira zona jezgre, Mn bogat rub. Sadrže uklopke u široj zoni jezgre i nepravilnijeg su habitusa nego granati PH-25-1.

Kemijske mape gt1 (slika 35) i gt3 uzorka PH-25-2 pokazuju slične trendove kao i prethodni granati lokacije PH-25-1. Područje obogaćenja grossularnom komponentom je šire, a točke

obogaćenja Mg u jezgri su izraženije. Sami krajnji rub pokazuje veći molarni sadržaj Mn što ukazuje na retrogradne uvjete rasta ruba. Ukupan sadržaj Fe kod gt1 (PH-25-2) je manji od prethodno analiziranih granata. Uz to, granati ove lokacije su nepravilnijeg habitusa te sadrže inkluzije u središnjem dijelu zrna.

4.2.7. SB208 (Seona)

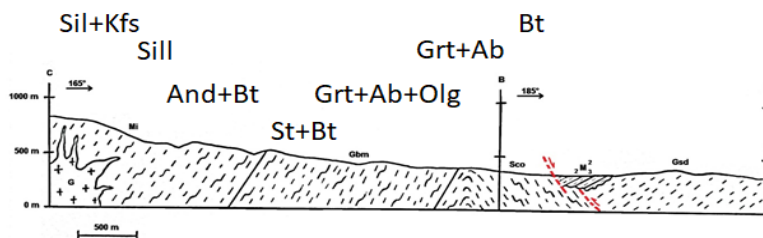
S ove lokacije analizirani su granati SB208_f8, f9, f16 i f18 tinjčevog škriljavca. Kemijske mape ukazuju na povećan sadržaj grossularne komponente u široj regiji jezgre, dok je krajnji rub osiromašen na Ca (slika 36). Ovakav raspored Ca je sličan prethodno analiziranim granatima lokacije Gradište (PH-25-1,2) što ukazuje na pad tlaka tijekom kristalizacije ruba. Ostala raspodjela glavnih komponenata je homogena s tim da su molarni udjeli spessartinske i almandinske komponente veći. S obzirom da je sadržaj piropne komponente nizak, a spessartinske visok kristalizacija je vjerojatno tekla pri nižim temperaturama za razliku od prethodnih granata.



Slika 36. Kemijska mapa granata f8 lokacije Seona (SB208). Veći udio grossularne komponente u području jezgre dok je rub osiromašen na Ca. Raspored Ca (gore lijevo), Mn (gore desno), Mg (dolje lijevo) i Fe (dolje desno).

Tablica 6. Kemijska analiza granata (SB208) izvedena pomoću elektronske mikroskonde izražena u tež. % oksida. Kationi preračunati na 24 atoma kisika s izraženim molarnim udjelima glavnih komponenata.

SB208	Grt-rub	Grt- jezgra
SiO₂	37,36	37,54
TiO₂	0,05	0,1
Al₂O₃	21,35	21,33
Fe₂O₃	1,37	1,45
FeO	33,81	30,08
MnO	4,33	3,47
MgO	2,49	2,26
CaO	1,63	5,74
Σ	102,39	101,97
Si	2,960	2,960
Ti	0,003	0,006
Al	0,993	1,982
Fe³⁺	0,082	0,086
Fe²⁺	2,240	1,983
Mn	0,291	0,232
Mg	0,294	0,266
Ca	0,138	0,485
Σ	8,001	8,000
Alm	0,697	0,669
Prp	0,115	0,090
Gross	0,101	0,156
Spess	0,080	0,078
And	0,007	0,007



Slika 38. Mineralne zajednice duž profila Koturić potok (Variscijske Barovljeve metamorfne zone) (Sil (sillimanit), Kfs (kalijski feldspat), And (andaluzit), Bt (biotit), St (staurolit), Grt (granat), Ab (albit), Olg (oligoklas)) (preuzeto iz SCHNEIDER, 2015)

