

Usporedba mineraloških i geokemijskih karakteristika epidota

Petrović, Simon

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:217:530729>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-18**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

SIMON PETROVIĆ

Usporedba mineraloških i geokemijskih karakteristika epidota

Diplomski rad

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

Mentori:

prof. dr. sc. Vladimir Bermanec

doc. dr. sc. Andrea Čobić

Zagreb, 2020.

Ovaj je diplomski rad izrađen na Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Vladimira Bermanca i doc. dr. sc. Andree Čobić u sklopu Diplomskog studija geologije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

ZAHVALE:

Velika mi je čast bila provesti svoje studentske dane na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Zahvalan sam cijelome Geološkom odsjeku na mnogim lijepim trenucima koje sam doživio, na sklopljenim prijateljstvima i ugodnom društvu te na poklonjenoj mudrosti i strpljenju.

Veliko hvala prof. Vladimiru Bermancu i doc. Andrei Čobić na pruženoj prilici i mentorstvu.

Veliko hvala i mojoj obitelji na pruženoj potpori u sve godine mojeg obrazovanja.

Još jednom od srca svima vam hvala!

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Diplomski rad

Prirodoslovno-matematički fakultet

Geološki odsjek

USPOREDBA MINERALOŠKIH I GEOKEMIJSKIH KARAKTERISTIKA EPIDOTA

SIMON PETROVIĆ

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

Sažetak: Dunje i Čanište pegmatitska su ležišta nastala u Pelagonijskom masivu Sjeverne Makedonije. Na lokalitetima je pronađen mineral epidota. Uzorci sa lokaliteta Dunje su epidot kemijske formule: $(Ca_{1.84-1.92})(Fe_{0.71-0.83} Al_{2.15-2.18})(SiO_4 Si_2O_7)O(OH)$ te parametara jedinične ćelije: $a=8.8870(4) \text{ \AA}$, $b=5.6291(4) \text{ \AA}$, $c=10.1505(4) \text{ \AA}$, $\beta=115.34(2)^\circ$ i $V=458.93(2) \text{ \AA}^3$. Kristali pokazuju zonalnost okomito na kristalografsku os b. Nastali su iz kiselije magme te umjereno slanih fluida 17,05 wt. % NaCl *eq.* Uzorci sa lokaliteta Čanište su epidot kemijske formule: $(Ca_{1.83-1.90})(Fe_{0.72-0.75} Al_{2.15-2.30})(SiO_4 Si_2O_7)O(OH)$, te parametara jedinične ćelije: $a=8.9014(3) \text{ \AA}$, $b=5.6135(4) \text{ \AA}$, $c=10.1540(4) \text{ \AA}$, $\beta=115.423(3)^\circ$ i $V=458.24(2) \text{ \AA}^3$. Nastali su iz bazičnije magme te umjereno slanih fluida 8,22 wt. % NaCl *eq.*

Ključne riječi: epidot, pegmatitsko ležište, Čanište, Dunje, XRD, ICP-MS, elektronska mikroskopija, mikrotermometrija.

Rad sadrži: VII + 35 stranica, 21 sliku, 6+3 tablice, 20 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

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

Mentori: prof. dr. sc. Vladimir Bermanec, doc. dr. sc. Andrea Čobić

Ocjenjivači: prof. Vladimir Bermanec, doc. Andrea Čobić, prof. Alan Moro

Rad prihvaćen: 11.9.2020.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of science
Department of Geology

Master Thesis

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL COMPARISON OF EPIDOTE MINERAL

SIMON PETROVIĆ

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

Abstract: Dunje and Čanište are pegmatite deposits in Pelagonian masiff of North Macedonia. Epidote crystals are found on the localities. Samples from Dunje locality are epidote of chemical formula: $(\text{Ca}_{1.84-1.92})(\text{Fe}_{0.71-0.83}\text{Al}_{2.15-2.18})(\text{SiO}_4\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$ and unit cell parameters: $a=8.8870(4)\text{ \AA}$, $b=5.6291(4)\text{ \AA}$, $c=10.1505(4)\text{ \AA}$, $\beta=115.34(2)^\circ$ i $V=458.93(2)\text{ \AA}^3$. Crystals show zoning vertical on axis b. They originated from more acidic magma and moderately saline fluids 17,05 wt. % NaCl *eq.* Samples from Čanište locality are epidote of chemical formula: $(\text{Ca}_{1.83-1.90})(\text{Fe}_{0.72-0.75}\text{Al}_{2.15-2.30})(\text{SiO}_4\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$ and unit cell parameters: $a=8.9014(3)\text{ \AA}$, $b=5.6135(4)\text{ \AA}$, $c=10.1540(4)\text{ \AA}$, $\beta=115.423(3)^\circ$ i $V=458.24(2)\text{ \AA}^3$. They originated from more mafic magma and moderately saline fluids 8,22 wt. % NaCl *eq.*

Keywords: Epidote, pegmatite rock, Čanište, Dunje, XRD, ICP-MS, electron microscopy, microthermometry

Thesis contains: VII + 35 pages, 21 figures, 6 + 3 tables, 20 references

Original in: Croatian

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

Supervisors: prof. dr. sc. Vladimir Bermanec, doc. dr. sc. Andrea Čobić

Reviewers: prof. Vladimir Bermanec, doc. Andrea Čobić, prof. Alan Moro

Thesis accepted: 11.9.2020.

POPIS KORIŠTENIH KRATICA:

XRD – rendgenska difrakcija (*eng. X-ray diffraction*)

SEM – skenirajuća elektronska mikroskopija (*eng. Scanning Electron Microscope*)

EDS – energo disperzivni detektor (*eng. Energy Dispersive Spectrometry*)

SE – sekundarni elektroni (*eng. Secondary Electrons*)

BSE – povratno raspršenje (*eng. Back Scattered Electron*)

ICP - MS – Masena spektrometrija induktivno spregnutom plazmom (*eng. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)

Tm – prvo taljenje

Tmf – posljednje taljenje

Th – temperatura homogenizacije

Ppm – koncentracija 1 od 10^6 (*eng. Parts per million*)

REE – elementni rijetkih zemalja (*eng. Rare Earth Elements*)

LREE – laki elementi rijetkih zemalja (*eng. Light Rare Earth Elements*)

MREE – srednji elementi rijetkih zemalja (*eng. Medium Rare Earth Elements*)

HREE – teški elementi rijetkih zemalja (*eng. Heavy Rare Earth Elements*)

Au – atomskih jedinica (*eng. Atomic Units*)

SADRŽAJ:

