

# p-T-uvjeti i geneza tinjčevih škrljavaca s izdanaka Psunjskog metamorfnog kompleksa na Papuku

---

**Pilkić, Tomislav**

**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:217:381644>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-17**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

GEOLOŠKI ODSJEK

TOMISLAV PILKIĆ

**P-T-UVJETI I GENEZA TINJČEVIH ŠKRILJAVACA S  
IZDANAKA PSUNJSKOG METAMORFNOG  
KOMPLEKSA NA PAPUKU**

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

GEOLOŠKI ODSJEK

TOMISLAV PILKIĆ

**P-T-UVJETI I GENEZA TINJČEVIH ŠKRILJAVACA S  
IZDANAKA PSUNJSKOG METAMORFNOG KOMPLEKSA NA  
PAPUKU**

Diplomski rad

predložen Geološkom odsjeku

Prirodoslovno–matematičkog fakulteta

Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog naziva

magistra geologije

Mentor: prof. dr. sc. Dražen Balen

Zagreb, 2018.

Ovaj je diplomski rad izrađen i napisan u akademskoj godini 2017./2018. na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu uz pomoć mentora profesora dr. sc. Dražena Balena, a u sklopu Diplomskog studija geologije; smjer: *Mineralogija i petrologija*.

## ZAHVALE

Najprije se zahvaljujem svomu mentoru i voditelju izrade ovoga rada, profesoru Draženu Balenu, na svakomu obliku pomoći i savjeta kojima je pomogao da riješim puno pitanja i nejasnoća koji su se pojavili prilikom pisanja, ali i onoga praktičnog dijela rada. Hvala i na samoj mogućnosti da se obratim bilo kada ukoliko bih igdje zapeo i na vremenu odvojenomu za rad sa mnom.

Zahvaljujem se i svima ostalim profesorima, asistentima i svima zaposlenicima fakulteta koji su kolegama i meni prenijeli vrijedno znanje koje će još jako dugo ostati u glavi i poslužiti u nastavku života.

Zahvale idu i roditeljima koji su prihvatili moj izbor kada sam odabirao studij, bili podrška tijekom cijeloga studiranja, financijski mi pomagali u prvim godinama života u Zagrebu i na bilo kojemu drugom obliku pomoći.

Naravno, zahvala ide i kolegama koji su bili drugi oblik potpore za vrijeme cijeloga trajanja studiranja, a posebno onima koji su, kao i ja, odabrali ovu znanost/struku. Hvala na kraju i na svima zanimljivim predavanjima, vježbama i zabavnim terenskim nastavama i jer sam imao priliku studirati i proučavati ovu znanost – geologiju.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Diplomski rad

Prirodoslovno-matematički fakultet

Geološki odsjek

### P-T-UVJETI I GENEZA TINJČEVIH ŠKRILJAVACA S IZDANAKA PSUNJSKOG METAMORFNOG KOMPLEKSA NA PAPUKU

TOMISLAV PILKIĆ

Rad je izrađen na Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Horvatovac 102A (Zagreb).

**Sažetak:** Izdanci psunjskog metamorfnog kompleksa u istočnim dijelovima Papuka sadrže/izgrađeni su od granat-staurolitnih tinjčevih škriljavaca. Pojava tih minerala omogućava u povoljnim slučajevima rekonstrukciju p-T-metamorfnog puta, a kod nepovoljnih paragenetskih okolnosti određivanje vršnih uvjeta metamorfizma. Primjenom petrografske analize pomoću polarizacijskog mikroskopa, analize mikrostrukturnih odnosa i određivanjem kemijskog sastava minerala i cjelostijenske kemije, modelirani su p-T-uvjeti metamorfizma. Ti su uvjeti dobiveni klasičnim geotermobarometrima i primjenom izrade pseudopresjeka u višekomponentnom kemijskom sustavu. Unutar pseudopresjeka konstruirane su izoplete i izomode pojedinih minerala. Dobivene su tako vrijednosti tlaka od 4.976 kbar, a temperature 529 °C, potvrđene svima korištenim metodama.

**Ključne riječi:** Papuk, psunjski metamorfni kompleks, geotermobarometri, pseudopresjek, izoplete

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad sadrži:** VI + 96 stranica + tri dodatka + tri tablice + 24 slike

**Rad je pohranjen u:** Središnjoj geološkoj knjižnici, Horvatovac 102A, 10000 Zagreb

**Mentor:** prof. dr. sc. Dražen Balen

**Ocjenjivači:** prof. dr. sc. Dražen Balen

izv. prof. dr. sc. Blanka Cvetko-Tešović

doc. dr. sc. Zorica Petrinc

**Rad prihvaćen:** 9. studenog 2018.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb

Master of Science Thesis

Faculty of Science

Department of Geology

### P-T CONDITIONS AND ORIGIN OF MICA SCHISTS FROM PSUNJ METAMORPHIC COMPLEX OUTCROPS ON PAPUK

TOMISLAV PILKIĆ

Thesis completed in Department of Geology, Faculty of Science, Horvatovac 102A (Zagreb).

**Abstract:** Psunj metamorphic complex outcrops from eastern part of Papuk are made of garnet-staurolite-mica schists. Appearance of these minerals enables reconstruction of p-T metamorphic path in favorable conditions and in unfavorable paragenetic conditions assessment of metamorphic peak conditions. Modeling of metamorphic p-T conditions was successful by applying petrographic analysis using polarizing microscope, using microstructural relations and determination of chemical composition and whole-rock chemistry. This conditions are determined by using classical geothermobarometers and by applying pseudosection construction in chemical systems with a few components. Isoleths and isomodes of some minerals in pseudosections are constructed, too. Determined values of pressure and temperature are 4.976 kbar and 529 °C. All methods confirmed them approximately.

**Key words:** Papuk, Psunj metamorphic complex, geothermobarometers, pseudosection, isopleths

**Language:** Croatian

**Thesis contains:** VI + 96 pages + three attachments + three tables + 24 figures

**Thesis deposited in:** Central geological library, Horvatovac 102A, 10000 Zagreb

**Supervisor:** PhD. Dražen Balen, professor

**Reviewers:** Dražen Balen, PhD, full professor

Blanka Cvetko-Tešović, PhD, associate professor

Zorica Petrinc, PhD, assistant professor

**Thesis accepted:** 9th November 2018.

## SADRŽAJ

1. Uvod .....	1
2. Širi geološki smještaj, građa i evolucija Slavonskih planina .....	3
2.1. Geografski pregled Panonskog bazena .....	3
2.2. Opće geološke značajke Panonskog bazena iznad podloge .....	7
2.3. Geološka građa Slavonskih planina .....	9
2.4. Strukturna geologija i evolucija Slavonskih planina .....	13
2.5. Psunjski metamorfni kompleks Slavonskih planina .....	16
3. Pregled dosadašnjih istraživanja .....	19
3.1. Povijesni pregled istraživanja .....	19
3.2. Pregled novijih istraživanja (21. stoljeće) .....	26
4. Metode istraživanja .....	30
4.1. Makroskopsko opisivanje i optička mikroskopija .....	30
4.2. Cjelostijenska kemijska analiza .....	31



4.3. Mineralna kemijska analiza (EPMA) .....	34
4.4. Geotermobarometrija .....	37
5. Rezultati i diskusija .....	46
5.1. Makroskopski i mikroskopski opis .....	46
5.2. Cjelostijenska kemijska analiza .....	55
5.3. Mineralna kemijska analiza .....	67
5.4. Geotermobarometrija .....	73
6. Zaključak .....	86
7. Literatura .....	89
Dodatak .....	VII

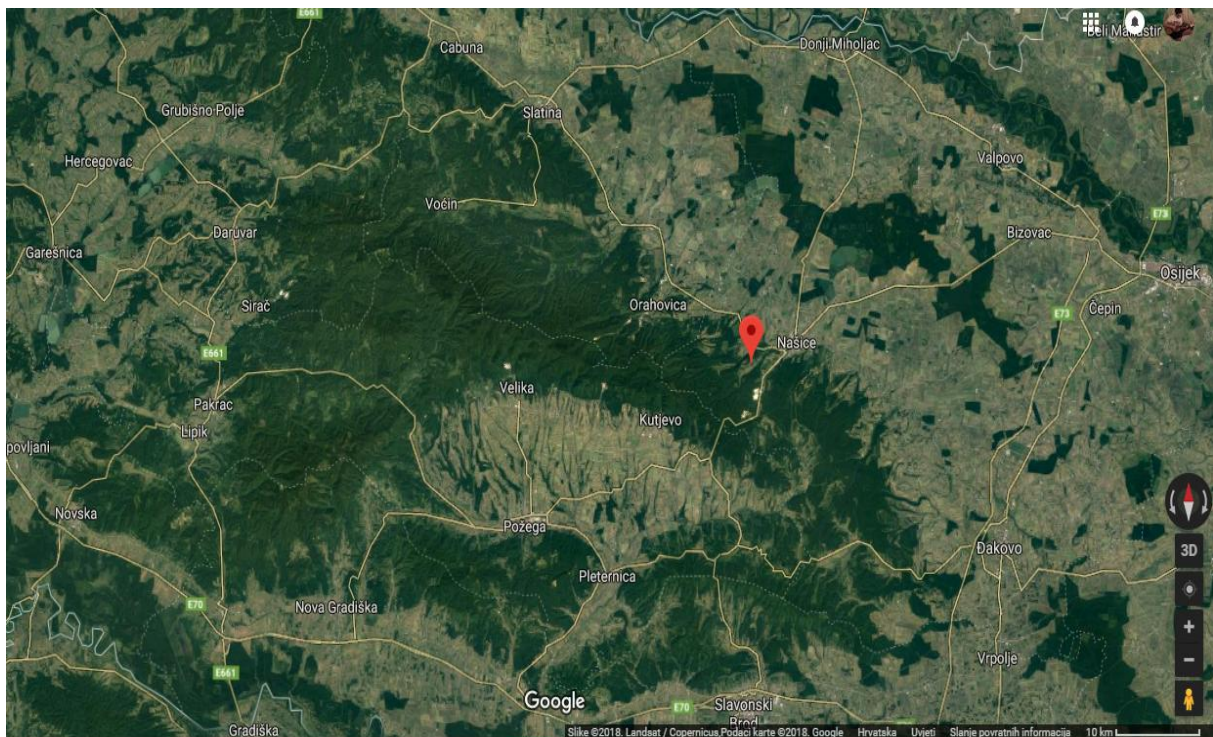
## **1. UVOD**

Prostor Slavonskih planina jedan je od najzanimljivijih dijelova Hrvatske u geološkom pogledu. Osim posebnosti u geografskom smislu (gdje se unutar pretežito nizinskih dijelova istočne Hrvatske izdvajaju ovi planinski i brdski prostori), geolozima je najviše bitna činjenica da ta cjelina predstavlja puno širi prostor od onoga vidljivog samim fizičkim prisustvom na planini. Svakomu je geologu s ovih prostora, a osobito onima koji se bave tematikom Panonskog bazena, slavonski prostor itekako poznat. Hrvatska geografsko-povijesna regija Slavonija geološki spada u cjelinu Panonskog bazena okarakteriziranu niskim nadmorskim visinama i pretežitom pokrivenošću mlađim geološkim naslagama.

Međutim, ispod te nekomu dosadne i monotone površine nalazi se podloga Panonskog bazena, izgrađena (uz uglavnom mezozojske sedimentne stijene) od magmatskih, metamorfnih i migmatitnih stijena. Složena evolucija i geološka prošlost doveli su do tektonskog premještanja i spuštanja tih stijena i njihovog prekrivanja mlađim, uglavnom kvartarnim sedimentima. Ipak, na mjestima konvergencije ploča pojedini su se dijelovi podloge jače izdignuli i danas ih se može vidjeti na površini. Upravo tu nastupaju Slavonske planine. Jasno je da se proučavanjem i ispitivanjem stijena na njima zapravo neizravno dodiriva i istraživa stijene duboke podloge, i omogućava se, bez potrebe izvođenja dubinskih bušenja i jezgrovanja, zaključivanje o tektonskoj evoluciji ovih prostora.

Brojne su metode kojima se na površinskim izdancima dostupne stijene može podvrgnuti istraživanjima. Osim najjednostavnijih, poput analize optičkim mikroskopom nakon izrade mikroskopskih preparata, moguće je koristiti i druge zanimljive metode poput analize mikrostrukturnih odnosa, odredbe kemijskog sastava minerala i cjelostijenske kemijske

analize, odredbe izotopnog sastava za određivanje starosti minerala ili pojedinih zona minerala, geotermobarometara ili metode izrade pseudopresjeka u kemijskom sustavu s više komponenata. Posljednje metode iznimno su bitne jer potencijalno mogu omogućiti određivanje uvjeta tlaka i temperature tijekom evolucije ili barem određivanje vršnih uvjeta metamorfizma. Za potrebe istraživanja korištene su dvije bušotinske jezgre dobivene plitkim bušenjem kraj maloga sela Seone na obroncima Krndije u sastavu općine Donja Motičina, svega nekoliko kilometara jugozapadno od središta Našica. Za potrebe rada bušotine su označene oznakama SB 208-1 i SB 208-2 (slika i opis su u metodama istraživanja). Ispod je na slici 1 također prikazan i geografski smještaj Seone.



*Slika 1. Geografski smještaj sela pod imenom Seona unutar prostora Slavonskih planina. Mjerilo je dano u donjem desnom kutu slike. Izvor slike: Google Maps. S prostora označenog crvenkastom oznakom uzorkovane su dvije jezgre (SB 208) koje će biti predmet istraživanja.*

## 2. ŠIRI GEOLOŠKI SMJEŠTAJ, GRADA I EVOLUCIJA SLAVONSKIH PLANINA

### 2.1. GEOGRAFSKI PREGLED PANONSKOG BAZENA

Slavonske su planine dio veće geografske cjeline zvane Panonski bazen (Panonska ravnica ili nizina). Sam se Panonski bazen izdvaja kao jedna od većih geografskih, klimatskih i geoloških jedinica Europe. Geografski je omeđen planinskim sustavima Karpata na sjeveru (Zapadni i Istočni) i na istoku (Istočni i Južni Karpati), Alpama na zapadu (Istočnim i Južnim) i Dinaridima na jugu (Unutrašnjim) i jugozapadu (Vanjskim). U dodiru je s Mezijskom pločom na jugoistoku. Očekivano, nasuprot Panonskog bazena, s druge strane planina koje ga omeđuju, nalaze se i druge depresije, primjerice, Supkarpatska depresija poznata i kao Transkarpatija na sjeveru i istoku i, primjerice, Rumunjske nizine s istočne-jugoistočne strane. Iako su sami promatrani uzorci dio njegove podloge, poželjno je poznavati geografsku osnovu Panonskog bazena, budući da su te dvije geološke komponente nerazdvojivo vezane i integrirane. Zato je ovakav pregled ovdje i predstavljen.

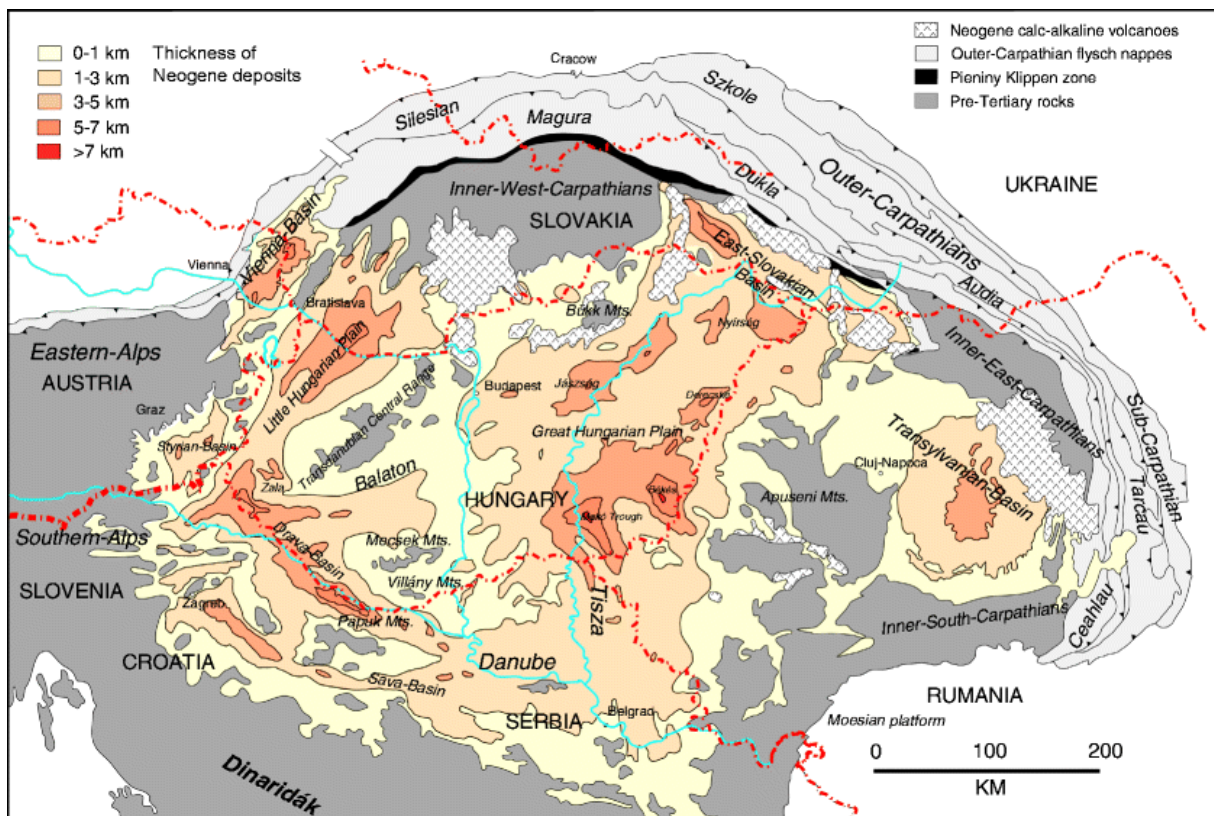
Geografski gledano, rijeke Dunav i Tisa ugrubo dijele bazen otprilike na dvije polovine, iako ova podjela nema veće geološko značenje. Poznata je i razdioba koja ide putem Transdanubijskih planina s najvišim vrhom Pilisom od 757 metara nadmorske visine, koje se prostiru u smjeru otprilike okomitom na pružanje Dinarida. Te planine odjeljuju manji sjeverozapadni dio, poznat i kao Zapadna ravnica, od većeg jugoistočnog dijela – Istočne ravnice. Zapadni dio obuhvaća Bečki bazen i Malu mađarsku ravnicu (koja će se podudarati s geološkom jedinicom Pelso), a istočni Veliku mađarsku ravnicu koja ujedno tvori i prostorno najveći dio Panonskog bazena (najvećim dijelom podudaranje s geološkom jedinicom Tisijom). Ovaj dosadašnji okvirni pregled dan je prema sadržaju knjige Gábora Mezősija – *The physical geography of Hungary* (2017.). Ista knjiga vrlo detaljno opisiva i geografske, a još kvalitetnije i geološke elemente, ne samo mađarske države, nego i nekih geoloških

elemenata koji su politički sastavnica nekih okolnih zemalja, a izvan tog konteksta čine neodvojivu i povezanu cjelinu. Većina će činjenica koje slijede u nastavku poglavlja imati izvor upravo u ovoj monografiji.

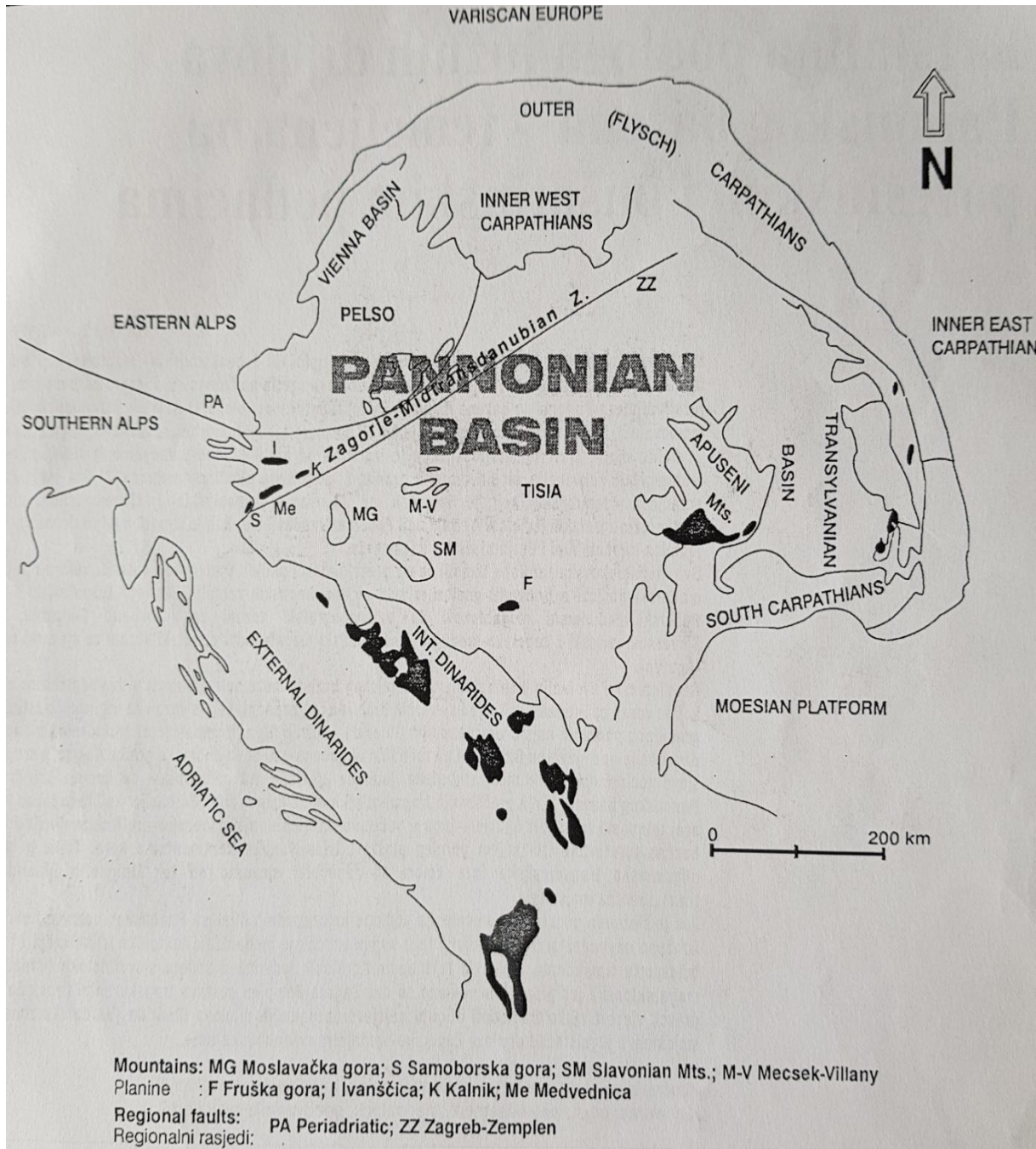
Postoje i ostala zaravnjena područja na prostorima drugih zemalja poput Slavonije (Savsko-dravsko međurječje) i otočne planine u njima. Prije njih, treba skrenuti pažnju i na gorje Apuseni, a koje (uz dodirno područje Južnih i Istočnih Karpata) služi kao prirodna granica Transilvanijskog bazena. Sami su Apuseni (s najvišim vrhom od 1849 metara pod rumunjskim imenom Cucurbata Mare ili mađarskim Nagy-Bihar) geološki povezani s Panonskim područjem u kontekstu činjenice da su zapravo geološki dio jedinice Karpata. Usred prevladavajuće karbonatne građe, poznati su po preko 400 špilja i jamskih sustava. Specifičan raspored, sa sustavom Bihar u središnjem dijelu i radijalno-zrakastim rasporedom manjih sustava uokolo njega, daje prostoru neobičan izgled. Mnoge je geografske karte i podatke o ovim planinama i Karpatima općenito moguće pronaći na internetskoj stranici <https://web.archive.org/web/20101123010636/http://karpaty.prygl.net/apuseni.php>. Na slici 2 prikazana je geološka karta Panonskog bazena s označenim osnovnim geološkim (i geografskim) elementima radi olakšavanja lakšeg praćenja opisa, dok je na slici 3 geotektonski prikaz.

Transdanubijske planine prostiru se već spomenutim smjerom unutar Mađarske od jezera Balaton prema Višegradskim planinama, uz koje je i najviši vrh. Najjužnije je sustav Bakony koji obuhvaća većinu ovog kompleksa i to s nekom od sljedećih jedinica: Sjeverni i Južni Bakony, Balatonsko gorje, Bakonyalja, Tapolca, Keszthely i odvojeni Sokoro na sjeverozapadu u odnosu na sve ostale. Prema Budimpešti i Dunavu najviše je područje, a u samom središtu planinskog područja ostale su dvije jedinice: Vertes i Velence. Od ostalih planina unutar Panonske nizine tu su i Kőszeg na austrijsko-mađarskoj granici, visine do 883 metra, na jugu Mađarske Villany-Mecsek, visine uvijek ispod 700 metara, na prostoru Srbije (Vojvodine) Fruška gora i Vršac (najviše 650 metara visine) i konačno na prostoru Hrvatske Slavonske planine, Moslavačka gora, Medvednica, Kalnik, Ivanščica i Samoborska gora (izvor: Gábor Mezősi, 2017.).

Slavonske planine, kojima se bavi rad, čini zapravo niz planina: Psunj (najviši vrh Brezovo Polje, 984 metra), Ravna gora (Čučevo, 854 metra), Papuk (Papuk, 953 metra), Dilj (Dilj, 471 metar), Krndija (Kapovac, 792 metra) i Požeška gora (Babja gora, 618 metara). Izvor tih podataka je <http://www.geografija.hr/hrvatska/geomorfologija-krsa-papuka-kap-krsa-u-srcu-slavonije/>. Nadmorske su visine, dakle, geografski više kako se kreće prema zapadu ovog područja. Najjednostavnije rečeno, sve su ove planine diljem zaravnjenog područja ništa drugo, nego bivši otoci koji su predstavljali jedino kopno u doba rasprostiranja Panonskog mora. Područje Panonskog bazena prostire se na teritorijima više država: Slovenije, Hrvatske, BiH (RS), Srbije, Mađarske, Rumunjske, Slovačke, Češke i Ukrajine.



Slika 2. Poopćena geološka karta prostora Panonskog bazena s označenim najznačajnijim geografskim terminima. Izvor: *Geology of Hungary – Genesis and evolution of the Pannonian Basin*, autori Haas, Nagymarosy i Hamor; Springer, 2012. Internetsko izdanje dostupno na [https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-642-21910-8\\_3](https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-642-21910-8_3).



Slika 3. Geografski smještaj Panonskog bazena s naznačenim i ucrtanim geološkim strukturnim jedinicama i podjelom na megablokove: 1. Tisiju, 2. Srednjetransdanubijsku zonu i 3. Pelso. Izvor: Pamić i Tomljenović (1998.).

U političkom kontekstu zanimljivo je spomenuti da mađarski geolozi ne vole pretjerano koristiti termin Panonski bazen za to područje iz razloga što je rimska provincija Panonija, a po kojoj je naziv i izveden, obuhvaćala zapravo tek otprilike trećinu moderne Mađarske. Može se kratko napomenuti i da sam naziv Panonije vjerojatno potječe od riječi iz starog ilirskog jezika, a koja bi mogla biti prevedena kao *močvara* ili *vlaga* (Julius Pokorny, 2011.). Jasno je zašto je tomu tako. Već je na slici 3 predstavljena geotektonska karta Panonskog bazena s osnovnim geološkim i geografskim značajkama uz ucrtane osnovne strukturne i podjelne jedinice, a koje su opisane u nastavku teksta (Tisija, Srednjetransdanubijska zona i Pelso).

## **2.2. OPĆE GEOLOŠKE ZNAČAJKE PANONSKOG BAZENA IZNAD PODLOGE**

Geološki gledano, geotektonska razdioba Panonskog bazena išla bi rasjednom linijom Zagreb-Zemplen, koja ide usporedno sa spominjanim Transdanubijskim planinama. Takvu podjelu s detaljnijom razdiobom prvi su predložili Fülöp i suradnici (1987.). Slično je to prihvatio i Pamić s Tomljenovićem 1998. uz uvođenje nekih novih naziva umjesto termina mađarskih geologa.

Općenito, za ovu je podjelu ključno postojanje dvaju rasjednih sustava. To su maloprije objašnjeni Zagreb-Zemplen i periadrijatsko-balatonska rasjedna zona. Njihov je položaj jasno vidljiv na shematiziranoj geotektonskoj karti koja je priložena uz tekst na slici 3. Posljednjespomenuti rasjedni sustav izolira unutar bazena jedinicu Pelso. Ta je jedinica stoga omeđena periadrijatsko-balatonskim rasjedom, Istočnim Alpama, Unutrašnjim i Vanjskim Zapadnim Karpatima. Na njenom je sjevernom dijelu udolina koja se zove Bečki bazen (*Vienna Basin*). Pelso ne predstavlja ništa drugo, nego nastavak Istočnih Alpa u podlogu Panonskog bazena i litološki se korelira upravo s istočnoalpskim orogenom (Pamić i Tomljenović, 1998.).



Između dviju rasjednih zona omeđena je jedinica koja je imenovana kao Srednjetransdanubijska jedinica/zona. Izgledom na tektonskoj karti, a koji je uvjetovan načinom prostiranja rasjednih sustava, jedinica je u središnjem dijelu poprilično sužena, pružanja je sjeveroistok-jugozapad, a na rubnim se dijelovima prostiranja proširuje i gubi obilježje prostorne suženosti. Prema sjeveroistoku završava u dodiru s Unutrašnjim Zapadnim Karpatima, a na jugozapadu u Vanjskim i Unutrašnjim Dinaridima. U hrvatskim prostorima pokriva gotovo cijelo Hrvatsko zagorje pa su hrvatski znanstvenici skloniji koristiti naziv Zagorsko-srednjetransdanubijska zona. Promatrajući karakteristike, jedinica pokazuje miješani afinitet – južnoalpski i dinaridski (Pamić i Tomljenović, 1998.).

Ovu jedinicu karakteriziraju vidljivi površinski izdanci na samoj površini i to baš u Hrvatskoj. Izvan te zemlje izdanaka ove jedinice nema, nego se analize vrše na uzorcima dobivenima bušenjem. Jasno je razvijene strukturne odnose moguće za ovu jedinicu pratiti na Medvednici, Ivanščici, Kalniku, Strahinjčici, Ravnoj gori, Samoborskom i Žumberačkom gorju (Pamić i Tomljenović, 1998.). Najveća je cjelina Panonskog bazena ona koja zauzima cijelu njegovu veću polovinu istočno od rasjednog sustava Zagreb-Zemplen. Njeno je ime Tisija. Osim tim rasjedom, omeđena je južnije Unutrašnjim Dinaridima, Mezijskom pločom i Južnim Karpatima, a na istoku Istočnim Unutrašnjim Karpatima i na sjeveru Zapadnim fliškim Karpatima (Gábor Mezösi, 2017.).

U istočnijem dijelu te velike jedinice izdiže se gorje Apuseni, a između Apusena (kao nastavka Karpata u geološkom smislu), Južnih i Istočnih Karpata leži Transilvanijski bazen popunjen istim onim sedimentima kao i većina ostalog Panonskog bazena. Ova jedinica pokazuje gotovo u potpunosti karpatski afinitet, uz izuzetak južnog dijela koji ima i elemente i obilježja Dinarida usred složene evolucije. Sama je ta granica upravo ovdje posebno zanimljiva jer prolazi upravo ovdašnjim krajevima. Općenito se kao granica Tisije i Dinarida uzima dodir dinaridske vardarske ofiolitne zone i gornjekredno-paleogenskih fliševa, međutim, u stvarnosti je kontakt poprilično složen i nejasan (Pamić, 1999.).

Prvi je razlog vrlo komplicirano i jako geotektonsko djelovanje koje je odnose podosta poremetilo, a uz to je sam kontakt pokriven relativno debelim naslagama sedimenata tercijara Panonskog bazena koji idu čak i po sjevernoj Bosni. Kao konkretna granica postavio bi se južni rubni rasjed Savske potoline, ali je usred tektonike stanje u podlozi nešto kompliciranije pa se kao dubinska granica pretpostavlja Posavina pa da granica ide skroz dalje prema istoku do Podunavlja gdje zatim naglo u podunavskoj zoni skreće 60-ak kilometara sjeverno i onda opet relativno oštro nastavlja središnom Vojvodine prema istoku. To naglo zakretanje granice u Podunavlju moglo bi biti uzrokovano zasad neodređenim rasjedom transkurentnog tipa i pružanja SSZ-JJI. Iz ovoga onda proizlazi da je cijeli južni i središnji dio Vojvodine u podlozi građen od elemenata vardarske zone (Čanović i Kemenci, 1988.)

Površinski izdanci postoje i međusobno se mogu korelirati i genetski lako povezati kao jedna cjelina. U Hrvatskoj su to Slavonske planine i Moslavačka gora, u Srbiji (Vojvodini) Fruška gora, a u susjednoj Mađarskoj najpoznatiji je Villany-Mecsek. Tisija, ali i ostale jedinice bazena, pokrivene su naslagama tercijara i kvartara. Debljina istih naslaga koje pokrivaju spominjane jedinice u podlozi u većini je bazena do dva kilometra, ali mjestimično ide i do čak šest, rijetko i više. Razumljivo, okvirna je tendencija da je debljina nanosa veća što se netko približava središnjim dijelovima Panonskog bazena (Haas, Nagymarosy i Hamor, 2012.).

### **2.3. GEOLOŠKA GRAĐA SLAVONSKIH PLANINA**

Ukoliko se bazira preciznije na područje Hrvatske i gleda istu u kontekstu ovih većih jedinica, moglo bi se i tu izdvojiti, temeljem iste podjelne analogije, nekoliko geotektonskih jedinica, odnosno megablokova. Svi su ti megablokovi, kako je i dosad naglašeno, zapravo dijelovi većih cjelina, dakle, nastavci okolnih planinskih sustava pod površinski prostor panonske

regije. U globalnom geotektonskom paleogeografskom pogledu tu su se susrele dvije velike ploče, a čiji je susret odgovoran za evoluciju sadašnjeg terena. To su sjeverni rub Afrike, ploča Apulija i južni rub Euroazije. U nastavku su navedene popisane jedinice (megablokovi) i u zagradama opis kojoj od dviju velikih cjelina genetski pripadaju, prema Pamiću 1999. (i nizu ranijih njegovih radova kako on i navodi u referencama) i prema Pamiću s Tomljenovićem (1998.):

1. južnotisijski ili slavonsko-moslavački (Euroazija),
2. sjevernodinaridski (Apulija),
3. zagorsko-srednjetransdanubijski (Apulija) i
4. pohorsko-međimurski (Euroazija).

Ovdje najvažniji i najveći megablok je južnotisijski, a grade ga uglavnom paleozojske stijene na koje rjeđe transgresivno naliježu mezozojske stijene. Po Pamiću (1999.) više je od 400 bušotina unutar kojih su nabušene ove stijene (danas i puno više), a površinske pojave dolaze na Psunju, Papuku, Krndiji, Moslavačkoj gori i dosta rijetko na Požeškoj gori. Vrijedi podsjetiti – kristaline stijene nabrojanih prostora pružaju uvid u geološku građu podzemlja i same podloge.

Stijene paleozojske starosti (čiji je daljnji opis izvučen prema Pamiću i Lanphereu, 1991.) obuhvaćaju stijene vrlo niskog stupnja metamorfizma iz anhimetamorfne zone i one stijene koje su niskog i/ili srednjeg stupnja metamorfizma iz facijesa zelenih škriljavaca ili onoga amfibolitnog. Uz njih, ovdje spadaju i migmatiti i graniti. Stijene su regionalnog metamorfizma s porastom stupnja metamorfoziranosti lijepo razvijene diljem Psunja, Papuka i Krndije, jugozapadnim dijelovima Moslavačke gore, ali i unutar podzemlja, što je registrirano mnogim bušotinama po Dravskoj, Slavonsko-srijemskoj i Požeškoj kotlini, ali i onima oko Moslavačke gore. Petrološki promatrano, to su stijene od zelenih škriljavaca, filita, kloritoidnih škriljavaca, preko mramora i amfibolita pa sve do paragnajseva i tinjčevih škriljavaca koji su nekako i najdominantniji. U njima se na području Slavonskih planina može pratiti jasno zoniranje indeksnih minerala: klorit – biotit – granat – staurolit – disten (kijanit).

Ovakvo zoniranje karakteristično je za umjerenije tlakove i svrstava se unutar barovijenske metamorfne sekvencije. S druge je strane na spomenutom jugozapadu Moslavačke gore izbor indeksnih minerala nešto drukčiji pa se tamo nalaze andaluzit i kordijerit koji asociraju na uvjete ipak nižeg tlaka. Stoga se te stijene uvrštava unutar abukumske metamorfne sekvencije (Pamić i Lanphere, 1991.).

Ako bi se zaključci sumirali, potvrđeno je da su metamorfne stijene Slavonskih planina pretežito oblikovane u vrijeme hercinske (variscijske) orogeneze, dok su one iz Moslavine dodatno naknadno metamorfozirane u vrijeme djelovanja alpske orogeneze. Naravno, u odnosu na taj stariji pogled već spomenutog rada Pamića i Lanpherea 1991., cijeli niz suvremenijih radova objavljen je 2000-ih do danas i oni su u nastavku posebno spomenuti s izdvojenim glavnim modernim zaključcima i pogledima, od naknadnog utjecaja alpskih pa prije i pretkambrijskih djelovanja. Treba spomenuti i nalaske palinomorfa u najslabije izmijenjenim stijenama preko kojih je određena silurska do donjekarbonska starost po Jeriniću i suradnicima (1994.), za koju je jasno da predstavlja starost protolitnog izvornog materijala koji je bio osnova za nastanak regionalnometamorfoziranih stijena ove formacije.