Tako je unutar granatne zone Koturić serije, vidljivo obogaćenje Mn u jezgri uz pad sadržaja prema rubu koje prati inverzno ponašanje Fe. Ovakav „Mn bell shape“ kemijski profil ukazuje na progradne uvjete tijekom rasta granata koji su prema SPEAR et al. (1983) karakteristični za almandinske granate donjeg amfibolitnog facijesa i temperature metamorfizma raspona ~ 450–625°C. Sami izvedeni termobarometrijski proračuni formacije uzoraka KOT4 prema BRIGLJEVIĆ (2014) odgovaraju tom rasponu. Zonirani rast zamjećuje se i u staurolitnoj zoni gdje na progradnost metamorfizma ukazuje porast Mg i Y prema rubu, te smanjenje sadržaja Mn u jezgri uz porast sadržaja Ca. Kako brzina difuzije raste pri višim temperaturama, granati koji odgovaraju uvjetima gornjeg amfibolitnog facijesa (HANŽEVAČKI, 2015) lokacije Puklica pokazuju „najravniji“ raspored komponenata duž profila. Vjerojatni razlog toga je potpuna preraspodjela atoma unutar kristala uzrokovana kompletnom intrakristalom (volumnom) difuzijom, čime je djelomično obrisan primarni zonalni rast.

Ovdje valja još napomenuti kako su granati KOT5 i lokacije Puklica zahvaćeni resorpcijom tijekom retrogresije, što se očituje u obogaćenju tankog ruba spessartinskom komponentom. Ova činjenica se može potkrijepiti uočenim izmjenama poput muskovitne pseudomorfoze po staurolitu i sericitizacije plagioklasa u mikroskopskim preparatima.

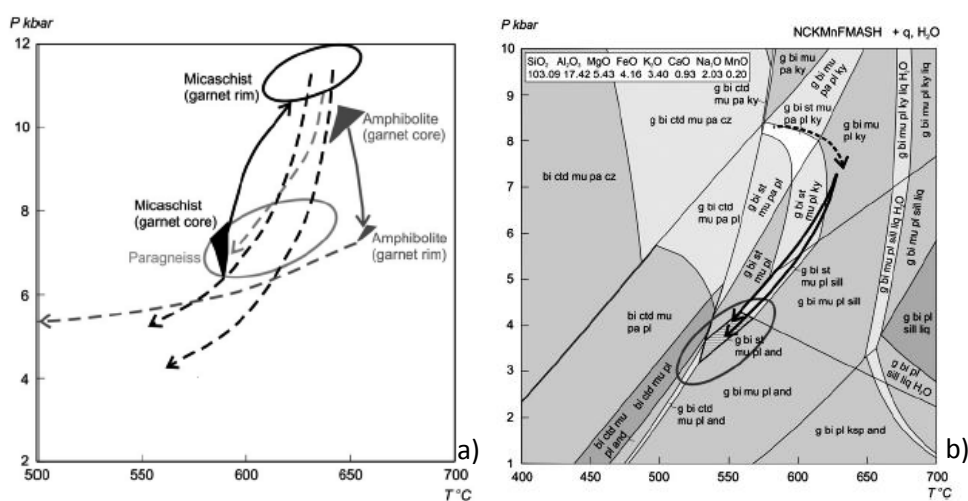
Ovakav trend raspodjele glavnih elemenata u kristalnoj stukturi na neki način ukazuje na genetsku i prostornu povezanost ovih granata te da ih se može povezati s formacijom migmatita i granitoida SZ dijelova Papuka. Tu činjenicu mogla bi upotpuniti provedena geokemijska ispitivanja odabranih uzoraka iz biotitne (BRIGLJEVIĆ, 2014) i kloritne zone (LIHTER, 2015) koja ukazuju na drugačije porijeklo i pripadnost, vjerojatno Psunjskom kompleksu.

Analizirani granat gt1 (KOT5) mogao bi s obzirom na ukupni udio pojedinih komponenata odgovarati prijelaznom tipu (P-T uvjetima) između gt2 i gt7 iste zone analiziranim u radu BRIGLJEVIĆ (2014). Ovakva varijabilnost u sastavu i neobjašnjivi povećani udjeli spessartinske komponente gt7 u odnosu na gt2 i gt1 mogli bi se interpretirati u smislu prisutnosti triju generacija granata koji su obilježeni utjecajem intruzije magmatskog tijela u njihovoj blizini, odnosno kontaktnim metamorfizmom što i reflektira kemijski sastav gt4 (KOT4) (slika 37).