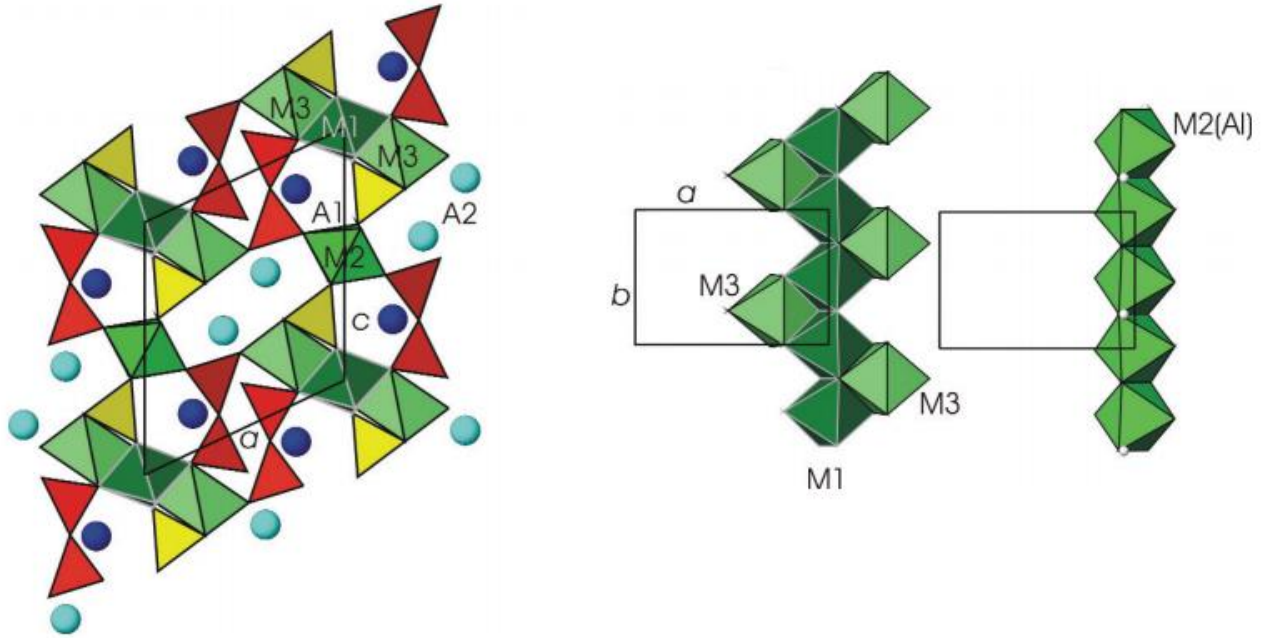
| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA | 2 |
| 3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA | 3 |
| 3.1 Pelagonijski masiv | 3 |
| 3.2 Lokalitet Dunje..... | 3 |
| 3.3 Lokalitet Čanište..... | 7 |
| 4. MATERIJALI I METODE | 8 |
| 4.1 Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) | 9 |
| 4.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) | 10 |
| 4.3 Masena spektrometrija induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) | 10 |
| 4.4 Mikrotermometrijska mjerenja fluidnih inkluzija | 11 |
| 5. REZULTATI | 13 |
| 5.1 Rendgenska difrakcija | 13 |
| 5.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija | 16 |
| 5.3 Elementna analiza makro i mikro elemenata | 20 |
| 5.4 Mikrotermometrija fluidnih inkluzija | 23 |
| 6. DISKUSIJA | 26 |
| 7. ZAKLJUČAK | 32 |
| 8. LITERATURA | 33 |
| 9. PRILOZI | 35 |

1.UVOD

Epidot je silikatni mineral poznat od osamnaestog stoljeća no u to vrijeme često zabunom mijenjan za aktinolit ili šorl. Haüy (1801) je definirao mineral te mu je dao naziv epidot po grčkim riječima *epi* prijeko i *dotós* dano radi izduženosti baze prizme. Ovaj rad bavit će se epidotom pronađenim na dva lokaliteta u Sjevernoj Makedoniji, a to su pegmatitska ležišta Čanište i Dunje koja se nalaze pokraj istoimenih sela. Na uzorcima minerala su primijenjene analitičke metode rendgenske difrakcije, elektronske mikroskopije, masene spektrometrije induktivno spregnutom plazmom i mikrotermometrije. Dobiveni rezultati su međusobno uspoređeni te su pronađene sličnosti i različitosti u nastanku istog minerala dvaju lokaliteta.

Epidot spada u sorosilikate sa izoliranim grupama $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ i $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Nadalje spada u grupu epidota čija je opća formula $\text{A}_2\text{M}_3[\text{ZO}_4 | \text{Z}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$. Opća formula minerala epidota je $\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{Al}_2[\text{SiO}_4\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$. Poziciju kationa A zauzimaju Na^{1+} , K^{1+} , Rb^{1+} , Cs^{1+} , V^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , REE^{3+} , Th^{4+} , U^{4+} . Poziciju kationa M zauzimaju Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Be^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , Cu^{3+} , Ca^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Mo^{4+} , Sn^{4+} , Hf^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Mo^{+4} , Sn^{4+} . Poziciju Z zauzimaju Si^{4+} , Be^{4+} , Ge^{4+} , P^{5+} . Neutralnost naboja održava se monovalentnim ili heterovalentnim zamjenama. Kristalizira monoklinski u prostornoj grupi $\text{P2}_1/m$. Parametri jedinične ćelije variraju sastavom, a za epidot prema Liebscher & Gerhard (2004) iznose $a = 8.861\text{--}8.922 \text{ \AA}$, $b = 5.577\text{--}5.663 \text{ \AA}$, $c = 10.140\text{--}10.200 \text{ \AA}$, $\beta = 115.31\text{--}115.93^\circ$, $V = 452.3\text{--}463.9 \text{ \AA}^3$.

Struktura epidota (slika 1) sastoji se od lanaca kationskih oktaedara M1 i M2, koji nastaju tako da istovrsni oktaedri dijele zajedničke bridove. M3 oktaedar, sa dva susjedna M1 oktaedra dijeli po jedan zajednički brid. Između lanaca M1 i M3 nalaze se izmjenično jednostavne SiO_4 i Si_2O_7 grupe. Tako nastaje velika šupljina između lanaca i ovih silikatnih grupa, gdje se smještaju dva velika simetrijski neekvivalentna kationa A1 i A2, jedan u koordinaciji 9, a drugi u koordinaciji 10. Ulazak trovalentnog željeza u takvu strukturu vezan je uz poziciju M3 (Bermanec & Slovenec 2006).



Slika 1. Struktura epidota. SiO_4 tetraedri su žuti, Si_2O_7 tetraedri su crveni, oktaedri M su zeleni, dok su kationi A1 tamnoplavi, a A2 svijetloplavi. (Preuzeto iz Armbuster 2006)

Kristali epidota izduženi su i prutani duž osi b. Česti su sraslaci po $\{100\}$. Kalavost savršena po $\{001\}$, slabija po $\{100\}$. Tvrdća mu je $6\frac{1}{2}$ -7. Sjaj staklast do mastan. Žutozelene do sivocrne je boje. Pokazuje jak pleokrozam u žućkastim i zelenkasto-smeđim nijansama. Epidot se javlja u širokom rasponu metamorfnih stijena, kiselim i neutralnim magmatskim stijenama te njihovim pegmatitima (Deer et al., 1961). U sedimentima se nađe kao teška mineralna frakcija (Bermanec 2006).