Taj se protolit ogleda u sljedećoj formaciji koju je moguće izdvojiti na Slavonskim planinama, i to samo na Pšunju i Papuku. Riječ je o regionalnometamornim stijenama vrlo niskog stupnja metamorfizma i to iz anhimetamorfne zone, o čemu se zaključiva preko prisustva minerala paragonita i pirofilita (Slovenec, 1986.). Jamičić je 1988. ove stijene izdvojio i imenovao kao radlovačku formaciju. Najvećim ju dijelom grade slejtovi i metapješčenjaci uz vrlo rijetke filite i kvarcite, a cijeli je taj sustav ispresijecan silovima metadijabaza i metagabra debljine do 100 metara. Uz spomenutog Jerinića, Poljak i Brkić uz suradnike također su pokušavali odrediti starost ovih stijena. Tako je Poljak 1952. našao graptolite iz silura, a Brkić 1974. mikrofloru iz karbona (vestfalen). Paleozojski granitoidi dosta su rjeđi, a po načinu nastanka mogu biti S-graniti ili I-graniti. S-graniti su tip nastao pretaljivanjem stijena koje su dosad u sklopu ovog megabloka opisivane i prostorno su asocirani uz migmatite kao svojevrsnu barijeru i prijelaz između osnovnih sedimenata i taljenjem prerađenih stijena (S-granitoida). To je lako potvrdljivo analizom izotopa stroncija i kisika u tim sedimentima. Sami S-graniti su oblikom plutoni koji čine jezgre Papuka i

Moslavačke gore, a u velikom su broju podjednako potvrđeni i bušenjem po Moslavini i slavonskom dijelu. Petrografski promatrano, riječ je o prijelazu granodiorita u monocognite s djelomičnom pojavom kremenskih i „običnih“ monocodiorita. U tom smislu nema razlika između moslavačkog i slavonskog područja (Pamić i Lanphere, 1991.).

I-granitoidi dolaze kao puno manja (uglavnom dekameterska) tijela i to znatno rjeđe rasprostranjenosti u odnosu na S-granitoide. Dolaze na Psunju, Papuku i Krndiji unutar najizrazitije metamorfoziranih dijelova regionalnometamornog kompleksa. Uz izuzetak Krndije, gdje prevladavaju granodioriti i tonaliti, petrografski su gledano najčešći stijenski tip monocogniti. Sve njih obilježava i jaka kataklaziranost i uškriljenost, do te mjere da je moguće uvesti termin gnajsgraniti, a što nije bila karakteristika S-granitoida. Uz opisivani tip, ponegdje se javljaju varijeteti diorita kao neutralne stijene i dosta rijetko gabro kao bazit. Posebna je i pojava ofiolitnih serpentiniziranih peridotita u vidu manjih i ograničenih tijela po Psunju i Papuku. I-granitoidi podrijetlo vuku izravno iz plaštnih taljevina vezanih uz aktivni kontinentalni rub i to subdukcijsku zonu Paleotetisa (Pamić i Lanphere, 1991.).

Migmatiti se kao prijelazne magmatsko-metamorfne stijene mogu pronaći na Papuku i Moslavačkoj gori, ali i u mnogim bušotinama okolo tih područja. Vizualno stijene čine leće ili vrpce tamne i svijetle boje (svijetle – neosomske, tamne – paleosomske). Terenski položaj jasno otkriva da se migmatiti postupno razvijaju iz „najviše“ metamorfozirane zone regionalnometamornog kompleksa, kako na slavonskom, tako i na moslavačkom području. Odnos granica migmatita prema granitoidima S-tipa nije jasno određen i poprilično je raspršen. Strukturno i teksturno gledajući, može se reći da su migmatiti izrazito raznoliki, a mineralogijom su gotovo identični S-granitima i također sastavom odgovaraju monocognitima i granodioritima (identična geneza). Ovaj je petrološki pregled također prema radu Pamića i Lanpherea (1991.).

## 2.4. STRUKTURNA GEOLOGIJA I EVOLUCIJA SLAVONSKIH PLANINA

Struktur-nogeološki, južnotisijaške stijene (magmatske, magmatsko-metamorfne i metamorfne) tvore struktur-nu domu. Sredinu te dome, kao središnji pluton, čine upravo S-graniti, a kako se pomiče ka krilima, postupno isti prelaze u migmatite, a dalje u regionalnometamorfne stijene sa sve manjim metamorfnim stupnjem kako se povećava udaljenost od središta (usred opadanja geotermalnog gradijenta).

U tom se pogledu S-granite u ovom nizu (i dijelom migmatite) može promatrati kao produkte ultrametamorfizma usred kritičnog porasta temperature unutar subdukcijske zone. Sav se ovaj kompleks oblikovao tijekom variscijske orogeneze usred subdukcije uz aktivni rub tadašnjeg Paleotetisa. U tom su pogledu S-graniti produkt taljenja, sinkinematski su. Granitoidi I-tipa s druge su strane pretkinematskog karaktera jer su nastajali prije glavne faze variscijske orogeneze/metamorfizma kao intruzivne taljevine. Dok su oni već bili oblikovani kao dispergirana tijela, počela je glavna orogeneza koja je oblikovala spomenutu domu, ali i jako izmijenila starije I-granitoide pa su oni zato kataklazirani i filonitizirani, a i, naravno, nešto veće radiometrijske starosti. Ta je glavna faza bila krajem namura i u vestfalu. Sve je ovo nastalo iz nekog pretvariscijskog protolita i to vjerojatno silurske do donjekarbonske starosti (o ovomu je prije već pisano), kada je on tektonskim pokretima subduciran. Ovakav se kompleks može pozitivno korelirati s ostalim sjevernijim izdancima variscijske Europe, poput Mecseka u susjednoj Mađarskoj. Variscijska se Europa dalje prema jugoistoku nastavlja preko Dobrudže pa skroz do Kavkaza (Pamić i Lanphere, 1991.)

Dok je hercinska (variscijska) geodinamika već detaljnije opisivana u radu, a bit će više riječi i kasnije o njoj, ona alpska (alpiska) i njen utjecaj na evoluciju ovih prostora nisu do kraja razjašnjeni. Više je pogleda na položaj i izgled Tisije u to vrijeme pa se tako javlja pogled po kojemu je Tisija bila u položaju sličnomu današnjem stanju i gdje bi imala karakter *unutrašnjeg masiva* (Kober, 1914.). Dugo se promatra Tisiju kao već izoliran fragment koji se odvojio od ostatka Euroazije i „pliva“ u tada dosta raširenom Vardarskom oceanu. Mišljenja znanstvenika razilaze se oko vremena kada se Tisija trebala odvojiti od Euroazije. Tako se u

obzir uzima baton ili starija vremenska jedinica i govori o toarsijenu (184 do 182 milijuna godina unazad prema geološkoj ljestvici vremena). Postoji i mišljenje Csontos i suradnika iz 1992. po kojemu Tisija u vrijeme alpske orogeneze uopće nije bila odvojena od Euroazije, nego se to odvajanje dogodilo tek za vrijeme ekstenzijske evolucije Panonskog bazena. U ovakvim je raspravama od presudne važnosti istraživanje upravo mezozojskih sedimentnih formacija koje transgresivno leže na tisijskom paleozoiku.

Na osnovi tog odnosa da se iznijeti zaključak da su ovi mezozojski sedimenti, zajedno s paleozoikom na koji naliježu, veći dio mezozoika, barem do donje krede, bili zajedno sastavni dio južne Euroazije, a da su tek iza donje krede mogli biti tektonikom odvedeni u južnije dijelove, preciznije današnje južne dijelove Panonskog bazena. Ovdje važnu ulogu igra ofiolitna zona sjevernih Dinarida. Upravo ona sadrži marinske klastite i karbonate koji transgresivno liježu po upravo tim ofiolitima na sjeveru dinaridskog prostora. Gornjejurske su do donjekredne starosti jer je u to vrijeme bila aktivna subdukcija koja je i uzrokovala obdukciju ofiolita na tadašnji sjeveroistočni rub Apulije (Pamić, 1999.; nastavak odmah ispod).

U tim sedimentima, a koji su na ofiolitima, nalaze se fragmenti s ofiolitima (kako je, normalno, i očekivati), ali i fragmenti crvenkastih variscijskih granita. Ti graniti nigdje ne postoje na Dinaridima, nego samo na jugu Euroazije. Stoga su jedino odatle mogli biti doneseni. Da bi se to moglo dogoditi, Euroazija i rub Dinarida tada su trebali biti u neposrednom dodiru. Nadalje, fragmenti tih granita su uglavnom veliki, nesortirani i slabo zaobljeni, što odgovara vrlo kratkom transportu i implicira da je izvorište bilo u velikoj blizini tijekom većeg dijela krede. Kroz gornju juru i više donju kredu počeli su subdukcijski procesi.

Prvotna je posljedica drastično suženje i smanjenje Tetisa i tendencija nestajanja istog u plaštu. Subdukcija je oblikovala magmatski luk, a ispred njega jarak u koji će se kasnije nakupljati gornjekredno-paleogenski fliš. Podvlačenje ploče u tom vremenu rezultiralo je magmatizmom u gornjoj kredi (senonu) i kasnije. Izotopne su analize potvrdile da je dio magmatizma bio plašnog podrijetla, ali je dio bio i iz kontinentalne kore (A-graniti i

kogenetski rioliti). Nameće se zaključak da se trebala i kontinentalna kora podvlačiti (Pamić i suradnici, 1988.). Globalno promatrajući, ovaj subdukcijski rub bio je tek dio globalnog sjevernotetiskog magmatskog luka (subdukcijske zone) koji se protezao istočnije kroz današnje Grčku, Iran i Afganistan (Dercourt i suradnici, 1993.). Nastavak subdukcije „ugasio“ je Tetis i doveo posljedično do kolizije i kompresije krajem eocena prije otprilike 45 do 48 milijuna godina.

U toj fazi (nastavno prema zadnjim dvama spomenutim izvorima), nazvanoj i alpskoj ili pirenejskoj, počelo je izdizanje Dinarida i posljedično sinkinematiskog granitnog plutonizma, metamorfoze (u subdukcijskim jarcima oblikovanog) fliša i tektoniziranja jurskog oligostromskog melanža koji se smještava preko glavne mase ofiolita obduciranih u razdoblju gornje jure i donje krede. Skraćeno – do početka oligocena Tetis je skroz podvučen pod Euroaziju, Afrika i Euroazija su u jakoj kompresiji, izdižu se Dinaridi i gotovo je sa subdukcijskim procesima i njihovim posljedicama.

O točnoj prirodi kontakta Afrike i Euroazije nisu poznati detalji jer na području tog dodira danas leži upravo Panonski bazen koji sve prekriva. Poslije izdizanja Dinarida početkom oligocena egzistira sjeverno od njih Paratetis („karpatski Tetis“ ili u ovim krajevima popularno Panonsko more) i između Paratetisa i Dinarida uska transpresijska zona s mnogim bazenima u kojima se odvija marinska ili slatkovodna, plitkovodna ili dubokovodna sedimentacija, ovisno o dubini pojedinog bazena (Laubscher, 1983.). Transpresija proizvodi opet jaki magmatizam koji daje andezite i tonalite, koje i danas potvrđuju bušotine Dravske potoline u podlozi tercijara (Pamić, 1997.).

Geokemijska su istraživanja ovdje dokazala subdukcijski karakter ovog transpresijskog magmatizma, iako je subdukcija tada već bila davno završena. To bi trebalo biti zbog zaostalih subdukcijskih blokova još od kompresije iz eocena. Stvorena je slika izdignutih Dinarida s apulijskom podlogom, a u dodirnom području subduciranje prema sjeveru imalo je kao protutežu i obduciranje euroazijskog ruba preko dinaridskog područja. Transpresija iz oligocena mogla je maknuti dio euroazijskog pokrova i otvoriti na površini dinaridske



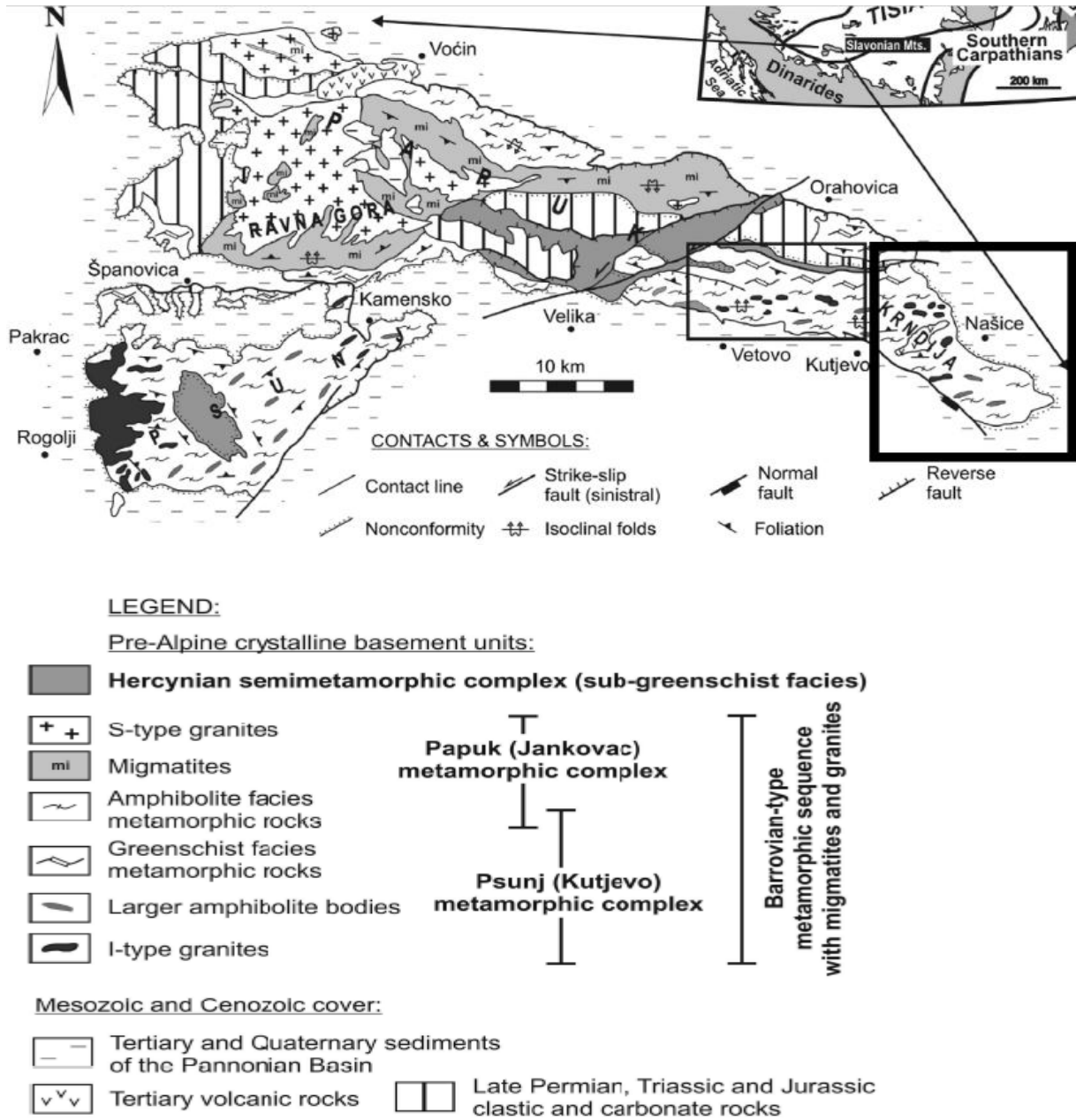
fragmente na jugu Tisije. Zato se diljem podloge Dravske i Savske potoline u bušotinama nalaze upravo elementi Dinarida. Nove radikalne promjene došle su početkom neogena, odnosno donjeg miocena. Tada se dijapir plašta na prostoru današnjeg Panonskog bazena uzdiže prema gore i taljenjem stanjiva tada postojeću paleozojsku kontinentalnu koru do te mjere da se ona odvaja i dio kopna otkida od južne Euroazije i ide prema jugu, prema izdignutim Dinaridima. Takvo je kretanje jačalo kontrakciju i tektonsku aktivnost koja je konstantno poticana usred neprestanog međudjelovanja Afrike i Euroazije (Pamić i Lanphere, 1991.). Daljnja je evolucija postupno oblikovala sadašnji izgled Panonskog bazena i položaj stijena predstavljenih uzorkom SB 208 unutar njega.

## **2.5. PSUNJSKI METAMORFNI KOMPLEKS SLAVONSKIH PLANINA**

Na slici je 4 prikaz prostiranja psunjskog metamorfnog kompleksa u području Slavonskih planina s pripadajućim tumačem/oznakama pojedinih kompleksa. Jamičić je, temeljem strukturne geologije i tektonike i usporednih opažanja osnovne geološke karte prostora, izdvojio tri osnovne serije, odnosno ciklusa, kako slijede u nastavku [napomena: *redom je te komplekse obilježio sljedećim starostima: 1. pretkambrijska (bajkalska orogeneza), 2. kaledonska i 3. hercinska; prva je dva izveo isključivo temeljem načela strukturne geologije*]:

1. *psunjski ili kutjevački* (gnajsevi, tinjčevi škriljavci, amfiboliti, graniti),
2. *papučki ili jankovački* (migmatiti i graniti) i
3. *radlovački* (niskometamorfne stijene i spiliti-metabaziti).

O navedenoj je podjeli pisao Jamičić u Geološkom vjesniku (1983.) i u svojoj doktorskoj disertaciji (1988.). Podjeli su pristupili i Pamić i Lanphere (1991.) i pomalo istu modificirali. Tako se po njima cijeli ovaj sklop dijeli na dva ključna kompleksa usporedna s ovim serijama.



Slika 4. Pojednostavljena geološka karta Slavonskih planina. U gornjem desnom kutu predstavljen je položaj megajedinice Tisije unutar šireg jugoistočnog europskog prostora i karpatsko-alpsko-dinaridskog sustava. Unutar pravokutnika s podebljanim granicama šire je područje oko nalazišta uzorka SB 208. Ispod je tumač na engleskom jeziku koji temeljito odvađa litološke i klasifikacijske jedinice. Preuzeto iz rada Balena i suradnika 2015. koji su kartu, međuostalim, modificirali prema Pamiću i Lanphereu (1991.).

Ta su dva kompleksa progresivnometamorfni i semimetamorfni (odnosno anhimetamorfni) kompleks. Očekivano bi se istovjetnost mogla povući kod semimetamorfnog kompleksa i radlovačke serije, dok bi se progresivnometamorfni kompleks lako spojio s kutjevačkim i samo djelomično s jankovačkim. Očigledno je da semimetamorfni kompleks predstavljaju stijene koje ili nisu uopće, ili su vrlo slabo metamorfozirane. Tako je tu moguće na terenu uočiti metapješčenjake, metagrauvake, metakonglomerate, slejtove i donekle filite, a svi su oni miješani s lećastim pojavama metabazita.

Isti su preteča marinskih sedimenata koji su, približavajući se zoni subdukcije, došli pod utjecaj sve češćih vulkanskih erupcija. U tom je kontekstu razumljiva pojava magmatskih stijena, a koje su u nastavku subdukcije doživljavale blagi metamorfizam i bivale preoblikovane u metabazite s pretežito očuvanim strukturno-teksturnim sklopom edukta ili prekursora (protolita). Pojavnost spilitizacije očekivana je usred prisustva morske vode koja je, metasomatizmom i povezanim kemijskim procesima, dovela do albitizacije i usporedno zamjene Ca drugim elementom – Si.

Jasno, dio je geološkog materijala, onaj bliži subdukcijskoj zoni, podvučen tijekom vremena u veće dubine i, ovisno o izraženosti podvlačenja, doživio niži ili viši stupanj metamorfoziranosti. Ta je progresija upravo najjasnije očuvana u psunjskom kompleksu. Vrhunac je progresije povišenje tlačno-temperaturnog odnosa do te mjere da dolazi do početaka taljenja i migmatizacije, a konačno i do nastanka samih magmatskih stijena. Taj se posljednji događaj očitava u papučkom kompleksu. Odabrani uzorak, imenovan kao SB 208, dio je psunjske serije, odnosno progresivnometamorfog kompleksa. Kako je moguće primijetiti u *Dodatku 3*, gdje je prikazan dio geološke karte šireg terena oko mjesta izdvajanja uzorka SB 208, a u kombinaciji sa slikom 1, SB 208 je određen kao granat-staurolitni gnajs. Prevladavajuće jesu predstavljeni listovi *Orahovica* (Jamičić i Brkić, 1987.) i *Našice* (Korolija i Jamičić, 1989.), iako su vidljivi i dijelovi lista *Daruvar* (Jamičić, 1989.) Osnovne geološke karte SFRJ. Time je završen opći pregled psunjske serije i njegovog smještaja i odnosa prema okolnim serijama/kompleksima Slavonskih planina.

### 3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

#### 3.1. POVIJESNI PREGLED ISTRAŽIVANJA

Prostori Slavonskih planina predmet su pažnje i zanimanja geologa još od sredine 19. stoljeća. Još od tog razdoblja nose i jedan stari naziv prema rijeci Orljavi (Orljavske planine), a koji im je još 1861./1862. dao austrijski geolog Stur. Upravo su austrijski geolozi i bili ovdje prvi istraživači. Treba ipak napomenuti da su istraživanja kristalinih stijena ovih prostora, a koje i jesu najzanimljivije znanstvenicima, davala poprilično različita razmišljanja o starosti i načinu postanka kristalinih masa. U ovom je poglavlju naveden niz znanstvenika i njihovih radova po odgovarajućim godinama i isti su iz rada Pamića i Lanpherea 1991. (bez izravnog analiziranja tih članaka, osim ukoliko negdje nije posebno navedeno za odgovarajući izvor), budući da je u istom radu dan jedan od najtemeljitijih i najdetaljnijih pregleda povijesti istraživanja. Razlog je ovakvom pristupu vrlo povezan, obuhvatan i temeljit prikaz razvoja i tijeka znanstvenih pogleda i istraživanja u opisivanom predmetu istraživanja, iako je potrebno imati na umu iskoristivost spomenutog rada primarno u cilju povijesnog pregleda s obzirom na vrijeme nastanka i neaktualnost (nežuriranost novijim pogledima i rezultatima koji su poslije uslijedili). Daleko je od toga da su svi zaključci iz tih vremena revidirani, iako značajan dio njih jest, pregled čega će iz organizacijskih razloga uslijediti u sljedećem poglavlju. Treba uzeti u obzir i mogućnost preklapanja sadržaja pojedinih tema u drugom i trećem poglavlju ovog rada u ograničenom opsegu. Tako su Jamičićeve podjelne serije spominjane u dvama poglavljima zbog potrebe razumijevanja šireg konteksta.

Tako je spomenuti Stur kao njihovo vrijeme postanka pretpostavio donji trijas, iako isto nije potkrijepio preciznim dokazima, a što je i očekivano za ondašnje početke istraživanja. Ipak je Stur dao prve preciznije petrološke opise dijela magmatskih stijena, baš kao i njegovi suvremenici poput Zsigmondya (1873.). U ovom će petrološkom smislu tek Kišpatic (počevši

od 1891.) u svojim publikacijama objaviti potpunu i detaljnu analizu baš svih stijena područja o kojemu se piše u radu. Kišpatić je uz to prvi odredio i indeksne minerale poput kloritoida, stauroлита, granata, distena i sillimanita.

Dalje se pitanjima starosti stijena Slavonskih planina bavio 1897. Gorjanović Kramberger. Stijene je podijelio u jače metamorfozirane (uglavnom gnajsevi i tinjčevi škrljavci) i one slabije (kloritni i kremenski škrljavci) pri čemu je pretpostavio da stijene višeg stupnja metamorfizma trebaju biti veće starosti i smjestio ih je vremenski u arhaik, a one nižeg je odredio paleozojskom starosti. Poljak (u nizu radova, primjerice 1952.) je prihvatio njegovo mišljenje, s tim da je pokušao determinirati paleozojske stijene koje je on preciznije označio kao silurske. Razlog je bio nalazak graptolita koji su se očuvali u nižemetamornim stijenama, određenih silurskom starosti. Počevši od 1908. još je i Koch išao u pokušaje odredbi pa je tako dodatno razdvojio pretkarbonske od karbonskih stijena na Psunju. Tu negdje (1914.) i Kober pokušava kristaline pojave u Slavoniji objasniti teorijom o *unutrašnjem masivu* ili međugorju između Karpata i Dinarida.

Suvremenije odredbe i istraživanja počinju otprilike tek tamo šezdesetih godina prošlog stoljeća. Od tada pa do danas postavljani su danas prihvaćeni pogledi na geološku povijest Slavonskih planina. Jedan od prvih znanstvenika koji je krenuo ovakvim smjerom bio je Tajder. Tajder je, u skladu s tadašnjim aktualnim teorijama geosinklinala, Slavonske planine povezao s Motajicom, Moslavačkom gorom i okolnim kompleksima u jedinstvenu cjelinu za koju je on smatrao da je u biti jedan batolit koji leži unutar eugeosinklinale. Glede starosti, odredio je hercinsku (variscijsku) starost. Također je 1970. petrogenetski razradio psunjske amfibolite.

U tom je pogledu njemu slično razmišljao i Raffaelli. On je 1965. na temelju petroloških analiza i nešto onih geokemijskih pisao o hercinskom regionalnometamornom kompleksu. Tu je izdvajao zonalno raspoređene mineralne parageneze i odredio da se radi o niskom i srednjem stupnju metamorfizma (barovijenske metamorfne sukcesije). Izmjenom tih zona prema višem stupnju metamorfizma postupno se dolazi u migmatitno područje. Iste godine,

Vragović je također slično Tajderu uzeo u obzir Poljakovu odredbu silurske starosti spomenutih graptolita, ali je također pretpostavio da se glavna faza regionalnog metamorfizma i utiskivanja granitnog plutona odigrala unutar hercinske orogeneze, koja i je oblikovala ovo područje. Preciznije on tu izdvaja više sukcesivnih faza čije je odvijanje stvorilo Slavonske planine.

Brkić će sa suradnicima 1974. pronaći karbonsku (vestfalsku) mikrofloru koja se očuvala u stijenama nižeg stupnja metamorfizma i to istima onim gdje je Poljak prije pronašao silurske graptolite. Već godinu poslije Brkić će sa Šikićem 1975. dalje nastavljati revidirati tu silursku odredbu pokušavajući objasniti te (po njemu navodne) graptolite kao tragove utiskivanja. Treba napomenuti da negdje u ovo vrijeme počinje i izrada osnovne geološke karte ovih područja, a što će samo dodatno pojačati napore istraživanja, upoznavanja i nova otkrića na području ovog dijela Slavonije. Listovi *Našice*, *Orahovica* i *Daruvar* upravo će pokriti taj dio Hrvatske. Na tim će listovima biti odvojeni i ortoamfiboliti od paraamfibolita, čemu je najviše pomoglo istraživanje Marci i Raffaellija (1981.). Prije toga je u više navrata (primjerice 1968. i slično) Marci istraživala i sadržaj mikroelemenata, odnose amfibolita prema granitoidima i podrijetlo enklava u papučkim gnajsevima. Početkom osamdesetih novi znanstveni pristupi omogućili su da se temeljem kemizma biotita, granata i amfibola prvi puta u Hrvatskoj (Jugoslaviji) uvede odredba geokemijskih uvjeta postanka kristalastih škriljavaca.

1969. doći će do objave i prvih radiometrijskih odredbi i to na trima uzorcima migmatita s Papuka. Tu je Deleon dobio hercinsku starost. To su bili tek povoji radiometrije na ovim prostorima, a tek će osamdesetih doći do širih istraživanja ovog tipa. Tako je Pamić sa suradnicima 1988. jasno tu istu hercinsku starost potvrdio analizom čak pedesetak uzoraka različitih kristalita i to prema dvjema metodama (*K-Ar* i *Rb-Sr*). Tih osamdesetih godina i Jamičić dijeli stijene Slavonskih planina po serijama, odnosno kompleksima. Vrijedi podsjetiti, izdvaja psunjski ili kutjevački kompleks, papučki ili jankovački i konačno radlovački kompleks (1983., 1988.). Ova je podjela usporediva s onom Pamića i Lanpherea iz 1991. Tada su izdvojeni progresivnometamorfni i semimetamorfni kompleks.

Usporedno su naftna istraživanja od strane INA-Naftaplina omogućila također korištenje mnogobrojnih bušotinskih podataka. Ona su najviše doprinijela potvrđivanju kristalinih stijena vidljivih na Slavonskim planinama u podlozi širom hrvatskog dijela Panonskog bazena, a što odgovara postavljenim teorijama. Ispod je i prikaz koji sadrži imena naftnih bušotina uz označene kristaline stijene koje je svaka od njih pojedinačno probušila – slika 5.

Konačno, jedan od sveobuhvatnijih projekata istraživanja svakako je bio onaj iz druge polovine osamdesetih godina prošlog stoljeća, a koji je proizišao iz (u to vrijeme temeljem ugovora *JFP 603*) potpisane suradnje između tadašnje Jugoslavije i SAD-a. Ova će suradnja hrvatskim geolozima omogućiti korištenje mnogih novih znanstvenih metoda i laboratorija, osobito u području geokemije gdje hrvatski geolozi nisu imali odgovarajuće uvjete. O opsegu ovog projekta govori najbolje činjenica da je uzorkovano više od 2500 uzoraka svih kristalinih stijena i uz to dodatnih 600 uzoraka iz jezgri bušotina s Moslavačke gore. Prema *Hercinske granitne i metamorfne stijene Papuka, Psunja, Krndije i okolne podloge Panonskog bazena u Slavoniji (sjeverna Hrvatska, Jugoslavija)* – autori Pamić i Lanphere 1991. - analizirano je i načinjeno 3100 mikroskopskih preparata, 300 uzoraka promatranih elektronskom mikroskopom za kemijsku analizu, 120 modalnih analiza, 100 silikatno-kemijskih, 40 je uzoraka iskorišteno za analizu elemenata u tragovima i to posebno elemenata rijetkih zemalja, a provedeno je i 40 izotopnih analiza uz pokušaje odredbe starosti. Analize se vršilo na brojnim znanstvenim i istraživačkim lokacijama: RGNF-u u Zagrebu, Institutu za geološka istraživanja u Zagrebu, Sveučilišnom računskom centru u Zagrebu, RGF-u u Beogradu, Geokemijskom laboratoriju u Budimpešti i konačno u SAD-u na lokaciji Menlo Park (Geološki zavod SAD-a u Kaliforniji).

Ovako opsežno istraživanje dalo je ogroman doprinos u potpunijem razumijevanju geološke prošlosti i evolucije ovih područja i načina na koji su oblikovani danas postojeći geološki strukturni odnosi. Općenito, stvoren je detaljan mineraloški, petrološki i geokemijski pregled magmatskih, migmatitnih i metamorfnih kristalina slavonskog područja (naravno, i podloge okolnih dijelova) i njihovo smještanje u geološku prošlost, a o čemu je već nešto i pisano u

ovom radu. Od mnogih radova proizišlih iz takve suradnje može se spomenuti jedan od poznatijih – *Radiometric ages of metamorphic and associated igneous rocks of the Slavonian Mts. in the southern part of the Pannonian Basin, Yugoslavia*, autora Pamića, Lanpherea i McKee (1988.).

Tabela 1. Popis naftnih bušotina koje su u podlozi Panonskog bazena probušile hercinske kristaline stijene slavonskih planina

Table 1. List of oil wells which penetrated Hercynian crystalline rocks in the basement of the Pannonian basin

A	B	C	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1. Bankovci	Ban	1		+								
2. Banov Do	BD			+								
3. -"-	BD	2	+									
4. Beničanci	Ben	5						+	+	+		
5. Bizovac	Biz	4		+								
6. -"-	Biz	6	+	+								
7. Bokšić	Bk	17	+									
8. Bokšić-sjever	Bks	1		+g								
9. Brešće	Brš	1	+									
10. Bujavica	Bu	10		+								
11. Cabuna	Ca	3	+									
12. Cerna	Cer	1	+									
13. Crnac	Cr	2		+	+							
14. -"-	Cr	6			+s							
15. -"-	Cr	7			+							
16. -"-	Cr	8		+	+s							
17. Čamagajevci	Čam	1		+d								
18. Čepinski Martinac	Čm	1										
19. Darda	Da	1		+				+				
20. -"-	Da	2		+g								
21. Donji Miholjac	DM	1						+	+			
22. -"-	DM	2						+				
23. Đakovo	Đa	1								+		
24. Deletovci	Dt	1	+	+								
25. -"-	Dt	3	+	+								
26. -"-	Dt	4		+g								
27. Ernestinovo	Ern	1	+									
28. Grubišno Polje	Gr	2			+							
29. Ilača	Ila	1		+g	+gs							
30. -"-	Ila	2		+	+							
31. Ivanovci	Ini	1	+									
32. Jasmina	Ja	1	+									
33. Klokočevci	K	4	+									
34. -"-	K	7	+									
35. -"-	K	10		+g	+							
36. Kučanci	Ku	4			+							
36a. -"-	Ku	10			+							
37. Ladislavci	La	2										
38. -"-	La	3			+s							
39. Madarinci	Mad	1		+								
40. Marijanci	Mar	3			+g			+				
41. Našice	Na	1		+								
42. Obod	Ob	6		+								
43. Orešec	Or	2		+								
44. Osijek	Os	1		+								
45. -"-	Os	2	+	+								
46. Otok	Ot	1	+									
47. Pavlovac	Pv	1	+									
48. Podr. Podgajci	PP	1		+								
49. Poganovci	Pog	1		+								
50. Privlaka	Pri	1	+									
51. -"-	Pri	2	+									
52. -"-	Pri	3	+									
53. -"-	Pri	4	+									



A	B	C	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
54. Radosavci	Rad	1		+						+		+
55. Sječa	Sj	1							+			
56. Števkovica	Štv	5	+									+
57. Tekić	Tek	1		dg	+	+						
58. Torjanski Rid	TR	1	+						+			
59. Tovarnik	Tov	1										+
60. -"-	Tov	2		+								
61. -"-	Tov	3									+	
62. Valpovo	Val	1	+									
63. Velike Plane	Vp	1	+						+			
64. Vera	Ve	1	+									+
65. Županja	Zu	3		+								

A lokalitet; B kratica za naziv bušotine; C broj bušotine; I granitoidne stijene; II gnajsovi i migmatiti; III tinčevi škriljavci; IV amfiboliti; V zeleni škriljavci; VI muskovit-kvarcni škriljavci; VII slejtovi i filiti; VIII škriljavi metapješčenjaci; IX mramori; X dijabazi  
d disten; g granat; s staurolit  
A locality; B oil well abbreviation; C oil well number; I granitoids; II gneisses and migmatites; III mica schists; IV amphibolites; V greenschists; VI muskovite-quartz schists; VII slates and phyllites; VIII schistose metasandstones; IX marbles; X diabases  
d kvanite; g garnet; s staurolite

Slika 5. Grafički prikaz s popisom naftnih bušotina i naznakom stijena hercinskog postanka koje su iste te bušotine odredile. Popis se odnosi na slavonsko područje. Izvor: Pamić i Lanphere (1991.).

Širok raspon istraživanja koji je obavljen najviše osamdesetih godina može se zaključiti citiranjem teksta iz djela Pamića i Lanpherea (1991.) prema gore navedenom radu na stranici 87: U posljednjih pet godina je prvonavedeni autor ove studije objavio, sam ili sa suradnicima, nekoliko petroloških radova o intermedijarnim, bazičnim i ultramafitnim stijenama sa Psunja (Pamić et al., 1984. i 1984.a), metadijabazima i metagabrima iz hercinskog semimetamornog (radlovačkog) kompleksa (Pamić i Jamičić, 1986.), pojavama kordijerita, andaluzita i margarita iz Psunja (Pamić, 1987.), granitoidnim stijenama s Krndije (Pamić, 1988.), ultramafitima iz Papuka i Psunja (Pamić, 1988.a), andaluzitnim škriljancima iz Papuka (Pamić et al., 1988.a), zonalnosti progresivnometamornog kompleksa na Krndiji (Pamić, 1989.a) i amfibolitima iz Psunja i Papuka (Pamić i Marci, 1990.). Pored toga je dao i nekoliko regionalno-geoloških i regionalno-petroloških prikaza dodirnog

*područja sjevernih Dinarida i Panonskog bazena u kojima se razmatra i problematika hercinskog kristalinog kompleksa Slavonskih planina (Pamić, 1986., 1986.a, 1987.a i 1989.; Raffaelli i Pamić, 1986.), pri čemu su uvažavani i podatci dobiveni petrološkim izučavanjem kristalinih stijena koje su uzorkovane u naftnim bušotinama. U slučaju potrebe za detaljnijim pregledom povijesnog prikaza i pronalaskom kvalitetnih referenci u tom kontekstu, svakako je korisno usmjeriti se na popis literature u tom radu.*

Novija istraživanja geosinklinalnu su teoriju zamijenila teorijom o tektonici ploča. Noviji pogled na evoluciju Zemlje i kopna na njoj najviše je privukao (a vezano za evoluciju Panonskog bazena) znanstvenike iz zemalja cirkumpanonskog područja. Do početka devedesetih godina prošlog stoljeća geodinamski se razvoj cjelokupnog Panonskog bazena vezivao uz Karpatе, a da u obzir nisu uzimani Dinaridi ili barem njihova interakcija s južnim dijelom promatranog područja.

Takav pogled promijenjen je tek novim pogledima i pristupom u interpretaciji devedesetih godina. Do tada se Panonski bazen gledao isključivo kao zalučni bazen (*back-arc basin*) karpatskog Tetisa, a koji je nastao kao ekstenzijska struktura. Začetke Panonskog bazena može se pratiti od početka miocena, kada su se, uz jaki vulkanizam, izmjenjivali marinski i slatkovodni uvjeti, a sve do sarmata ili panona, kada je riftovanje bilo gotovo i započela je faza zapunjavanja koja je marinske uvjete ubrzo zamijenila brakičnim i na kraju slatkovodnim. Cijeli je ovaj razvoj ostavio i svoje geološke tragove u vidu kristalinih stijena, uglavnom u podlozi, i sedimentnih stijena na površini Panonskog bazena, debljine negdje i sedam kilometara. Kristaline su stijene, naravno, bile puno zanimljivija pojava i bitnija za interpretaciju postanka sadašnjeg terena, ali je mana bila njihova pretežita koncentriranost u podlozi. Stoga će istražna bušenja imati bitnu ulogu u uzorkovanju tih stijena u dubokom podzemlju. O rasprostranjenosti kristalinih stijena ispod podloge bazena pisao je 1986. Pamić. Ipak, poznato je da postoji nekoliko „otoka“ u „moru“ Panonskog bazena gdje kristaline stijene u većem obujmu izdanjuju i na površinu i omogućavaju praktički pogled na podzemlje izravno s površine Zemlje. Uz Slavonske planine, takva područja predstavljaju i sjevernobosanske planine, Moslavačka gora, dijelom Medvednica, Fruška gora u Srbiji, Villany-Mecsek na jugu Mađarske i slični prostori.

### 3.2. PREGLED NOVIJIH ISTRAŽIVANJA (21. STOLJEĆE)

Ovdje se konačno treba osvrnuti i na modernije radove i znanstvene preglede istraživanja vezanih uz obrađivanu tematiku. Temeljno je obilježje prijašnjih istraživanja i razmatranja, a kako se dalo vidjeti u iznesenom opisu, djelomično ili potpuno zanemarivanje značaja i utjecaja alpskog metamorfnog događaja. Suvremeni pogledi primarno su predstavljeni preko nekoliko članaka iz kojih je dalje moguće pronaći brojne kvalitetne reference za potrebe detaljnijeg proučavanja. To su, kako slijedi: *Collision-related Early Paleozoic evolution of crustal fragments from the northern Gondwana margin (Slavonian Mountains, Tisia Mega-Unit, Croatia): Reconstruction of the P-T path, timing and paleotectonic implications* (Balén, D., Massonne, H. J., Petrinec, Z.; 2015.), *Alpine metamorphism of low-grade schists from the Slavonian Mountains (Croatia): new P-T and geochronological constraints* (Balén, D., Massonne, H. J., Lihter, I.; 2018.) i *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* (Balén, D., Horvath, P., Finger, F.; 2012.).