Ako se pak uspoređuju kemijske mape granata tinjčevih škriljavaca donjeg do srednjeg amfibolitnog facijesa psunjskog kompleksa, granati Kutjevačke rijeke pokazuju zvonolik oblik Mn u jezgri te porast Ca prema rubu zrna što odgovara progresiji metamorfizma tijekom rasta jezgre i ruba koje prati porast tlaka.

Granati lokacije Gradište (Krndija) PH-25-1,2 pak pokazuju obrnutu zonalnost, odnosno Ca bogato područje jezgre uz porast Mn prema rubu. Također i analizirani granati lokacije Seona (SB208) nešto sjevernije na Krndiji dijele sličnu raspodjelu, tj. „Ca bell shape“ u profilu. Ovakvo ponašanje ukazuje na retrogradni karakter metamorfizma tijekom rasta jezgre i ruba uz pad tlaka.

S obzirom da prema tome sastav ruba kutjevačkih granata odgovara sastavu jezgre krndijskih (PH-25-1,2 i SB208) može se zaključiti da ovi granati nisu rasli u isto vrijeme, već da krndijski odražavaju mlađe metamorfne događaje. To je sukladno rezultatima datiranja zrna monacita i rekonstruiranim P-T putevima (slika 39) iz BALEN et al. (2006) i HORVATH et al. (2010).



Slika 39. a) P-T put stijena (tinjčev škriljavac, amfibolit i paragnajs) lokacije Kutjevo
 b) P-T put tinjčevog škriljavca lokacije Krndija (preuzeto iz HORVATH et al., 2010)

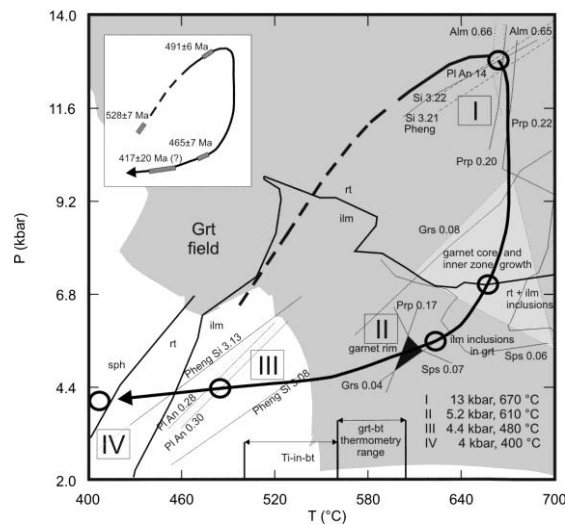
S obzirom da se analizirani granati Krndije (PH-25) nalaze dijelom i kao inkluzije u andaluzitu i staurolitu (HORVATH et al., 2010) može se pretpostaviti da je termalni događaj uslijedio za vrijeme i/ili nakon kristalizacije analiziranih granata, odnosno da je mlađi od 350 milijuna godina. Ovakav termalni događaj na ovom prostoru je svakako kolizijski uvjetovan, dok je papučki sin-do postkolizijski s obzirom da se granitni plutonizam razvija u završnoj fazi orogenetskog ciklusa. To potvrđuje i rast sillimanita za vrijeme trajanja ili nakon deformacije jer u analiziranom uzorku on ne prati škrljavost stijene (SCHNEIDER, 2015). Kako rub granata gt2 KOT5 prema konstruiranom P-T putu (BRIGLJEVIĆ, 2014) obilježava prijelaz iz retrogradnih u progradne uvjete, može se iz toga pretpostaviti da je kemijska ravnoteža postignuta kasnije od krndijskih. Isto tako, datiranja provedena na profilu Koturić potoka (PAMIĆ, 1988; BALEN et al., 2015) na neki način ukazuju na nešto mlađe metamorfne događaje nego na Psunjskom kompleksu.