2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

- Bermanec et al. (2001) iznose formulu epidota uz parametre jedinične ćelije sa lokaliteta Čanište: $(\text{Ca}_{1.98}\text{Mn}_{0.02})_2\text{Al}_{2.45}\text{Fe}_{0.53}\text{Ti}_{0.01}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$, $a=8.890 \text{ \AA}$, $b=5.634 \text{ \AA}$, $c=10.147 \text{ \AA}$, $\beta=115.40^\circ$ i $V=459.1 \text{ \AA}^3$. Određuju asocijaciju sa albitom, mikroklinom, muskovitom, granatom, titanitom i cirkonom. Također određuju temperaturu kristalizacije epidota na 400°C na temelju termometrije dvije vrste feldspata.
- Strmić Palinkaš et al. (2012) definiraju građu pegmatita sa lokaliteta Čanište te temperature i tlakove nastanka pojedinačnih zona. Određuju formulu epidota: $(\text{Ca}_{1.96-1.99}\text{Mn}_{0.02-0.03}\text{Fe}^{2+}_{0.00-0.02})(\text{Al}_{2.17-2.46}\text{Fe}^{3+}_{0.51-0.82}\text{Ti}_{0.00-0.01})(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{Si}_{0.99-1.00}\text{Al}_{0.00-0.01}\text{O}_4)\text{O}(\text{OH})$ i parametre jediničnih ćelija: $a=8.890(2) \text{ \AA}$, $b=5.634(2) \text{ \AA}$, $c=10.147(2) \text{ \AA}$, $\beta=115.40(2)^\circ$ i $V=459.1(2)\text{ \AA}^3$. Također pronalaze fluidne inkluzije unutar epidota te ih definiraju kao primarne i dvokomponentne (tekućina+plin), dimenzija do 15 \mu m . Mikrotermometrijom određuju moguću prisutnost dvovalentnih kationa Ca, Fe i Mg, fluide karakteriziraju umjereno slanima, gustoće od 0.925 do 0.961 g/cm^3 .
- Tomašić et al. (2016) zapažaju pojavu epidota u pegmatitu kao i u okolnim granitima, gnajsevima i amfibolitima te ih u granitu klasificiraju kao primarne.
- Šijakova Ivanova et al. (2016) za epidot sa lokaliteta Dunje daju parametre jedinične ćelije $a=8.98 \text{ \AA}$, $b=5.64 \text{ \AA}$, $c=10.22 \text{ \AA}$, $\beta=115.4^\circ$ i $V=467.58 \text{ \AA}^3$ te kemijsku analizu makro elemenata.
- Zebec (1980) u svome magistarskome radu određuje kristalografkse, optičke i kemijske karakteristike epidota iz Dunja te ih uspoređuje sa literaturnim podacima.

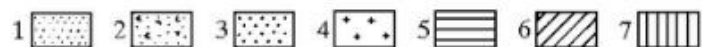
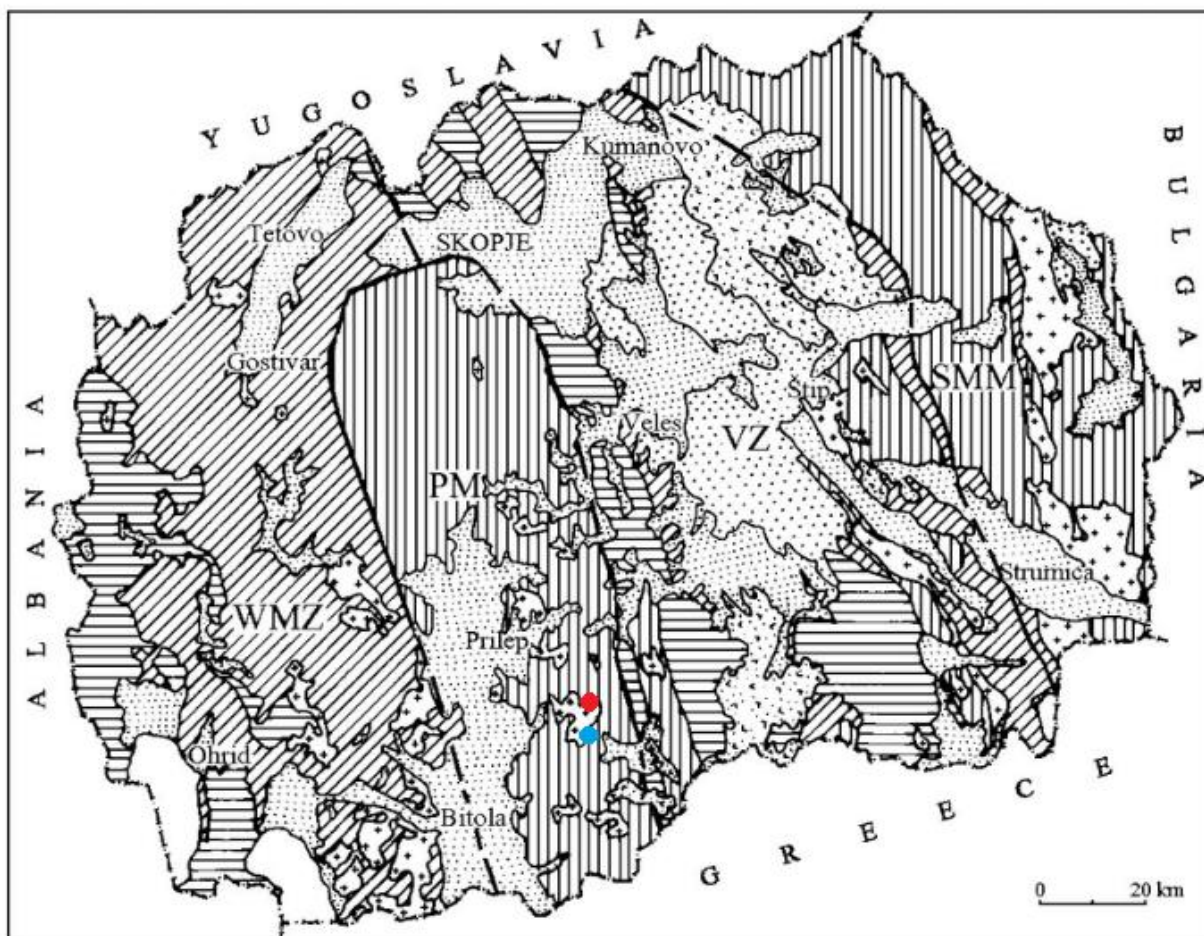
3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