U zadnjepomenutom članku (Balén, Horvath i Finger 2012.) navodi se kako je Tisija (s pripadajućim Slavonskim planinama) zapravo otkinuti litosferni fragment južnog ruba Europske ploče, a isto je odvajanje posljedica otvaranja istočnog ogranka oceana alpskog Tetisa negdje sredinom jure. O tom otvaranju moguće je pronaći opširan, ali koristan i suvremen tekst autora Berre i Angiolini (2014.).

Iza tog odvajanja ploča je prošla brojne složene translacije i rotacije do dolaska u sadašnji položaj. Ovakve komplicirane rotacije posljedica su međupoložaja ploče između triju orogenetskih zona – Alpa, Dinarida i Karpata – gdje su njihovi dodiri zapravo predstavljeni oceanskim suturama (autori upućuju na Schmida i suradnike, 2008.). Završne faze stvorile su i tri navlačna sustava koja danas tvore Tisiju, a redom su to Mecsek, Bihor (uključiva Slavonske planine) i Codru.

Danas je, usred tektonskog spuštanja, većina Tisije prekrivena sedimentima gornjeg paleozoika do mezozoika i neogensko-kvartarnom ispunom, a u tom kontekstu Slavonske planine predstavljaju površinski izdanak te danas većinom u podzemlju skrivene podloge. Autori dalje skreću pažnju i na Jamičića (1983., 1988.) i njegovu podjelu predalpske kristaline podloge ovih planina u tri kompleksa i to redom kako slijedi: 1. psunjski (kutjevački) kompleks s metamorfizmom iz zone zelenih i donekle amfibolitnih škriljavaca, 2. papučki (jankovački) kompleks sa srednjim do visokim stupnjem izmjene uz popratnu migmatizaciju, 3. radlovački (semimetamorfni ili anhimetamorfni) – intrudiran metabazitima.

Glede starosti, navodi se najnoviji pregled gdje se za psunjski kompleks spominju monacitna datiranja i odredbe ordovicijsko-silurske starosti (navodi se članak Balena i suradnika, 2006.) i one variscijske (Horvath i suradnici, 2010.). Ovdje su prevladavala datiranja metodom *K-Ar*-odredbe kao i u slučaju radlovačkog kompleksa, gdje su Biševac i drugi (2010.) prema riječima autora odredili krednu starost. Ovaj članak posebno se bavi analizom kloritoidnih škriljavaca iz uske zone izdanaka kod Kutjevačke Rijeke (položaj vidljiv na OGK Hrvatske, listu *Orahovica*). Prije im je podrijetlo pozicionirano u devon unutar psunjskog kompleksa, ali autori skreću pažnju na Tumač geološke karte Republike Hrvatske 1:300000 (list *Orahovica*) urednika Velića i Vlahovića i autora Jamičića i Crnka (2009.), koji te stijene uz grafitne metagrauvake određiva kao bazalni dio hercinskog semimetamornog kompleksa (HSC-a) i to devonsko-permske starosti uz nekonformno lijeganje na stariji paleozoik. HSC-sloj otprilike je deo jedan kilometar i na njemu dalje leže stijene slične litologije, samo karbonske starosti (vestfal B i C). Značaj je općenito svih pelitičnih škriljavaca njihova jaka osjetljivost na promjene tlačno-temperaturnih uvjeta i odlična iskoristivost u geotermobarometriji.

Ukratko, rezultati analize zaključili su prosječnu starost od 120 +/- 36 milijuna godina uz postojanje pojedinih mineralnih zona različite starosti zbog utjecaja više metamornih faza i vršne uvjete od 3.5 do 4.0 kbar i 340 do 380 °C. U prilog polifaznom metamorfizmu idu i dvije folijacije u stijenama i isto tako posttektonski karakter letvastih i rozetastih kloritoida. Samu prosječnu starost autori dovode u vezu s nekim od kasnomezozojskih tektonskih događaja evolucije Tisije: separacijom Tisije s juga Europske ploče otvaranjem alpskog Tetisa tijekom batona u juri (168–165 milijuna godina), početkom premještaja uz mnoge rotacijske i

translacijske pokrete prije 130 milijuna godina i popratni jaki vulkanizam u regiji Mecsek (valangij-barem) ili slijedom stvaranja navlaka tijekom turona (94–89 milijuna godina) usred ekstenzivnih dodira i guranja ploča. Korisno je još izdvojiti odredbu podrijetla kloritoidnih škriljavaca. Analizom distribucije relativno imobilnih elemenata u tragovima (Th, Sc, Zr, Hf, REE, Cr, V, Ni) i konkretnih omjera (poput La/Sc, La/Co, Cr/Zr...) stijene su dovedene u vezu s felsičnim granitoidnim i gnajsnim stijenama iz okolnih psunjsko-papučkih kompleksa (UCC-karakter; *Upper continental crust*). U to su vrijeme te stijene vjerojatno predstavljale kontinentalni otočni luk i aktivni kontinentalni rub. Geokemija okolnih stijena Slavonskih planina ne isključiva ni mogućnost podrijetla materijala s neke od tih planina.

Još će se ukratko rezimirati i zaključci iz posljednjeg članka (koji je gore spomenut) autora Balena, Massonnea i Lihter (2018.) u sklopu kojeg su autori istraživali dvije skupine uzoraka. Jedna je s područja Kutjevačke Rijeke kao predstavnik istočnog dijela istraživanog područja, dok je druga sa zapadnog i to lokaliteta Vranovo uz rijeke Koturić, Brzaju i Šamanovicu. U obama je slučajevima riječ o niskometamornim škriljancima Papuka okvirnog sastava klorit (5–15 %), kalijski bijeli tinjci (40–55 %), kremen (20–35 %), feldspat albit (15–20 %), neprozirni minerali (ispod 2 %) i uz nešto akcesornih minerala. Za prvu su skupinu uzoraka raznim metodama (više u nastavku) dobili sljedeće temperaturno-tlačne vrijednosti: 445–465 °C i 4.6–6.0 kbar. Za drugu su te vrijednosti 450–460 °C i 5.2–6.0 kbar. Autori su predstavili i radiometrijske rezultate dobivene pomoću EPMA-analize i to aritmetičku vrijednost od 109 +/- 13.1 milijuna godina uz postojanje triju starosnih podskupina od oko 225, 114 i 83 milijuna godina.

Cjelostijenska geokemija omogućila je saznanje da je detritus koji tvori matriks istraživanih stijena podrijetlom najvjerojatnije iz okolnih stijena Papuka (sastav odgovara UCC-u). Uzimajući u obzir i nekoliko sustava folijacije i složeni strukturno-teksturni odnos, autori su zaključili da su promatrane stijene oblikovane alpskom metamornom progresijom usred kolizije kao nastavka subdukcijских procesa na dubini od otprilike 20 km. Prije ovakvih analiza, ovi su se škriljavci uglavnom vezivali uz donji paleozoik ili čak pretkambrij uz (uglavnom) potpuno zanemarivanje alpskog metamorfizma.

Razloga za kasno otkrivanje važnosti alpskog metamorfizma u prostorima Slavonskih planina je nekoliko. Najočigledniji je svakako izostanak adekvatnih izdanaka za istraživanje s kvalitetno očuvanim uzorcima, a treba uračunati i česti izostanak indeksnih minerala i iskoristivih mineralnih parageneza, kompleksni strukturno-teksturni sklop i gomilu slabo ili uopće nemetamorfoziranog mezozojskog pokrova. Do modernih istraživanja, koja su počela početkom tekućeg tisućljeća, utjecaj se spominjane orogeneze zanemarivao i najčešće dovodio u vezu s lokalnom retrogresijom (Pamić i Lanphere, 1991.). Stariji su se pogledi ipak mjestimično održali i dalje u 21. stoljeću, primjerice, kako navodi članak, u tumačima OGK Hrvatske 1:300000, urednika Velića i Vlahovića (2009.).

Članak iz 2015. (Balen, Massonne i Petrincec) u osnovi koristi gotovo identične metode istraživanja, ali istraživa konkretnije stijene iz psunjskog kompleksa Papuka – ortognajs. Tu su istraživani monaciti obogaćeni Ce koji su pokazivali zonalnost. Datirane su pojedine zone u sklopu četiriju faza uz usporedno određivanje tlačno-temperaturnih uvjeta. Rekonstruiran je konačni retrogradni metamorfizam objašnjen stanjivanjem kontinentalne kore usred kolizije Gondwane s nekom sjevernije smještenom manjom pločom.

Tako su u prvoj fazi određene vrijednosti tlaka i temperature od 13 kbar i 670 °C, u drugoj fazi 5.2 kbar i 610 °C, trećoj 4.4 kbar i 480 °C pa konačno u zadnjoj fazi 4.0 kbar i 400 °C (posljednje temeljem procjene uočavanjem titanitnih rubova na ilmenitu). Usred stanjivanja kore dubina se posljedično smanjivala s procijenjenih 45 na vjerojatno ispod 14 km. Gotovo su svi rezultati datiranja potvrdili donji paleozoik kao geološki okvir u kojemu je ortognajs počeo svoju evoluciju. Isti je, unatoč starosti i utjecaju više naknadnih metamorfnih orogenetskih događaja, očuvao svoj donjepaleozojski zapis. Ovdje se može završiti priču o suvremenim spoznajama vezanim uz tematiku rada i evoluciju tih spoznaja kroz povijest, kako i priliči geologiji kao egzaktnoj znanosti.

## 4. METODE ISTRAŽIVANJA

S ciljem detaljnije obrade materijala korišteno je nekoliko metoda istraživanja. O svakoj od njih bit će napisano ponešto u nastavku, od načina korištenja na konkretnim uzorcima, načelu rada pojedine metode i navest će se što se od metode očekuje, odnosno, koje bi potencijalne rezultate svaka od njih mogla predstaviti i time pripomoći donošenju rezultata i zaključaka rada.

### 4.1. MAKROSKOPSKO OPISIVANJE I OPTIČKA MIKROSKOPIJA

Najprije su, kao predmet mikroskopske analize, kako je već i spomenuto, odabrane dvije jezgre (uzorka) visina 15 do 20 centimetara, a dobivene su tijekom bušotinskih uzorkovanja obrađivanog terena. Makroskopski gledano, govori se o jezgrama sivozelene do smečkaste boje gdje se već naoko blago nazire škrljjava tekstura, iako nije idealno razvijena. Svjetlucavi listićavi minerali koje je najlakše primijetiti svakako su tinjci i to najvjerojatnije biotiti, a zelenkastu boju stijena očekivano duguje kloritima (možda i amfibolima), dok je smečkasta nijansa posljedica trošenja minerala. Promatranjem pod povećalom daju se vidjeti i sitna zrna kremenata ili feldspata, uglavnom sivkaste ili bjelkaste nijanse.

Zrna su uz povećalo raspoznatljiva jedna u odnosu na druge, ali ipak premalih dimenzija da bismo iznosili preciznu mineralošku procjenu i odnose makroskopskim promatranjem. S obzirom na veličinu zrna, uočljivost tinjaca i prepoznatljivu škrljavost, stijenu je petrološki moguće odrediti kao tinjčev škrljavac nižeg do srednjeg stupnja metamorfizma s potencijalnim indeks-mineralima koje će se tražiti pod mikroskopskim uvećanjem (vrlo vjerojatno prisutni granati i moguće stauroliti). Stijena je također dosta lomljiva, što je više

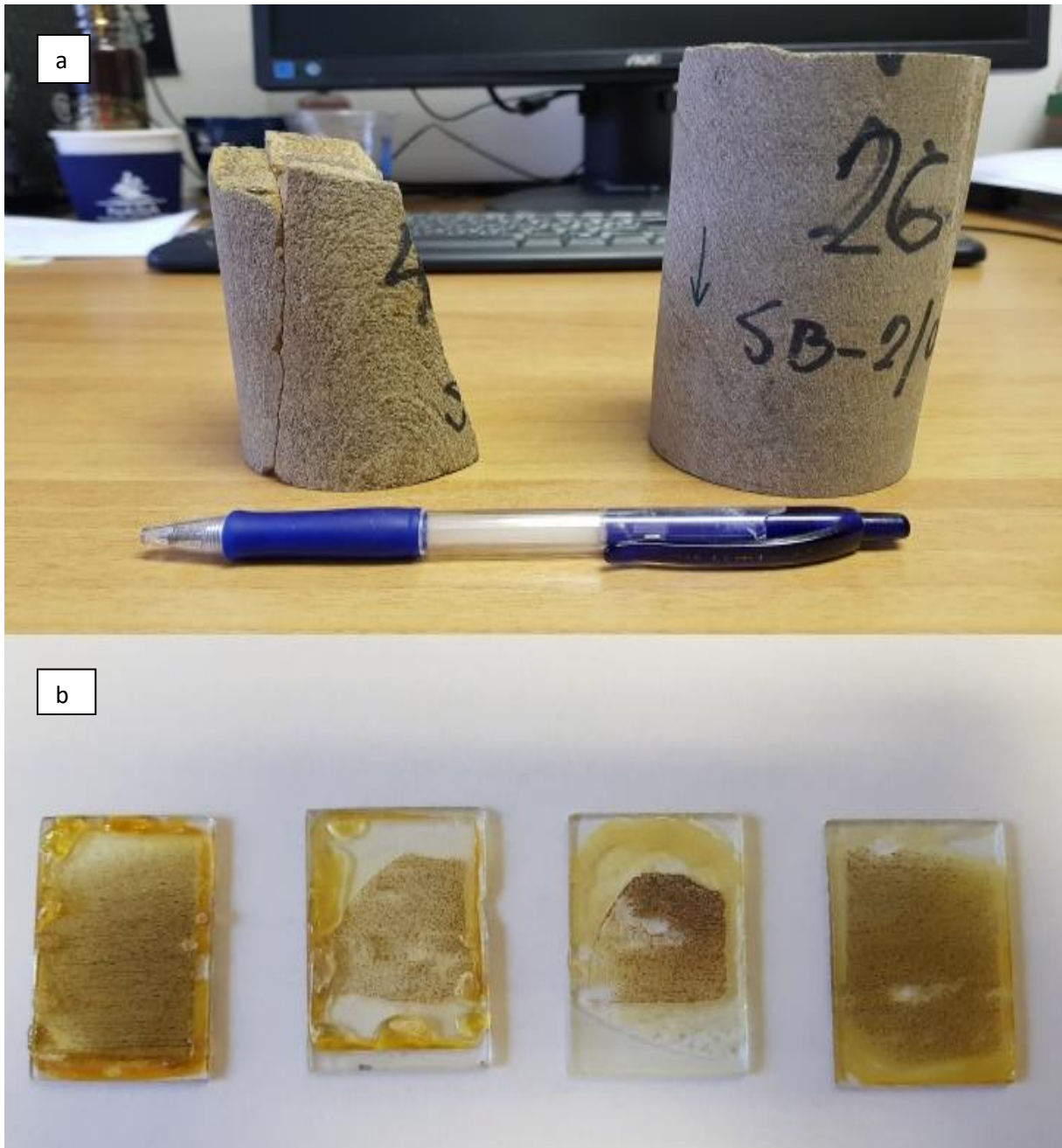
posljedica škriljavosti i posljedično načina uzorkovanja usred bušenja i vjerojatno trošenja, a ne toliko same litologije. Ovo će osobito dolaziti do izražaja tijekom izrade mikroskopskih preparata gdje će uzorci jako lako pucati i postajati mrvljivi pri jačim stanjivanjima. Moguće je primijetiti i naoko malene žile koje obično idu pod raznim kutovima u odnosu na škriljavost. Ispod je dana i fotografija uzoraka na slici 6.

Za potrebe obrade teme ovoga diplomskog rada s dvaju komada jezgara dijamanom su pilom odvojena četiri komada uzorka od kojih su kasnije načinjena četiri mikroskopska preparata za petrološko promatranje pod optičkim mikroskopom. Otpiljeni su dijelovi, površine otprilike tri centimetra puta dva centimetra, najprije s jedne strane polirani finim dijamanom prahom i tom istom stranom zalijepljeni za stakalce. Naknadno je nasuprotna strana brušena i konačno polirana prahovima sve finijih dimenzija, a sve dok nije stvoren uzorak debljine između 20 i 30 mikrometara, koji je konačno pokriven pokrovnim stakalcem. Kao ljepilo korišten je kanadski balzam. Uzorci (preparati) su redom imenovani *uzorak 1*, *uzorak 2*, *uzorak 3* i *uzorak 4*. Svaki je od njih promatran pod optičkim mikroskopima Mineraloško-petrografskog zavoda Geološkog odsjeka na PMF-u Sveučilišta u Zagrebu. Na već isticanoj slici 6 moguće je vidjeti i izgled tih četiriju preparata. Kamera kojom su snimane mikrofotografije je Canon EOS 500D i još su naknadno iste fotografije obrađivane određenim programima poput *EOS Utility* i *Axio Vision*.

## **4.2. CJELOSTIJSKA KEMIJSKA ANALIZA**

Dio je uzoraka podvrgnut i istraživanju metodom određivanja cjelostijske kemije. Okvirno načelo primjene metode nalaže da se uzme manja količina uzorka (obično 0.2 do 0.5 g uzorka, iako se krene od oko 100 g uzorka i istog tretira četvrtanjem) i to smrvljenog, kojeg treba prosijati kroz sito veličine pora 0.125 mm izrađeno od nehrđajućeg čelika. Ovim se načinom analizira preko 40 elemenata i to dvjema metodama utemeljenim na induktivno-spregnutoj plazmi (ICP-u).





Slika 6. a) gornja slika: Fotografija prikazuje uzorke dobivene jezgrovanjem. Makroskopskim promatranjem da se odrediti da je riječ o tinjčevim škriljancima, niskog do srednjeg stupnja metamorfizma, koji se lako raspadaju i lome. Visina uzoraka je 15 do 20 centimetara. Oznake: SB 208 1 i 2. b) donja slika: Prikaz četiriju izrađenih i pod optičkim mikroskopom promatranih preparata stvorenih iz uzoraka pridobivenih jezgrovanjem. S lijeva prema desno redom uzorci 1, 2, 3 i 4.

Jedna je od njih ICP-MS, za određivanje elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja (REE), dok je druga ICP-ES, za analiziranje glavnih elemenata. Uvijek je potrebno kod prvospomenute metode koristiti metodu interne standardizacije sa svrhom korekcije matriksa i svih drugih nepovoljnih čimbenika i utjecaja. Kao referentni se materijali u tu svrhu koriste u pravilu kremen i razne prirodne kalibrirane stijene poznatog sastava. Druga se metoda (ICP-ES) temelji na uzimanju male količine uzorka za  $\text{LiBO}_2$  i  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  - fuzijsku dekompoziciju. Analiza je obavljena u laboratoriju AcmeLabs u Vancouveru (Kanadi). S druge se strane analitičku točnost kontrolira korištenjem geoloških referentnih materijala raznih uzoraka i ti su materijali certificirani interno analiziranjem pomoću raznih instrumenata. Konačno, pri korištenju ovakve analize pristupa se i žarenju uzorka, na 1000 do 1100 °C tijekom četiri sata, da bi se odredio posljedični gubitak mase izgaranjem (LOI – *loss on ignition*), a sve da bi se odredio udio volatila općenito, s naglaskom na udio strukturne vode.

Metode bazirane na induktivno-spregnutoj plazmi općenito su visokoosjetljive, a posebno ICP-MS. Imaju primarno kao cilj odrediti kvalitativno i kvantitativno elemente istraživanog uzorka i osnovni im je temelj atomska spektrometrija. Za korištenje je metode potrebno prisustvo plazme, a ona nastaje prolaskom argona kroz inducirano magnetsko polje koje je smješteno unutar kremenskih cijevi koje su omotane radiofrekvencijskom (RF) zavojnicom. Ta je plazma vrlo visoke temperature i to 6000 do 10 000 °C. Kroz nju se zatim raspršiva uzorak otopine u obliku aerosola koji se u postojećim uvjetima isušiva sve do onoga trenutka dok ne prijeđe potpuno u plinovito stanje. Masena spektrometrija s induktivno-spregnutom plazmom (ICP-MS) temelji se na tomu da ioni koji izlaze iz plazme prolaze kroz leće, pri čemu čine ionske zrake koje zatim ulaze u maseni spektrometar (kvadrupol). Korištenjem brze izmjene istosmjernog i izmjeničnog napona struje spektrometar razdvaja ione temeljem njihove mase. Djelovanjem određenog napona struje ioni točno određenog omjera mase i naboja ostaju stabilni i samo oni mogu dalje proći do detektora. Naravno, ioni drukčijeg omjera mase i naboja postat će nestabilni i posljedično nestati s putanje i neće doći do detektora. Kada napuste spektrometar, ioni udaraju o površinu detektora. Svakim se udarcem oslobode elektroni. Kako raste broj udaraca, raste i broj elektrona dok ih ne bude dovoljno da čine mjerljiv signal. Po njemu će se određivati ukupan broj atoma nekog elementa u uzorku.

Emisijska se spektrometrija s induktivno-spregnutom plazmom (ICP-ES) temelji na činjenici da se mjere intenziteti zračenja emitiranih iz pobuđenih atoma ili iona. Zračenje koje odašilju ioni odlazi u spektrometar – monokromator – i tamo se razdvaja u cijeli niz zračenja različitih valnih duljina od kojih onda svaka ulazi u detektor (fotomultiplikator). Fotomultiplikator mjeri intenzitet zračenja i isti uspoređiva sa standardom poznate koncentracije elemenata i na taj način daje kvantitativni rezultat.

Većina spektroskopskih metoda izračunava ukupan udio, primjerice, željeza, ali ne i koliki je omjer izotopnih sastavnica – dvovalentnog i trovalentnog. Taj je odnos (potreban za, primjerice, koeficijent željezovitosti) posebno bitan u mafitnijim melanokraskim mineralima i stijenama koje iste sadrže u povišenoj količini, ali i u većini drugih. Njega je moguće precizirati primjenom „mokre kemije“ kao vrlo spore i klasične metode kemijske analitike utemeljene na gravimetriji i/ili volumetriji. Podrazumijeva se da nije potrebno u ovom slučaju provoditi sveukupni postupak, već odgovarajući odsječak koji se odnosi na odredbu željezne sastavnice. Ovdje nema potrebe za detaljnijim opisom potrebnih operacija budući da metode „mokre kemije“ nisu ovdje korištene u punom opsegu.

### 4.3. MINERALNA KEMIJSKA ANALIZA (EPMA)

Za daljnje je istraživanje korištena analiza elektronskom mikrosondom/mikroprobom (EPMA) za odredbu mineralne (geo)kemije. Ovaj je tip analiziranja odrađen u Državnom geološkom zavodu *Dionýz Štúr* u Bratislavi (Slovačkoj) i izvršio ga je profesor Dražen Balen. Metodom se odabere ograničeno mikrometarsko područje koje je predmet analiziranja i kojemu se određiva kemijski sastav.

Predstavlja nedestruktivnu metodu. Cilj je najprije stvoriti vrlo uski fokusirani snop elektrona koji se postiže upravo kombiniranjem leća i zavojnica. Zatim je potrebno kvalitetno ispolirati uzorak i na njega usmjeriti spomenuti snop elektrona. Posljedica je udara snopa o ispoliranu površinu emitiranje rendgenskog zračenja. Jasno je da svaki pojedinačni element emitira RTG-zračenje određene valne duljine po kojem može biti prepoznat. To se emitirano zračenje prvo difraktira prolaskom kroz kristal i nakon toga dolazi do detektora. Upravo će detektor, a temeljem intenziteta zraka uz usporedbu valnih duljina, odrediti kemijski sastav, odnosno koncentraciju elemenata. Pri kvantitativnoj je analizi potrebno imati i odgovarajuće standarde i moguće je izraditi praktične kemijske mape – karte. Očekivano, kao i kod XRF-metode, događa se matriks-činak. Stoga je potrebno vršiti korekcije mjerenih intenziteta raznim metodama, poput jedne od najpoznatijih – ZAF-korekcije (Z – redni broj, A – apsorpcija, F – fluorescencija). Tu su i neke druge alternativne metode poput PAP-korekcije prema Pouchou i Pichoiru (1984.).

Sama metoda snimanja elektronskom mikroprobom (EPMA) metoda je kemijske analize s visokom i preciznošću i točnošću uz mogućnost analiziranja gotovo svih elemenata periodnog sustava elemenata od bora pa sve do urana. Elementi većeg atomskog broja uglavnom se niti ne pojavljuju ili nemaju bitniji značaj u geološkom kontekstu pa je primjena ove metode geolozima prihvatljiva. Načelno se koristi konstrukcija kao kod elektronskog mikroskopa, u osnovi skenirajući tip (SEM), koji omogućava povećanja do otprilike 500 000 puta. Osnovni mu je dio elektronska cijev ili top gdje se proizvode elektroni. Ona ima dvije nasuprotne elektrode (katodu i anodu) unutar zrakopraznog prostora i tu se stvoreni elektroni dalje pomoću nekoliko magnetskih leća usmjeravaju u jedan snop koji zbog ogromne brzine elektrona na kraju magnetskih leća ne doživljava divergenciju, nego nastavlja ići i dalje u vidu snopa na promatrani predmet. Magnetske leće, osim usmjeravanja, povećavaju sliku predmeta. Samo povećanje ovisi izravno o brzini elektrona, a ona se određiva električnim naponom katodne cijevi (obično volframska nit). Naime, elektroni se ponašaju kao čestice neke valne duljine pri određenoj brzini jer međusobno interferiraju. Što se više skрати tu valnu duljinu (ubrza elektrone većim naponom), to će se moći vidjeti sve sitniji detalj (povisiti rezolucija). Teoretski proizlazi da se može neograničeno povećavati pomoću SEM-a, samo treba osigurati odgovarajući napon bez da instrument pregori.

Može se povući i analogija s optičkim mikroskopom gdje su korišteni vidljiva svjetlost i leće za usmjeravanje iste. U elektronskom se mikroskopu koristi valnu duljinu elektrona i magnetske leće. Magnetske leće grade električne zavojnice s određenim brojem zavoja kroz koje protječe električna struja i stvara magnetsko polje koje omogućava snop elektrona i njegovo usmjeravanje. Sama kemijska analiza pri EPMA-i omogućena je činjenicom da udarci ubrzanih elektrona o predmet u (pri)površinskim atomima uzrokuju izbijanje elektrona bližih jezgri, što za posljedicu ima stvaranje razlike energije i oslobađanja rendgenskog zračenja. Ono ima karakteristične valne duljine za pojedini element i upravo tu činjenicu WDS-detektori koriste pri razdvajanju elemenata. Postoje i EDS-detektori (energijski disperzivni) koji detektiraju energiju zračenja (obrnutoproporcionalan odnos prema valnoj duljini). Bitno je znati da se ovdje razlikuju kemijski elementi, nije moguće razlikovati, primjerice, dvovalentno od trovalentnog željeza, a što je bitno, posebno kod bazičnih stijena.

Prilikom analiziranja potrebno je zadati i postaviti određene operativne uvjete koji se tiču energije elektrona ubranog razlikom potencijala od jednog volta (u kiloelektronvoltima; keV), jakosti električne struje u kulonima po sekundi (odnosno nanoamperima; nA), napona struje (razlike potencijala u voltima; V) i vremena odbrojavanja (intervali izraženi u sekundama). Vrijedi istaknuti i neke najkorištenije standarde: kremen za Si, albit za Na, ortoklas za K, korund za Al, apatit za Ca, periklas za Mg, hematit za Fe, spessartin za Mn, rutil za Ti i slično (naravno, mogući su i drugi).

Korištenjem rezultata moguće je odrediti i strukturne formule minerala i one se računaju prema unaprijed određenim parametrima. Primjerice, strukturna formula kloritoida može se računati na bazi 12 atoma kisika, ona klorita na bazi 14 atoma kisika i sličnim kombinacijama. Za njen se izračun odredi sadržaj Si, Al, Mn, dvovalentnog Fe i drugih kationa u apfu (*atoms per formula unit* – atomi po formulskoj jedinki). Iste se brojke mogu koristiti za mnoge analize kao što su praćenje promjene željezovitosti, utjecaja progradnog metamorfizma, illitičnosti muskovita i bijelih tinjaca općenito, odnosa K/Na i odredbe je li možda pirofilit krajnji član neke filosilikatne skupine i slično.

Što se tiče vremena odbrojavanja kao jednog od operativnih parametara, za većinu se elemenata isti postavlja na desetak sekundi. Međutim, ukoliko je potrebno dobiti vrlo visoke preciznosti, ta se vrijednost povećava pa tako obično bude postavljena na 30 do 50 sekundi za Th i U pa čak i do 800 sekundi ako je elementa iznimno malo u uzorku, o čemu vrijednost zapravo najviše i ovisi. Elektronsku mikroprobu moguće je iskoristiti i u svrhu datiranja pojedinog minerala i za šire radiometrijske primjene, ali tada je uvjet prisutnost mjerljivih elemenata poput Th, U i/ili Pb. Tada je potrebno prisustvo specifičnih minerala koji uglavnom sadrže veće količine ovih elemenata, a to su ksenotim i/ili monacit. Pod poglavljem o rezultatima dat će se osvrt na konkretne mogućnosti u ovom pogledu za ispitivani uzorak SB 208.

#### **4.4. GEOTERMOBAROMETRIJA**

Provođena su ovdje i geotermobarometrijska istraživanja. Geotermobarometrija označava znanstvena načela i metode koji kao cilj imaju odrediti tlačno-temperaturne uvjete pri kojima su magmatske ili metamorfne stijene postigle kemijsku ravnotežu, pri čemu se u konačnici stvaraju p-T-dijagrami faznih ravnoteža. Tu se kao ekvivalent veziva pojam p-T-pseudopresjeka (engleski *pseudosection*). Taj pojam označava zasebna polja unutar kojih se nalaze točno određene i stabilne mineralne parageneze i skup faza koje koegzistiraju pri određenim uvjetima tlaka i temperature (u ovisnosti o karakterističnom kemijskom sastavu iz kojeg se izvode). Tako pseudopresjeci čine prikaz stabilnih mineralnih parageneza za neki kemijski sastav stijene po točno određenim rasponima tlaka i temperature. Obrnuto je moguće odrediti i sastav nekog minerala u nekom zadanom rasponu tlaka i temperature.

Očekivano, pseudopresjeci su odijeljeni linijama koje u teorijskom smislu impliciraju nastanak i nestanak pojedinih minerala. Tu je nužno poznavanje pojma izopleta, linija koje povezuju točke na dijagramu s istim kemijskim sastavom. U ovom konkretnom radu raspolaze se podacima mineralne kemijske analize, čiji će rezultati poslužiti izračunu tlakova i/ili temperatura. Moguća je primjena paragenetskih odnosa i/ili kemijskih reakcija ovisnih samo o temperaturi (geotermometrija), odnosno ovisnih o tlaku (geobarometrija). Moguć je i dualni pristup. U ovom će radu biti primjenjiva (pretežito kvalitativno) i klasična geotermobarometrija. Pod pojmom klasična misli se na izračun tlakova i temperatura za određenu (jednu) kemijsku reakciju pri kojoj se dogodila promjena mineralnog sastava. Moguće je i usporedno promatrati ogroman broj reakcija i za to su predviđeni posebni dijagrami – petrogenetske mreže. Ipak, zbog složenosti takvog prikaza i teške čitljivosti uglavnom se rade p-T-dijagrami s modeliranjem faznih ravnoteža za određeni kemijski sastav (*pseudosections*).

Odredba može biti kvalitativna ili kvantitativna. Kvalitativna se odrađiva na način da se, primjerice, zaključi kako je istraživani uzorak bio zahvaćen progradnim metamorfizmom srednjeg stupnja uz vjerojatna dva stresna događaja. Ipak, ovakvom se procjenom koriste opisne bilješke, ali i dalje nije približno određen ijedan termobarometrijski parametar. Kako ne bismo ulazili „u širinu“, nalazak eklogita može značiti i dubinu postanka od 40, ali i 75 km, kao što i srednjemetamorfni uvjeti mogu biti pod temperaturom od 350, ali i 550 °C.

Kako je geotermobarometrija u nerazdvojivoj povezanosti s fizikalnim zakonima termodinamike, ručna bi izrada bilo kojeg tipa dijagrama iz ovog područja zahtijevala toliko jednadžbi i usporednih kompliciranih proračuna i, naravno, znanja iz termodinamike, da bi izrada trajala i tjednima. Očekivano, izradu vrše odgovarajući namjenski programi. U ovom je slučaju to bio program *Perple\_X 6.6.6*. Bit će spomenuti još neki u nastavku: *THERMOCALC*, *GTB* (*Geothermobarometry*), *MELTS*, itd. *Perple\_X 6.6.6* čini niz potprograma napisanih u Fortranu 77. Prema Connollyju i Petriniju (2002.), svi ti potprogrami omogućavaju izračune termodinamičkog tipa i daljnje grafičke prikaze takvih izračuna. *Build.exe*, *vertex.exe*, *pssect.exe*, *werami.exe* i *pstable.exe* su potprogrami koji su bili korišteni u sklopu glavnog programa. Potrebne datoteke su *\*ver\*.dat*, kao termodinamička baza podataka (*hp02ver.dat*), zatim *\*solut\*.dat*, kao termodinamički podatci modela otopine

(*solution\_model.dat*) i konačno datoteka koja će odrediti temeljne parametre rada (*perplex\_option.dat*). Osim polja stabilnih parageneza, moguće je konstruirati i izoplete kao linije koje određiva jednaka vrijednost određenog kemijskog sastava. Ispod su u natuknicama navedeni pojedinačni koraci korištenja programa i njegovih sastavnih dijelova, na posebnoj izdvojenoj stranici (**KORACI KORIŠTENJA PROGRAMA PERPLE\_X**).

Jasno, za potrebe analize uzimaju se zrna koja se dodiruju, dakle, u očitoj i jasnoj ravnoteži – ekvilibriju. Izračunati p-T-uvjeti su vršni uvjeti metamorfizma (*peak conditions*) i odnose se na najizraženiji glavni metamorfni događaj. Nema sumnje da se vršni metamorfni uvjeti u magmatizmu odnose na samu kristalizaciju (solidifikaciju) stijene, kada je završena bilo kakva reakcija razmjene kationa, dok je u metamorfizmu situacija složenija. Naime, izračunate temperature teorijski predstavljaju vršni metamorfizam, međutim, on neće biti podudaran s maksimalnom vrijednošću tlaka. Razlog je tomu što tonuća i relativno hladna ploča pri subdukciji tone do određene maksimalne dubine i tu doživljava tlačni maksimum, ali je još uvijek nedovoljno zagrijana s obzirom na provenijenciju otkud dolazi. Tek pri izdizanju i početnoj dekompresiji dolazi do uvjeta za maksimalno zagrijavanje (temperaturni maksimum), a nakon čega slijedi daljnje izdizanje i hlađenje. Kod retrogradnog je metamorfizma moguća podudarnost tlačnog i temperaturnog maksimuma.



KORACI KORIŠTENJA PROGRAMA PERPLE\_X

---

\*\*\* Pokretanje potprograma *Build* koji će stvoriti datoteku *\*.dat* potrebnu u daljnjim fazama izračuna. *Build* ima određene termodinamičke parametre temeljem kojih stvara baš tu datoteku. To su: temperaturni i tlačni raspon, komponente sustava, cjelostijenski sastav, faze i slično.

---

\*\*\* Pokretanje potprograma *Vertex*. On stvara datoteke *\*.arf*, *\*.blk*, *\*.plt*, *\*.prn* i *\*.tof* i to temeljem izračunatih faznih ravnoteža dobivenih računom na datoteci stvorenoj u prvom koraku (*\*.dat*).

---

\*\*\* Pokretanje potprograma *Pssect*. On stvara PostScript-datoteku (*\*.ps*) koju onda mogu čitati drugi programi namijenjeni grafičkoj obradi (kao *CorelDraw*). To je završni korak potreban za izradu pseudopresjeka.

---

\*\*\* Pokretanje potprograma *Werami*. Cilj – prikaz izopleta sastava pojedinog minerala. Najprije treba odrediti mineralnu fazu, što se nalazi u brojniku, odnosno nazivniku, njihove molarne vrijednosti te gustoću mreže preko koje će se interpolirati izoplete (odnosno rezoluciju). Tek tada ovaj potprogram može stvoriti datoteku *\*.tab*, a ona sadrži u sebi sve moguće vrijednosti izopleta sastava za bilo koje sjecište u mreži pri određenim uvjetima p i T.

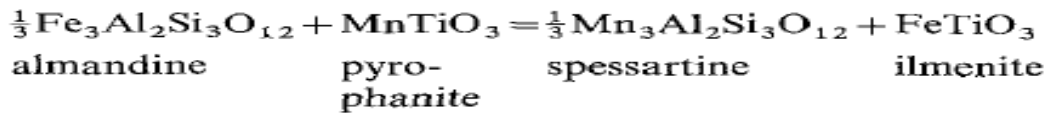
---

\*\*\* Pokretanje potprograma *Pstable*. Taj program koristi datoteku iz prošlog koraka (*\*.tab*) i stvara PostScript-datoteku (*\*.ps*) koja sadrži prikaz učestalosti i raspona izopleta. Jasno, da bi se dalje vršila grafička obrada putem *Adobe Illustratora* (ovdje u radu) ili *CorelDrawa* (ili bilo kojeg istovjetnog programa).

Nastavno na tematiku određivanja uvjeta tlaka i temperature, u geotermobarometriji se u ove svrhe koriste i mnogi geotermobarometri i geotermometri, naravno, u ovisnosti o prisustvu minerala u promatranoj stijeni. Osnovno načelo njihovog je rada promjena kemijskog sastava u ovisnosti o djelujućem metamorfnom događaju. Mogu se temeljiti na udjelu pojedinog elementa u nekom mineralu (poput udjela Si u fengitu) ili na izmjeni kationa – *exchange reactions*. Ovakvih je primjera cijeli niz i u nastavku su neki od njih nabrojani: **granat – olivin, granat – ortopiroksen, granat – klinopiroksen, granat – biotit, granat – kordijerit, granat – hornblenda, granat – klorit, granat – fengit, granat – ilmenit, ortopiroksen – biotit, ortopiroksen – klinopiroksen, olivin – spinel, olivin – ortopiroksen, ilmenit – olivin, ilmenit – ortopiroksen, ilmenit – klinopiroksen, kordijerit – spinel, klorit – kloritoid** i niz drugih dvofaznih sustava.