Iz toga se može pretpostaviti da dijelovi Ravne gore i Krndije dijele prostorno i vremenski povezanu povijest razvoja (odgovaraju variscijskim starostima dok psunjski, tj. kutjevački dio analiziranih stijena predvariscijskim).

Osim kemijske zonacije, u analiziranim granatima može se zamijetiti i teksturna zonacija. Ona se očituje u tome što jezgre redovito sadrže inkluzije, dok je rub uglavnom bez njih. Ovakva raspodjela mogla bi prema BARKER (1998) predstavljati dva stadija rasta ili ukazivati na promjene u brzinama rasta (brži početni rast kojeg slijede niže brzine rasta). Takav raspored inkluzija najočitiji je u granatima Ravne gore (duž Koturić potoka) ponajviše zbog njihovog velikog udjela. Mineralne inkluzije granata Krndije, iako u manjem broju, također su koncentrirane u jezgri, što ukazuje na njihovo uklapanje u početnoj fazi rasta kristala i kao takvi predstavljaju dokaz uvjeta ranijih metamornih stadija (parageneza) evolucijskog puta stijene. Ove teksturne karakteristike koje su prepoznatljive upravo u granatima KOT5 i Krndije (SB208 i PH-25) dodatno potvrđuju pretpostavku o vremenski sličnim brzinama rasta (dvije faze rasta), a time i genezi ovih područja.

U mikroskopskim preparatima Psunjskog kompleksa još se može uočiti veća koncentracija opákih minerala, prvenstveno u domeni tinjaca, često okružujući porfiroblaste granata. Njihova pojavnost ukazuje na izraženije hidrotermalne izmjene, odnosno procese retrogradne metamorfoze. One se prema JAMIČIĆ (1988) vežu uz intruzije magmatskih stijena uzduž nastalih pukotina u kasnijoj fazi deformacije u okviru bajkalske orogeneze.

Utjecaje retrogradnog metamorfizma najočitiji je kod granata lokacije Vetova. Njihova izražena raspucanost i ispunjenost opakim zrnima ilmenita, sfalerita, pirhotita i grafita (BALEN et al., 2015) ukazuje na dugotrajniju povijest njihova rasta. Upravo su datiranja pet grupa monacita prema BALEN et al. (2015) (slika 41) ukazala da ovi ortognajsevi koji se javljaju kao ulošci unutar tinjčevih škriljavaca predstavljaju dokaz ranopaleozojskih tektonometamorfnihi događaja vezanih u sjeverne obode Gondwane.

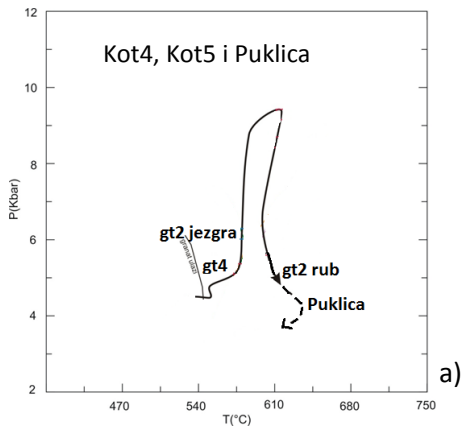


Slika 41. P-T put ortognajsa lokacije Vetovo (preuzeto iz BALEN et al., 2015)