3.1 Pelagonijski masiv

Makedonija je geološki raznolika zemlja koja se sastoji od četiri velike geotektonske jedinice : Zapadno-makedonske zone, Pelagonijskog masiva, Vardarske zone i Srpsko-makedonskog masiva (slika 2). Lokaliteti Čanište i Dunje nalaze se unutar Pelagonijskog masiva, dvadesetak kilometara jugoistočno od grada Prilepa. Pelagonijski masiv dugačak je 60 km, a širok 420 km te se proteže u smjeru sjever-sjeverozapad – jug-jugoistok. Kao relik predkambrijske kore najvećim je dijelom građen od kristaliničnih metamornih stijena predkambrijske starosti: amfibolita, tinjčevih škriljavaca i gnajseva. Granitoidne intruzije na području pelagonijskog masiva javljaju se u 1) gornjem karbonu te 2) kasnom permu-ranom trijasu (Most 2003). Prema QAP klasifikaciji uglavnom su granodioritnog sastava (Dumurdzanov 1985, Most 2003). Pelagonijski masiv odijeljen je od susjednih geotektonskih jedinica regionalnim rasjedima (Lóczy 2012).

3.2 Lokalitet Dunje

Lokalitet Dunje nalazi se na istočnim obroncima Selečke planine, 3 km južnozapadno od sela Dunje, pokraj potoka Šohlehov Kladenec (slika 3). Koordinate su mu 41°14'01.6" S, 21°40'41.6" I. Na lokalitetu nalazimo hidrotermalno pegmatitsko tijelo koje se nalazi na kontaktu sa granitom i gnajsom. U paragenezi pegmatita nalazimo albit, mikroklin, amfibol, epidot, titanit, kvarc, muskovit, klorit, stilbit, heulandit, pirit, apatit i rutil (Zebec et al 2016). Lokalitet je tokom godina eksploatiran. Euhedralni mineral epidota nalaze se erodirani u pijesku ili u mineralnim druzama uz ostale minerale lokaliteta (slika 4). Minerale epidota možemo pronaći i u okolnim gnajsevima i granitima (Tomašić et al. 2016).



Slika 2. Litološka karta Sjeverne Makedonije uz naznačene geotektonske jedinice te lokalitete Čanište (plavo) i Dunje (crveno). WMZ - Zapadno-makedonska zona, PM - Pelagonijski masiv, VZ – Vardarska zona, SMM – Srpsko-makedonski masiv, 1 - Neogensko-kvartarni sedimenti, 2 – Vulkanske stijene i vulkanogeni sedimenti, 3 – Paleogeni sedimenti, 4 – granitoidi, 5 – Mezozojski kompleksi, 6 - Paleozojski kompleksi, 7 – Predkambrijski kompleksi (Modificirano prema Boev et all. 2002).



Slika 3. Lokaliteti Dunje (crveno 1) i Čanište (plavo 2) na karti svijeta (Preuzeto sa Google maps).



Slika 4. Lokalitet Dunje; a) slika lokaliteta, b) slika pegmatita (epidot, feldspat, cirkon).

3.3 Lokalitet Čanište

Lokalitet Čanište nalazi se na zapadnim padinama Selečke planine, 1 km jugozapadno od sela Čanište (Slika 3). Koordinate su mu 41°09'32.4" S, 21°40'34.4" I. Na lokalitetu nalazimo hidrotermalno pegmatitsko tijelo nastalo u gornjem karbonu kao rezultat granodioritne intruzije (Most 2003). Pegmatit presijeca predkambrijski gnajs (Dumurdzanov 1985). Pegmatit je zoniran. U vanjskoj zoni nalazimo mikroklin, biotit i kvarc, u prvoj prijelaznoj zoni nalazimo epidot, hematit, grosular, muskovit, kvarc, almadin, cirkon, beril, mikroklin i kvarc, u drugoj prijelaznoj zoni nalazimo albit, kvarc i mikroklin dok je jezgra građena od kvarca (Strmić Palinkaš et al 2012). Kristalizacija epidota desila se na otprilike 400 °C (Bermanec et al 2001). Lokalitet je također eksploatiran (slika 5). Subhedralne minerale epidota nalazimo po cijelom lokalitetu.



Slika 5. Lokalitet Čanište

4. MATERIJALI I METODE

Sa lokaliteta Dunje prikupljeno je šezdesetak nasumično odabranih uzoraka minerala epidota pronađenih erodiranih u pijesku te nekoliko minerala epidota koji se nalaze u paragenezi sa ostalim mineralima lokaliteta. U svrhu istraživanja analizirani su samostalni kristali epidota. Na lokalitetu Čanište prikupljeno je šest nasumično odabranih uzoraka epidota (slika 6).



Slika 6. Uzorci epidota uzeti sa lokaliteta a) Dunje i b) Čanište

4.1 Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD, od eng. *X-ray diffraction*) je analitička metoda koja se primarno koristi za identificiranje faza kristalizirane materije te računanje parametara jediničnih ćelija tj. određuje se struktura minerala. Rendgenske zrake su elektromagnetski valovi valnih duljina u rasponu od 0.01 do 10 nm. Rendgenska difrakcijska analiza temelji se na interferenciji monokromatske rendgenske zrake i kristaliziranog uzorka. Do pojave pozitivne interferencije i difrakcijskog maksimuma dolazi ukoliko je razlika u hodu difraktiranih zraka s određenih mrežnih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina. Ta je pojava opisana Braggovim zakonom koji glasi:

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

gdje je n broj reda difrakcije, λ valna duljina rendgenskog zračenja, d_{hkl} međumrežni razmak mrežnih ravnina indeksa (hkl), te θ upadni i difraktirani kut zračenja. Nakon što se uzorak snimi pod različitim kutevima (θ), a difrakcijski maksimumi se zabilježe pomoću detektora, dobije se difraktogram koji se zatim uspoređuje sa već poznatim difraktogramima standardnih uzoraka. Svaki kristalizirani materijal ima svoj unikatan difraktogram. Difrakometar je uređaj kojeg koristimo za provođenje ove metode, a sastoji se izvora rendgenskog zračenja, nosača uzorka i detektora difraktiranih zraka. Rendgensko zračenje nastaje kada se iz katode, koja je obično volframska, grijanjem oslobađaju elektroni koji velikom brzinom udaraju u anodu koja je metalna. Ukoliko se izbiju elektroni iz unutarnje ljuske te se isti popune elektronima iz viših energetske razina nastaje karakteristično rendgensko zračenje. Uzorak je potrebno prethodno smrviti u fini prah. Uzorci za rendgensku difrakcijsku analizu pripremljeni su u laboratoriju Mineraloško-petrografskog zavoda Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta. Analiza je provedena na difraktometru Philips PW3050/60 X' Pert PRO, θ - θ geometrije sa $\text{CuK}\alpha$ monokromatiziranim zračenjem ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$) pod naponom od 40kV i uz jakost struje od 40mA. Korak iznosi 0.02° , a raspon snimanja je od 4.01° do 64.9° . Pomoću programa UnitCell izračunati su parametri jedinične ćelije.