Postoje i geotermometri koje čine tri faze, a dalje će biti navedeni tek neki: olivin – ortopiroksen – kremen, granat – plagioklas – olivin, spinel – amfibol – granat i slični. O postojanju još niza geotermometara koji su uvjetovani četirima fazama ovdje je dalje suvišno i pisati. Njihovo je postojanje jako bitno spomenuti da bi se u potpunosti shvatili kontekst i načela primjene ovakvih načina determinacije tlaka i temperature. Kako je i termodinamička pozadina pojedinog geotermometra izrazito komplicirana i ne spada pod geološko polje istraživanja, neki će od korištenih modela biti objašnjeni osnovno pri iznošenju rezultata jer je procijenjeno da će tako biti logičnije i smislenije. Ovdje je samo primjera radi i lakšeg razumijevanja pokazano osnovno načelo primjene nekih ovdje nekorištenih modela. Tako se geotermometar klorit-kloritoidni temelji na izmjeni i količinskom odnosu dvovalentnih magnezija i željeza preko reakcije **Fe-kloritoid + Mg-klorit = Mg-kloritoid + Fe-klorit**. Preraspodjela magnezija i željeza i njegova ovisnost o temperaturi između klorita i kloritoida dana je strogo određenom matematičkom formulom koju iznose Vidal i njegovi suradnici (1999.). Kako slijedi, ona uključiva i parametar  $K_p$ , a on predstavlja koeficijent preraspodjele (distribucije; stoga u literaturi uglavnom  $D$  u indeksu). Isti se računa ovako:  $K_p = (\text{Fe/Mg})_{\text{CTD}} / (\text{Fe/Mg})_{\text{CHL}}$ . Što je ravnotežna temperatura veća, to je ovaj koeficijent bliži jedinici. Neovisan je (baš kao i cijela ova metoda) o tlaku pa je njega moguće u izračunu doslovno zanemariti, odnosno aproksimirati. Pokriva temperaturni raspon facijesa zelenih do plavih škriljavaca i to temperature od okvirno 300 do 500 °C.

Dalje će biti naveden detaljniji pregled termodinamičke pozadine primjene geotermometrije na primjeru modela granat – ilmenit. Osnovna paradigma funkcioniranja ovog geotermometra je kationska razmjena dvovalentnih Fe i Mn između granatnih komponenti (almandin, spessartin) i ilmenitnih (ilmenit, pirofanit). Osnovna se reakcija temelji na formuli koja je navedena u nastavku:



Navedena je reakcija jedna od temperaturno najosjetljivijih pa je stoga ovo jedan od najpreciznijih geotermometara. Isti je utvrđivan i eksperimentalno i empirijskim proračunima uz usporedbu s kalibracijskim standardima za koeficijent distribucije u rasponu od 5.2 do 10.6. Osnovni je termodinamički odnos dan u formuli koja slijedi:

$$\Delta G_{(1,T)}^0 + \Delta V^0 \cdot \Delta P = -RT \ln K$$

Kako su eksperimenti dokazali da tlak nema ikakav bitniji matematički utjecaj u formuli, izraz za volumen (V) može biti zanemaren. Posljedično je i gore vidljivi umnožak tlaka i volumena ekvivalentan nuli. Stoga je moguće izjednačiti G kao slobodnu Gibbsovu energiju za neki tlak i temperaturu (normalno, u ovom geotermometru tlak je jediničan) s krajnje lijeve strane jednadžbe s izrazom krajnje desno, kako slijedi:

$$\Delta G_{(P,T)}^0 = \Delta H_{(1,T)}^0 - T \Delta S_{(1,T)} = -RT \ln K$$

U izrazu, H predstavlja entalpiju, dok S entropiju. Mjerne su jedinice za fizikalne veličine G i H cal/mol, a, logično, cal/mol/K za S. Promjena je toplinskog kapaciteta (C) također nezatna i može da se zanemari. Izraz R predstavlja univerzalnu plinsku konstantu, a K (koeficijent distribucije između Fe i Mn) može biti izračunat prema:

$$K = \frac{(X_{\text{Mn}}^{\text{gar}}) (X_{\text{Fe}}^{\text{ilm}})}{(X_{\text{Fe}}^{\text{gar}}) (X_{\text{Mn}}^{\text{ilm}})} = K_{D_{\text{Fe-Mn}}^{\text{gar-ilm}}}$$

$x$  ovdje predstavlja molne udjele. Vrijedi da je gornji izraz primjeren ukoliko u sustavu postoje idealne čvrste otopine. Ukoliko to one nisu, a uglavnom tako i je u prirodi, tada je potrebno u eksperimentu derivirati koeficijent aktiviteta u odnosu na karakterističan kemijski sastav i uzeti u obzir u sklopu prethodnog izraza. Slijedi iz toga:

$$K = \frac{X_{\text{Mn}}^{\text{gar}}}{X_{\text{Fe}}^{\text{gar}}} \cdot \frac{X_{\text{Fe}}^{\text{ilm}}}{X_{\text{Mn}}^{\text{ilm}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{Mn}}^{\text{gar}}}{\gamma_{\text{Fe}}^{\text{gar}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{Fe}}^{\text{ilm}}}{\gamma_{\text{Mn}}^{\text{ilm}}} = K_D \cdot K_\gamma$$

Upravo se na izvodu koeficijentata aktiviteta temelji osnovno načelo rada geotermometra usred specifične kalibracije prema kalibracijskim jednadžbama. Tako većina geotermometara ima niz svojih kalibracija koje daju više ili manje slične rezultate (dakle, ne postoji univerzalnost). Osnovna se eksperimentalna kontrola geotermometra temelji na sintetičkom stvaranju granata i ilmenita različitih odnosa komponenata na način da se miješaju različite količine sastavnih oksida, ponekad i metala (da bi se, primjerice, dobio granat od 75 % spessartina i 25 % almadinske sastavnice). Zatim se željena smjesa oksida u slučaju granata četiri do sedam sati izlaže temperaturi od 1100 °C i tlaku 20 kbar (uz pomoć argona). U slučaju ilmenita primjenjiva se hidrotermalni tretman dug dva do čak pet dana pri temperaturi od 800 °C i dva do pet kbar. Proizvodnju minerala potrebno je vršiti u odgovarajućem posuđu od srebrno-paladijske legure ili posebnog teškotaljivog stakla.

Potvrda homogenosti i kompozicijskog integriteta izvršava se metodama XRD i EPMA-om, kako navode autori Mark Pownceby i suradnici u časopisu *Contributions to Mineralogy and Petrology* (1987.) u članku *Fe-Mn partitioning between garnet and ilmenite: Experimental calibration and applications*. Daljnji su ključni izrazi dani u nastavku, prvo za ilmenit, pa odmah i za granat:

$$\alpha_{\text{FeTiO}_3}^{\text{ilm}} = (X_{\text{Fe}} \cdot \gamma_{\text{Fe}})$$

$$\alpha_{\text{MnTiO}_3}^{\text{ilm}} = (X_{\text{Mn}} \cdot \gamma_{\text{Mn}})$$

$$RT \ln \gamma_{\text{Fe}} = (X_{\text{Mn}}^{\text{ilm}})^2 \cdot W_{\text{FeMn}}^{\text{ilm}}$$

$$RT \ln \gamma_{\text{Mn}} = (X_{\text{Fe}}^{\text{ilm}})^2 \cdot W_{\text{FeMn}}^{\text{ilm}}$$

$$\alpha_{\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{gar}} = (X_{\text{Mn}}^{\text{gar}} \cdot \gamma_{\text{Mn}})^3$$

$$\alpha_{\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}} = (X_{\text{Fe}}^{\text{gar}} \cdot \gamma_{\text{Fe}})^3$$

$$RT \ln \gamma_{\text{Mn}} = (X_{\text{Fe}}^{\text{gar}})^2 \cdot W_{\text{FeMn}}^{\text{gar}}$$

$$RT \ln \gamma_{\text{Fe}} = (X_{\text{Mn}}^{\text{gar}})^2 \cdot W_{\text{FeMn}}^{\text{gar}}$$

Posljednje je izraze moguće zatim unijeti u početnu jednadžbu s entalpijom i entropijom i matematički izvesti izraz za izračun same temperature. Ovdje to neće biti rađeno budući da je osnovna svrha razumijevanja rada modela ispunjena. Danas je moguće lako pronaći i brojne pripremljene proračunske tablice u koje je dovoljno samo unijeti analitičke parametre i očitati iznose tlaka i/ili temperature.

S druge se strane kao geobarometar često koristi fengit iz skupine bijelih tinjaca, točnije udio Si u njemu. Ova je skupina iznimno osjetljiva na promjene tlaka, što potvrđiva niz eksperimentalnih potvrda u nizu različitih (pod)sustava: NKMASH, KMASH, NKASH, KFASH i drugim. Iz ovih su eksperimenata izvedene dvije matematičke formule primjenjive u praksi i u objema je potrebno napraviti procjenu temperature i njezin unos u formulu. Prva formula uzima u obzir samo sastav Si, dok druga kalkulira koristeći Si i Mg, budući da je, kako je poznato, posljednjespomenuti element jako ovisan o izmjenama i tlaka i temperature. Matematički izvod i sadržaj formula nisu tema rada i posljedično ih nema potrebe prikazivati. Slično funkcionira i geobarometar koji promatra udio Al u hornblendu. Složeniji su geobarometri oni koji uključuju raspad albita i anortita u ovisnosti o tlaku (**albit = jadeit + kremen**, odnosno **anortit = kalcijski granat grossular + disten + kremen** – poznat pod skraćenicom GASP).

Ovdje nisu primjenjivi. Poznato je i da količina natrija može biti korelirana s utjecajem tlaka. Naime, natrij je jedan od većih kationa (izračunatog atomskog polumjera od 186 pm) i moguće ga je količinski primjetnije ugurati u kemijske rešetke samo korištenjem visokog tlaka. Moguće je uzeti u obzir i značaj pojedinačnih mineralnih faza u vidu kvalitativnog opisa: disten, jadeit, ostali natrijski pirokseni i amfiboli (npr. kroisit-ribekit), grafit (metamorfizam organske tvari), staurolit i tako dalje, pa čak i stijena (primjerice eklogita). Isto vrijedi i kod kvalitativne primjene geotermometara, a, primjera radi, spomenut će se wollastonit, čiju se pojavnost i genezu veziva uz uži temperaturni raspon od stotinjak °C oko temperature 500 °C. Zapravo su svaki mineral i svaka stijena primjenjivi u ovom pogledu, samo je pitanje preciznosti i točnosti i iskoristivosti u konkretiziranom primjeru.

## 5. REZULTATI I DISKUSIJA

### 5.1. MAKROSKOPSKI I MIKROSKOPSKI OPIS

Odmah na početku treba podsjetiti kako istraživanje počinje od dvaju uzoraka dobivenih jezgrovanjem usred istražnog bušenja, a ti su uzorci, kako je napisano, imenovani oznakama SB 208–1 i SB 208–2 i njihov je makroskopski izgled dostupan na fotografiji, odnosno slici 6. Vrijedi podsjetiti i ukratko nadopuniti opis: jezgre su naoko sivozelene ili smečkaste boje. Pokazuju makroskopski vidljivu škriljavu teksturu, iako ona nije razvijena idealno, barem ne usred promatranja rezolucijom golog oka. Zelenkastu nijansu stijena duguje očekivano kloritima i možebitno amfibolima, a svjetluckavost i sedefast sjaj tinjcima, prevladavajuće biotitima. Bjelkasta do sivkasta sitna i nepravilna zrna predstavljaju kremensko-feldspatsku masu. Ovakvim promatranjem, naravno, nemoguće je detaljnije precizirati mineralni, a kamoli kemijski sastav. Smečkaste zone zone su trošenja i riječ je o limonitnim korama i presvlakama.

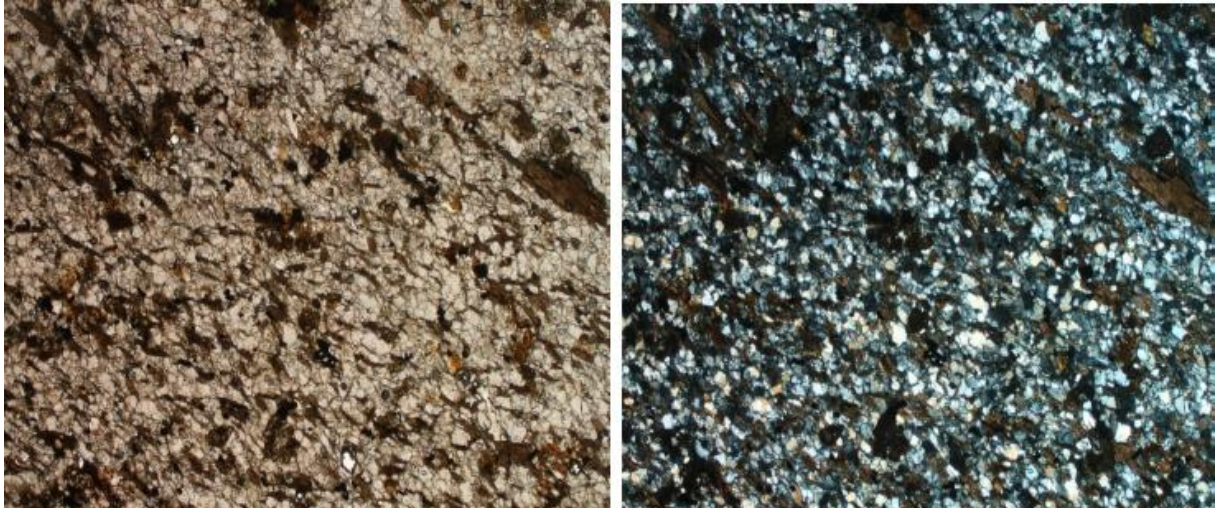
Vidljive su i mnoge raznoliko orijentirane sivkaste žile koje predstavljaju nakupine felsičnih (leukokratskih) minerala. Njihov je raspored kaotičan i ne može se korelirati sa škriljavosti koju stijena pokaziva. Opisivani su uzorci mehanički jako slabi i mrvljivi, i to najprije zbog načina pridobivanja (dubinsko bušenje i uzorkovanje). Unatoč toj nepovoljnoj činjenici, uspješno su izrađena četiri mikroskopska preparata koja su istraživana optičkim mikroskopima s Mineraloško-petrografskog zavoda Geološkog odsjeka PMF-a u Zagrebu (ostale detalje vidjeti na nadolazećim mikrografijama). Uzorci su označeni rednim brojevima od prvog prema četvrtom. Mikroskopski preparati 1 i 2 dobiveni su iz uzorka SB 208–1, a preostala dva preparata iz SB 208–2.

Opisat će se rezultati mikroskopske analize i priložiti odgovarajuće mikrofotografije uz naznake ukupnog povećanja prilikom snimanja. U *uzorku 1* zamijećene su sljedeće mineralne faze: kremen, feldspati, biotiti, granati i opaki minerali. Njihovi su modalni odnosi procijenjeni kako piše u nastavku: 70 % kremensko-feldspatske faze, 25 % biotita, 4 % ostalih faza poput trošnih željezovitih limonitnih spojeva, granata i staurolita, a preostalih 1 % čine rijetki opaki minerali. Uzorak pokazuje škriljavost, ali ona nije previše idealna i djeluje kao da je „iskidana“ i isprekidana, vjerojatno usred sekundarnih pritisaka. U jednoj polovini uzorka gdje je škriljavost jasnija lijepo se odvajaju zone kremensko-feldspatskog od zona tinčastog sadržaja. Ove su prve zone ili domene mikrolitona, a drugospomenute zone klivaža. Na mikrofotografijama koje slijede moguće je uz detaljniji opis slike vidjeti mikroskopski izgled prvog preparata i to na slikama 7 i 8. Na većim zrnima kremenata i feldspata raspoznaje se undulozno potamnjenje ili čak jasno raspucana veća zrna u niz manjih i prevladavajući alotriomorfni (ksenomorfni) oblik. Biotiti su jasno smečkastih nijansi uz prepoznatljiv pleokroizam i također izrazito nepravilni. Trošne faze i vrlo sitne opake minerale teško je preciznije opisati ovakvom analizom. Iako očekivani u većem broju, granati su u ovom uzorku relativno rijetki, iako ih je sasvim dovoljno za potrebe analize. Pokazuju jasan idiomorfni oblik i česte kelifitske rubove u dodiru s okolnom masom usred lakšeg trošenja rubnih dijelova od jezgri minerala. Izotropni su i nisu zamijećeni anizotropni varijeteti poput hidrogrossulara, a pokazuju uglavnom blagu ružičastu boju i šagreniranu površinu.

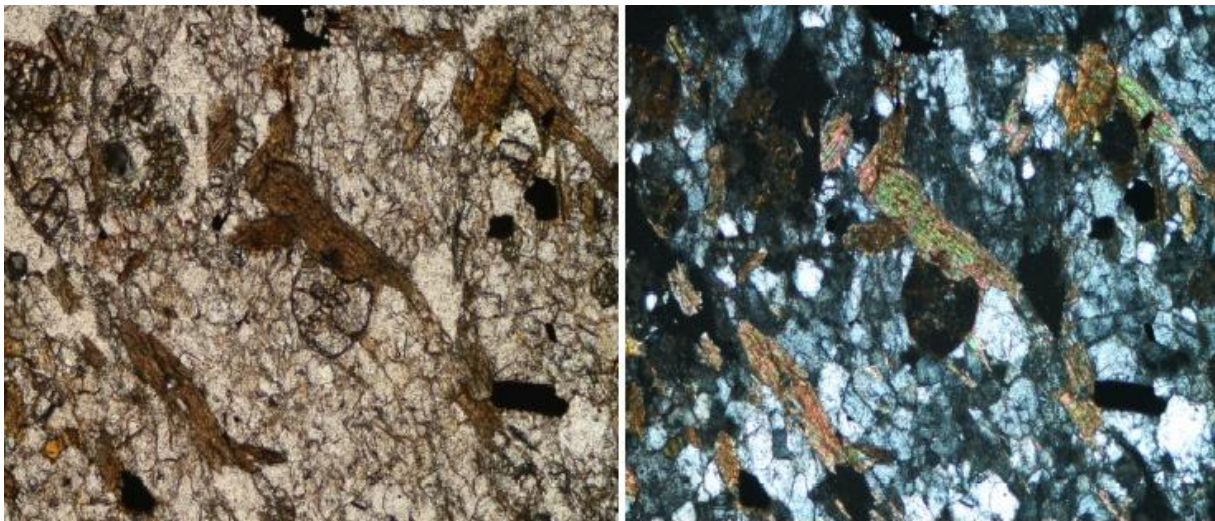
Bitno je reći i da su primijećeni vinskožučkasti minerali koji se nijansom boje ipak razlikuju od vrlo slične trošne mase. Uglavnom dolaze uz biotite, ali se od njih razlikuju bojom i izostankom jasnijeg pleokroizma. Površina im je mjestimično šagrenirana, a na jednom dijelu vidljiv je i sraslac dvojac. Iako je područje jako trošno i oštećeno tijekom izrade preparata pa bi i tu činjenicu trebalo imati na umu, moguće je sa sigurnošću prihvatiti takvo razdvajanje.

Oštro su reljefa i pokazuju interferiranje kao da se gleda prigušenu plavkastu, više sivkastu nijansu (dio čak čuva i žutu primarnu boju). Ove su faze određene kao stauroliti. Staurolit je monoklinski (klasa  $2/m$ ) nezosilikat Mohsove tvrdoće 7–7.5, a koji često dolazi u vidu pravokutnih ili kosokutnih porfiroblastičnih sraslaca, ovisno o sraštanju po {032} ili {232}, a otkud i vuče naziv (prema grčkim riječima *stauros* koja se prevodi kao *križ*, odnosno *lithos* –





Slika 7. Fotografija mikroskopskog izgleda uzorka 1 snimana bez analizatora (lijeva slika) i s uključenim analizatorom (desno). Prisutne su faze kremen i feldspati, biotitne zone, granat, staurolit, neprozirni i zone trošenja primarnih minerala. Moguće opaziti škriljavost koja nije idealno razvijena, ali ju se može pratiti preko položaja većih biotita. Petrološki je riječ o tinjčevim škriljavcima. Zrna kremenata raspucana, primjetne i žile pod kutovima u odnosu na škriljavost. Granat (kružni idiomorfni izgled) i staurolit (vinska nijansa žute) vide se na donjim polovinama slika u desno. Širina vidnog polja: 5.3 mm.



Slika 8. Fotografija mikroskopskog izgleda uzorka 1 snimana bez analizatora (lijeva slika) i s uključenim analizatorom (desno). Prisutne su faze kremen i feldspati, biotitne zone, granat, staurolit, neprozirni i trošni minerali. Uočljiva preferirana usmjerenost biotita. Na slici je prisutno nekoliko granata, najjasnije vidljiv onaj najveći u sredini slike, koji je rubom u dodiru s biotitom (u ravnoteži). Mjestimično primjetna rekristaliziranija zrna kremenata i u gornjem dijelu slike undulozna potamnjenja, a u manjoj mjeri raspucana veća kremenska zrna. Širina vidnog polja: 1.4 mm.

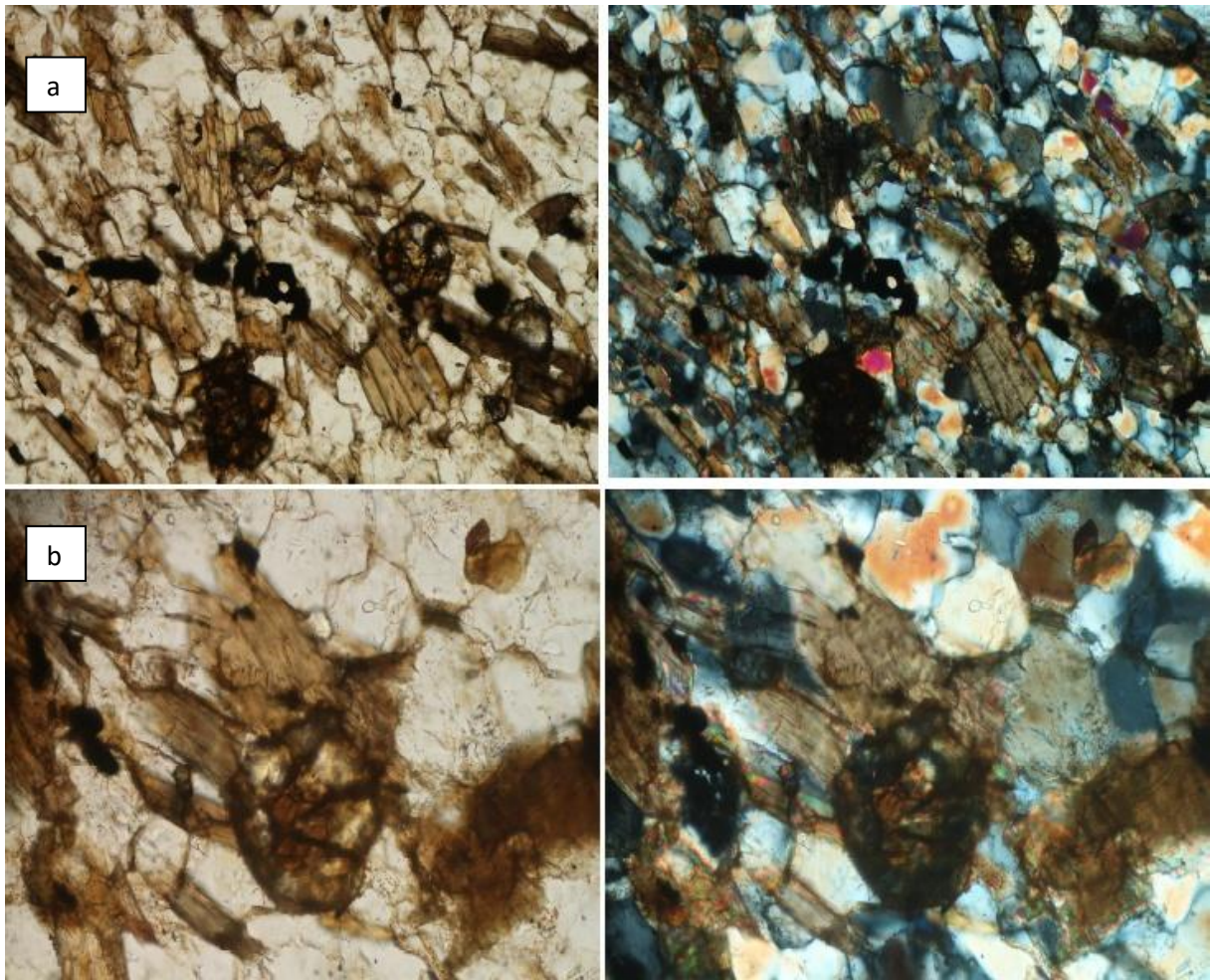
*kamen*). Tamne je crvenosmeđe ili crne boje, a kemijski ga čine kationi trovalentnog Fe, Mg i Zn, u kristalografski drukčijem položaju od Al. Također su prisutni i Si i Al u silikatnim tetraedrima.

Oni su bili puno uočljiviji u preostalim preparatima pa će na njima biti i rađene mikrofotografije. Na slikama 9, 10 i 11 dalje je moguće primijetiti vrlo jasne i kvalitetne slike dodira granata i biotita, što je iskoristivo u geotermobarometrijskim istraživanjima. Sve te tri slike čine mikrofotografije drugog ili trećeg preparata i to slike 9 i 10 drugog, a slika 11 trećeg preparata.

*Uzorak 2* na slikama 9 i 10 ne pokaziva značajnija odstupanja i razlike od onog prvoopisanog. Kremen (i feldspati) i dalje su sitniji, mjestimično veći i alotriomorfni uz jače izraženo međusobno otapanje zrna na površini dodira, što stvara nazubljenu morfologiju dodira. Opet se raspoznaju manja zrna nastala od prvotno većeg izlomljenog zrna.

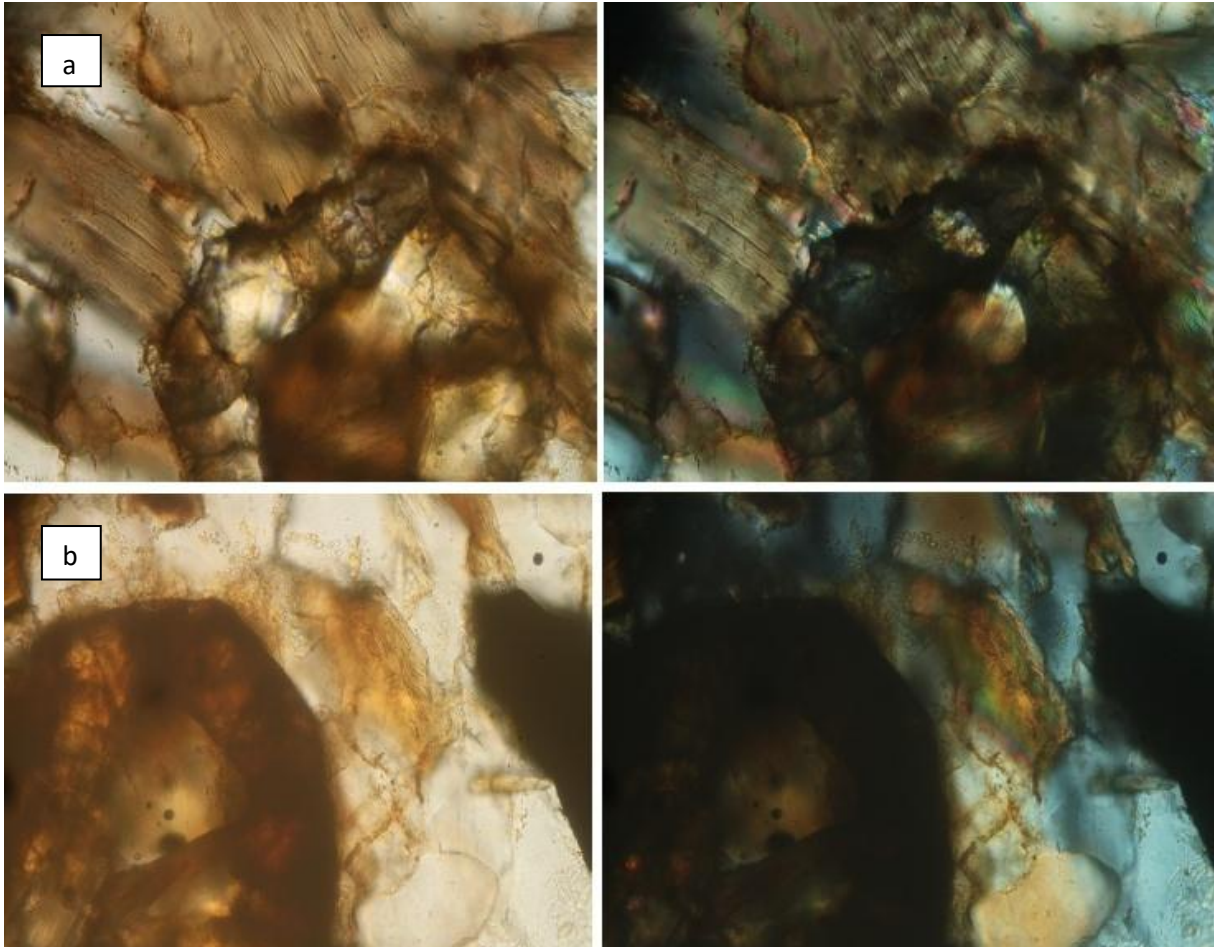
Biotitne su zone i dalje standardno uočljive, kao i rijetke žile uglavnom popunjene naknadno iskristaliziranim kremenom. Ovdje je određeno više jasno primjetnih granata, ali se lijepo i u kutu preparata može primijetiti opet vinkožuti mineral vrlo jasnog reljefa (negdje prema rubu samog preparata), a koji ne pokaziva izotropiju, iz čega se može zaključiti da nije riječ o polju ispunjenom kanadskim balzomom usred rubnog smještaja, nego staurolitu. Ipak, i ovdje ta faza nije usred lošeg položaja i kvalitete uzorka jasno izražena pa će nedvosmislena mikrofotografija staurolita biti tražena u sljedećim preparatima.

Ovdje također ne manjka trošnih željezovitih faza usred pripovršinskih alteracija. Modalni odnosi faza gotovo su identični, uz možda neznatno veći omjer biotita prema ostalim mineralima. Na mikrofotografijama drugog preparata skreće se pažnja posebno na izravan dodir granatnih i biotitnih zrna koja su u ravnotežnom stanju, a što može biti primjenjivo u geotermobarometriji.



Slika 9. **a)** Mikrofotografija uzorka 2 (**gornje slike**, lijevo bez i desno s uključenim analizatorom). Vidljive mineralne faze: kremen, feldspati, biotiti, granati i neprozirni minerali. U donjem desnom kvadrantu slike moguće je opaziti dodir zrna granata i biotita. To granatno zrno pokaziva i zonalnost i uklopke u središnjem dijelu, vjerojatno biotita. Primjetna preferirana orijentacija. Na zrnima kremena jasno undulozno potamnjenje.

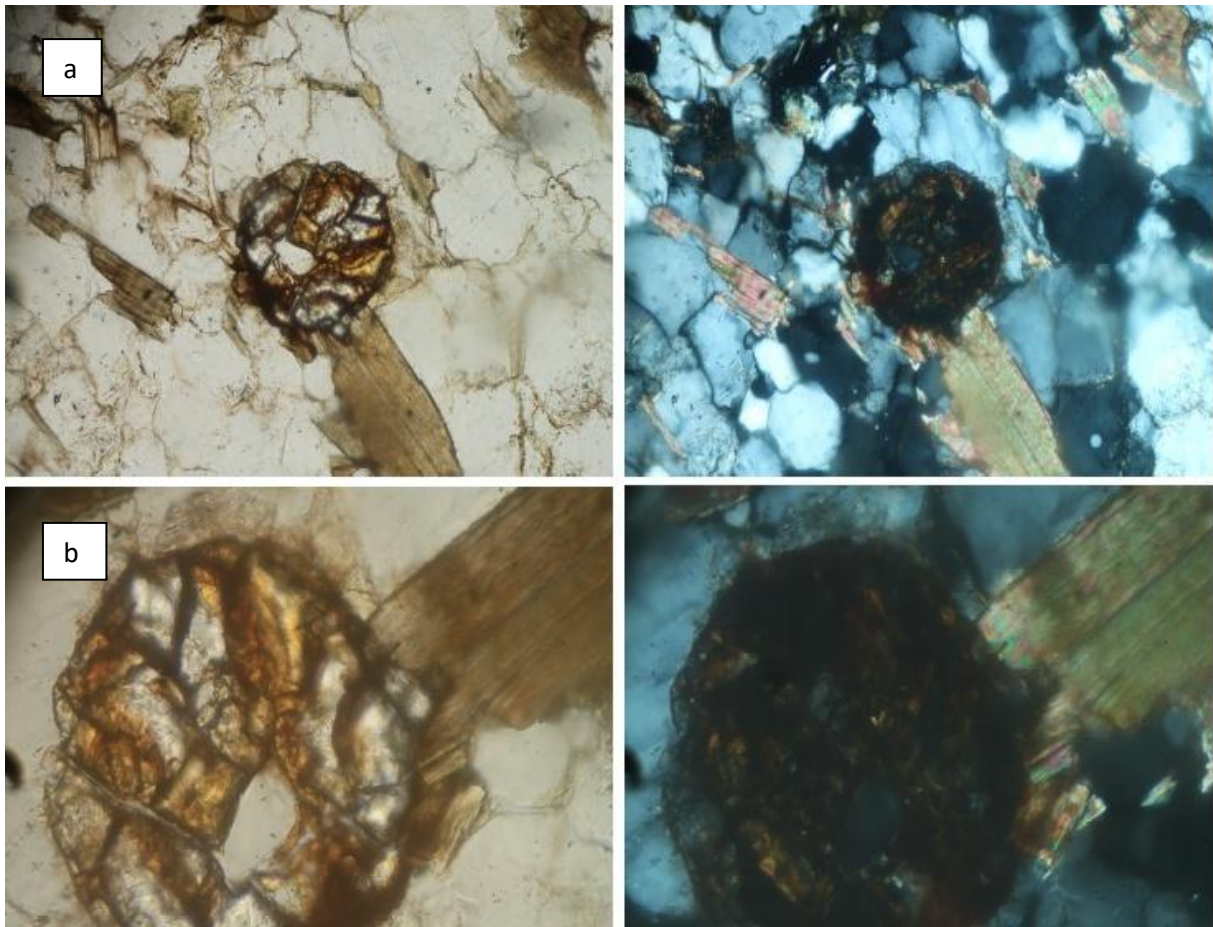
Širina vidnog polja: 1.4 mm. **b)** Mikrofotografija uzorka 2 (**donje slike**, lijevo bez i desno s uključenim analizatorom). Primjetne iste faze (kremen, feldspati, biotiti, granati, neprozirni minerali), naglasak na puno jasnijem i savršeno primjetnom dodiru granata i biotita. Širina vidnog polja: 0.7 mm.



Slika 10. **a)** Mikrofotografija uzorka 2 (**gornje dvije slike**, lijevo bez i desno s uključenim analizatorom). Izravan dodir zrna granata i biotita. Središnji dio granata sadrži uklopak biotita. Širina vidnog polja: 0.28 mm. Sa strane primjetan i kremen.

**b)** Mikrofotografija uzorka 2 (**donje dvije slike**, lijevo bez i desno s uključenim analizatorom). Jasnije vidljiv dodir granata i biotita. Širina vidnog polja: 0.28 mm.

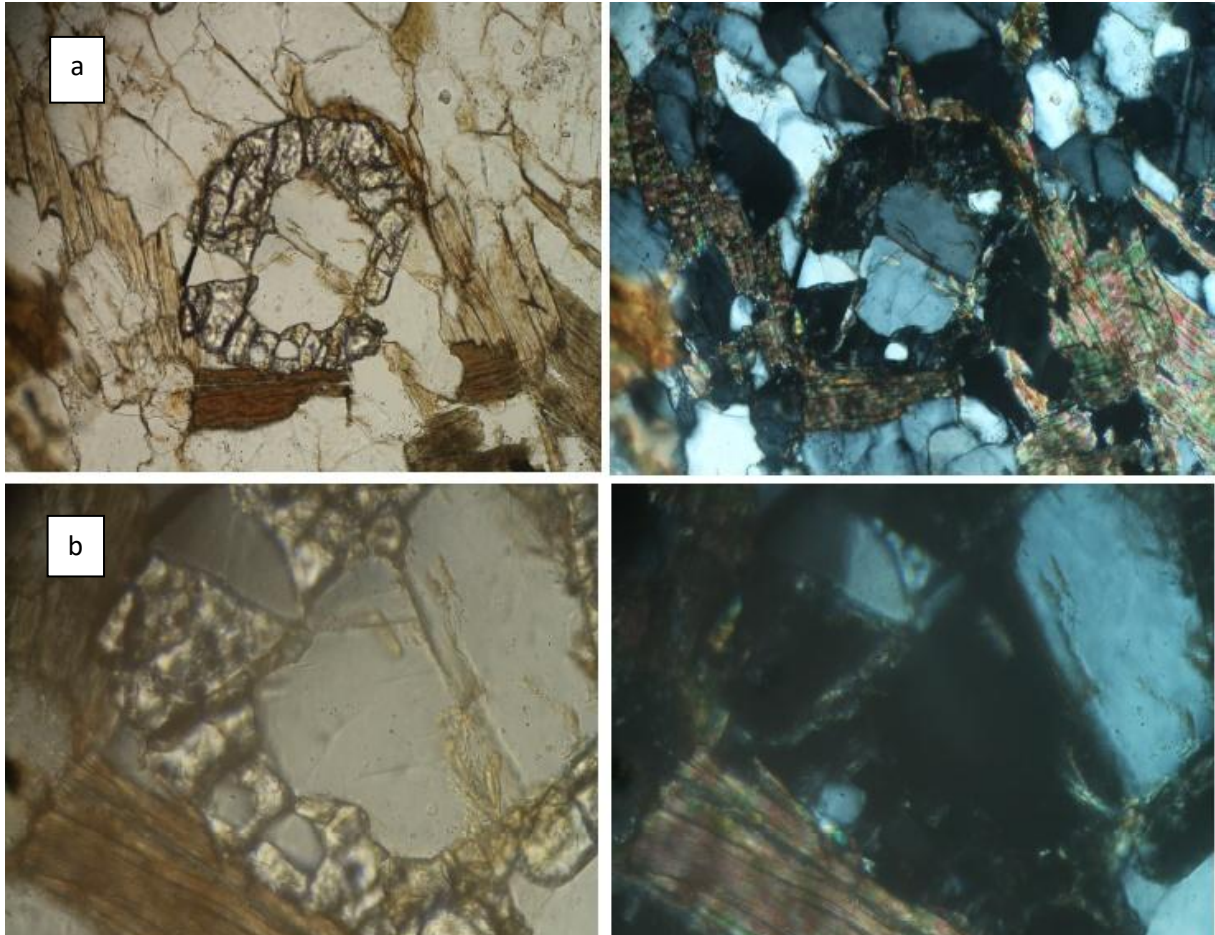
Sljedeća su dva uzorka (bitno je napomenuti) izrađena iz druge jezgre, one puno lošijih mehaničkih i reoloških svojstava. Stoga je za njihovu izradu trebalo nešto više vremena i uzorci pod mikroskopom izgledaju okvirno puno trošniji. To su uzorci 3 i 4. Mineraloški i strukturno gledano, gotovo da nema nešto što bi se posebno isticalo u odnosu na prijeobrađene preparate, a izuzev jače trošnosti i modalni omjeri uz minimalna odstupanja odgovaraju onima u prvim uzorcima.