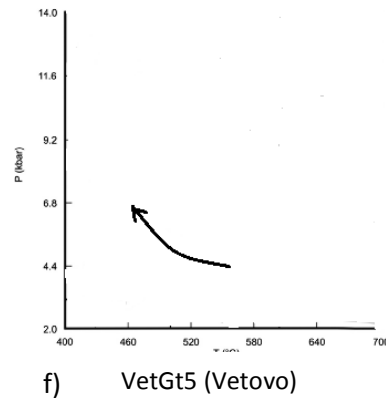
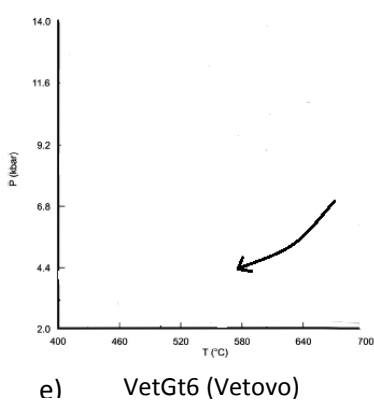
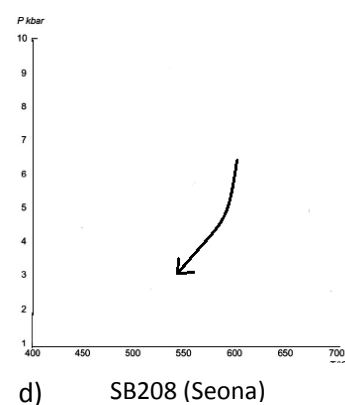
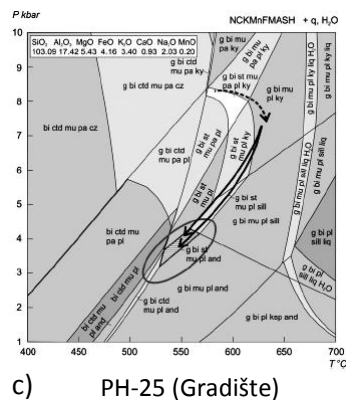
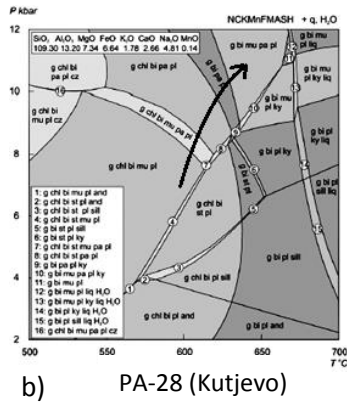
Sama raspodjela komponenata iz dobivenih rendgenskih kemijskih mapa ukazuje na više stadija razvoja. U centralnom dijelu jezgre vidljivo je obogaćenje na Mn i Ca, pojas oko jezgre ukazuje na porast Mg i Fe, intermedijarna zona obogaćenija je na Mg, dok je krajnji rub na Mn i Ca. Ovakva koncentrična zonacija mogla bi predstavljati prema YARDLEY et al. (1991) dokaz metasomatskog mineralnog rasta, tzv. oscilacijsko zoniranje kao tip ponašanja karakterističan za otvoreni sustav tijekom metamorfizma.

Slika 42. prikazuje moguće P-T puteve izvedene samo na temelju kemijskih mapa granata i one su poklapajuće s priloženim rekonstruiranim P-T putevima iz prethodnih radova. Iz njih se može zaključiti da je tektonotermalna povijest ovog dijela Slavonskih planina složenija od podjela JAMIČIĆ (1983;1988) i PAMIĆ & LANPHERE (1991) te da metapelitne stijene papučkog i psunjskog metamorfnog kompleksa sadrže zapise predvariscijskih (Vetovo), predvariscijskih do variscijskih (PA-28 (Kutjevačka rijeka)) te variscijskih (PH-25-1,2 (Gradište), Seona (SB208) i nešto mlađi KOT4, KOT5 i Puklica) „clockwise“ metamorfnihi puteva uz mlađe *overprinte* vezane uz alpsku orogenezu.

Papučki kompleks



Psunjski kompleks



Slika 42. Rekonstrukcija mogućeg tijeka P i T stijene na temelju kemijskih mapa analiziranih granata **a)** progradni i retrogradni „clockwise“ dio krivulje KOT4, KOT5 i Puklica koja uz regionalni srednji stupanj metamorfizma odražava utjecaj postkolizijskog kontaktnog metamorfizma za vrijeme variscijske orogeneze (utjecaj granitne intruzije)

b) progradni „clockwise“ dio P-T krivulje PA-28 (Kutjevo) vezan uz fazu subdukcije i srednji stupanj metamorfizma tijekom predvariscijskih orogenetskih događaja

c) retrogradni „clockwise“ PH-25 (Gradište) i **d)** retrogradni „clockwise“ SB208 (Seona) dio P-T

krivulje stijene vezan uz fazu eksumacije u okviru kolizijske zone tijekom variscijske orogeneze. Kemijski sastav granata SB208 (Seona) odražava niže temperature kristalizacije od granata PH-25 (Gradište) (*poglavlje 4.2.7.*) pa je pretpostavljeni istovjetni P-T put pomaknut prema nižim temperaturama.

e) retrogradni „clockwise“ VetGt6 (Vetovo) i **f)** retrogradni „clockwise“ VetGt5 dio krivulje stijene vezane za fazu eksumacije u okviru kolizijske zone kao ostatak kadamijaskog (Pz1) tektonometamorfno dogadaja.