4.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM od eng. *Scanning electron microscopy*) je nedestruktivna kvalitativna i semi-kvantitativna metoda koja koristi snop fokusiranih elektrona za dobivanje raznih signala sa površine uzorka. Signali koji nastaju interferencijom snopa elektrona i površine uzorka mogu nam dati informacije o topografiji, kemijskom sastavu i kristalnoj strukturi uzorka. Moguće je skenirati uzorak veličine od 5 μm do 11 cm sa povećanjem od 20 do 1 000 000 puta i rezolucijom od 50 do 100 nm. Pomoću SEM-a možemo analizirati pojedine točke uzorka. Nakon interferencije fokusiranog snopa elektrona sa uzorkom dolazi do pojave sljedećih signala: sekundarni elektroni (SE od eng. *Secondary electrons*), povratno raspršenje (BSE od eng. *Back scatter electron*), karakteristično rendgensko zračenje i katodoluminiscencija. SE i BSE koriste nam pri prikazivanju površine uzorka. SE pokazuju nam topografiju, dok nam BSE koriste pri razlučivanju faza uzorka. Energijско disperzivni spektrometar (EDS od eng. *Energy dispersive spectrometer*) koristi karakteristično rendgensko zračenje pri semi-kvalitativnoj analizi uzorka. SEM se sastoji od izvora elektrona, seta kondezirajućih leća, aperture, vakumske komore s uzorkom i setom detektora. Osnovni tipova detektora su SE, BSE i EDS detektor. Ukoliko uzorci ne provode električnu energiju potrebno ih je prethodno napariti tankim slojem električki vodljivog materijala, grafitom ili zlatom. Analiza je provedena u laboratoriju za SEM na Geološkom zavodu Goce Delchev fakulteta u Štipu, Sjeverna Makedonija. Korišten je Tescan SEM Vega 3 LMU model pri radnom naponu od 20kV koji sadrži BSE i SE detektor te Oxford X-act EDS detektor. Uzorci su napareni grafitom pomoću Quorium Q150R ES modela naparivača.

4.3 Masena spektrometrija induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS)

Masena spektrometrija induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS od eng. *Inductively coupled plasma – Mass spectrometry*) destruktivna je kvantitativna analitička metoda. Uzorak se u obliku aerosoli ionizira pomoću argonske plazme. Nakon ionizacije slijedi razdjeljivanje iona na temelju omjera masenoga broja i naboja u masenom spektrometru te njihovo prebrojavanje na detektoru. ICP-MS detektira elemente u rasponu masenoga broja od 7 do 250 (litij do uran) te koncentracija od 1:1 000 000 000 (ppb) na više. Uzorak se priprema na način da se 5 g fino usitnjenog materijala otapa u 5 ml dušične, 15ml fluorovodične i 2 ml klorovodične kiseline. Nakon što kiseline ispare, uzorak se ponovo otapa u 5 ml dušične kiseline te se prevodi u vodenu otopinu od 50ml pomoću deionizirane vode. Analiza je provedena u laboratoriju za ICP-MS na

Geološkom zavodu Goce Delchev fakulteta u Štipu, Sjeverna Makedonija. Korišten je Elan DRC II, PerkinElmer model.

4.4 Mikrotermometrijska mjerenja fluidnih inkluzija

Fluidne inkluzije su plinovi, tekućine i krutine koje ostaju zarobljene u mineralu tokom njegovog rasta. Budući da su ostale zarobljene u mineralu tokom njegovog rasta, predstavljaju stvaran sastav fluida iz kojih se mineral razvio. Veličine su od 0.1 do 1 mm te su vidljive pod optičkim mikroskopom. Dije se na primarne koje nastaju tokom rasta minerala, sekundarne koje nastaju radi oštećenja na mineralu nakon završetka njegovog rasta i pseudosekundarne koje nastaju radi oštećenja na mineralu tokom njegovog rasta. Radi izoliranosti od vanjskih sustava gustoća inkluzije je uvijek konstantna. Promjenom P-T uvjeta mijenja se i prisutnost faza u inkluziji. To nam daje informacije o sastavu inkluzije. Uzorak poliramo na debljinu od 100 μm nakon čega ga pomoću mikrotermometrijskog uređaja hladimo i zagrijavamo te zabilježujemo temperature pri kojima dolazi do promjena faza unutar inkluzije. Zabilježujemo sljedeće temperature:

- 1) Prvo taljenje (T_m) – pojava prve kapljice tekuće faze pri zagrijavanju uzorka
- 2) Posljednje taljenje (T_{fm}) – potpuni prijelaz krute tvari u tekuću pri zagrijavanju uzorka
- 3) Temperatura homogenizacije (T_h) – prijelaz svih faza u homogeni fluid pri zagrijavanju

Pomoću zabilježenih temperatura možemo donesti sljedeće zaključke:

- 1) Sastav fluida: Koristeći fazne dijagrame pomoću T_m određujemo prisutnost različitih soli u inkluziji
- 2) Salinitet fluida: Iz T_{fm} određujemo salinitet inkluzije izražen u wt% NaCl
- 3) Temperatura zatvaranja: T_h predstavlja najnižu temperaturu zatvaranja unutar fluida, što je ujedno i najniža temperatura nastanka minerala.
- 4) Gustoća inkluzije: Iz udjela faza i saliniteta određuje se gustoća inkluzije

Mikrotermometrijska mjerenja fluidnih inkluzija izvršena su na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Mjerenja su provedena pomoću Linkam THMS stolića pričvršćenog na mikroskop Olympus BX 51, a

korištena su povećanja od 10x i 50x. Preciznost sistema je $\pm 2,0$ za temperature homogenizacije, te $\pm 0,2$ za temperaturne raspone od -60 do $+10$ °C.