Slika 11. **a)** Mikrofotografija uzorka 3 (**gornje slike**, lijevo bez i desno s uključenim analizatorom). Jasan dodir zrna granata i biotita. Primjetna preferirana orijentacija. Uokolo zrna kremena, anhedralna i s unduloznim potamnjenjem. Širina vidnog polja: 0.7 mm.

**b)** Mikrofotografija uzorka 3 (**donje slike**, lijevo bez i desno s uključenim analizatorom). Dodir granata i biotita u okružju zrna kremena. U središnjem dijelu šagreniranog granata uklopak kremena. Širina vidnog polja: 0.28 mm.

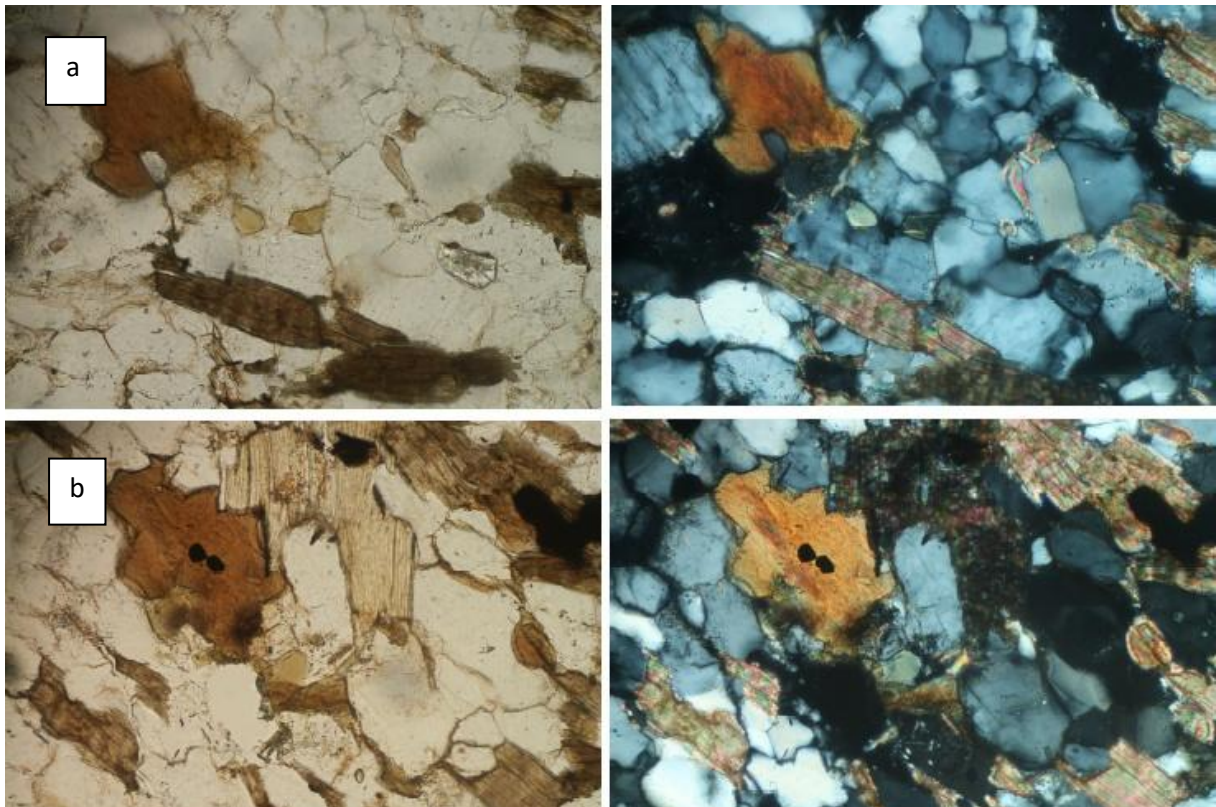
Četvrti preparat ostavljen je nešto veće debljine i posljedično interferencijskih boja viših redova u, primjerice, kremenu (zelena ili čak ljubičasta), a da bi se spriječilo potpuno uništenje preparata koji se već počeo uništavati u središnjem dijelu. Na slikama 11, 12 i 13 dani su prikazi mikrofotografija trećeg preparata, dok je na slici 14 predstavljen posljednji preparat. U ovim lošijim uzorcima stoga je gotovo nemoguće prepoznati staurolit i sigurno ga



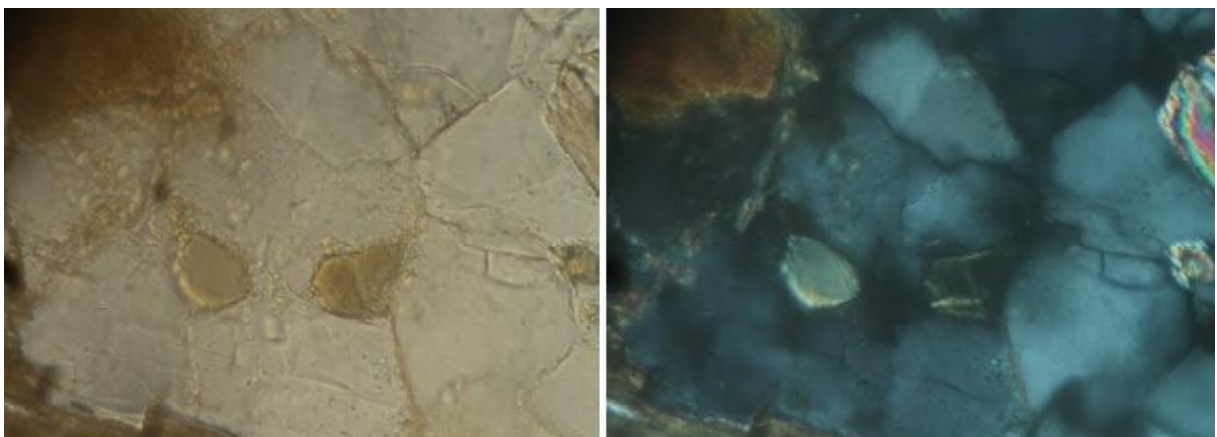
Slika 12. **a)** Mikrofotografija uzorka 3 (**gornje slike**, lijevo bez i desno s uključenim analizatorom). Naglasak na dodiru granata i biotita i savršeno očuvanoj inkluziji kremena u središnjem dijelu granata. Širina vidnog polja: 0.7 mm

**b)** Mikrofotografija uzorka 3 (**donje slike**, lijevo bez i desno s uključenim analizatorom). Element gornje slike dodatno uvećano prikazan. Dodir granata i biotita. Širina vidnog polja: 0.28 mm.

odvojiti od trošnih minerala pa čak i biotita, ali mjestimično je to ipak bilo moguće. Tako su ponegdje snimljeni vrlo kvalitetno očuvani stauroliti. Ovo posebno vrijedi kod trećeg preparata koji je nešto bolje izrađen od posljednjeg. Granati i drugi indeksni minerali također su opaženi. Sam mineral staurolit predstavljen je slikama 12, 13 i 14, vidljivima kako slijedi u nastavku.



Slika 13. Sve četiri mikrofotografije predstavljaju uzorak 3 (a i b). Lijeve fotografije bez i desne s uključenim analizatorom. Širina vidnog polja: 0.7 mm. Na svim četirima prisutna u središnjem dijelu staurolitna zrna poprečnog presjeka. Uokolo zrna kremenita i biotita, ponegdje feldspati prepoznatljivi po kalavosti i laganoj trošnosti (albiti). Moguće vidjeti veći broj neprozirnih minerala, a ima nešto i akcesornih, neimenovanih ovim načinom ispitivanja, kao u, primjerice, donjem desnom kvadrantu prve fotografije (a).



Slika 14. Mikrofotografija uzorka 4 (lijevo bez i desno s uključenim analizatorom). U središnjem dijelu dva poprečna presjeka staurolita unutar kremenskog matriksa. Vrlo izražen reljef i konture zrna uz karakterističnu vinskižutu boju. Širina vidnog polja: 0.28 mm.

Na mikrofotografijama je moguće konačno sumirati postojanje jedne (ne baš idealno razvijene, ali ipak uočljive) preferirane orijentacije. Osnovna je rastavna folijacija  $S_1$  jasno vidljiva na fotografijama i čine ju tinjci biotiti i iznimno muskoviti. Tu se govori o domeni klivaža. Druga je domena kremensko-feldspatska (mikrolitonska). Mjestimično je moguće uočiti i ovdje preferiranu orijentaciju tih zrna pod kutom u odnosu na glavnu folijaciju, u vidu nešto izraženijeg izduženja zrna u nekim dijelovima preparata. Ta dosta slabije izražena folijacija često se označava kraticom GSPO (engl. *grain shaped preferred orientation*). Već je istaknuto, riječ je o domeni mikrolitona. Neprozirni bi minerali do neke mjere mogli predstavljati i modificiranu organsku materiju budući da bi daljnja istraživanja svakako trebala pokazati da nisu dosegnute kritične temperature koje bi potpuno eliminirale mogućnost prisustva takve tvari. Može se još spomenuti i prisustvo deformacijskih lamela po većim zrnima kremenca, undulozno potamnjenje, polisintetske sraslačke lamele po albitima i *bulging*-rekristalizacija na granicama zrna kremenca.

## **5.2. CJELOSTIJEJSKA KEMIJSKA ANALIZA**

Metodama ICP-MS i ICP-ES na dvama promatranim uzorcima iz ovog rada provedena je i geokemijska analiza stijene i određeni su težinski postotni udjeli pojedinih glavnih elemenata i elemenata u tragovima. U tablici 1 predstavljen je prikaz s geokemijskim rezultatima uz prikazane podatke težinskih udjela – postotaka, odnosno udjela kao ppm za elemente u tragovima. UCC (*upper continental crust*) prema McLennanu (2001.) jedan je od standarda koji je moguće koristiti uz mnoge druge poput OIB-a (*ocean island basalts*) prema Sunu i McDonoughu (1989.) ili hondrita prema Boyntonu (1984.). U odnosu na njih mogu se vršiti normalizacije i uspoređivati podatci i dovoditi u konkretnu vezu s nekim geokemijskim izvorištem ili načinom postanka. Za normalizaciju i uspoređivanje podataka koristi se u pravilu program *GCDkit 3.00* (Janoušek i suradnici, 2006.), iako je na internetskoj stranici <http://www.gcdkit.org/download> moguće pronaći i novije verzije programa i koristiti ih legalno. Moguće je primijeniti i multielementne dijagrame, dvo- ili trokomponentne



dijagrame, kationske dijagrame, *spider*-dijagrame i cijeli niz posebnih dijagrama sa specifičnom namjenom detekcije. Zbog ogromne širine i prevelike obuhvatnosti ovog područja odabrani su samo neki pokazni dijagrami preko kojih je postignuta konkretna odredba geotektonskog podrijetla. Desetine ostalih dijagrama dostupne su u spomenutom programu pa bi za potrebe bilo kakvog dodatnog razmatranja bilo korisno iste tražiti i kombinirati u sklopu njega.

Tablica 1. Rezultati cjelostijenske kemijske analize za uzorak SB 208. Podebljanim slovima označeni i izdvojeni elementi rijetkih zemalja (REE).

<b>GLAVNI ELEMENTI</b>	<b>Udjeli glavnih elemenata u težinskim postotcima</b>	<b>ELEMENTI U TRAGOVIMA</b>	<b>Udjeli elemenata u tragovima u ppm</b>
SiO <sub>2</sub>	66.18	Ba	363
TiO <sub>2</sub>	0.82	Be	1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.97	Co	17.4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.82	Cr	96
MnO	0.14	Cs	2.2
MgO	2.35	Ga	13.4
CaO	2.22	Hf	4.3
Na <sub>2</sub> O	3.87	Nb	9.8
K <sub>2</sub> O	1.64	Ni	51
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.17	Rb	48.5
LOI (loss on ignition)	1.80	Sc	15
Ukupno	99.85	Sn	1
		Sr	345.3
		Ta	0.6
		Th	7.5
		U	1.6
		V	99

<b>GLAVNI ELEMENTI</b>	<b>Udjeli glavnih elemenata u težinskim postotcima</b>	<b>ELEMENTI U TRAGOVIMA</b>	<b>Udjeli elemenata u tragovima u ppm</b>
		W	0.5
		Zr	164.5
		Y	21.2
		La	32.2
		Ce	54
		Pr	6.75
		Nd	25.1
		Sm	4.71
		Eu	1.25
		Gd	4.3
		Tb	0.68
		Dy	3.91
		Ho	0.84
		Er	2.47
		Tm	0.34
		Yb	2.26
		Lu	0.33

U tablici 2 dan je prikaz s popisom elemenata u tragovima i posebno izdvojenom skupinom elemenata rijetkih zemalja s pripadajućim numeričkim vrijednostima koje se odnose na njihove količinske udjele u jedinici ppm (mikrogram elementa po gramu uzorka). Ispisane su referentne vrijednosti za standarde *hondrit*, *primitivni plašt*, *N-MORB*, *E-MORB* i *OIB*. Poznavajući vrijednosti izmjerene na uzorku SB 208, moguće je vršiti usporedbe i izrazitost odstupanja od pojedinog standarda, a što je najprikladnije uočavati pomoću dijagrama elemenata normaliziranih na neki od tih standarda. Time je moguće proučiti koliko promatrani uzorak odstupa od pojedinog standarda i zaključiti o njegovom podrijetlu unutar geotektonskog sklopa.

Nastavno je u okviru slike 15 predstavljen programom Microsoft Excel izrađen *spider-tip* dijagrama gdje su referentne vrijednosti odabranih standarda unesene i uspoređene s onima uzorka SB 208. Već je prvim pogledom na dijagram primjetno podrijetlo SB 208 iz nekog felsičnijeg materijala jer su primjetna jaka odstupanja od vrijednosti standarda u kojima se ogledaju mafitnije stijene. Osobito jako odstupanje od hondrita, primitivnog plašta i N-MORB-a, a donekle i E-MORB-a, vidljivo je kod lakih elemenata rijetkih zemalja (LREE), a ono se smanjiva već kod srednjih (MREE) i gotovo ujednačava kod teških elemenata rijetkih zemalja (HREE). Dakle, nije moguće da bi izvor opisivanog uzorka i na koji način bio izravno paleoplašt niti uopće bilo koji dio „recentnog“ plašta, kao niti srednjeoceanski hrbat pa podrijetlo treba tražiti dalje, budući da je puno izraženija podudarnost s OIB-om i UCC-om.

Proizlazi dalje činjenica da se linije standarda UCC-a i SB 208 gotovo idealno podudaraju, dok je u usporedbi s OIB-om primjetno odstupanje kod LREE, a najjasnije se očitava kod MREE. Isto bi bilo potvrđeno i normalizacijskim ili bilo kojim drugim dijagramima temeljem samog promatranja numeričkih odnosa. Sama geokemija ovdje usmjerava prema zaključku kako je izvor SB 208 negdje unutar gornjeg dijela kontinentalne kore, po svemu sudeći neki pelitni materijal oblikovan prije toga trošenjem neke felsične granitoidne stijenske mase (pojednostavljeni redosljed: *granit – trošenje/alteracija – pelit – metapelit*). Jedini geotektonski odnos ploča koji je mogao kreirati metamorfizam granitoida u sadašnji SB 208 jest konvergentni, dakle subdukcija ili kolizija. Daljnjim bi istraživanjem bilo moguće tražiti protolite granitoida i pokušati odrediti i njihov pretmagmatski izvor ili izvorište u susjednim planinama okolo Papuka, ali to ovdje nije predmet ispitivanja u tolikoj mjeri. Neka razmatranja jesu ipak vidljiva u poglavlju o prethodnim saznanjima geoznanstvenika.

S obzirom na to da je količina Al u svakom pogledu i mjeri veća od ukupne količine K, Na i Ca, može se reći da je stijena izrazito peraluminozna, kako je i očekivati zbog prevlasti peraluminoznih minerala. ASI (*aluminium saturation index*), koji u omjer stavlja sadržaj aluminijskih minerala prema ukupnom alkaliju i Ca, iznosi visokih 1.94. Elementi Al, P i Ti u stijenama granitoidnog, ali i bazičnog tipa, ponašaju se imobilno, dok Ca i Na pod utjecajem metamorfizma i najviše fluida (hidroterme, metasomatizam) postaju poprilično mobilni.

Tablica 2. Prikaz izrađen pomoću proračunske tablice paketa Microsoft Office (Excel). Popis određenih elemenata u tragovima i njihovih udjela (jedinica: ppm) s posebno izdvojenim elementima rijetkih zemalja za odabrane standarde prema Sunu i McDonoughu (1989.). Izvor stanadarda i njegovih podataka: <https://earthref.org/GERMARD/reservoirs/>.

<b>Trace element normalization standards from Sun and McDonough, 1989</b>					
<b>element *</b>	<b>Chondrite</b>	<b>Primitive mantle</b>	<b>NMORB</b>	<b>EMORB</b>	
Cs	0,188	0,0079	0,007	0,063	
Rb	2,32	0,635	0,56	5,04	
Ba	2,41	6,989	6,3	57	
Th	0,029	0,085	0,12	0,6	
U	0,008	0,021	0,047	0,18	
Nb	0,246	0,713	2,33	8,3	
Ta	0,014	0,041	0,132	0,47	
Pb	2,47	0,071	0,3	0,6	
Sr	7,26	21,1	90	155	
Zr	3,87	11,2	74	73	
Hf	0,1066	0,309	2,05	2,03	
Y	1,57	4,55	28	22	
<b>REE normalization standards from Sun and McDonough, 1989</b>					
<b>element (ppm)</b>	<b>Chondrite</b>	<b>Prim. Mantle</b>	<b>NMORB</b>	<b>EMORB</b>	<b>OIB</b>
La	0,237	0,687	2,5	6,3	37
Ce	0,612	1,775	7,5	15	80
Pr	0,095	0,276	1,32	2,05	9,7
Nd	0,467	1,354	7,3	9	38,5
Sm	0,153	0,444	2,63	2,6	10
Eu	0,058	0,168	1,02	0,91	3
Gd	0,2055	0,596	3,68	2,97	7,62
Tb	0,0374	0,108	0,67	0,53	1,05
Dy	0,254	0,737	4,55	3,55	5,6
Ho	0,0566	0,164	1,01	0,79	1,06
Er	0,1655	0,48	2,97	2,31	2,62
Yb	0,17	0,493	3,05	2,37	2,16
Lu	0,0254	0,074	0,455	0,354	0,3

Stoga njihove odnose treba gledati u tom svjetlu. Općenito treba uvijek imati na umu da je korištenje glavnih elemenata i njihove varijabilnosti jako korisno pri klasifikaciji stijena, postavljanju korelacijskih odnosa i osnovnih petrogenetskih postavki, ali je definiranje geotektonskog smještaja potrebno činiti korištenjem elemenata u tragovima i izotopnog sastava. Zato nije potrebno detaljnije raščlanjivati glavne (bitne) elemente pojedinačno u ovom kontekstu.

Primjetna je veća količina Ba i Rb kod elemenata u tragovima, što je i podudarno s prisustvom K kojeg oni lako mijenjaju u tinjcima ili amfibolima poput hornblende, s tim da Rb ne ulazi toliko intenzivno umjesto K unutar hornblende. Nekompatibilnost poput Ba i Rb pokazuje i Y kojeg uglavnom koncentriraju granati i amfiboli, a čest je i u fazama koje ovdje nisu determinirane – titanitu (sfenu) i apatitu. Zbog podosta granata udio je Y povišen. Jednako je tako relativno izražen i udio Ni, Co i Cr, iako nije previsok da bismo mogli potvrđivati podrijetlo u izrazito bazičnom izvoru. Moguće je da je u složenom strukturnom odnosu orogenetskog područja došlo do blagog miješanja s nekim obližnjim mafitnim kompleksom (*magma mixing*) ili asimilacije.

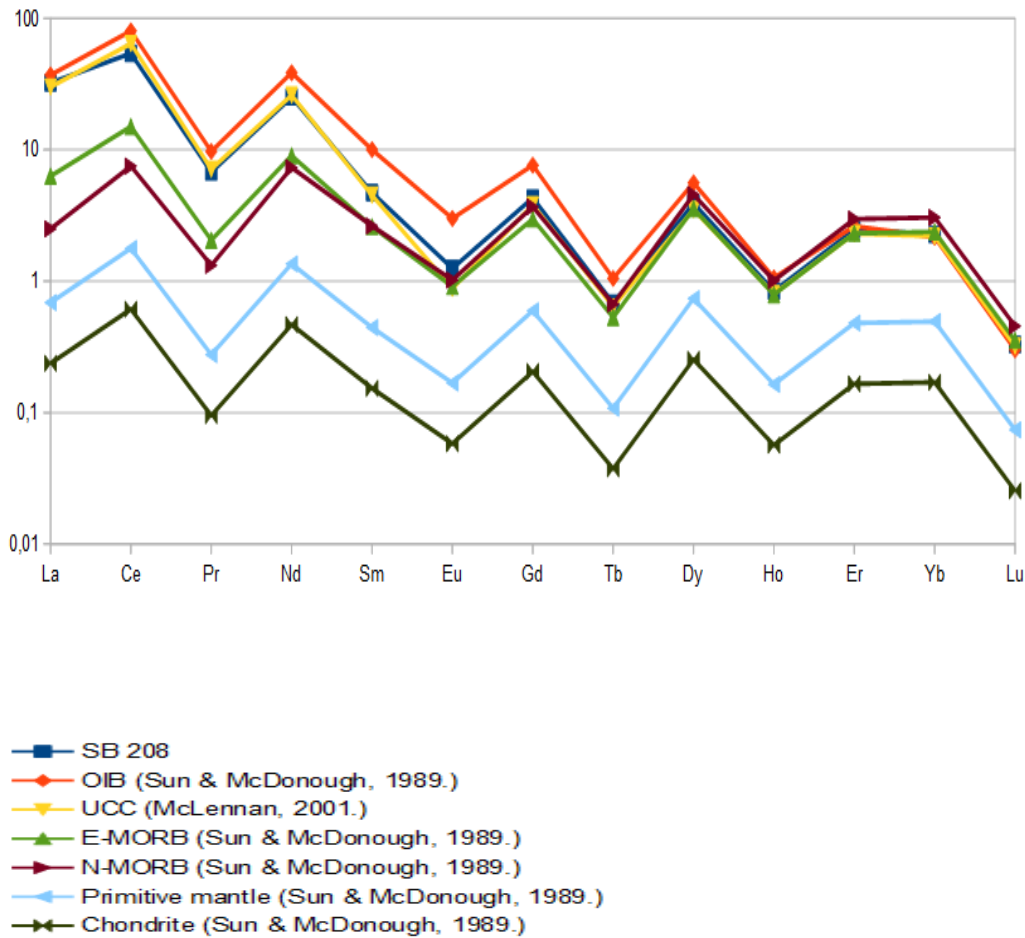
Viša je koncentracija i Sr. To je objašnjivo time da taj element ima dvojako ponašanje. Naime, isti je sklon zamjeni Ca u plagioklasima i znatno rjeđe K-feldspatima. Kako su ti elementi nestabilni pri visokom tlaku, tamo se ponaša inkompatibilno. Pri nižim i umjerenim tlakovima izrazito je kompatibilan, a to je ovdje slučaj. Zr i Hf uvijek dolaze usporedno (primjerice, mineral cirkon česta je i jedina ruda Hf), ali je, kao i u SB 208, Hf izrazito podređen.

Sama koncentracija Zr očekivano je visoka zbog naznaka granitoidnog podrijetla uzorka pa se zbog inkompatibilnosti Zr gomila u što više kiselijim stijenama. Donekle mijenjaju i Ti u titanitu ili rutilu, ali mineralna geokemija njih nije potvrdila, iako bi se možda u manjoj mjeri mogli i pronaći jako detaljnom analizom. Što se tiče Eu, negativna europska anomalija (promatrana u odnosu na očekivanu vrijednost, geometrijsku sredinu susjednih Sm i Gd), vezana uz plagioklas i ograničeno druge feldspate, potpuno je uobičajena. Brojčana vrijednost

iznosi 0.27 (negativna; manja od jedinične vrijednosti). Kod dvovalentnog europija, za razliku od ostalih REE, pri niskom se aktivitetu kisika isti ponaša anomalno prema ostalim REE pa je tu koeficijent raspodjele viši od 1.0, a ponašanje postaje uobičajeno pri visokim aktivitetima kisika.

Unutar skupine REE koristan je i omjer Sm/Nd. Njegova je vrijednost ovdje 0.19, a ona je podudarna s vrijednosti uobičajenom za stijene gornje kontinentalne kore. Primjerice, taj je omjer obično iznad 0.3 (poučeno viši) kod MORB-ova i sličnih materijala, ali i na mineralnoj razini kod, primjerice, granata. Razlog je u tomu što granati imaju tendenciju gomilati HREE i time je taj omjer tamo viši od 0.5. Primjeri drugih geoloških elemenata: šejl 0.209, morska voda 0.211. Naravno, granati ne čine toliki težinski udio uzorka da bi utjecali na ukupni cjelostijenski rezultat. Temelj takvog korištenja omjera Sm i Nd je pojava frakcioniranja unutar skupine REE i odnos atomskog naboja prema polumjeru (ionski potencijal ili snaga polja), kao i odgovarajući koeficijent raspodjele (*partition coefficient*) specifičan u odnosu na druge faze. Temeljem istog načela moguće je koristiti i omjer Rb/Sr, ali i izotopne vrijednosti ovih dvaju omjera. Iznos Rb/Sr jednak je 0.14.

Zanimljivo je spomenuti i dijagram Zr/Ti – Nb/Y koji je zapravo izvedenica iz klasičnog TAS (*total alkali silica*)-dijagrama prema Winchesteru i Floyd (1975.) i modifikaciji prema Pearceu (1996.). Izvor dijagrama nađen je na [https://www.researchgate.net/figure/Classification-of-the-Kilimafedha-volcanic-rocks-using-the-Nb-Y-Zr-Ti-diagram-of\\_fig7\\_258385683](https://www.researchgate.net/figure/Classification-of-the-Kilimafedha-volcanic-rocks-using-the-Nb-Y-Zr-Ti-diagram-of_fig7_258385683) bez izravnog uvida u literaturu spominjanih autora. Pri tomu omjer Nb/Y ima ulogu zamjene ukupnih alkalija s TAS-dijagrama, a Zr/Ti silikatne komponente. Načelo korištenja je da usred porasta i promjene alkalnosti (od toleitnog do alkalnog stadija) dolazi do snažnog obogaćenja Nb i blagog Zr, a s druge strane zanemarivog kod Ti i Y. Treba napomenuti da je ovaj dijagram primarno predviđen za vulkanitni tip stijena, ali bez potrebe da ga se koristi za suviše precizne odredbe, ovdje će biti iskorišten samo za svrhu opće determinacije potencijalnog protolita. Omjer Nb/Y mjera je alkalnosti. Pri tomu je Nb nekompatibilan, a Y kompatibilnog ponašanja. Svrha je očuvati njihov omjer, a usred različitog i suprotnog ponašanja taj će omjer biti okvirno zadržan čak i usred magmatskih frakcionacijskih i metamorfnih alteracijskih procesa.



Slika 15. Dijagram s prikazom sadržaja elemenata u tragovima po pojedinim odabranim standardima u odnosu na promatrani uzorak SB 208. U tumaču razdvojeni i opisani standardi s navedenim izvorima putem kojih su pronađene točne vrijednosti. Dijagram osobno izrađen pomoću programa Microsoft Excel. Izvor geokemijskih podataka i parametara: <https://earthref.org/GEMRD/reservoirs/>.

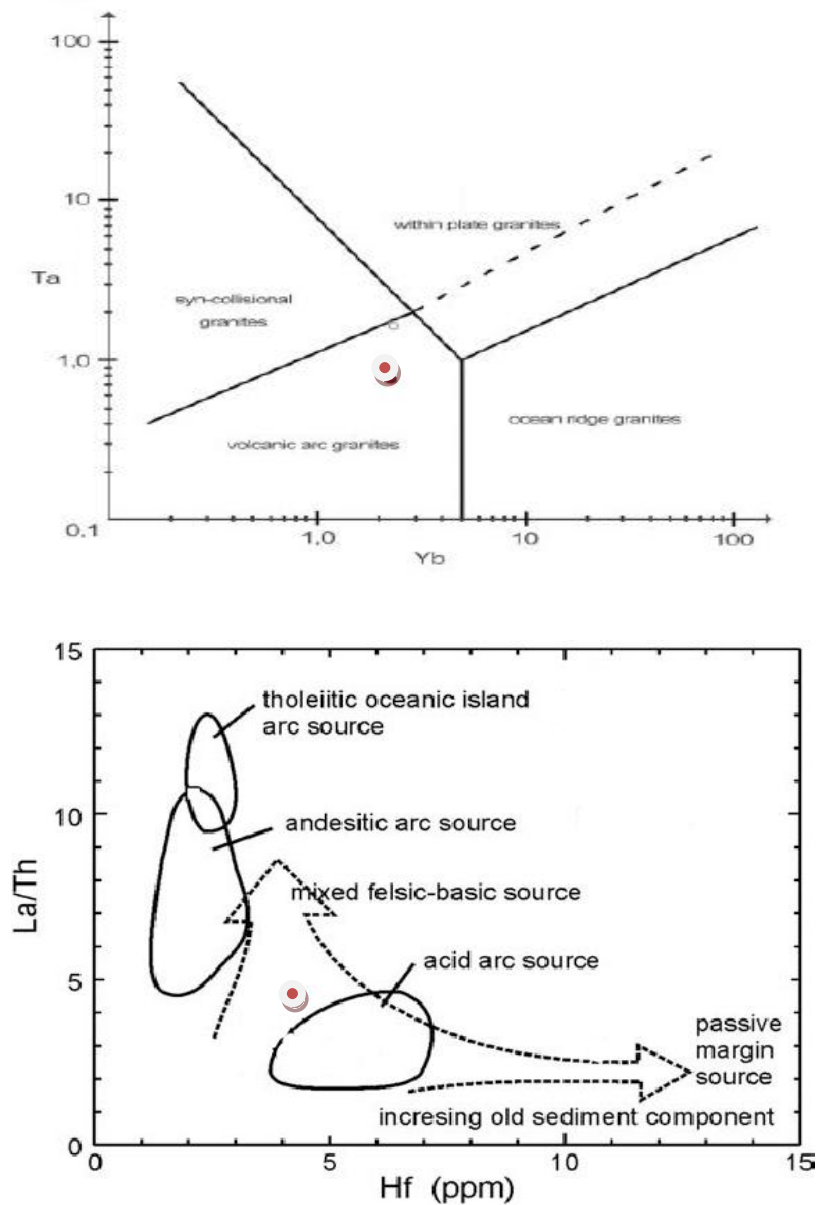
Omjer Zr/Ti mjera je diferencijacije, odnosno frakcionacije. Ti s vremenom, prilikom frakcioniranja usred nastanka željezovito-titanijskih minerala, postaje kompatibilan i time i njegova koncentracija postaje promjenjiva. Zato je temeljna paradigma njega staviti u odnos s elementom koji je stalno kompatibilan i time ne mijenja svoju koncentraciju tijekom frakcioniranja. Jasno, odabran je Zr. Uzimajući u obzir rezultate za SB 208 i ne ulazeći u kompliciranu raspravu o upotrebljivosti ovog dijagrama za primarnu determinaciju u ovom slučaju (što nije ni cilj), uneseni su podatci i polje unutar kojeg je određena stijena SB 208

bilo je riolit, dosta dalje od „bazičnih polja“. Time je dobivena još jedna smjernica o kiselom izvoru iz gornje kontinentalne kore. Korisno je istaknuti i internetski izvor <https://earthref.org/GERMRD/reservoirs/>. Na istom je moguće pronaći ogromnu količinu geokemijskih podataka i parametara svih izvora ili rezervoara i to po različitim standardizacijama, korisne znanstvene članke i upute o načinima geokemijskih izračuna i mnoge poveznice i savjete praktične primjene u znanosti.

Korištena su i dva diskriminacijska dijagrama i to dijagram Ta – Yb i s druge strane La/Th – Hf. Izgledi dijagrama, kao i rezultati kemijske analize, označeni su na dijagramima dostupnima u okviru slike 16 u nastavku. Ako bi se sumirao zaključak, oba dijagrama kao izvorište proučavanog metamorfita određuju kontinentalni vulkanski luk, pri čemu prvi dijagram izvorom određiva granitoidne kisele stijene, a drugi također upućiva na kiseli izvor, ali s blagim elementima i bazične sastavnice, budući da položaj tamnocrvene točke zalazi u to područje. Očita je podudarnost s prijenavedenim rezultatima normalizacije, posebno ako se stavi ponovni podsjetnik na količinu Ni, Co i Cr. Ovakvih je dijagrama puno, ali su temeljem prijedloga korišteni upravo ovi dijagrami.

Mnogo je još mogućnosti prikazivanja i grupiranja geokemijskih parametara, a u nastavku će biti spomenuta još jedna mogućnost. Riječ je o klasifikaciji stijena korištenjem kationskog dijagrama prema De la Rocheu (1980.), iako postoji i niz sličnih klasifikacija, poput one Jensenove. Sve je ove dijagrame također moguće povući iz programa *GCDkit*, neovisno o verziji istog. Za potrebe sistematizacije stijene potrebno je rezultate kemijske analize u težinskim postotcima preračunati u kationske omjere (*cation proportions*). Iste je moguće odrediti kao omjer težinskog postotka nekog oksida i relativne molekulske mase tog istog oksida te množenjem dobivenog iznosa brojem kationa u formulskoj jedinki oksida. Te je dobivene vrijednosti iz praktičnosti korištenja moguće pomnožiti brojem 1000 i tako postignuti iznosi čine milikatione.



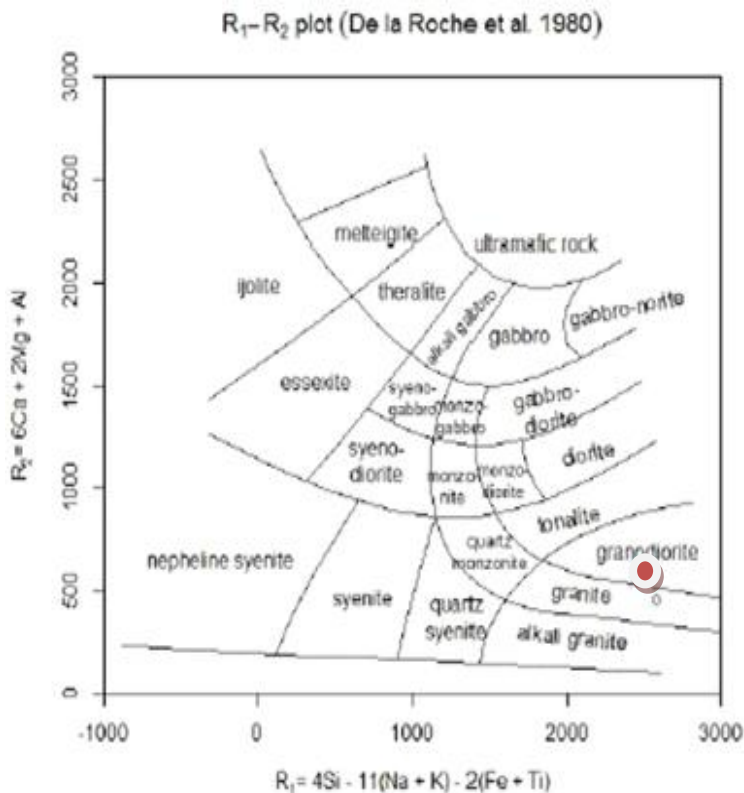


Slika 16. Diskriminacijski dijagrami Ta – Yb (gore; Pearce i suradnici, 1984.) i La/Th – Hf (dolje; Floyd i Leveridge, 1987.). Rezultati kemijske analize stijene uneseni tamnocrvenom točkom na obama dijagramima.