Napomena: vrijednosti P i T su približne, pseudopresjek pod **b)** i rekonstrukcija P-T puta granata pod **c)** preuzeta iz HORVATH et al., 2010

Ako bi se navedene rekonstrukcije P-T uvjeta kroz koje je prolazila stijena s pripadajućim rezultatima datiranja stavile u kontekst tektonskog modela nastanka Variscida iz rada KRONER & ROMER (2013), mogla bi se dati potpunija objašnjenja slijeda geoloških zbivanja vezanih uz konvergenciju Gondwane i Laurazije. Tako bi se kambrijsko-ordovicijski ortognajs lokacije Vetovo mogao vezati uz postkadamijaski početak ekstenzijskih procesa i otvaranje Rheic oceana duž periGondwanskog šelfa. Kutjevački dio kompleksa bi odražavao početak subdukcije Rheic oceana tijekom interakcija mikroploča Laurazije i Gondwane, dok bi područje krndijskog kompleksa zajedno sa dijelom istraživanih lokacija Papučkog kompleksa odgovarao završnoj fazi orogeneze najavljujući formiranje CEEP (Centralno europske ekstenzijske provincije).

6 ZAKLJUČAK

Sama analiza rendgenskih kemijskih mapa granata od jezgre prema rubu uz petrografski opis stijena u kojima se nalaze, omogućila je određivanje karaktera i približnog stupnja metamorfizma, a njihova usporedba s više lokacija izvođenje i interpretaciju uočenih trendova.

Kemijske mape granata duž Koturić potoka na Ravnoj gori pokazuju zvonolik oblik Mn u profilu, što potvrđuje progresiju metamorfizma prema sjeveru. Tako granati Puklice na samom SZ Papuka, koji su asocirani sa stijenama višeg stupnja metamorfizma, pokazuju homogen raspored glavnih komponenata u profilu, uz blaži porast Mn prema rubu (retrogradni rub) zbog uznapredovale intrakristalne difuzije elemenata. Na progradni karakter metamorfizma ukazuju i granati lokacije Kutjeva koji ukazuju i na značajniji porast grossularne komponente na rubu zrna. Inverznu raspodjelu elemenata u strukturi, odnosno zvonolik oblik Ca u profilu i porast Mn prema rubu, pak pokazuju granati s Krndije što ukazuje na retrogradne uvjete njihova rasta uz pad tlaka. S obzirom da rub granata Kutjeva odgovara jezgri krndijskih, granati Krndije odražavaju mlađe metamorfne događaje. Kemijske mape i teksturne karakteristike granata Vetova ukazuju na retrogradne procese i dužu povijest rasta.

Kod interpretacije geokemijskog sastava granata treba u obzir uzeti i odnose s drugim bližim geološkim tijelima, moguće efekte *overprinta* prilikom višestrukih tektono-metamorfni događaja jer njima raniji dokazi rasta granata mogu biti obrisani. Također i same varijacije u sastavu i homogenosti protolita, odnosno geokemijskih gradijenata i dostupnosti nutrijenata te kemizma prisutnih eksternih fluida utječu na varijabilnosti sastava granata unutar pojedinih lokacija.

Ovakva geokemijska varijabilnost negira postojanje genetski jedinstvenog Progresivnometamorfno kompleksa prema PAMIĆ & LANPHERE (1991) već ukazuje na postojanje barem dva kompleksa (Papučki i Psunjski) sukladno podjeli JAMIČIĆ (1983). No, provedena datiranja i zonalnost granata ukazuju na još složeniju situaciju tijekom predalpskih događaja dodatno obilježenu tektonskim, ali i termalnim događajima tijekom alpske orogeneze.