5. REZULTATI

Uzorci epidota sa lokaliteta Dunje javljaju se kao samostalni kristali ili mineralne druze uz ostale minerale lokaliteta. Kristali su veličine do 4 cm, euhedralni su, tamnozeleno boje te pokazuju jasno vidljiv pleokroizam u zelenkasto-smeđim nijansama. Uzorci epidota sa lokaliteta Čanište javljaju se kao subhedralni lomljeni dijelovi nekada većih kristala. Dimenzija su do 20 cm. Sivozelene su boje, ispucani te ponekad proraštani kvarcnim žilama (Slika 4.1)

5.1 Rendgenska difrakcija

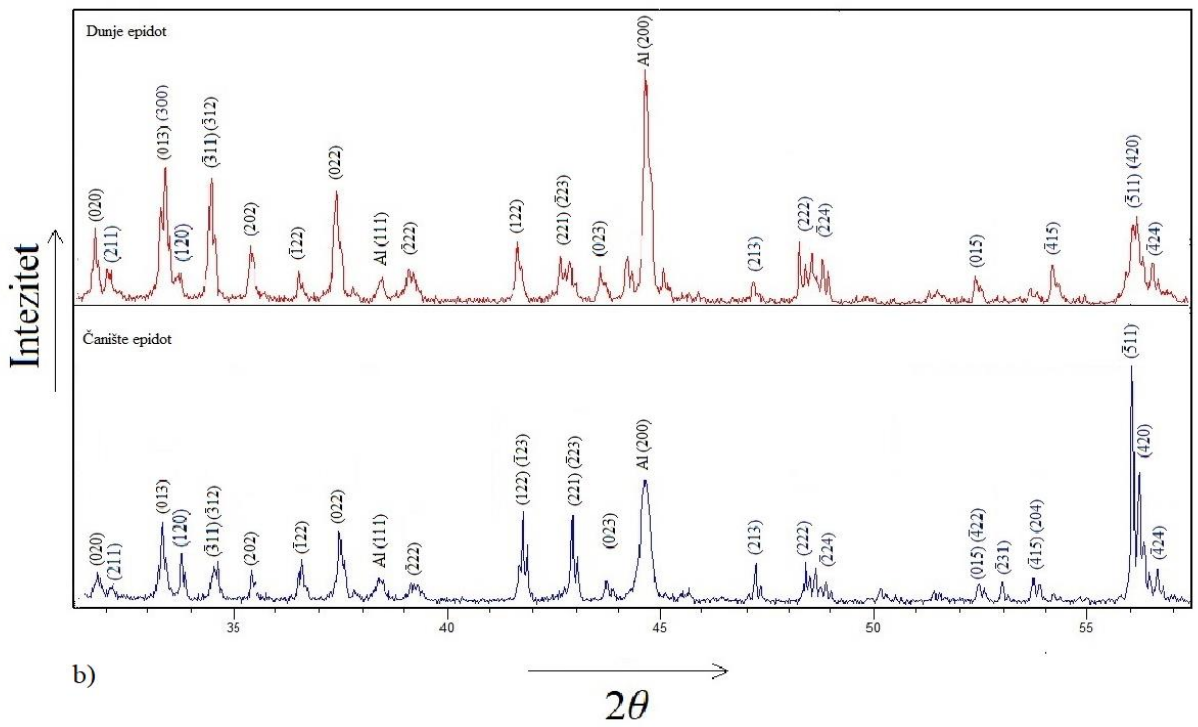
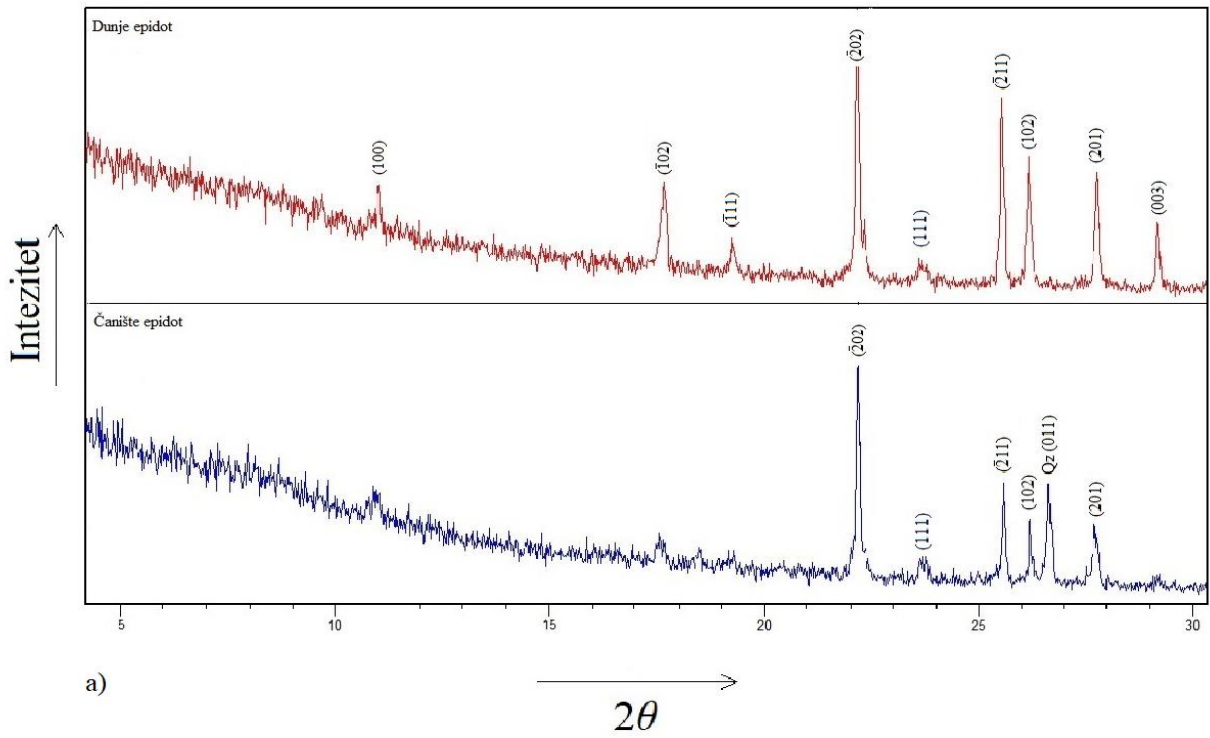
Rendgenskom difrakcijom analizirani su uzorci epidota sa lokaliteta Čanište i Dunje te su dobiveni difrakcijski maksimumi i odgovarajući Millerovi indeksi (tablica 1). Pomoću UNIT CELL programa određeni su parametri jedinične ćelije (tablica 2). Pri analazi korištene su kartice: Aluminijski 00-004-0787, Epidot 01-071-1539 i Kvarc 01-085-0798. U oba uzorka zabilježen je epidot te aluminijski nosač, dok je u uzorku Čanište zabilježena i pojava kvarca (slika 7.).