Spomenuti dijagram koristi vrijednosti  $R_1$  i  $R_2$  čiji je način izračuna sljedeći:  $R_1 = 4 \text{ Si} - 11 (\text{Na} + \text{K}) - 2 (\text{Fe} + \text{Ti})$ , odnosno  $R_2 = 6 \text{ Ca} + 2 \text{ Mg} + \text{Al}$ . Izgled dijagrama dostupan je ispod na slici 17 gdje je ujedno naveden i položaj rezultata proizlazećeg iz kemijske analize SB 208. Proizlazi tako položaj SB 208 unutar polja granodiorita, felsičnog granitoida s više od 90 % plagioklasa unutar ukupne količine feldspata u uzorku. Jasno je, dakle, da ovaj rezultat i obje vrijednosti s dijagrama obuhvaćaju većinu glavnih elemenata iz kemijske analize uzorka i stoga je ovakva analiza reprezentativna za praktički sve stijene. Ipak je mana zakrivljenost

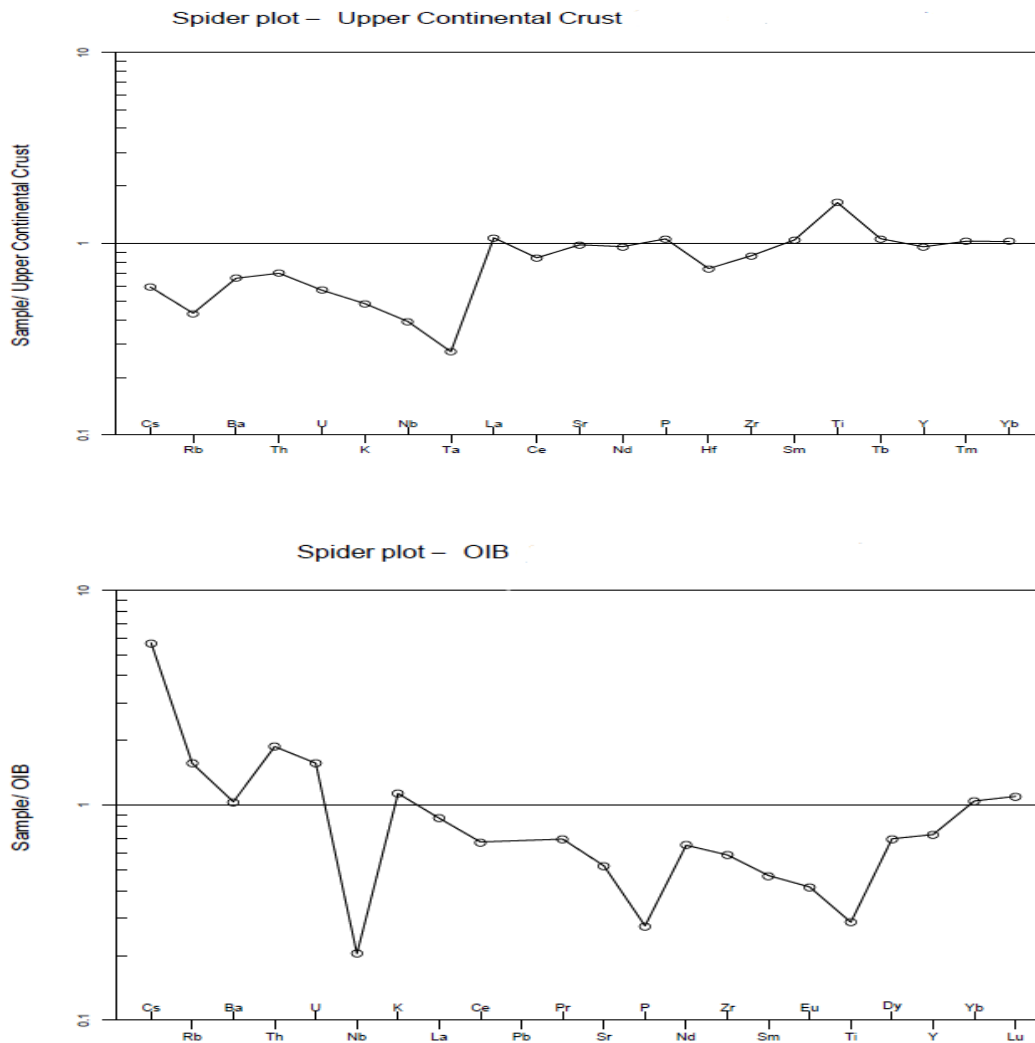
graničnih linija, što ih čini složenima za reproduciranje i jednako tako značaj  $R_1$  i  $R_2$  koji nemaju neko geološko utemeljenje, već su eksperimentalno proizvedeni.

U nastavku slijedi navod dijagrama koji su izrađivani temeljem analitičkih kemijskih podataka uzorka, ali sve prema korištenom programu. U svima su rezultati podudarni s onima priloženim, bez imalo značajnih odstupanja. To su prema *GCDkitu*: TAS-dijagrami po Le Basu i suradnicima (1986.) i Middlemostu (1994.), dijagram kalijskog nasuprot silicijskog oksida prema Le Maitreu (1989.) za odredbu subalkalne serije, dijagram Ab-An-Or prema O'Connoru (1965.) i AFM-dijagram prema Irvineu i Baragru (1971.) i stoga je opća preporuka koristiti spominjani program za bilo kakve potrebe klasifikacije, sistematizacije i genetske odredbe stijene.



Slika 17. Kationski dijagram prema De la Rocheu i suradnicima (1980.). Crvenom oznakom označen položaj uzorka SB 208. Cjelobrojne vrijednosti:  $R_1 = 2556$ ,  $R_2 = 644$ .

Završno je na slici 18 prikaz dijagrama elemenata uzorka normaliziranih na standard UCC prema McLennanu (2001.) i na OIB prema Sunu i McDonoughu (1989.). Primjetna je daleko izraženija podudarnost s UCC-om, a što je i očekivano i unaprijed pretpostavljeno u prijašnjim geokemijskim razmatranjima apsolutnih brojki (rezultata u odnosu na standarde). Bez opetovanog ponavljanja, dovoljno je pogledati dijagrame i ocijeniti je li prisutna pozitivna ili negativna anomalija nekog elementa (bilo da je iz skupine REE ili neki pojedinačni: Cs, Rb, Ba, Th, U, Nb, K, P, Sr, Zr, Hf, Ti ili ostali). O samom značenju nekog standarda već je pisano pri početku trenutnog potpoglavlja, kao i koji geotektonski značaj nosi svaki od njih. Ovdje vrijede isti zaključci koji su izneseni kao komentari na sliku 15, a oscilacije u prvom dijagramu (u vidu izraženijih pozitivnih ili negativnih anomalija) već su objašnjene u komentarima slike 16 procesima miješanja.



Slika 18. Dijagrami elemenata uzorka SB 208 normaliziranih na UCC (gornja slika, prema McLennanu, 2001.) i OIB (donja slika, prema Sunu i McDonoughu, 1989.).

### 5.3. MINERALNA KEMIJSKA ANALIZA

U prilogu su pod nazivom *Dodatak 1* uz ovaj rad pridodani rezultati kemijske analize pojedinačnih minerala iz promatranog uzorka SB 208, preciznije položaji analize. Očekivano, dan je pregled udjela oksida pojedinih glavnih (bitnih) i sporednih elemenata za nekoliko minerala, kako slijedi u nastavku: biotiti, muskoviti, granati, plagioklasi i jedan ilmenit. Naravno, riječ je o pojedinim „točkama“, odnosno mikrometarskim površinama koje su snimane unutar ukupne širine elektronskog snopa iz elektronske mikrosonde, odnosno mikroskopa. Sama je analiza izvršena uređajem CAMECA SX-100 na Geološkom institutu *Dionyz Stur* u Bratislavi (Slovačkoj). Točke/površine uzorkovanja označene su oznakama *an1* sve do *an14* u sklopu analiza 62/1 do 75/1. Rezultati iste te analize predstavljeni su u okviru tablice 3 ispod, s pridruženim brojčanim oznakama i imenom mineralne faze za koju predstavljaju rezultate. Sve su brojke, izuzevši polje  $-O=Cl$ , s dvama decimalnim mjestima.

U prvom je koraku izvršen preračun vrijednosti oksida elemenata iz kemijske analize u brojeve atoma po formulskoj jedinki (*atoms per formula unit* – apfu) po elementima s ciljem izračuna kemijskih formula na temelju određenog broja atoma kisika, a isto je posebno odrađeno za svih 14 analiza i pridodano za sve njih u *Dodatku 2*. Izračun je odrađen pomoću proračunskih tablica dostupnih na internetskoj stranici [www.gabbrosoft.org/spreadsheets.html](http://www.gabbrosoft.org/spreadsheets.html). Korištenje je jednostavno – rezultati kemijske analize po oksidima elemenata unose se u za to predviđena polja, a tablica dalje automatski vrši izračun apfu po elementima. Poveznica otvara put do niza tablica, ovisno o kojem je mineralu riječ. U slučaju granata, tablice vrše i izračun pojedinih komponenti – piropne, almadinske, spessartinske i grossularske, a u slučaju plagioklasa albitne, anortitne i ortoklasne komponente. Ovi su svi izračuni važni za daljnji postupak korištenja novih proračunskih tablica i to geotermobarometrijskog tipa za odredbu uglavnom temperature. Njihovo je načelo rada unos vrijednosti apfu nakon čega se vrši automatski preračun termometrijskih vrijednosti. U idućem poglavlju dani su pregledi takvih izračuna uz popratne poveznice (primjera radi, internetska stranica [www.earth.ox.ac.uk](http://www.earth.ox.ac.uk) omogućava niz geotermometara, poput granat-biotitnog).

Tablica 3. Kemijska analiza pojedinačnih minerala iz uzorka SB 208 metodom EPMA.

SB 208	62/1	63/1	64/1	65/1	66/1	67/1	68/1	69/1	70/1	71/1	72/1	73/1	74/1	75/1
	biotit an1	granat an2	granat an3	biotit an4	ilmenit an5	plagioklas an6	biotit an7	granat an8	muskovit an9	plagioklas an10	biotit an11	granat an12	granat an13	muskovit an14
SiO <sub>2</sub>	35,92	37,23	37,36	41,51	0,06	63,14	36,35	37,54	47,69	64,7	36,49	37,36	37,66	47,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,52	21,16	21,06	16,94	0,03	23,14	18,37	21,33	33,39	22,4	18,75	21,35	21,51	34,84
FeO	17,39	34,48	33,3	14,05	45,64	0,04	18,63	31,38	1,68	0,2	17,86	35,04	34,48	1,47
MgO	11,14	2,47	2,89	13,74	0,15	0,02	10,62	2,26	1,37	0	10,64	2,49	2,54	1,17
MnO	0,05	3,83	3,52	0,23	1,16	0	0,04	3,47	0,02	0	0,12	4,33	3,91	0,04
TiO <sub>2</sub>	1,42	0,13	0,07	1,47	52,54	0	1,59	0,1	0,65	0	1,38	0,05	0	0,44
CaO	0,29	2,5	3,77	0,06	0,03	4,79	0,15	5,74	0,06	3,65	0,11	1,63	2,65	0,03
SiO	0	0	0	0	0	0,08	0	0	0	0,1	0	0	0	0
Na <sub>2</sub> O	0,52	0,15	0,14	0,47	0,29	8,92	0,89	0,21	1	9,56	0,36	0,14	0,23	1,23
K <sub>2</sub> O	7,75	0,01	0	8,29	0,01	0,06	8,92	0,02	9,65	0,07	9	0,01	0	9,17
NiO	0,02	0	0	0,03	0	0	0,06	0	0	0	0	0	0,01	0,03
Cl	0	0	0	0,04	0	0	0,01	0	0,01	0	0,02	0	0	0
-O=Cl	0,0003	0	0	0,008	0,0002	0	0,0012	0,0003	0,0019	0	0,0048	0	0,0003	0,001
Total (F, Cl)	93,2	102,15	102,2	96,86	99,93	100,2	95,68	102,1	95,64	100,68	94,78	102,48	102,97	95,47

Kemijska mineralna analiza na pet je konkretnih površina (dalje: točaka) provedena na zrnima granata: *an2*, *an3*, *an8*, *an12* i *an13*. *an2* i *an3* vrlo su bitne analize budući da su dobivene na istom granatnom zrnju, *an2* na samom krajnjem rubu zrna, a *an3* u samom središtu. Središnja točka ima sljedeće udjele komponenata: almadinska 71.085 %, piroarna 10.992 %, grossularska 10.313 % i spessartinska 7.610 %. Rubna točka sljedećih je odnosa: almadinska 75.018 %, piroarna 9.566 %, spessartinska 8.439 % i grossularska 6.977 %. *an12* i *an13* također predstavljaju rubne točke i njihov je odnos komponenti vrlo blizak također rubnom *an2*. Točka *an8* također je rubna, ali vidljivo drukčijeg odnosa komponenata i to kako slijedi: almadinska 67.807 %, grossularska 15.891 %, piroarna 8.718 % i spessartinska 7,584 %. Ovdje je jedini razlog odstupanju otprilike dvostruko veća količina kalcija, nego u svim ostalima mjerenjima koja se odnose na granat i isto je povisilo iznos grossularske komponente, a većina je ostalih elemenata ujednačene količine u svim granatima (primjerice, silicijskog i aluminijskog oksida u svim granatima gotovo je identično gledajući težinske postotke).

Grupa granata dijeli se na dvije serije – seriju piralspita, koju čine piroar (Mg), almadin (dvovalentno Fe) i spessartin (Mn), i seriju kalcijjskih ugrandita, koju temelje uvarovit (Cr), grossular (Al) i andradit (trovalentno Fe). Ove dvije serije pokazuju ograničeno miješanje pa tako u slučaju prevladavanja jedne serije ona će druga biti izrazito podređeno zastupljena, a što ovdje i je slučaj. Zbog različitih kemijskih elemenata koji popunjavaju strukture kubične holoedrije, piralspiti se češće javljaju u obliku deltoidskog ikozitetraedra, a ugranditi rompskog dodekaedra ili kombinacijama. Kako nisu primjetna savršena euhedralna (idiomorfna) zrna, ne može se korištenjem mikroskopije ovdje raspravljati o potencijalnim oblicima. To nije niti presudno zbog odrađene kemijske analize koja povlači zaključak (prevlast piralspita). Granati su općenito tipomorfni minerali iskoristivi za barem kvalitativnu procjenu tlačno-temperaturnih uvjeta metamorfizma. Tako su piralspiti pretežito regionalnometamorfni minerali s tendencijom prisustva metamorfnih uvjeta višeg stupnja s promjenom sastava i povećanjem udjela elemenata od Mn preko dvovalentnog Fe pa do Mg. Ovdje su udjeli tih elemenata vrlo slični i ne pokazuju jasno povećanje ili smanjenje od jezgre prema rubu.

Gore iznesena analiza komponenata okvirno upućiva na izraženiji porast udjela almadinske komponente prema rubu i blagi spessartinske i smanjenje piropne. Općenito bi ovakva promjena piropne i spessartinske komponente upućivala na povišenje metamorfnog stupnja prema središtu zrna, ali vidjet će se kasnije da to nije tako nužno. Ne smije se izostaviti činjenica vrlo niskih udjela tih komponenata i time njihova reprezentativnost u odnosu na almadinsku sastavnicu. Almadin predstavlja srednjemetamorfni varijetet i njegova otprilike osam puta veća zastupljenost jasno inicira povišenje metamorfnog stupnja prema rubu zrna. To bi geotermometrijski proračuni trebali pokazati u nastavku. Grossular je sastavnica ugrandita koji su pretežito kontaktnometamorfni i njegov podređeni postotni udio ovdje nikako nije dokaz nečeg takvog već je proizvod ograničene mješivosti serija. Povišenje grossularske komponente tendencija je povišenja temperature pri regionalnom metamorfizmu. Ipak, treba podsjetiti na njegov relativno mali udio i potrebu matematičkog uzimanja u obzir različite zastupljenosti. To će odraditi, naravno, proračunske tablice iz podataka kemijske analize kasnije, a moglo bi se okvirno već iz ovih osnovnih podataka pretpostaviti regionalni metamorfizam srednjih temperaturnih vrijednosti. Je li on preciznije progradnog ili retrogradnog karaktera, ovdje je još uvijek prerano reći. Pretpostaviti je da će analize iz polja geotermobarometrije dati jasnije numeričke i apsolutne podatke temeljem kojih će biti moguće izvesti konkretan odgovor. Niski udjeli pojedinih komponenata u granatu, poput onih feromagnezijskih, ne omogućavaju jasan odgovor u ovom dijelu istraživanja.

Sljedeći će biti razmatrani biotiti. Gotovo sve točke analize predstavljaju biotite u dodiru s rubom granata, a jedna točka, i to *an4*, predstavlja biotit kao uklopak u samom središtu granata, dakle, uklopljeni biotit pri početku rasta granatnog zrna. Ovo otvara mogućnost usporedbe promjene kemijskog sastava biotita kroz tijek metamorfizma. Proizlazi da su oscilacije sastava dosta slabe pa tako K, Na, Ca, Ti i vrlo rijetki Mn, Cr i Ni ne pokazuju ikakvo bitnije graduiranje. Udio Si u uklopljenom biotitu veći je u odnosu na rubne (oko 42 % : 37 %) kao i udio Mg (14 % : 11 %). Al (17 % : 21 %) i Fe (14 % : 18 %) slabo rastu prema rubu. Zaključak bez detaljnijih razmatranja uputio bi da je uklopljeni biotit bliži magnezijском krajnjem članu čvrste otopine (flogopitu), a oni ostali željeznom (annitu). Pogrešno je iz ovoga zaključiti da su prilikom rasta granata vladali višetemperaturni uvjeti i poslije retrogradna evolucija. To bi bilo, međuostalim, u kontradikciji sa zaključkom preko granatnih komponenti (opet podsjetnik – njihova količina postavlja pitanje reprezentativnosti i

uopće iskoristivosti podataka bez dodatne geotermometrijske provjere). Početni je biotit imao takav sastav da je bio bliži flogopitu i, takav kakav je, bio je u dodiru s granatom i njegovim sastavom kakav je već bio u trenutku početka rasta. Biotit je poslije prolazio kroz progradaciju temperature, ali kemijski sastav to na rubu ne pokazuje zbog toga što su svi ti biotiti u izravnom dodiru s granatima. Biotit i granat u dodiru se uravnotežuju i izmjenjuju dvovalentne željezo i magnezij.

Iako i biotitu predstoje viši stupnjevi metamorfizma, povećanje magnezijske komponente prilikom izmjene kationa neće svugdje biti očuvano, već će se reflektirati na susjedni granat. Upravo je ta izmjena kationa podloga za matematički izračun temperature uravnoteženja pri kojoj su obje faze postale potpuno stabilne i završile izmjenu Fe i Mg. To će biti iskoristivo pri geotermometriji. Jasno, kada bi se radio veći broj analiza ovih minerala u dodiru, nesumnjivo bi se pokazali obrnuti slučajevi gdje bi preraspodjela s povećanjem Mg otišla na stranu biotita. Konačno, otprilike 1.5 % prisutnog oksida titanija u biotitu u korelaciji je s promjenom temperature, na što će biti osvrta kod geotermometrije. Bez nje, postaje jasno, bit će ovdje vrlo upitno i nesigurno razjasniti nedvosmisleno smjer metamorfizma.

Analize muskovita odnose se na dvije točke (*an9* i *an14*) kao izolirane otoke unutar kremensko-feldspatske i rjeđe biotitne komponente. S obzirom na ograničenu količinu, slabe mogućnosti usporedbe zrna međusobno zbog samo dviju analiza ili uopće usporedbe s mineralima uokolo, a i zbog vrlo ujednačenog kemijskog sastava (potpuno očekivanog i predvidljivog), ovdje ne postoji mogućnost rasprave o uvjetima metamorfizma. Dok je muskovit kalijsko-aluminijski mineral, postoji krajnji član s kojim on stvara čvrste otopine, a to je seladonit, mineral s kalijem, znatno manje aluminijski, ali i pojavom magnezija i obiju valentnih verzija željeza. Između krajnjih članova smještava se fengit (*phengite*). Taj dioktaedrijski tinjac s magnezijem pokazuje oscilacije u sadržaju Si ovisno o tlaku. Nažalost, u izvršenim analizama muskovita sadržaj MgO ne prelazi 1.4 % i ne može se govoriti o reprezentativnoj količini pomoću koje bi se donosio neki jasan zaključak, makar bi, načelno i teorijski, takve analize bile opravdane (sjetiti se ponovno nejasnoća kod primjera granata).



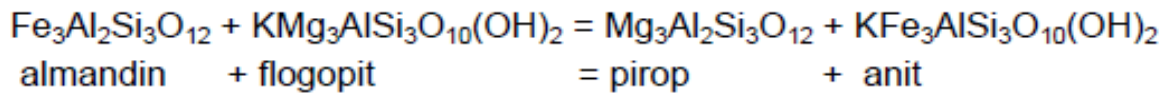
Točka *an5* odnosi se na ilmenit, željezno-titanijski oksid (preko 98 % ukupno oksida titanija i željeza). Ovdje je, kako je primjetno, ilmenit u izravnom dodiru s granatom (*an2*). Ovo je zapravo ključni razlog isticanja ovog minerala. Kao i par biotit-granat, ilmenit prilikom postizanja ravnoteže pri usporednom rastu baš s granatom pokazuje izmjenu dvovalentnih Fe i Mn sa susjedom. Naravno, ta je izmjena temperaturno iznimno osjetljiva. Tako je u ilmenitu 45.64 % Fe i 1.16 % Mn. Nažalost, pri elektronskom mikroskopiranju nije snimljen barem još jedan ilmenit ili njegov uklopak u granatu da bismo mogli vršiti procjene i korelacije. EPMA, podsjetimo se, ne razlikuje niti valentne stadije pa se u općoj raspravi ne može donijeti bilo kakvu precizniju procjenu. Može se uzeti u obzir jedino činjenica da ilmenit pokazuje čvrste otopine s hematitom pri temperaturama iznad 950 °C pa odsustvo hematita ukazuje na izostanak takvih ekstremnih uvjeta. Naravno, to se i bez toga može zaključiti i ne donosi ikakve preciznije rezultate.

U dvjema su točkama (i to *an6* i *an10*) analizirani plagioklasi. Obje točke unutar su većih zrna plagioklasa smještenih pretežito u kremensko-feldspatskom okružju. Nažalost, nisu načinjene analize uklopaka plagioklasa u porfiroblastima, primjerice granata, temeljem čega bi mogli biti uspoređivani sastavi plagioklasa na početku i na kraju metamorfnog puta. Iz kemijskog sastava koristan je jedino izračun komponenata koji pokazuje apsolutnu dominaciju albitne sastavnice (Na; otprilike 80 %) u odnosu na anortitnu (Ca; otprilike 20 %) i gotovo zanemarivu ortoklasnu (K; oko 0.4 %). Zanemarivost inače visokotemperaturnog ortoklasa i omjer Ca:Na, koji ovaj plagioklas označava kao varijetet oligoklas ili eventualno kao andezin, potvrđiva srednjemetamorfne uvjete i temperature bliže 400 ili 500, nego 800 ili 200 °C.

Kako je rečeno, analize su potvrdile gradaciju sastava kod nekih minerala, ali nisu uočene izrazite oscilacije temeljem kojih bi se mogle izraditi kvalitetne zonalne karte preko kemijskih razlika. Strukturno, svi analizirani biotiti raspoređeni su unutar ravnine folijacije, a jedini analizirani i primjetni muskovit položen je otprilike okomito na tu plovu. Stoga je njegov položaj posljedica poremećaja prvotne folijacije. U prilog tomu je i položaj biotita koji su uklopljeni u središtu granata, a koji odstupa od neuklopljenih biotita i donekle se razlikuje od spominjanog muskovita. Očekivano, to je usred drukčijih uvjeta razvitka nakon (ne)uklapanja u granat. Vjerojatan je stresni događaj tijekom progradacije, ukupno dva stresna događaja.

#### 5.4. GEOTERMOBAROMETRIJA

Primarno je korišten granat-biotitni geotermometar. Isti je primjenjiv ukoliko postoje granat i biotit u ravnoteži, a već je utvrđeno postojanje takvih parova: *an1-an2*, *an3-an4*, *an11-an12*, *an11-an13* i *an7-an8*. Kada su granat i biotit uravnoteženi, međusobno izmjenjuju katione dvovalentnih magnezija i željeza. Isto je moguće zbog Goldschmidtovog pravila zamjene. Ono kaže da je moguća laka zamjena vrlo sličnih kationa koji se razlikuju +/- 1 nabojem i najviše 10 do 15 % polumjerom. Ta je zamjena izrazito temperaturno osjetljiva i stoga primjenjiva u geotermometriji.



Prikazan je osnovni sadržaj reakcije iz koje se proračuni izvode, a za potrebe izračuna korištene su proračunske tablice s internetske stranice [earth.ox.ac.uk](http://earth.ox.ac.uk). U njih je potrebno unijeti vrijednosti apfu za tražene elemente (dobiveno prijašnjim preračunima iz kemijskog sastava) i to Fe, Mn, Mg i Ca za granate i Ti, oktaedrijski Al, Fe i Mg za biotite (preračuni iz *Dodatka 2*). Iznos referentnog tlaka postavljen je na 5 kbar, ali budući da je u pitanju geotermometar, tlak ne utječe značajno na temperaturne vrijednosti. Još se po potrebi mogu imenovati analize iz praktičnih razloga, a nakon unosa parametara tablica automatski ispisiva temperaturne rezultate i računa vrijednosti granatnih komponenti (već analizirano), odnosno molarne udjele Ti i oktaedrijskog Al u biotitu. U nastavku slika 19 upravo prikazuje izračunate vrijednosti i to prema svih sedam kalibracija putem proračunskih tablica programa *Microsoft Excela*.

Pregledom rezultata jasno je primjetno ne jako izraženo osciliranje temperatura. Maksimalni i minimalni iznosi po svim kalibracijama odstupaju u pravilu oko 50 °C pa do najviše oko 60 °C. Također, od svih pet koegzistirajućih parova, samo se jedan odnosi na točke analize u središtu granatnog zrna (*an3-an4*). Svi ostali predstavljaju rubno područje granata, točnije dodira dvaju minerala. Ovime postoji mogućnost odredbe temperature u središtu, one u prvom dijelu metamorfizma, ali i one na samom kraju rasta granata i završetku metamorfizma za ovaj stijenski uzorak. Jednako se tako otvara mogućnost usporedbe više rubnih temperatura (uvjetno neka ih se nazove tako) i provjera odstupanja i utemeljenosti rezultata.

RESULTS		Temperatures (deg C)								
Sample	Min pr	Ref P kbar	B92-HW	B92-GS	Dasg91	FS78	HS82	PL83	T76	HL77
SB 208	grt2-bt1	5	506	511	448	445	471	504	488	484
SB 208	grt3-bt4	5	486	503	435	394	430	471	444	444

RESULTS		Temperatures (deg C)								
Sample	Min pr	Ref P kbar	B92-HW	B92-GS	Dasg91	FS78	HS82	PL83	T76	HL77
SB 208	grt12-bt11	5	509	512	446	461	478	515	502	496
SB 208	grt13-bt11	5	521	523	465	471	498	520	509	503

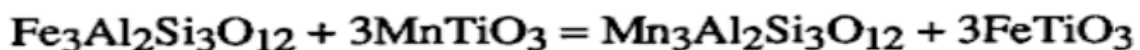
RESULTS		Temperatures (deg C)								
Sample	Min pr	Ref P kbar	B92-HW	B92-GS	Dasg91	FS78	HS82	PL83	T76	HL77
SB 208	grt8-bt7	5	536	531	512	477	535	524	515	507

Slika 19. Rezultati geotermometrijskih izračuna iz proračunske tablice s *earth.ox.ac.uk* za granat-biotitni termometar. Kalibracije: *Bhattacharya i suradnici, 1992., Dasgupta i suradnici, 1991., Ferry i Spear, 1978., Holdaway i Lee, 1977., Thompson, 1976., Perchuk i Lavrenteva, 1983., Hodges i Spear, 1982.* (vidjeti reference pod poglavljem Literatura).

Uzet će se, radi pokušaja analize, prva kalibracija iz proračunske tablice, ona po *Bhattacharyji* i suradnicima iz 1992. Korištenjem prvih četiriju analiza vezanih uz isti granat, dobivena je temperaturna vrijednost od 486 °C u središtu granata za razliku od 506 °C na samom rubu. Nedvojben je progradni metamorfizam. Rubni rezultati i kod parova *an11* s *an12* i *an13* pokazuju slične vrijednosti pri istoj kalibraciji: 509 i 521 °C. Riječ je o gotovo savršeno podudarnim rezultatima s rubnom vrijednosti iznad. Kod zadnjeg je para rubni rezultat 536 °C. Kako se u kvantitativnoj geotermometriji zbog raznih čimbenika prihvatljivim smatra odstupanje od kalibrirane vrijednosti do 50 °C (i uzimajući u obzir preciznost i točnost), može se potvrditi da je evolucijski put zrna granata i općenito cijele stijenske pozadine doživljavao progradaciju temperature, iako relativno blagu s obzirom na vrijeme rasta jednog takvog zrna. Važno je stalno imati na umu značenje ovako dobivenih temperatura. Geotermometrijom

dobivena vrijednost, kako je rečeno, označava temperaturu uspostave ekvilibrija među dvjema fazama. Riječ je o trenutku kada je prestala kationska razmjena među susjednim mineralima i sustav se „zamrznuo“. Određiva se zapravo u tom trenutku maksimalne uvjete metamorfizma, ali samo one temperaturne. Naime, pri progradnom metamorfizmu temperaturni maksimum nije podudaran s tlačnim. Tlačni se maksimum prije postigne jer ploča pri potonuću prema plaštu u jednom trenu dođe do maksimalne dubine. Međutim, ploča je veliki i znatno hladniji sustav koji će puninu zagrijavanja doživjeti tek izdizanjem ploče usred taljenja i dekompresije. Stoga će tek pri izdizanju kroz nekoliko kilometara biti dosegnut termalni maksimum. Treba paziti i da je vršna parageneza očuvana, a ne *overprinted* u nastavku tijeka vremena.

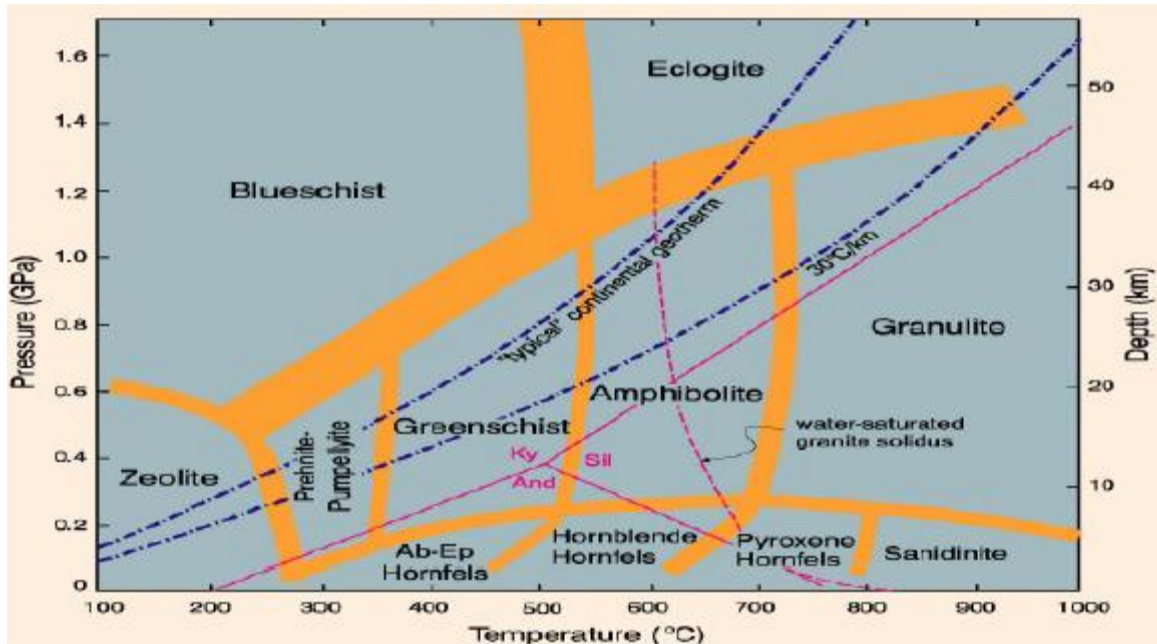
Treba pokušati i daljnjom termometrijom pronaći dodatne potvrde evolucijskom putu stijene. Sljedeći geotermometar za koji postoji osnova korištenja je granat-ilmenitni. Načelo je identično – granat i ilmenit u ravnoteži (takav par predstavljaju točke *an2* i *an5*) međusobno izmjenjuju katione i to dvovalentne Fe i Mn, a što je reakcija izrazito osjetljiva na temperaturu. Na internetskoj stranici <http://www.ugr.es/~jsoto/PTMafic.htm> moguće je skinuti program *PTMafic* koji, međuostalim, omogućava korištenje ovog termometra. Reakcija po kojoj se izvrši kalibracija napisana je ispod (i već ranije u tekstu). Dobivena je termalna vrijednost 495 °C koja je uklopljiva s ostalim rezultatima.



Neki su minerali vrlo bitni u metamorfnoj geologiji i geotermobarometriji s obzirom na to da njihova pojavnost ili nestanak mogu ukazivati na promjenu metamorfnih uvjeta i omogućiti zonalnu podjelu nekog terena prema stupnju metamorfoziranosti. Na tom je tragu bio škotski znanstvenik George Barrow koji je proučavao pelitne stijene i posljedice njihove izmjene porastom temperature i/ili tlaka. Konkretno se bavio istraživanjem stijena jugoistočnog Highlandsa u Škotskoj i došao je do zaključka kako je taj teren moguće podijeliti u niz metamorfnih zona s karakterističnim mineralnim paragenezama temeljem pojave nekog indeksnog minerala.

Tako, primjerice, najslabije metamorfozirane stijene – slejtovi i filiti – sadrže kremen, albit, muskovit i klorit. Tu je klorit u ulozi indeksnog minerala i njegovom pojavom ulazi se u kloritnu metamorfnu zonu. Linija koja odjeljiva područja s prvom pojavom nekog indeksnog minerala od područja bez prisustva istog je izograda. Ona odjeljiva dvije zone. U nastavku, kada dođe do prve pojave novog indeksnog minerala – biotita, ulazi se u biotitnu zonu, a koju čine filiti i nižemetamorfozirani škriljavci koji imaju isti mineralni sastav kao prvospomenute stijene, samo s pojavnošću biotita. Nadalje, prvom pojavom idućeg indeksnog minerala, a to je granat, prelazi se granatnu izogradu i ulazi u granatnu zonu. Sljedeća je zona staurolitna, a iza nje dolaze kijanitna ili distenska s pojavom prvih kijanita (distena), a dalje ide sillimanitna. Da se zaključiti da se izograde temelje na prvoj pojavi nekog minerala, ne njegovom nestanku, pa je zato moguća stabilnost indeksnog minerala i u zoni višeg metamorfnog stupnja. Isto tako, slijed indeks-minerala može biti različit od područja do područja (primjerice: klorit – biotit – kordijerit – andaluzit – sillimanit i slično). U primjeru iz ovog rada jasno je da se može govoriti o staurolitnoj zoni s prisutnošću i indeksnih minerala koji imenuju i zone nižeg stupnja, poput granata i biotita.

Ovdje se može spomenuti i finski znanstvenik Pentii Eskola koji je 1915. uveo u upotrebu pojam metamorfnih facijesa. Najprije je zaključio kako je u bilo kojoj stijeni ili metamorfnoj formaciji mineralni sastav isključivo određen kemijskim sastavom. Primjerice, na dvjema različitim lokacijama mogu se pojaviti parovi K-feldspat + kordijerit i s druge strane biotit + muskovit. Kemijski sastav se na njima neće značajno razlikovati pa se da zaključiti kako su razlike u mineralnom sastavu zapravo posljedica različitih fizičkih uvjeta na odvojenim prostorima (uvjeti tlaka i temperature i prisustvo fluida). Ovdje je stoga bitno promatrati ukupne mineralne parageneze. Na metamorfnim se kartama obično crtaju izograde i linije koje razdvajaju zone i posebno one za facijese (na temelju više tipova stijena, ne samo jednog tipa). Na slici 20 ispod u nastavku prikaz je ucrtanih općeprihvaćenih razgraničenja metamorfnih facijesa na dijagramu odnosa tlaka i temperature i odgovarajuće mineralne parageneze koje karakteriziraju pojedini facijes. Dobiveni rezultati dosad upućuju da je stijena opisivana u radu unutar višeg stupnja facijesa zelenih škriljavaca (čemu svakako u prilog ide pojavnost granata u relativno povišenijem udjelu – primjerice, modalnom), ali blizu amfibolitnog (na što usmjeravaju rjeđe pojave staurolitnih zrna).



Slika 20. Približne i postupne granice među facijesima na p-T-dijagramu.

1 GPa = 10 kbar. Izvor: Winter (2001.).

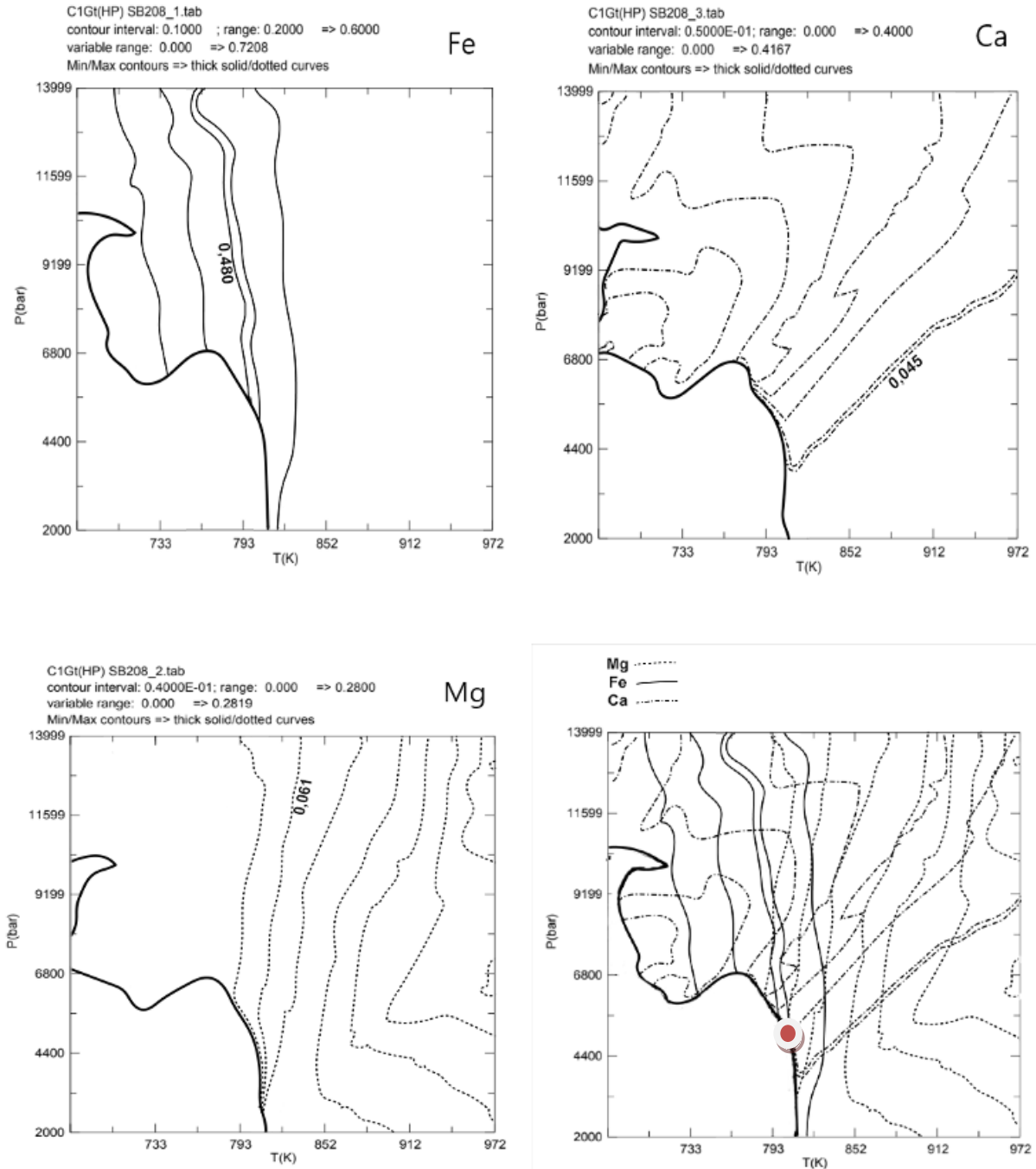
Konačno je pristupljeno izradi linija istog kemijskog sastava – izopleta. Iste su rađene pomoću programa *Perplex* za nekoliko granata iz prethodno dotaknutih analiza, međutim, rezultati će biti izneseni isključivo za granatne analize iz *an2* i *an3*. Temeljni je razlog visoka podudarnost konačnih rezultata do te mjere da se može zanemariti unutar okvira dozvoljene statističke oscilacije. Uzimani su u obzir, očekivano, kemijski parametri u vidu elemenata Mg, Fe, Mn i Ca i time su izrađeni dijagrami pojedinačno za svaki od njih (ovisno o njihovom kemijskom sastavu), najprije za prvospomenutu, a zatim i preostalu analizu. Krajnji je korak bilo grafičko poravnavanje programom dobivenih linija korištenjem programa za grafičku obradu (*Adobe Illustratora*) i onda njihovo precrtavanje na zajednički dijagram gdje je vidljiva njihova interakcija.