7 LITERATURA

AGUE, J.J. & CARLSON, W.D. (2013): Metamorphism as Garnet Sees It: The Kinetics of Nucleation and Growth, Equilibration, and Diffusional Relaxation. *Elements*, 9, 439–445.

BALEN, D. & HORVÁTH, P. (2003): The geothermobarometry of Variscan medium-grade metamorphic rocks from the Kutjevačka Rijeka (Slavonian Mts., Croatia). *Journal of the Czech Geological Society* 48/1-2, 17–18.

BALEN, D., HORVÁTH, P., TOMLJENOVIC, 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 Tisia Mega–Unit (Slavonian Mts., NE Croatia). *International Journal of Earth Sciences*, 102, 1091–1109.

BALEN, D., LIHTER, I. & BRIGLJEVIĆ, Z. (2015) : Repetitio est mater studiorum: Do the orogeneses repeat their P-T patterns through the metamorphism in the Slavonian Mts. (Tisia Mega- Unit)? 5. Hrvatski geološki kongres, Knjiga sažetaka, submitted.

BALEN, D., MASSONNE, H.-J., PETRINEC, Z. (2015): Collision- related Early Paleozoic evolution of crustal fragment from the northern Gondwana margin (Slavonian Mountains, Tisia Mega-Unit, Croatia): Reconstruction of the P-T path, timing and paleotectonic implications. *Lithos*, 232, 211–228.

BARKER, A.J. (1998): *Introduction to Metamorphic Textures and Microstructures*. Second Edition. Stanley Thornes (Publishers) Ltd, 255 str.

BAXTER, E.F. & SCHERER, E.E. (2013): Garnet Geochronology: Timekeeper of Tectonometamorphic Processes. *Elements*, 9, 433–438.

BRIGLJEVIĆ, Z. (2014): Uvjeti geneze zona u progradnom metamorfnom kompleksu zapadnog Papuka. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, 90 str.

CADDICK, M. J. & KOHN, M. J. (2013): Garnet: Witness to the Evolution of Destructive Plate Boundaries. *Elements* Vol 9, No. 6, 427–433.

EBNER, F., VOZAROVA, A., KOVACS, S., KRAUTNER, H., KRSTIĆ, B., SZEDERKÉNYI, T., JAMIČIĆ, D., BALEN, D., BELAK, M., TRAJANOVA, M. (2008): Devonian-Carboniferous pre-flysch and flysch environments in the Circum Panonian region. *Geologica Carpathica*, 59/2, 159–195.

FOSTER, G., KINNY, P., VANCE, D., PRINCE, C., HARRIS, N. (2000): The significance of monazite U–Th–Pb age data in metamorphic assemblages; a combined study of monazite and garnet chronometry. *Earth Planet Science Letters*, 181, 327–340.

GEIGER, C.A. (1996) : An investigation of microscopic structural and the macroscopic physicochemical properties of aluminosilicate garnets and their relationships. Habilitationsschrift, Kiel.

HANŽEVAČKI, S. (2015): Petrogeneza granita i stijena srednjeg do visokog stupnja metamorfizma u kamenolomu Puklica (Đulovac, Papuk). Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, 71 str.

HOLLAND, T.J.B. & POWELL, R. (1998): An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Journal of Metamorphic Geology* 16:309–343.

HORVÁTH, P., BALEN, D., FINGER, F., TOMLJENIĆ, 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. (1983): Strukturni sklop metamorfnih stijena Krndije i južnih padina Papuka. *Geološki vjesnik*, 36, 51–72.

JAMIČIĆ, D. & BRKIĆ, J. (1987): Osnovna geološka karta 1:100 000, list Orahovica L 33 – 96. Savezni geološki zavod, Beograd.

JAMIČIĆ, D. (1988): Osnovna geološka karta 1:100 000, list Daruvar L 33 – 95. Savezni geološki zavod, Beograd.

JAMIČIĆ, D. (1989): Strukturni sklop Slavonskih planina (sjeverni Psunj, Papuk, Krndija). Disertacija. Sveučilište u Zagrebu, 152 str., Zagreb.