Tablica 1. Popis difrakcijskih maksimuma i odgovarajućih Millerovih indeksa uzorka epidota (*kvarc, **aluminij)

| DUNJE | | ČANIŠTE | | HKL | DUNJE | | ČANIŠTE | | HKL |
|------------|-------|------------|-------|-------------|------------|-------|------------|-------|-------------|
| 2 θ | d (Å) | 2 θ | d (Å) | | 2 θ | d (Å) | 2 θ | d (Å) | |
| 11.04 | 8.00 | - | - | 100 | 38.40 | 2.34 | 38.45 | 2.33 | 111** |
| 17.70 | 5.00 | - | - | $\bar{1}02$ | 39.12 | 2.30 | 39.17 | 2.29 | $\bar{2}22$ |
| 19.28 | 4.60 | - | - | $\bar{1}11$ | 41.67 | 2.16 | 41.78 | 2.15 | 122 |
| 22.14 | 4.01 | 22.16 | 4.01 | $\bar{2}02$ | - | - | 41.89 | 2.15 | $\bar{1}23$ |
| 23.68 | 3.75 | 23.66 | 3.75 | 111 | 42.67 | 2.16 | 42.92 | 2.10 | 221 |
| 25.52 | 3.48 | 25.57 | 3.48 | $\bar{2}11$ | 42.89 | 2.11 | 43.04 | 2.10 | $\bar{2}23$ |
| 26.18 | 3.4 | 26.20 | 3.4 | 102 | 43.62 | 2.07 | 43.73 | 2.13 | 023 |
| - | - | 26.64 | 3.34 | 011* | 44.67 | 2.02 | 44.55 | 2.03 | 200** |
| 27.79 | 3.2 | 27.74 | 2.97 | 201 | 47.18 | 1.92 | 47.21 | 1.92 | 213 |
| 29.19 | 3.05 | - | - | 003 | 48.28 | 1.88 | 48.37 | 1.87 | 222 |
| 30.83 | 2.89 | 30.87 | 2.89 | $\bar{1}13$ | 48.57 | 1.87 | 48.56 | 1.87 | $\bar{2}24$ |
| 31.77 | 2.81 | 31.79 | 2.89 | 020 | - | - | 45.73 | 2.03 | $\bar{1}05$ |
| 32.05 | 2.79 | 32.11 | 2.78 | 211 | 52.39 | 1.74 | 52.44 | 1.74 | 015 |
| 33.32 | 2.68 | 33.34 | 2.68 | 013 | - | - | 52.59 | 1.74 | $\bar{4}42$ |
| 33.44 | 2.67 | - | - | 300 | - | - | 52.99 | 1.72 | $\bar{2}31$ |
| 33.72 | 2.65 | 33.77 | 2.65 | 120 | 54.21 | 17.46 | 53.72 | 1.70 | $\bar{4}15$ |
| 34.47 | 2.59 | 34.51 | 2.59 | $\bar{3}11$ | - | - | 53.86 | 1.70 | 204 |
| 34.58 | 2.59 | 34.61 | 2.58 | $\bar{3}12$ | 56.06 | 1.63 | 56.03 | 1.63 | $\bar{5}11$ |
| 35.49 | 2.52 | 35.42 | 2.53 | 202 | 56.17 | 1.63 | 56.17 | 1.64 | 420 |
| 36.58 | 2.45 | 36.64 | 2.45 | $\bar{1}22$ | 56.63 | 1.62 | 56.60 | 1.57 | $\bar{4}24$ |
| 37.44 | 2.39 | 37.49 | 2.39 | 022 | - | - | - | - | - |

Tablica 2. Dobiveni parametri jedinične ćelije

| | Dunje | Čanište |
|---------|--------------------------|--------------------------|
| a | 8.8870(4) Å | 8.9014(3) Å |
| b | 5.6291(4) Å | 5.6135(4) Å |
| c | 10.1505(4) Å | 10.1540(4) Å |
| β | 115.34(2)° | 115.423(3)° |
| V | 458.93(2) Å ³ | 458.24(2) Å ³ |



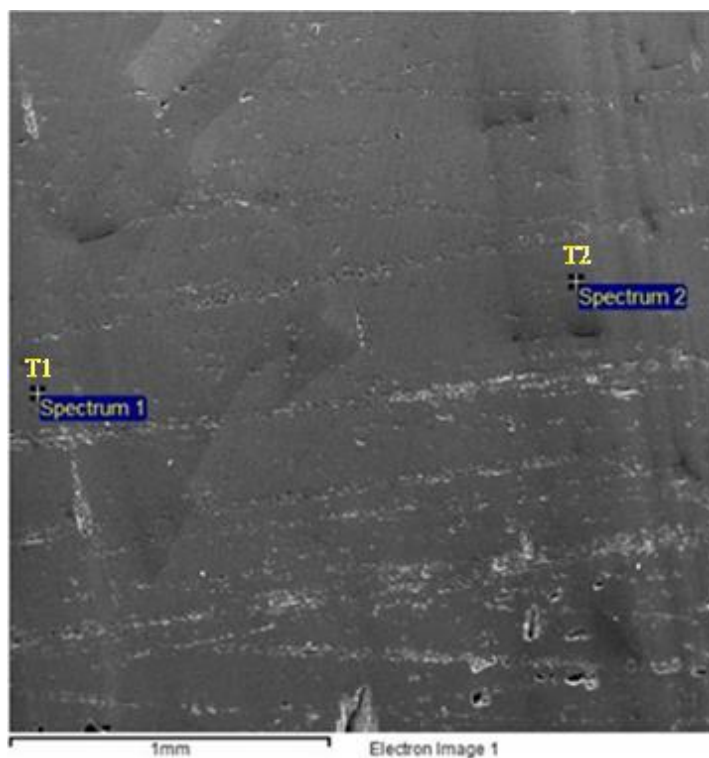
Slika 7. Usporedeni difraktogrami: a) 0° - 30° 2θ i b) 31° - 57° 2θ

5.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija

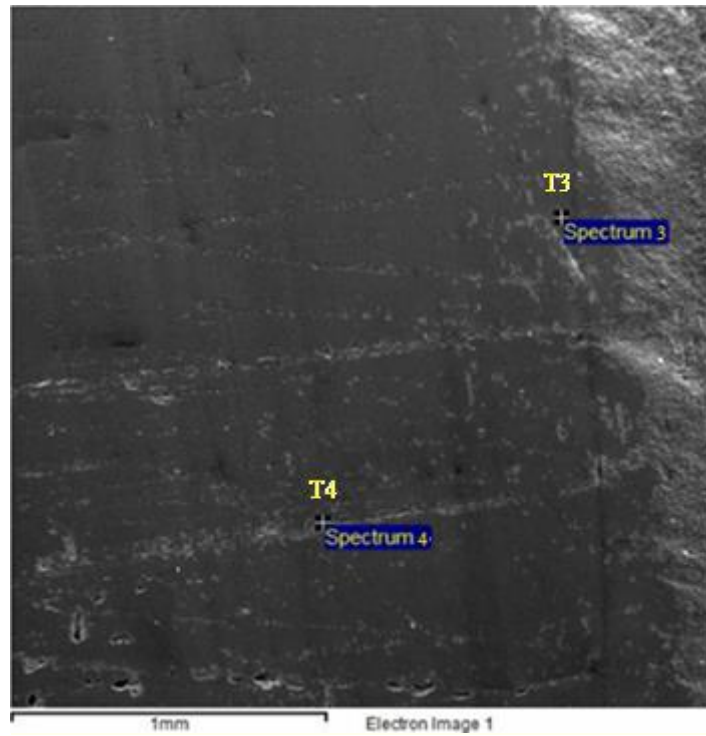
Pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa dobivena je semi-kvantitativna i kvalitativna analiza uzorka. BSE slika uzorka prikazuje razlike u fazama na površini minerala, SE slika prikazuje topografiju uzorka, dok EDS detektor daje semi kvantitativnu i kvalitativnu analizu točke na uzorku. Rezultati semi-kvantitativne analize dani su u tablici 2. Od semi-kvantitativne analize izrađena je formula minerala prema Armbuster et al. (2006).