Cilj je toga dobiti prostorno četverokutno ili trokutasto presjecište tamo gdje se spajaju izoplete svakog od promatranih elemenata (ovisno koriste li se podatci četiriju ili triju elemenata). Idealan je slučaj kada bi se sve četiri ili tri izoplete izravno sjekle u jednoj točki gdje bi bilo jednostavno očitavanje vrijednosti tlaka i temperature. Ispod na slikama 21 i 22, koje upravo i predstavljaju rezultate istraživanja, vidljivo je da su u ovom slučaju kemijski sastavi pojedinačnih elemenata takvi da je došlo do spajanja praktički unutar jedne točke. Zapravo je riječ o vrlo sitnom trokutu, ali zbog rezolucije u kojoj su predstavljene slike unutar rada on nije vidljiv, već je predstavljen kao podebljano obojana točka, a temeljem koje su očitane tlačno-termalne vrijednosti. Na slikama je ujedno vidljivo da su zbog preglednosti prikaza korišteni kemijski parametri za Mg, Fe i Ca.

Parametri operativnog tipa, oni zadani u programu, jesu raspon intervala među linijama (primjerice, 0.04 kod Mg), početna i završna vrijednost izopleta (0.0000 do 0.2800 kod Mg) i zadana veća debljina početne izoplete koja odjeljiva prostor gdje elementa ima, odnosno nema. Te se podatke može očitati nad svakim dijagramom. Na osi apscisi vrijednosti su temperatura u kelvinovim stupnjevima koje sam namjerno ostavio kao takve i samo krajnji rezultat preračunao u ekvivalentnu vrijednost °C. Na vertikalnoj ordinati vrijednosti su tlaka u barima unutar raspona od dvaju do 14 kbar. Kako je primjetno i na završnim prikazima, rezultati obiju granatnih analiza gotovo su podudarni. Ako se uzme u obzir rezoluciju, debljinu točke i time preciznost mjerenja pomoću grafičkih programa, uvažavajući mogućnost statističkog odstupanja, može se rezultate predstaviti kao jedne izjednačavanjem aritmetičkom sredinom. Tako je izračunata temperaturna vrijednost 802 °K, odnosno 529 °C. Vrijednost tlaka očitana je u iznosu 4976 bara, odnosno 4.976 kbar. S obzirom na gotovo savršenu podudarnost s drugim geotermometrijskim vrijednostima, rezultat je dozvoljeno smatrati izrazito prihvatljivim, iako bi odstupanje različitih metoda samo po sebi, zbog različite kalibracijske osnove, bilo matematički lako objašnjeno.

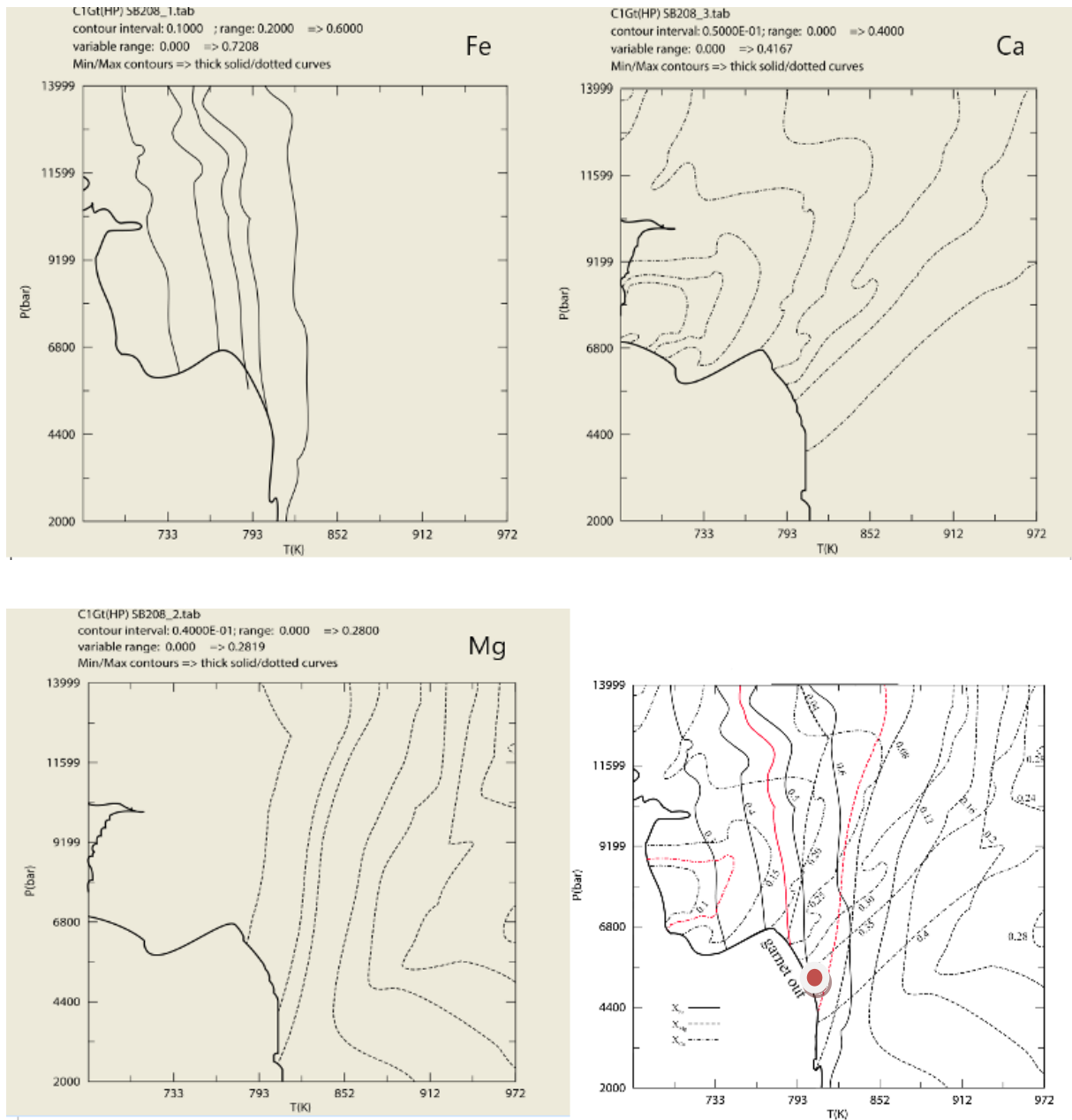
Također, izoplete su pomogle odrediti vrijednost tlaka koju, nažalost, drugim geobarometrima nije bilo moguće procijeniti. U odnosu na dosad iznesene pretpostavke, izračune i rezultate, vrijednost od oko pet kbar potpuno je realna i upravo tako i očekivana. Ona je ujedno pokazatelj i dubine metamorfizma, a to je približno 20 km. Opet se valja sjetiti da je dobivena

vrijednost temperature termalni maksimum, ali on nije podudaran s onim tlačnim. Jasno proizlazi da je stijena bila barem nekoliko kilometara i na većoj dubini od ovih 20-ak km, ali je tek izdizanjem na 20-ak km postigla maksimalno zagrijavanje i poslije toga se nastavila hladiti do dolaska u pripovršinske uvjete.



Slika 21. Izoplete Mg, Fe i Ca za granatnu analizu an2. Posljednji dijagram predstavljen s podebljanom točkom iz koje je očitana termalno-tlačna vrijednost. Izrada prema programu Perplex. Područja u donjim lijevim kvadrantima ispod podebljanih izopleta su područja gdje nema pojavnosti granata.

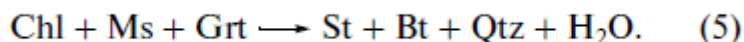
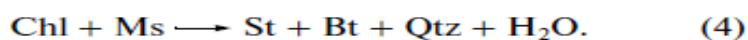
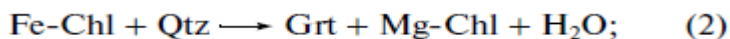
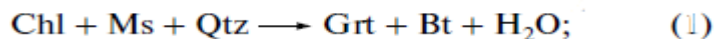




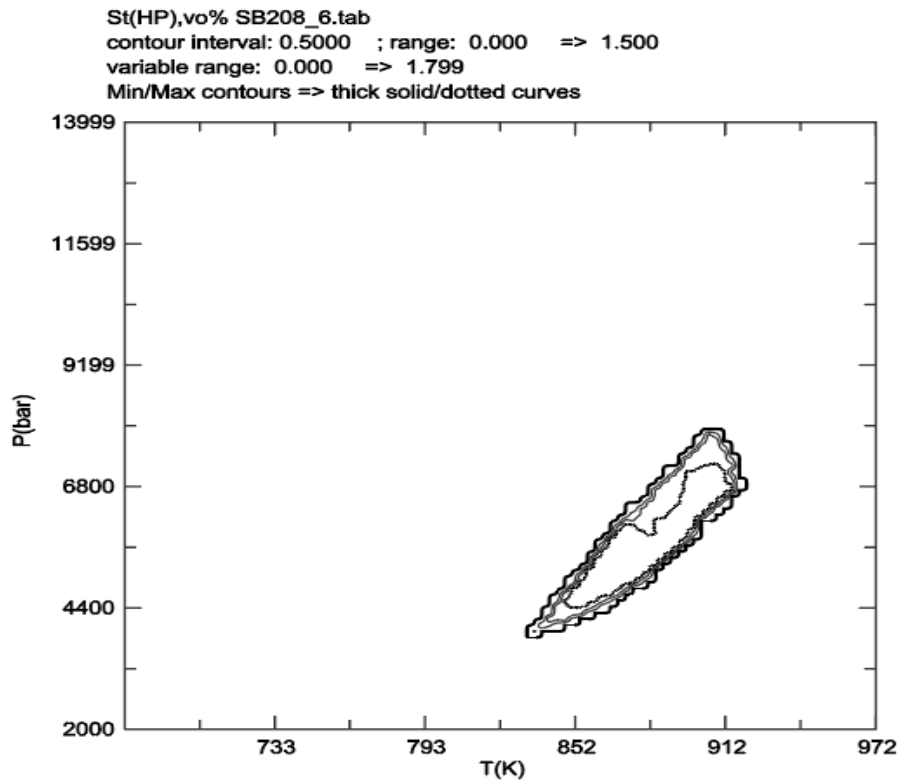
Slika 22. Izoplete Mg, Fe i Ca za granatnu analizu an3. Posljednji dijagram predstavljen s podebljanom točkom iz koje je očitana termalno-tlačna vrijednost. Izrada prema programu Perplex. Područja u donjim lijevim kvadrantima ispod podebljanih izopleta su područja gdje nema pojavnosti granata.

Programom *Perplex* izvršena je i izrada polja stabilnosti staurolita iz uzorka SB 208. Kako je i vidljivo na slici 23, dan je prikaz volumnih raspona i postotaka unutar p-T-dijagrama. Nakon odrađenih preračuna mjernih jedinica, da se poopćeno primijetiti da se staurolitna zrna u SB 208 javljaju unutar termalnog raspona od 550 i 650 °C, kao i dinamskog raspona od oko četiriju do osam kbar. Izvan tih termalno-dinamskih parametara prisustvo staurolita u uzorku teorijski nije moguće. Ukoliko bismo se podsjetili rezultata i analize optičkom mikroskopijom, nedvojbeno je primjetan iznimno mali udio zrna staurolita (procjena modalnog udjela ispod 0.5 %), budući da su ona sva bila tek mjestimična i vrlo malena u odnosu na sva okolna zrna, iako pretežito euhedralna (idiomorfna), a što je olakšalo njihovo primjećivanje. U tom je pogledu važno promotriti položaj tih zrna prema okolnoj mineralnoj masi i na koji način ih je moguće povezati s prijašnjim zaključcima i iste potom potpuno jasno definirati.

Kod prvog pitanja nema većih dvojbi. Svih nekoliko malenih zrna staurolita, koji jesu pronađeni, nađeni su unutar kremensko-feldspatske mase, tek jedno zrno u dodiru s biotitom. Višestrukim i detaljnim pregledom svih četiriju mikroskopskih preparata nije uočen nijedan staurolit koji bi bio u dodiru ili barem vrlo blizu granatnom zrnu. Jednako nije nađen ni odnos u vidu inkluzija. Također, staurolitni minerali ne pokazuju težnju grupiranja unutar neke domene, dijela preparata ili uzorka, već je prisutan nasumičan raspored. Ovo je opažanje bitno i korisno iz razloga jer omogućava odredbu tijeka evolucije stijene. Dva su moguća „scenarija“. Prije toga, ispod su prema Gulbinu (2012.) ubačeni prikazi pojednostavljenih kemijskih reakcija pod oznakama od (1) do (5). Korištene kratice su: *chl* – klorit, *ms* – muskovit, *qtz* – kremen, *grt* – granat, *bt* – biotit, *st* – staurolit.



Prve tri reakcije reprezentant su situacije koja opisiva samo nastanak granata iz pelitnog materijala u kojem prevladavaju kloriti i/ili biotiti. Preostale dvije, dakle, (4) i (5), opisuju postanak staurolita, a tu su dvije mogućnosti. U prvoj je predstavljena situacija gdje se razmatra nastanak staurolita iz tinjčastog materijala, a u drugoj iz tinjčastog materijala u interakciji s granatima (dakle, uzimaju se granati u obzir). Je li u slučaju SB 208 primjenjiva situacija (4) ili (5)? Daleko prije (4). Naime, u slučaju četvrte jednadžbe, očekivati je da će tako nastali stauroliti biti okruženi obilnom masom feldspičnih minerala, upravo kremenca, i biti u izravnom dodiru s biotitima, a očekivane su i inkluzije biotita u staurolitu. Uvažavajući nizak volumni udio, ipak je većina toga ostvareno. Također, prisutna su i mjestimična izvorna zrna muskovita, upravo u blizini staurolita. U slučaju pete jednadžbe, staurolit je nastao iz granata. Tada bi trebali biti primjetni relikti granata u staurolitu ili u najgorem slučaju barem nekakav dodir, a on u potpunosti izostaje. Može se reći da su postanci granata i staurolita tekli odvojenim procesima, a i modalni i volumni omjer istih, kao i neujednačenost u veličini i općenito morfologiji zrna, idu tomu u prilog.



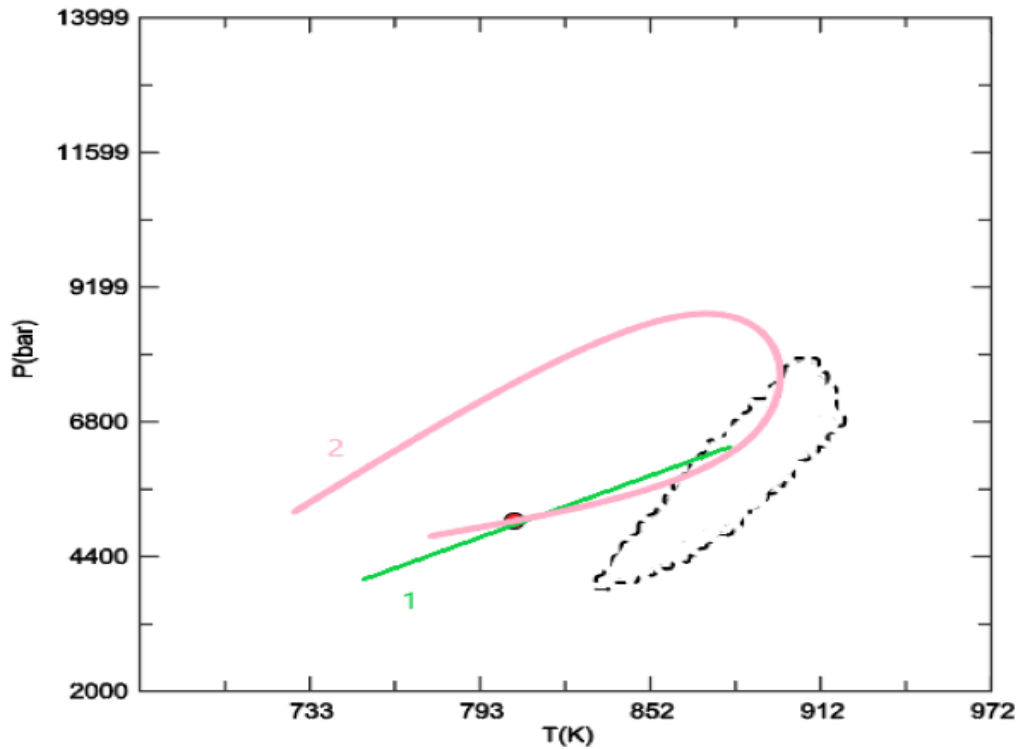
Slika 23. Polje stabilnosti staurolita, uzorak SB 208, izrada programom Perplex. Prikazani volumni postotci i njihov raspon u ovisnosti o tlaku i temperaturi prema (iznad dijagrama) određenim parametrima.

Također, granat kao inkluzije sadrži uglavnom biotite i podređenije kremene, a što upućiva na to da u trenutku sveukupne evolucije i rasta granata (a ima ih količinski relativno dosta) niti jedno granatno zrno nije uklopilo ijedan trag staurolita, odnosno da je granat rastao u sklopu kremensko-tinjčaste mase, a da se staurolit javio tek nakon što je granat završio svoj rast.

Bitno se podsjetiti dobivene vrijednosti termalnog maksimuma granata od 529 °C, pri kojoj je dinamska vrijednost bila 4.976 kbar, kao i raspona pojave staurolita. U trenutku kada je granat dosegnuo maksimalne termalne uvjete, a koji ni po jednom izračunu ili kalibraciji nisu blizu 550 °C, staurolita nije bilo. Ipak, manja je količina staurolita prisutna u istom uzorku s prevladavajućim granatima. Postavlja se pitanje je li ovo posljedica progradnog ili retrogradnog metamorfizma. Radi olakšanja praćenja razmatranja, obje su mogućnosti predstavljene na slici 24, zanemarujući liniju koja razdvaja područja bez i ona s granatima jer je ista vidljiva na slikama 21 i 22.

Prvo rješenje je da su tlačno-termalni uvjeti konstantno od početka konvergentnih procesa pokazivali rast i progradaciju. Tako su se oni kretali (aproksimativno) linijom 1, kako prikaziva slika 24, u jednom trenutku dosegnu li termalni maksimum, a da bi nastavkom progradacije došlo do ulaska u zonu staurolita, ali samo djelomično i nedaleko od linije koja predstavlja prvu pojavnost tog minerala. Jer da su uvjeti otišli znatnije iznad 550 °C, u uzorku bi bila prisutna veća količina staurolita.

Drugo rješenje je ono koje aproksimativno predstavlja linija 2 na slici 24. Tu bi razvoj događaja bio takav da bi, nakon početnog porasta tlaka i temperature, temeljni dio procesa obilježio retrogradni razvoj. Prateći procijenjenu liniju, da se uočiti kako je put bio takav da je tek rubno zahvatio polje prisustva staurolita. Tomu treba biti tako opet zbog vrlo malene količine staurolita jer da je put išao kroz središnji dio staurolitnog polja, udio bi staurolita bio barem tri-četiri puta veći (analogijom prema količini granata). Nadalje, put je nakon zahvaćanja gornjeg dijela polja staurolita trebao proći točkom termalnog maksimuma granata i nastaviti iza toga daljnjim putem smanjenja vrijednosti tlaka i temperature.



Slika 24. Dvije teorije kako bi mogao biti protumačen metamorfni put stijena predstavljenih uzorkom SB 208. **Linija 1 (zelena)** predstavlja progradni metamorfizam, dok **linija 2 (ružičasta)** retrogradni. Prisutno polje stabilnosti i postojanja staurolita (**isprekidanom crnom linijom**) i oznaka termalnog maksimuma granata temeljem prijašnjih geotermobarometrijskih analiza (**crvenom točkom**).

Koje bi rješenje najpreciznije bilo istovjetno stvarnom evolucijskom putu stijene iz koje je uzet SB 208? Ovdje svakako treba opet pregledati rezultate kemijske analize granata, ostale termometrijske podatke i same mikrofotografije. Naravno, poznavanje termalnog maksimuma staurolita sigurno bi razriješilo sve dvojbe, ali taj podatak nije prisutan. Međutim, same mikrofotografije pokazuju odsustvo nekih minerala, primjerice, klorita. Njihova bi pojava u retrogradnom razvoju bila očekivana. Isto su tako prisutni brojni očuvani tragovi koji su posljedica u pravilu stalnog porasta termalno-dinamskih brojki, a osobito tlačnih uvjeta (domene mikrolitona i klivaža, izraženo undulozno potamnjenje, *bulging* i slično). S obzirom

na malene količine staurolita i očekivani raspon temperatura u odnosu na termalni maksimum granata, puno je opravdanije zaključiti da je put metamorfizma išao nakon maksimuma granata vrlo kratko (na dijagramu) do najbliže moguće linije prve pojave staurolita. Da se uzme u obzir retrogradna linija, njezina egzistencija kroz staurolitno polje ipak bi zahtijevala manji količinski omjer granata i staurolita. Također, tu bi bilo potpuno očekivano da se neki staurolit našao uz granat ili u vidu inkluzija, a čemu nema ijednog traga. Ukoliko se gleda i sam granat, on u inkluzijama bez izuzetka ne sadrži niti klorite, niti staurolite, a zrna ima podosta (pa se nemoguće pozvati na količinsku nereprezentativnost).

Isto tako, svi su korišteni geotermometri potvrdili progradaciju, kao i teorijska razmatranja podataka prema EPMA-i. Važno se sjetiti i utvrđivanja barem dviju stresnih epizoda temeljem promatranja muskovita i položaja tinjčastih uklopaka u blastima granata jer navedeno svakako ide u prilog prvoj teoriji. S druge bi strane nemoguć posao bio jasno i nedvosmisleno uklopiti u cijelu priču retrogradni metamorfizam u svim mogućim odsječcima istraživanja. Tu bi bilo nemoguće objasniti opću podudarnost termometrijskih rezultata u više geotermometara, tendenciju promjene almadinske komponente u granatu, izostanak potrebnog međudjelovanja granata i staurolita, a o nekim detaljima i jednoznačnosti njihovih tumačenja već je raspravljano.

## 6. ZAKLJUČAK

Temeljni je zadatak rada bio nastojanje odredbe uvjeta postanka i razvoja, odnosno evolucije odabranog uzorka oznake SB 208 koji je dobiven istražnim dubinskim bušenjem u vidu dviju jezgara. Lokacija pridobivanja uzoraka bila je maleno selo Seona, nedaleko Našica, i to obronci Krndije, odnosno istočnog dijela Papuka. Odredba uvjeta postanka tih uzoraka, kao predstavnika puno šire stijenske zajednice, zahtijevala je određene analitičke korake. Tako je stijenu trebalo opisati makroskopski i pomoću optičkog mikroskopa, zatim provesti kemijsku analizu cjelokupne stijene, odrediti mineralni kemijski sastav odgovarajućih faza i koristiti geotermometre i/ili geobarometre (ovisno o kemijskom sastavu i mogućnostima) te potom izvršiti fazno modeliranje. Točnije, koristiti izoplete. Cilj je svih ovih analitičkih postupaka dobivanje različitih kvantitativnih i kvalitativnih podataka čija obrada, usporedba i sistematizacija može donijeti konkretne zaključke o nekim genetskim parametrima stijene. To su konkretno uvjeti postanka, tlačno-temperaturni uvjeti, geotektonski smještaj ishodišne stijene (protolita, edukta, prekursora) i sistematski položaj u odnosu na unaprijed definirane stijenske komplekse prostora Slavonskih planina.

Makroskopski je stijena jednostavno određena kao tinjčev škriljavac srednjeg stupnja metamorfizma zbog izraženog odsjaja filosilikatnih ploha vidljivih donekle i rezolucijom golog oka (širi od 0.2 mm). Bile su očite narančasto-smečkaste plohe kao posljedica alteracija. Promatranje lupom otkriva tamnije minerale koji su svjetlucavi (biotiti) i one svjetlije (poopćeno kremensko-feldspatska podloga). Iako ne bez jasnog promatranja odmah vidljiva, može se uočiti zonalna raspodjela minerala, dakle – škriljavost (s obzirom na procijenjeni stupanj metamorfizma). Nastavno je došlo do izrade mikroskopskih preparata iz uzorkovanih stijena i isti su promatrani optičkom mikroskopijom. Tamo je utvrđeno postojanje sljedećih prepoznatljivih faza: kremenita, feldspata, tinjaca (prevladavajuće biotita i podređeno muskovita), granata, rijetkih stauroлита i neprozirnih i akcesornih minerala. Postoje dokazi dviju deformacija koje su zabilježene u mikrostrukturnom izgledu stijene, a što nije neočekivano s obzirom na to da se cijeli niz deformacijskih i orogenetskih događaja odvijao slijedom na prostorima sadašnjih Slavonskih planina (od pretkambrijske bajkalske orogeneze pa nadalje kaledonske, hercinske ili variscijske i alpske).

Dalje je geokemijska analiza cijele stijene potvrdila ishodište materijala koji je kasnije dao tinjčev škrljavac unutar kontinentalnog vulkanskog luka i to iz nekog granitoidnog protolita, moguće s umjerenim primjesama mafitnih elemenata, a što su pokazali diskriminacijski dijagrami. Normalizacija u odnosu na razne standarde također je uputila zaključak u istom smjeru i poslužila kao konačna potvrda. S druge je strane mineralna kemijska analiza provedena na pojedinačnim točkama unutar mineralnih zrna i to granata, biotita, muskovita, ilmenita, plagioklasa i tako dalje. Iz priloženih je podataka bilo moguće kvalitativno i kvantitativno iznositi zaključke o metamorfnoj evoluciji minerala i cijele stijene. Raspored najprije feromagnezijskih elemenata pokazao je prihvatljivost progradnog metamorfizma uz odgovarajuće kemijsko zoniranje, a isto je bilo moguće potvrditi i kemijskim podacima drugih minerala i odnosa njihovih komponenata (kao što su kod granata piralspitske komponente i ona grossularska). Kvalitativno je, s obzirom na stupanj varijabilnosti težinskih udjela promatrajućih elemenata, bilo moguće procijeniti da je promjena temperature, od začetaka i same jezgre minerala pa do samog ruba, bila slabijeg intenziteta, a za numeričke podatke i konkretizaciju bilo je potrebno prijeći u polje geotermobarometrije. Fizikalni zakoni termodinamike omogućili su iskorištavanje kemijskog sastava u svrhe odredbi (paleo)temperatura/tlakova. Uvažavajući kemijska ograničenja, korišteni su odgovarajući geotermometri.

Rezultati su dani u samoj diskusiji i ovise o korištenoj kalibraciji, ali su ipak vrlo ujednačeni i odgovaraju približno višetermurnom dijelu polja facijesa zelenih škrljavaca. Ukupni rast minerala odvijao se unutar uskog temperaturnog raspona od 20 do nekih 50 °C, a što smještava stijenu u područje još uvijek poprilično sporog hlađenja. Tu se kao najprecizniji geotermometar izdvaja granat-ilmenitni, a on je gotovo pa savršeno potvrdio ostale rezultate. Srednju temperaturnu vrijednost može se otprilike zaokružiti na nekih 510 do 520 °C. U ovom smjeru išla je i klasična geotermometrija i nisu uočene mineralne faze ili segmenti kemijskog sastava koji se ne bi podudarali s dobivenim termalnim vrijednostima. Uzimajući u obzir progradaciju, treba reći da vršni metamorfni uvjeti odgovaraju termalnom maksimumu, ali da on nije podudaran s baričkim maksimumom. Posljedica je to geodinamske činjenice da tonuća stijena maksimalni tlak doživi u najnižoj točki tonjenja, a mogućnost punog zagrijavanja postiže tek pri izdizanju i početnoj dekompresijskoj fazi. Zatečena situacija također nije omogućila korištenje odgovarajućeg geobarometra koji bi odredio tlak pridružen termalnom



maksimumu pa je rješenje trebalo tražiti u sklopu faznog modeliranja. S tim su ciljem korištenjem programa *Perplex* izvučene izoplete kemijskog sastava nekoliko elemenata u dvjema granatnim analizama. Njihovim je kombiniranjem dobivena termalna vrijednost gotovo potpuno podudarna s onima prijašnjim i primjerena tlačna vrijednost od 4.976 kbar, a što odgovara dubini od približno 20 km.

Iako postoje čak i radovi koji objašnjavaju uobičajenost odstupanja kalkulacija geotermobarometrijskih varijabli od oko 50 °C (usred neekvivalentnog kalibracijskog postupka), ovdje je podudarnost gotovo pa idealna i može se bez većih poteškoća utvrditi odlična podudarnost svih različitih dijelova analiziranja i potpuna potvrda očekivanih rezultata i zaključaka.

Također je, s obzirom na litološki i mineraloški sastav, stupanj metamorfizma i pridružujuće uvjete tlaka i temperature razvoja, stijenu moguće potvrditi kao jedinicu u sklopu cjeline psunjskog metamorfnog kompleksa. To pokazuje i obično promatranje i usporedba referentnog uzorka psunjskog kompleksa i analitičkih podataka uzorka SB 208, odnosno njegovo razlikovanje od „referenta“ papučkog kompleksa. Potvrđen je progradni put metamorfizma uz pomoć polja stabilnosti i volumnih udjela minerala staurolita u kombinaciji s geotermometrijskim podacima dobivenim analiziranjem granata (i biotita) i analizom mikrofotografija i strukturno-teksturnog sklopa stijene (*fabric*).

Konačno, jedina komponenta analiziranja koju bi još bilo korisno provesti jest radiometrijsko datiranje, primjerice EPMA-om. Ukoliko bi postojala mogućnost, mogao bi se potpuno rekonstruirati p-T-t-put koji je prošla stijena i njezino apsolutno smještavanje u geološku prošlost i geotektonski okoliš. Ovdje to nije mjereno, ali je svakako iznesen cijeli niz analiza koje su omogućile jasno određivanje evolucijskog i diferencijacijskog puta stijene predstavljene kao SB 208. Poznavanje je tih podataka bitno (osim u znanstvenoj populaciji) i u privrednim granama, a time se pokazuje važnost geologije kao struke i znanosti u cjelokupnoj ljudskoj populaciji.

## 7. LITERATURA

Balen, D., Horváth, P., Tomljenović, B., Finger, F., Humer, B., Pamić, J. i 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. i 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.

Balen, D., Massonne, H. J. i Lihter, I. (2018.): Alpine metamorphism of low-grade schists from the Slavonian Mountains (Croatia): new P-T and geochronological constraints. *International Geology Review*, 60/3, 288–304.

Balen, D., Massonne, H. J. i Petrinc, Z. (2015.): Collision-related Early Paleozoic evolution of a 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, Elsevier, 211–228.

Bhattacharya, A., Mohanty, L., Maji, A., Sen, S. K., i Raith, M. (1992.): Non-ideal mixing in the phlogopite-annite boundary: Constraints from experimental data on Mg-Fe partitioning and a reformulation of the biotite-garnet geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 111, 87–93. (\*\*)

Biševac, V., Balogh, K., Balen, D. i Tibljaš, D. (2010.): Eoalpine (Cretaceous) very low- to low-grade metamorphism recorded on illite-muscovite-rich fraction of metasediments from South Tisia (eastern Mt. Papuk, Croatia). *Geologica Carpathica*, 61, 6, 469–481.

Berra, F. i Angiolini, L. (2014.): The evolution of the Tethys region throughout the Phanerozoic – A brief tectonic reconstruction. *AAPG Memoir*, 106, 1–27.

Boynton, W. V. (1984.): Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. U: Rare earth element geochemistry (ed. Henderson P.). Elsevier, Amsterdam, 63–114. (\*\*\*)

Brkić, M., Jamičić, D. i Pantić, N. (1974.): Karbonske naslage u Papuku (sjeveroistočna Hrvatska). Geološki vjesnik, 27, Zagreb, 53–58. (\*)

Connolly, J. A. D. i 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.

Csontos, L., Nagymarosy, A., Horvath, F. i Kovač, M. (1992.): Tertiary evolution of the intra-Carpathian area – a model, Tectonophysics, 208, 221–241. (\*)

Čanović, M. i Kemenci, R. (1988.): Mezozoik podine Panonskog bazena u Vojvodini. Matica srpska. Od. priir. nauke, Novi Sad, 339. (\*)

Dasgupta, S., Sengupta, P., Fukuoka, M. i Bhattacharya, P. K. (1991.): J. Geol., 99, 124–133. (\*\*)

De la Roche, H., Leterrier, J., Grandclaude, P. i Marchal, M. (1980.): A classification of volcanic and plutonic rocks using R1-R2-diagram and major element analyses – Its relationships with current nomenclature. Chemical Geology, 29, 183–210. (\*\*\*)

Deleon, G. (1969.): Pregled rezultata određivanja apsolutne geološke starosti granitoidnih stena u Jugoslaviji. Radovi Inst. geol.-rud. istr. nukl. sirovina, 6, Beograd, 165–182. (\*)

Dercourt, J., Ricou, L. E., i Vrielynck, B. (1993.): Atlas Tethys – Paleoenvironmental Maps. Gauthier-Villars, Paris. (\*)

Eskola, P. (1915.): Om sambandet mellan kemisk och mineralogisk sammansättning hos Orijärvitraktens metamorfe bergarter [On the relations between the chemical and mineralogical composition in the metamorphic rocks of the Orijärvi region]. Bulletin de la Commission géologique de Finlande, 44, 109–145.

Ferry, J. M. i Spear, F.S. (1978.): Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet. Contr. Mineral. and Petrol., 66, 113. (\*\*)

Floyd, P. A. i 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. (\*\*\*)

Floyd, P. A. i Winchester, J. (1975.): Magma type and tectonic setting discrimination using immobile elements. *Earth Planet Sc Lett* 27: 211–218. (\*\*\*)

Fülöp, J., Brezsnianszky, K. i Haas, J. (1987.): The new map of basin basement of Hungary. *Acta Geol. Hung.*, 30 (1-2), 3–20. (\*)

Gorjanovič-Kramberger, D. (1897.): Geologija okolice Kutjeva. Rad JAZU-a, 131, Zagreb, 10-29. (\*)

Gulbin, Yu. L. (2012.): Garnet-biotite geothermometer and estimation of crystallization temperature of zoned garnets from metapelites: I. Reconstruction of thermal history of porphyroblast growth. *Geology of Ore Deposits*, 54, 8, 602–615.

Haas, J., Nagymarosy, A. i Hamor, G. (2012.): *Geology of Hungary – Genesis and evolution of the Pannonian Basin*. Springer International Publishing, elektroničko izdanje ([https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-642-21910-8\\_3](https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-642-21910-8_3)), 149–200.

Hodges, K. V. i Spear, F. S. (1982.): Geothermometry, geobarometry and the  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  triple point at Mt. Moosilauke, New Hampshire. *American Mineralogist*, 67 (11-12), 1118–1134. (\*\*)

Holdaway, M. J. i Lee, S. M. (1977.): Fe-Mg cordierite stability in highgrade pelitic rocks based on experimental, theoretical, and natural observations. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 63, 175–198. (\*\*)

Horváth, P., Balen, D., Finger, F., Tomljenović, B. i 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.

Irvine, T. N. i Baragar, W. R. A. (1971.): A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canadian Journal of Earth Science*, 8, 523–548. (\*\*\*)

Jamičić, D. (1983.): Strukturni sklop metamorfnih stijena Krndije i južnih padina Papuka. Geološki vjesnik, 36, Zagreb, 51–72.

Jamičić, D. (1988.): Strukturni sklop Slavonskih planina. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 152. (\*)

Jamičić, D. (1989.): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, list Daruvar (L33–95). Savezni geološki zavod, Beograd.

Jamičić, D. i Brkić, M. (1987.): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, list Orahovica (L33–96). Savezni geološki zavod, Beograd.

Jamičić, D., Brkić, M., Crnko, J. i Vragović, M. (1987.): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, Tumač za list Orahovica (L33–96). Savezni geološki zavod, Beograd, 68.

Jamičić, D. i Crnko, J. (2009.): Hercinski semimetamorfni kompleks (devon, karbon, perm – D, C, P). U: Velić, I. i Vlahović, I. (urednici). Tumač za geološku kartu Hrvatske 1:300 000, Hrvatski geološki institut, 19–20.

Jamičić, Vragović, M. i Matičec, D. (1989.): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, Tumač za list Daruvar (L33–95). Savezni geološki zavod, Beograd, 51.

Janoušek, V., Farrow, C. M. i Erban, V. (2006.): Interpretation of whole-rock geochemical data in igneous geochemistry: introducing Geochemical Data Toolkit (GCDkit). Journal of Petrology, 47, 1255–1259. (\*\*\*)

Jerinić, G., Pamić, J., Sremac, J. i Španić, D. (1994.): First palinological data and organic petrographic data on very low-grade metamorphic rocks in Slavonian Mountains (North Croatia). Geologia Croatica, 47, 149–155. (\*)

Kišpatić, M. (1891.): Kloritoidni škriljavac iz Psunja. Rad JAZU-a, 104, Zagreb, 3-8. (\*)

Kober, L. (1914.): Alpen und Dinariden. Geol. Rundschau, 5, Stuttgart, 175–204. (\*)

Koch, F. (1908.): Geologijaska pregledna karta Kraljevine Hrvatske i Slavonije, list Daruvar 1:75 000 s tumačem. Kralj. hrv.-slav.-dalm., zemalj. vlada, VI, Zagreb. (\*)

Korolija, B. i Jamičić, D. (1989.): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, list Našice (L34–95). Savezni geološki zavod, Beograd.

Laubscher, H. P. (1983.): Ueberschiebungen im Jura. Jber. Mitt. oberrh. geol. Ver. 65, 181–189. (\*)

Le Bas, M. J., Le Maitre, R. W., Streckeisen, A. i Zanettin, B. (1986.): A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology*, 27, 745–750. (\*\*\*)

Le Maitre, R.W., Bateman, P., Dudek, A. J. i Keller, M.J. (1989.): A classification of igneous rocks and glossary of terms, Blackwell, Oxford, 193. (\*\*\*)

Marci, V. (1968.): Utvrđivanje porijekla anklava i gnajsa Papuka na osnovi sadržaja mikroelemenata. *Geološki vjesnik*, 21, Zagreb, 273–280. (\*)

Marci, V. i Raffaelli, P. (1981.): Kemijske karakteristike amfibolskih stijena sjeverozapadnog dijela Pšunja. Razlikovanje orto- i paravarijeteta. *Geološki vjesnik*, 33, Zagreb, 133–144. (\*)

Mezősi, G. (2017.): *Physical geography of Hungary*. Springer International Publishing, University of Szeged, Hungary, 334.