KRONER & ROMER (2013): Two plates – Many subduction zones: The Variscan orogeny reconsidered. *Gondwana Research* 24, 298-329.

LIHTER, I. (2015): Geneza stijena niskog stupnja metamorfizma zapadnog Papuka. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, 69 str.

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, 81–224.

PAMIĆ, J., RADONIĆ, G., PAVIĆ, G. (2003): Geološki vodič kroz Park Prirode Papuk, 62. str.

POLJAK, J. (1952): Predpaleozojske i paleozojske naslage Papuka i Krndije. *Geološki vjesnik* 2–4, 63–82, Zagreb

RAFFAELLI, P. (1965): Metamorfizam paleozojskih pelitskih škriljavaca u području Ravne gore (Papučko gorje, Slavonija). *Geološki vjesnik* 18, 61–118.

REED, S. J. B. (2005) : Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology. 2nd Edition, xiii+ 192 str. Cambridge Univ. Press, New York, Melbourne.

RINGWOOD, A.E. (1962): A model for the upper mantle. *Journal of Geophysical Research* 67, 857–867.

RINGWOOD, A. E. (1991): Phase transformations and their bearing on the constitution and dynamics of the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 2083–2110.

ROBINSON J.A.C. & WOOD B.J. (1998): The depth of the spinel to garnet transition at the peridotite solidus. *Earth and Planetary Science Letters* 164, 277–284.

- SCHMID, S., D. BERNOULLI, B. FÜGENSCHUH, L. MATENCO, S. SCHEFER, R. SCHUSTER, M. TISCHLER & K. USTASZEWSKI (2008): The Alpine-Carpathian-Dinaridic orogenic system: Correlation and evolution of tectonic units. *Swiss Journal of Geosciences*, 101/1, 139–183.
- SCHNEIDER, P. (2015): Sillimanitna zona u tinjčevim škriljalcima Papuka kao indikator uvjeta metamorfizma. Završni rad-preddiplomski studij, Sveučilište u Zagrebu, 17 str.
- SLOVENEĆ, D. (1978): Mogućnost korištenja biotita kao indikatora geneze granitno-metamorfnih stijena Papuka. *Geološki vjesnik* 30, 351–357.
- SLOVENEĆ, D. (1982): Kemijski sastav biotita, granata i amfibola, kao pokazatelj temperature formiranja granito – metamorfnih stijena Papuka. *Geološki vjesnik* 35, 133–152.
- SLOVENEĆ & BERMANEC (2003): *Sistematska mineralogija - mineralogija silikata*. Udžbenici sveučilišta u Zagrebu, 359 str.
- SPEAR, F.S. & SELVERSTONE, J. (1983) : Quantitative P-T paths from zoned minerals: theory and tectonic applications. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 83, 348–357.
- SZEDERKÉNYI, T., HAAS, J., NAGYMAROSY, A. & HÁMOR, G. (2012) : Geology and History of Evolution of the Tisza Mega-Unit. U: Haas J. (ur.) *Geology of Hungary. Regional Geology Reviews*. Springer, Berlin, Heidelberg, 103–148.
- VRAGOVIĆ, M. (1965): Graniti i gnajsi papuka. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 232 str.
- WHITE, R. W., POWELL, R., JOHNSON, T. E., (2014a): The effect of Mn on mineral stability in metapelites revisited: New a-x relations for manganese-bearing minerals. *Journal of Metamorphic Geology* ,32, 261–286.
- WILL, T. M. (1998) : Phase Equilibria in Metamorphic Rocks. Thermodynamic Background and Petrological Applications. Springer, 309 str.
- WOOD, B.J, KISEEVA, E.S. & MATZEN, A.K. (2013) : Garnet in the Earth's mantle. *Elements*, 9, 421–426.

YARDLEY, B.W.D., ROCHELLE, C.A., BARNICOAT, A.C. & LLOYD, G.E. (1991):
Oscillatory zoning in metamorphic minerals: an indicator of infiltration metasomatism.
Mineralogical Magazine, 55, 357–365.