McLennan, S. M. (2001.): Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems–G3*, 2. (\*\*\*)

McLennan, S. M. i 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. (\*\*\*)

Middlemost, E. A. K. (1994.): Naming materials in the magma/igneous rock system. *Earth-Science Reviews*, 37, 215–244. (\*\*\*)

O`Connor, J. T. (1965.): A classification of quartz rich igneous rock based on feldspar ratios. *US Geological Survey*, 525, 79–84. (\*\*\*)

Pamić, J. (1986.): Magmatic and metamorphic complexes of the adjoining area of the northernmost Dinarides and Pannonian Mass. *Acta Geol. Hungarica*, 29, Budapest, 203–220. (\*)

Pamić, J. (1997.): Late Cretaceous-Paleogene subduction related lithologies of the North Dinarides included in the South Tisza in Croatia. Krobicki, M. i Zuchiewicz, W. (urednici), *Przegląd geologiczny*, Strasbourg, European Scientific Foundation, 1095–1096. (\*)

Pamić, J. (1999.): Kristalina podloga južnih dijelova Panonskog bazena – temeljena na površinskim i bušotinskim podacima. *Nafta*, 50, 291–310.

Pamić, J. i Lanphere, M. (1991.): Hercinske granitne i metamorfne stijene Papuka, Pšunja, Krndije i okolne podloge Panonskog bazena u Slavoniji (sjeverna Hrvatska, Jugoslavija). *Geologija* 34, 81–253.

Pamić, J., Lanphere, M. i McKee, E. (1988.): Radiometric ages of metamorphic and associated igneous rocks of the Slavonian Mountains in southern parts of the Pannonian Basin. *Acta Geologica*, 18, Zagreb, 13–39. (\*)

Pamić, J. i Tomljenović, B. (1998.): Basic geological data from the Croatian part of the Zagorje – Mid-Transdanubian Zone. *Acta geologica Hungarica*, 41 (4), 389–400. (\*)

Pearce, J. A. (1996.): Sources and settings of granitic rocks. *Episodes* 19(4): 120–125. (\*\*\*)

Pearce, J. A., Harris, N. B. W. i Tindle, A. G. (1984.): Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*, 25, 956–983. (\*\*\*)

Perchuk, L. L. i Lavrenteva (1983.): Experimental investigation of exchange equilibria in the system cordierite-garnet-biotite in Saxena, S. K., Ed., *Kinetics and Equilibrium in Mineral Reactions*, *Advances in Physical Geochemistry*, 3, Springer, New York, 199–239. (\*\*)

Pokorni, J. (1959.): *Indogermanisches etymologisches Wörterbuch*, internetsko izdanje (2011.), [https://web.archive.org/web/20110612215835/http://www.ieed.nl/cgi-bin/response.cgi?flags=eygtnrl&single=1&basename=%2Fdata%2Fie%2Fpokorny&text\\_recno=1481&root=leiden](https://web.archive.org/web/20110612215835/http://www.ieed.nl/cgi-bin/response.cgi?flags=eygtnrl&single=1&basename=%2Fdata%2Fie%2Fpokorny&text_recno=1481&root=leiden), broj 1481.

Poljak, J. (1952.): Prepaleozojske i paleozojske naslage Papuka i Krndije. *Geološki vjesnik*, 2/4, 63–82. (\*)

- Pouchour, J. L., i Pichoir, F. (1984.): A new model for quantitative analysis. Application to the analysis of homogeneous samples. *La Recherche Aérop.*, 3, 13–38.
- Pownceby, M. et al. (1987.): Fe-Mn partitioning between garnet and ilmenite: Experimental calibration and applications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 97, 116–126.
- 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. (\*\*\*)
- Schmid, S. M., Bernoulli, D., Fuegenschuh, B., Matenco, L., Schefer, S., Schuster, R., Tischler, M. i Ustaszewski, K. (2008.): The Alpine-Carpathian-Dinaridic orogenic system – correlation and evolution of tectonic units. *Swiss J. Geosci.* 101, Basel, 139–183.
- Slovenec, D. (1986.): Nalazi pirofilita, paragonita, margarita i glaukonita u stijenama Slavonskih planina. *Geološki vjesnik*, 39, Zagreb, 61–74. (\*)
- Stur, D. (1861./1862.): Sitzung vom 3. December 1861. (Geologische Karte von West-Slavonien. *Jahrb. Geol. Reichsan.*, 12, Wien, 115–118. (\*)
- Sun, S. S. i McDonough, W. F. (1989.): Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Magmatism in the Ocean Basins* (urednici A. D. Saunders i M. J. Norry). Geological Society of London, Special Publications 42, 313–345. (\*\*\*)
- Šikić, K. i Brkić, M. (1975.): Donji trijas u Papuku i Krndiji. *Geološki vjesnik*, 28, Zagreb, 133–141. (\*)
- Tajder, M. (1970.): Noviji pogledi sastava i geneze eruptiva i metamorfita papučko-psunjskog gorja (Slavonija). *Zbor rad, I. znan. Sab. Slavonije i Baranje, Vinkovci*, 107–126. (\*)



Tracy, R. J., Robinson, P. i Thompson, A. B. (1976.): Garnet composition and zoning in the determination of temperature and pressure of metamorphism, Central Massachusetts. *American Mineralogist*, 61, 762–775. (\*\*)

Vidal, O., Goffe, B., Bousquet, R., i Parra, T. (1999.): Calibration and testing of an empirical chloritoid-chlorite Mg–Fe exchange thermometer and thermodynamic data for daphnite. *J. Metam. Geol.*, 17, 25–39.

Vragović, M. (1965.): Graniti i gnajsi Papuka. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 232. (\*)

Winter, J. D. (2001.): An introduction to igneous and metamorphic petrology. Upper Saddle River (New Jersey), Prentice Hall, 699.

Whitney, D. L. i Evans, B.W. (2010.): Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95, 185–187.

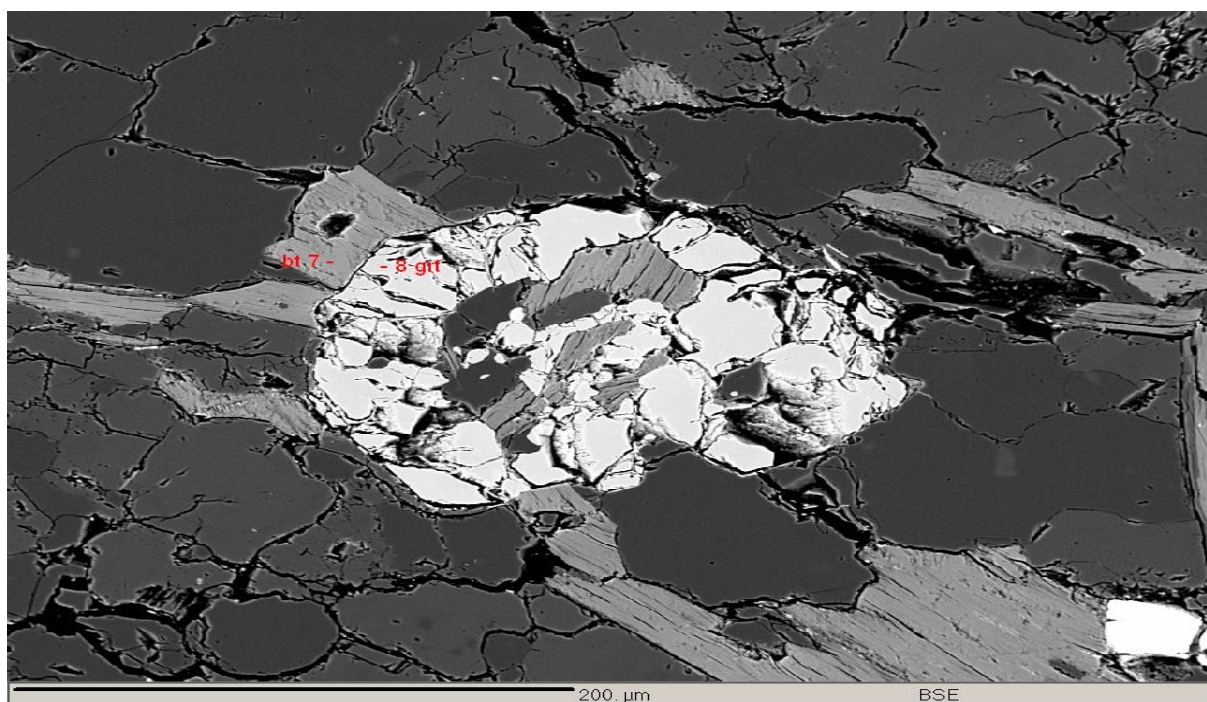
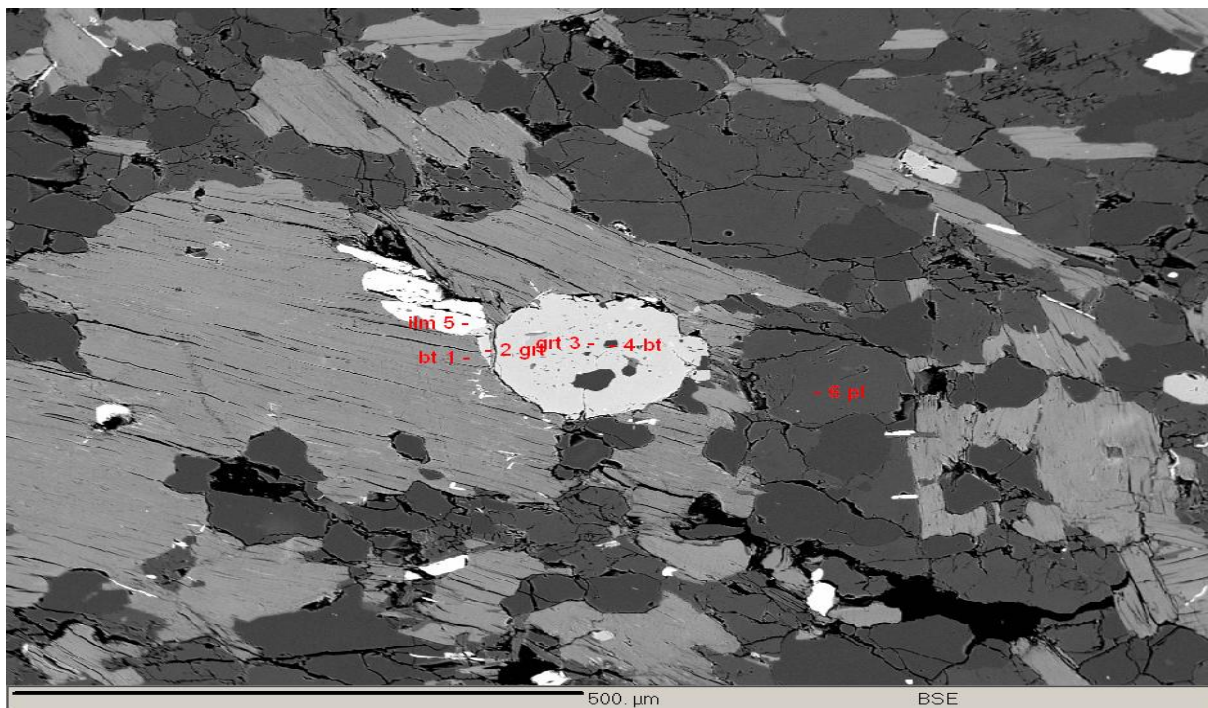
Zsigmondy, W. (1873.): Mitteilungen über Borthermen zu Harkany auf der Margaretheninsel nächst Ofen zu Lipik und den Borthermen zu Alcsuth. Pest. (\*)

**(\*) – reference označene ovom oznakom predstavljaju radove i druga znanstvena djela koja nisu bila izravno čitana ili bila dostupna na osobni uvid, već su citirani prema proučenoj referenci „Pamić, J. i Lanphere, M. (1991.)“**

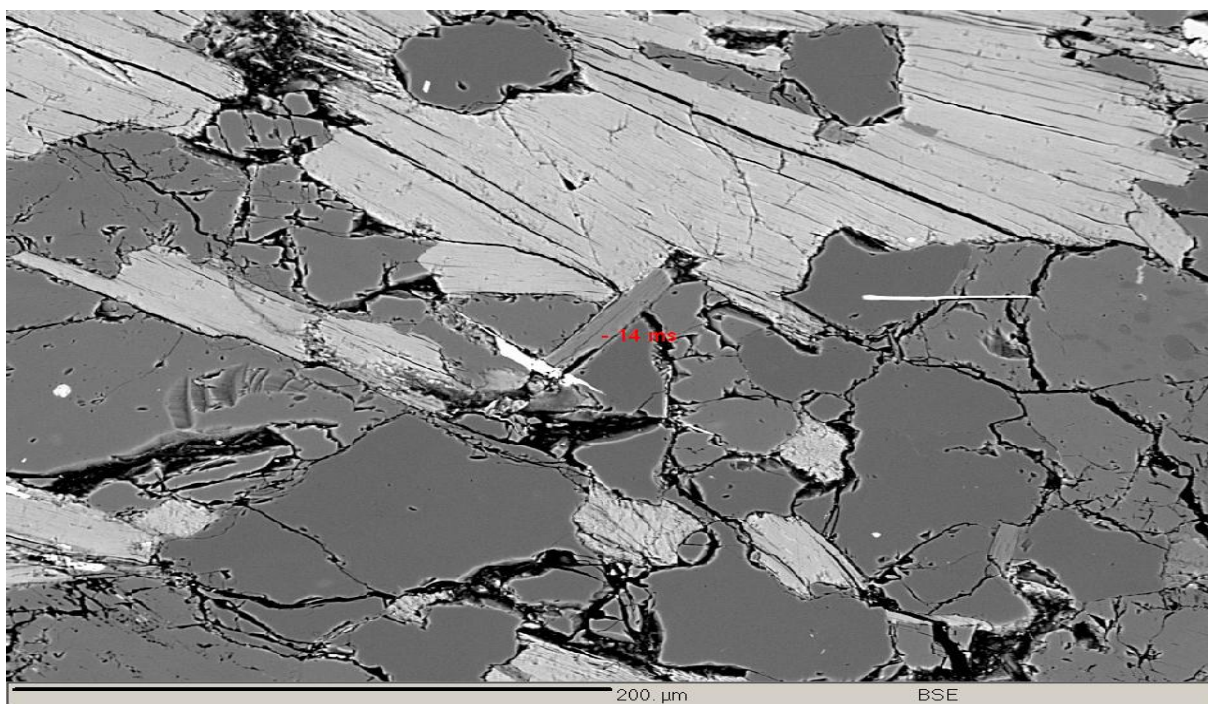
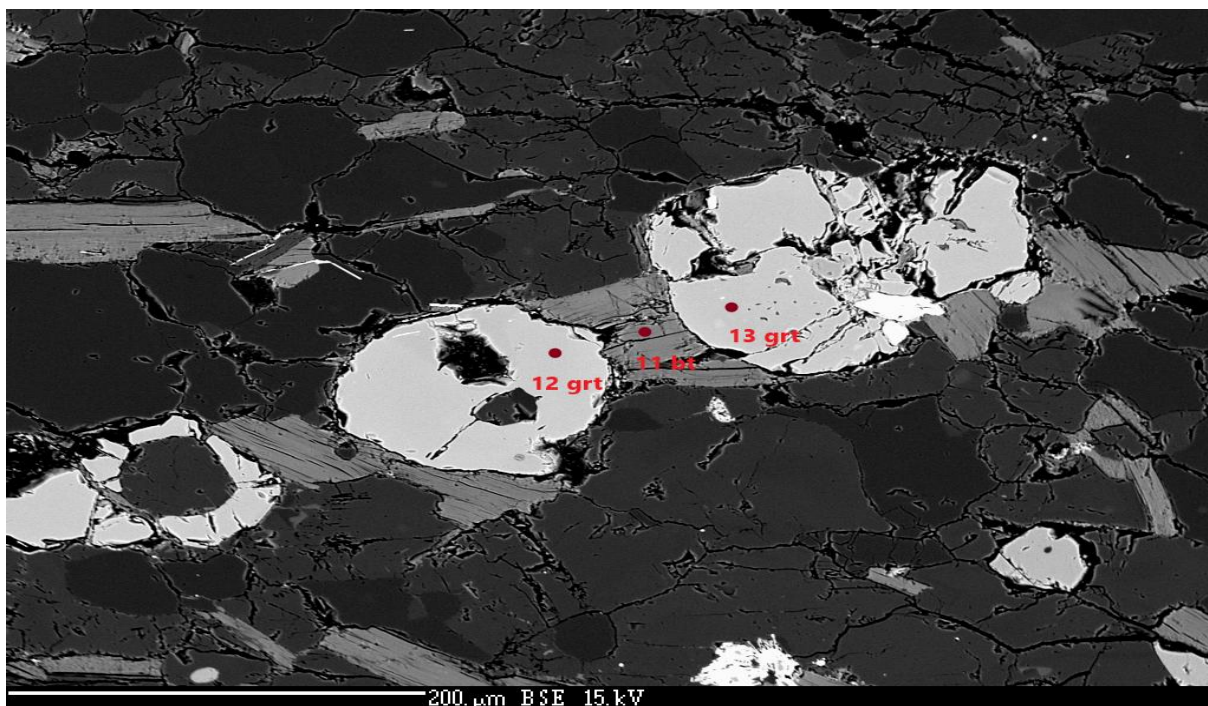
**(\*\*) – reference koje predstavljaju izvore kalibracija granat-biotitnog geotermometra**

**(\*\*\*) – reference za dijagrame normalizacija i sve ostale geokemijske dijagrame i grafove prema programu GCDkit**

**DODATAK 1: Mineralna kemijska analiza SB 208 s označenim položajima analiziranja  
(1/2)**



**DODATAK 1: Mineralna kemijska analiza SB 208 s označenim položajima analiziranja  
(2/2)**



## DODATAK 2: Izračun apfu i mineralnih komponenata za odabrane analize (1/5)

<b>MICA CALCULATION SHEET</b>								1 Bt
© GabbroSoft 2011								
	Wt%	Mol Prop	At Prop O	No anion	Formula		Formula	
SiO <sub>2</sub>	35.917	0,598	1,196	11,000	Si	5,500	Si	5,500
TiO <sub>2</sub>	1.421	0,018	0,036	0,327	Ti	0,164	Al	2,500
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.519	0,182	0,545	5,013	Al	3,342		
FeO	17.390	0,242	0,242	2,227	Fe(ii)	2,227	Al	0,842
MnO	0.054	0,001	0,001	0,007	Mn	0,007	Ti	0,164
MgO	11.142	0,276	0,276	2,544	Mg	2,544	Fe(ii)	2,227
CaO	0.294	0,005	0,005	0,048	Ca	0,048	Mn	0,007
Na <sub>2</sub> O	0.517	0,008	0,008	0,077	Na	0,153	Mg	2,544
K <sub>2</sub> O	7.751	0,082	0,082	0,757	K	1,514	Ca	0,048
Cl	0.001	0,000	0,000	0,000	Cl	0,000	Na	0,153
F	0.000	0,000	0,000	0,000	F	0,000	K	1,514
TOTAL	92.358		2,391		TOTAL	15,499	Cl	0,000
O=F,Cl	0.000						F	0,000
TOTAL	92.357		No Anion	22			TOTAL	15,499
			T2	9,200				

<b>GARNET CALCULATION SHEET</b>						2 grt
© GabbroSoft 2011						
	Wt%	Mol Prop	At Prop O	No anion	Formula	
SiO <sub>2</sub>	37.232	0,620	1,239	11,874	Si	5,937
TiO <sub>2</sub>	0.135	0,002	0,003	0,032	Ti	0,016
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.157	0,208	0,623	5,964	Al	3,976
FeO	34.483	0,480	0,480	4,598	Fe	4,598
MnO	3.830	0,054	0,054	0,517	Mn	0,517
MgO	2.466	0,061	0,061	0,586	Mg	0,586
CaO	2.503	0,045	0,045	0,428	Ca	0,428
TOTAL	101,806		2,505		TOTAL	16,059
SiO <sub>2</sub>	60,08		No Oxyg	24	Endmembers	
TiO <sub>2</sub>	79,88		T2	9,581	Py	9,566
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,96				Alm	75,018
FeO	71,85				Gro	6,977
MnO	70,94				Sp	8,439
MgO	40,3					
CaO	56,08					

<b>GARNET CALCULATION SHEET</b>						3 grt
© GabbroSoft 2011						
	Wt%	Mol Prop	At Prop O	No anion	Formula	
SiO <sub>2</sub>	37.357	0,622	1,244	11,858	Si	5,929
TiO <sub>2</sub>	0.073	0,001	0,002	0,017	Ti	0,009
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.058	0,207	0,620	5,908	Al	3,939
FeO	33.301	0,463	0,463	4,419	Fe	4,419
MnO	3.520	0,050	0,050	0,473	Mn	0,473
MgO	2.888	0,072	0,072	0,683	Mg	0,683
CaO	3.771	0,067	0,067	0,641	Ca	0,641
TOTAL	101,968		2,517		TOTAL	16,093
SiO <sub>2</sub>	60,08		No Oxyg	24	Endmembers	
TiO <sub>2</sub>	79,88		T2	9,535	Py	10,992
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,96				Alm	71,085
FeO	71,85				Gro	10,313
MnO	70,94				Sp	7,610
MgO	40,3					
CaO	56,08					

## DODATAK 2: Izračun apfu i mineralnih komponenata za odabrane analize (2/5)

<b>MICA CALCULATION SHEET</b>							
© GabbroSoft 2011							<b>4 bt</b>
Wt%	Mol Prop	At Prop O	No anion	Formula		Formula	
SiO <sub>2</sub>	41,514	0,691	1,382	11,903 Si	5,952	Si	5,952
TiO <sub>2</sub>	1,471	0,018	0,037	0,317 Ti	0,159	Al	2,048
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,944	0,166	0,499	4,294 Al	2,863		
FeO	14,054	0,196	0,196	1,685 Fe(ii)	1,685	Al	0,814
MnO	0,232	0,003	0,003	0,028 Mn	0,028	Ti	0,159
MgO	13,737	0,341	0,341	2,936 Mg	2,936	Fe(ii)	1,685
CaO	0,059	0,001	0,001	0,009 Ca	0,009	Mn	0,028
Na <sub>2</sub> O	0,469	0,008	0,008	0,065 Na	0,130	Mg	2,936
K <sub>2</sub> O	8,287	0,088	0,088	0,758 K	1,516	Ca	0,009
Cl	0,035	0,001	0,001	0,009 Cl	0,009	Na	0,130
F	0,000	0,000	0,000	0,000 F	0,000	K	1,516
TOTAL	96,156		2,554	TOTAL	15,277	Cl	0,009
O=F,Cl	0,008					F	0,000
TOTAL	96,148		No Anion	22		TOTAL	15,277
			T2	8,613			

<b>ILMENITE CALCULATION SHEET</b>							
© GabbroSoft 2012							<b>5 ilm</b>
Wt%	Mol Prop	At Prop O	No anion	Formula		Norm	
SiO <sub>2</sub>	0,056	0,001	0,002	0,006 Si		0,003	0,003
TiO <sub>2</sub>	52,541	0,658	1,315	3,998 Ti		1,999	2,001
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000 Nb		0,000	0,000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,033	0,000	0,001	0,003 Al		0,002	0,002
FeO	45,643	0,635	0,635	1,931 Fe(ii)		1,931	1,932
MnO	1,157	0,016	0,016	0,050 Mn		0,050	0,050
MgO	0,153	0,004	0,004	0,012 Mg		0,012	0,012
CaO	0,025	0,000	0,000	0,001 Ca		0,001	0,001
TOTAL	99,607		1,974	TOTAL		3,997	4,000
			No Oxyg	6		Fe/Fe+Mg	0,99
			T2	3,039		Cr/Cr+Al	0,00

<b>PLAGIOCLASE CALCULATION SHEET</b>							
© GabbroSoft 2011							<b>6 pl</b>
Wt%	Mol Prop	At Prop O	No anion	Formula			
SiO <sub>2</sub>	63,139	1,051	2,102	22,320 Si	11,160		
TiO <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000 Ti	0,000		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,142	0,227	0,681	7,231 Al	4,821		
FeO	0,044	0,001	0,001	0,007 Fe(ii)	0,007		
CaO	4,792	0,085	0,085	0,907 Ca	0,907		
Na <sub>2</sub> O	8,916	0,144	0,144	1,528 Na	3,055		
K <sub>2</sub> O	0,065	0,001	0,001	0,007 K	0,015		
TOTAL	100,098		3,013	TOTAL	19,965		
			No Oxyg	32			
			T2	10,619			
<b>MOLECULAR WEIGHTS</b>							
SiO <sub>2</sub>	60,08			An	22,81		
TiO <sub>2</sub>	79,88			Ab	76,82		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,96			Or	0,37		

## DODATAK 2: Izračun apfu i mineralnih komponenata za odabrane analize (3/5)

<b>MICA CALCULATION SHEET</b>							
© GabbroSoft 2011							7 bt
	Wt%	Mol Prop	At Prop O	No anion	Formula		Formula
SiO <sub>2</sub>	36,349	0,605	1,210	10,975	Si	5,488	Si 5,488
TiO <sub>2</sub>	1,592	0,020	0,040	0,362	Ti	0,181	Al 2,512
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,368	0,180	0,540	4,902	Al	3,268	
FeO	18,629	0,259	0,259	2,352	Fe(ii)	2,352	Al 0,756
MnO	0,037	0,001	0,001	0,005	Mn	0,005	Ti 0,181
MgO	10,625	0,264	0,264	2,391	Mg	2,391	Fe(ii) 2,352
CaO	0,148	0,003	0,003	0,024	Ca	0,024	Mn 0,005
Na <sub>2</sub> O	0,892	0,014	0,014	0,131	Na	0,261	Mg 2,391
K <sub>2</sub> O	8,916	0,095	0,095	0,858	K	1,717	Ca 0,024
Cl	0,005	0,000	0,000	0,001	Cl	0,001	Na 0,261
F	0,000	0,000	0,000	0,000	F	0,000	K 1,717
TOTAL	94,914		2,426		TOTAL	15,686	Cl 0,001
O=F,Cl	0,001						F 0,000
TOTAL	94,913		No Anion	22			TOTAL 15,686
			T2	9,070			

<b>GARNET CALCULATION SHEET</b>					
© GabbroSoft 2011					8 grt
	Wt%	Mol Prop	At Prop O	No anion	Formula
SiO <sub>2</sub>	37,543	0,625	1,250	11,884	Si 5,942
TiO <sub>2</sub>	0,095	0,001	0,002	0,023	Ti 0,011
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,328	0,209	0,628	5,967	Al 3,978
FeO	31,384	0,437	0,437	4,154	Fe 4,154
MnO	3,466	0,049	0,049	0,465	Mn 0,465
MgO	2,263	0,056	0,056	0,534	Mg 0,534
CaO	5,741	0,102	0,102	0,973	Ca 0,973
TOTAL	101,821		2,524		TOTAL 16,057
SiO <sub>2</sub>	60,08	No Oxyg	24		Endmembers
TiO <sub>2</sub>	79,88	T2	9,509		Py 8,718
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,96				Alm 67,807
FeO	71,85				Gro 15,891
MnO	70,94				Sp 7,584
MgO	40,3				
CaO	56,08				

<b>MICA CALCULATION SHEET</b>							
© GabbroSoft 2011							9 ms
	Wt%	Mol Prop	At Prop O	No anion	Formula		Formula
SiO <sub>2</sub>	47,686	0,794	1,587	12,636	Si	6,318	Si 6,318
TiO <sub>2</sub>	0,653	0,008	0,016	0,130	Ti	0,065	Al 1,682
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,392	0,327	0,982	7,821	Al	5,214	
FeO	1,683	0,023	0,023	0,186	Fe(ii)	0,186	Al 3,532
MnO	0,020	0,000	0,000	0,002	Mn	0,002	Ti 0,065
MgO	1,373	0,034	0,034	0,271	Mg	0,271	Fe(ii) 0,186
CaO	0,056	0,001	0,001	0,008	Ca	0,008	Mn 0,002
Na <sub>2</sub> O	1,004	0,016	0,016	0,129	Na	0,258	Mg 0,271
K <sub>2</sub> O	9,647	0,102	0,102	0,815	K	1,630	Ca 0,008
Cl	0,009	0,000	0,000	0,002	Cl	0,002	Na 0,258
F	0,000	0,000	0,000	0,000	F	0,000	K 1,630
TOTAL	94,874		2,764		TOTAL	13,953	Cl 0,002
O=F,Cl	0,002						F 0,000
TOTAL	94,872		No Anion	22			TOTAL 13,953
			T2	7,960			

## DODATAK 2: Izračun apfu i mineralnih komponenata za odabrane analize (4/5)

### PLAGIOCLASE CALCULATION SHEET

© GabbroSoft 2011						10 pl
Wt%	Mol Prop	At Prop O	No anion	Formula		
SiO <sub>2</sub>	64,700	1,077	2,154	22,703 Si	11,351	
TiO <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000 Ti	0,000	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,400	0,220	0,659	6,947 Al	4,632	
FeO	0,198	0,003	0,003	0,029 Fe(ii)	0,029	
CaO	3,652	0,065	0,065	0,686 Ca	0,686	
Na <sub>2</sub> O	9,563	0,154	0,154	1,626 Na	3,253	
K <sub>2</sub> O	0,073	0,001	0,001	0,008 K	0,016	
TOTAL	100,586		3,036	TOTAL	19,967	
		No Oxyg	32			
		T2	10,541			
MOLECULAR WEIGHTS						
SiO <sub>2</sub>	60,08			An	17,35	
TiO <sub>2</sub>	79,88			Ab	82,23	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,96			Or	0,42	

### MICA CALCULATION SHEET

© GabbroSoft 2011						11 bt	
Wt%	Mol Prop	At Prop O	No anion	Formula		Formula	
SiO <sub>2</sub>	36,489	0,607	1,215	11,048 Si	5,524	Si	5,524
TiO <sub>2</sub>	1,379	0,017	0,035	0,314 Ti	0,157	Al	2,476
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,746	0,184	0,552	5,017 Al	3,345		
FeO	17,862	0,249	0,249	2,261 Fe(ii)	2,261	Al	0,869
MnO	0,119	0,002	0,002	0,015 Mn	0,015	Ti	0,157
MgO	10,643	0,264	0,264	2,402 Mg	2,402	Fe(ii)	2,261
CaO	0,110	0,002	0,002	0,018 Ca	0,018	Mn	0,015
Na <sub>2</sub> O	0,359	0,006	0,006	0,053 Na	0,105	Mg	2,402
K <sub>2</sub> O	8,996	0,095	0,095	0,869 K	1,737	Ca	0,018
Cl	0,021	0,001	0,001	0,005 Cl	0,005	Na	0,105
F	0,000	0,000	0,000	0,000 F	0,000	K	1,737
TOTAL	94,078		2,419	TOTAL	15,565	Cl	0,005
O=F,Cl	0,005					F	0,000
TOTAL	94,073					TOTAL	15,565
		No Anion	22				
		T2	9,096				

### GARNET CALCULATION SHEET

© GabbroSoft 2011						12 grt
Wt%	Mol Prop	At Prop O	No anion	Formula		
SiO <sub>2</sub>	37,364	0,622	1,244	11,879 Si	5,940	
TiO <sub>2</sub>	0,049	0,001	0,001	0,012 Ti	0,006	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,353	0,209	0,628	6,001 Al	4,000	
FeO	35,044	0,488	0,488	4,658 Fe	4,658	
MnO	4,332	0,061	0,061	0,583 Mn	0,583	
MgO	2,486	0,062	0,062	0,589 Mg	0,589	
CaO	1,629	0,029	0,029	0,277 Ca	0,277	
TOTAL	102,256		2,513	TOTAL	16,054	
		No Oxyg	24	Endmembers		
		T2	9,551	Py	9,647	
SiO <sub>2</sub>	60,08			Alm	76,263	
TiO <sub>2</sub>	79,88			Gro	4,543	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,96			Sp	9,548	
FeO	71,85					
MnO	70,94					
MgO	40,3					
CaO	56,08					

## DODATAK 2: Izračun apfu i mineralnih komponenata za odabrane analize (5/5)

<b>GARNET CALCULATION SHEET</b>					
© GabbroSoft 2011					<b>13 grt</b>
	Wt%	Mol Prop	At Prop O	No anion*	Formula
SiO <sub>2</sub>	<b>37,655</b>	0,627	1,254	11,885	Si <b>5,942</b>
TiO <sub>2</sub>	<b>0,000</b>	0,000	0,000	0,000	Ti <b>0,000</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>21,508</b>	0,211	0,633	6,000	Al <b>4,000</b>
FeO	<b>34,475</b>	0,480	0,480	4,549	Fe <b>4,549</b>
MnO	<b>3,906</b>	0,055	0,055	0,522	Mn <b>0,522</b>
MgO	<b>2,537</b>	0,063	0,063	0,597	Mg <b>0,597</b>
CaO	<b>2,646</b>	0,047	0,047	0,447	Ca <b>0,447</b>
TOTAL	102,728		2,531		TOTAL 16,058
SiO <sub>2</sub>	60,08		No Oxyg	24	Endmembers
TiO <sub>2</sub>	79,88		T2	9,481	Py 9,761
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,96				Alm 74,388
FeO	71,85				Gro 7,315
MnO	70,94				Sp 8,536
MgO	40,3				
CaO	56,08				

<b>MICA CALCULATION SHEET</b>					
© GabbroSoft 2011					<b>14 ms</b>
	Wt%	Mol Prop	At Prop O	No anion*	Formula
SiO <sub>2</sub>	<b>47,040</b>	0,783	1,566	12,439	Si 6,220
TiO <sub>2</sub>	<b>0,436</b>	0,005	0,011	0,087	Ti 0,043
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>34,835</b>	0,342	1,025	8,142	Al 5,428
FeO	<b>1,473</b>	0,020	0,020	0,163	Fe(ii) 0,163
MnO	<b>0,037</b>	0,001	0,001	0,004	Mn 0,004
MgO	<b>1,166</b>	0,029	0,029	0,230	Mg 0,230
CaO	<b>0,027</b>	0,000	0,000	0,004	Ca 0,004
Na <sub>2</sub> O	<b>1,226</b>	0,020	0,020	0,157	Na 0,314
K <sub>2</sub> O	<b>9,172</b>	0,097	0,097	0,773	K 1,547
Cl	<b>0,004</b>	0,000	0,000	0,001	Cl 0,001
F	<b>0,000</b>	0,000	0,000	0,000	F 0,000
TOTAL	94,769		2,769		TOTAL 13,953
O=F,Cl	0,001				F 0,000
TOTAL	94,768		No Anion*	22	TOTAL 13,953
			T2	7,944	

**Kratice minerala (*mineral abbreviations*) – prema Whitneyju i Evansu (2010.):**

**bt – biotit**

**ms – muskovit**

**grt – granat**

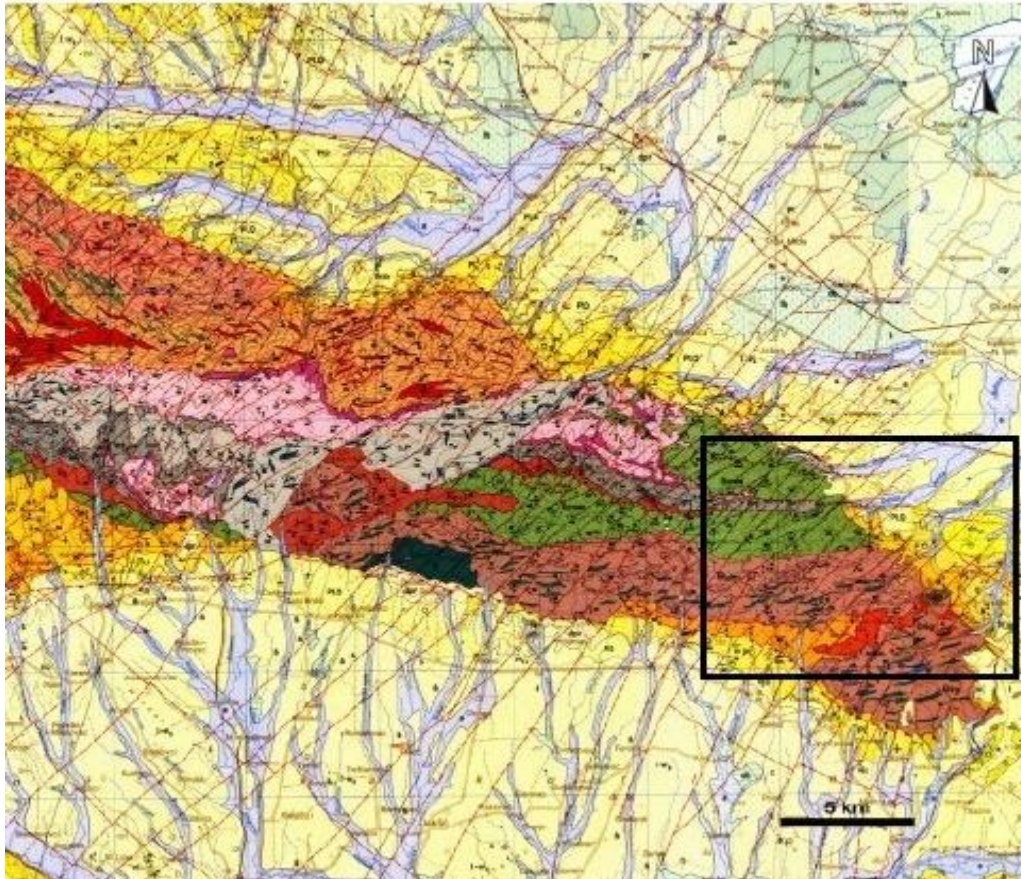
**ilm – ilmenit**

**pl – plagioklas**



### DODATAK 3: Isječak geološke karte s legendom (OGK SFRJ).

Crnoobojenim linijama omeđeno šire područje Seone.



I	Prapor	<sup>2</sup> PT	Kvarcni pješčenjaci	Mi	Migmatiti	Gsd	Granat-staurolitni gnajsevi
M <sub>2</sub> <sup>2</sup>	Konglomerati	ScO	Kloritski škriljavci	G	Granitoidi		
M <sub>2</sub> <sup>1</sup>	Konglomeratni pješčenjaci, pješčenjaci, pjeskoviti i siltozni lapci, tufci, ugljen	Gbm	Bicitni muskovitni gnajsevi	Gmb	Bicitni muskovitni gnajsevi		

### TUMAČI:

Jamičić (1989.)

Jamičić i Brkić (1987.)

Korolija i Jamičić (1989.)