Za uzorak Dunje dobivena je topografija ploha (100) (slika 8) i (001) (slika 9) te presjek minerala okomitog na kristalografsku os b (slika 10). EDS detektorom analizirano je 6 točaka. Također je napravljena i BSE slika faza plohe (101) (slika 11) te presjeka okomitog na kristalografsku os b (slika 12).

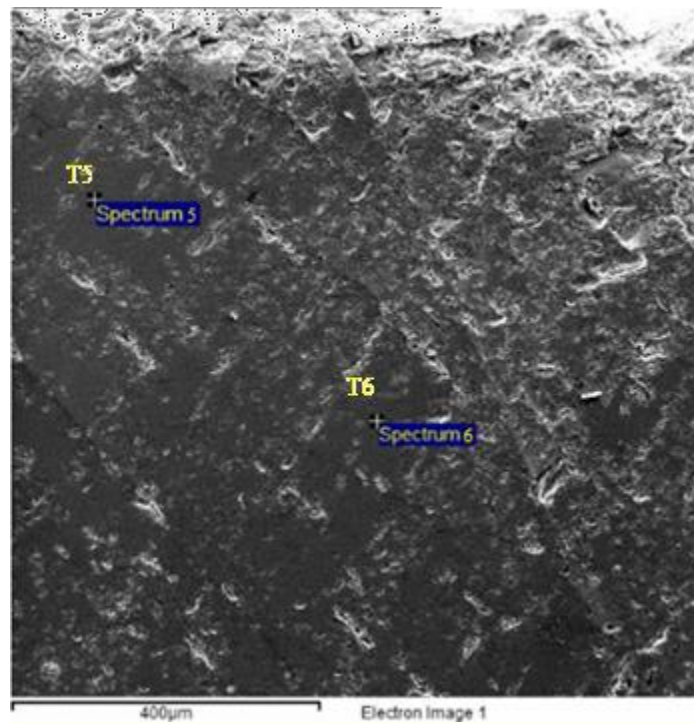
Za uzorak Čanište dobivena je topografija središnjeg presjeka uzorka. EDS detektorom analizirano je 4 točaka (slika 13), te je dobivena BSE slika faza (slika 14). Točke 8 i 10 prikazuju prisutnost mikroklina.



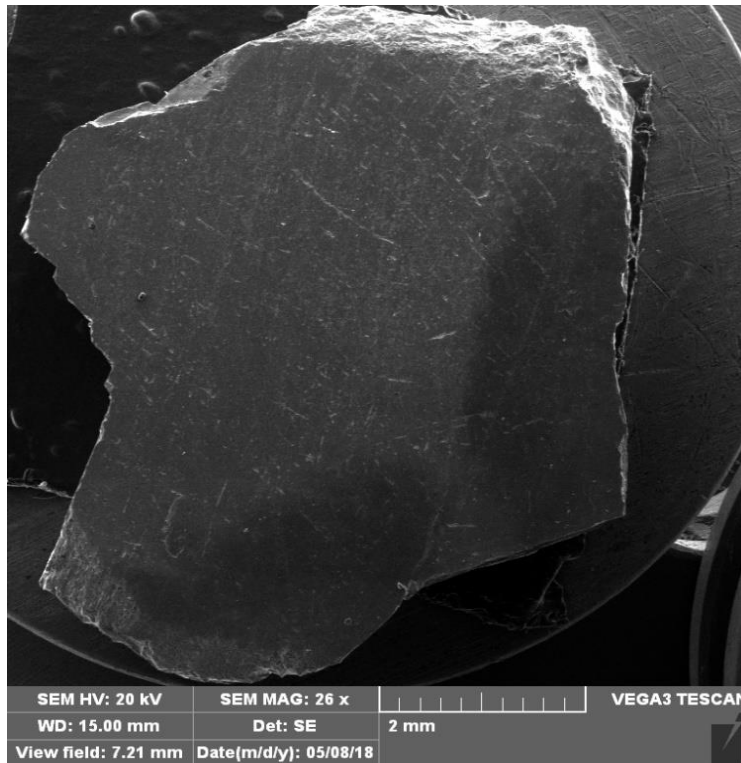
Slika 8. Topografija plohe (100) uz EDS analizu točaka T1 i T2



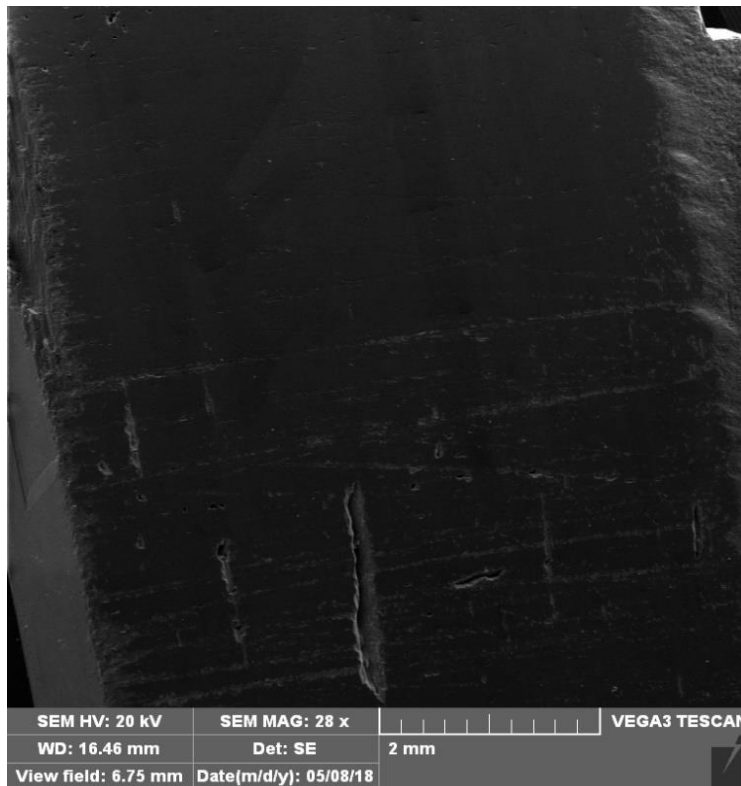
Slika 9. Topografija plohe (001) uz EDS analizu točaka T3 i T4



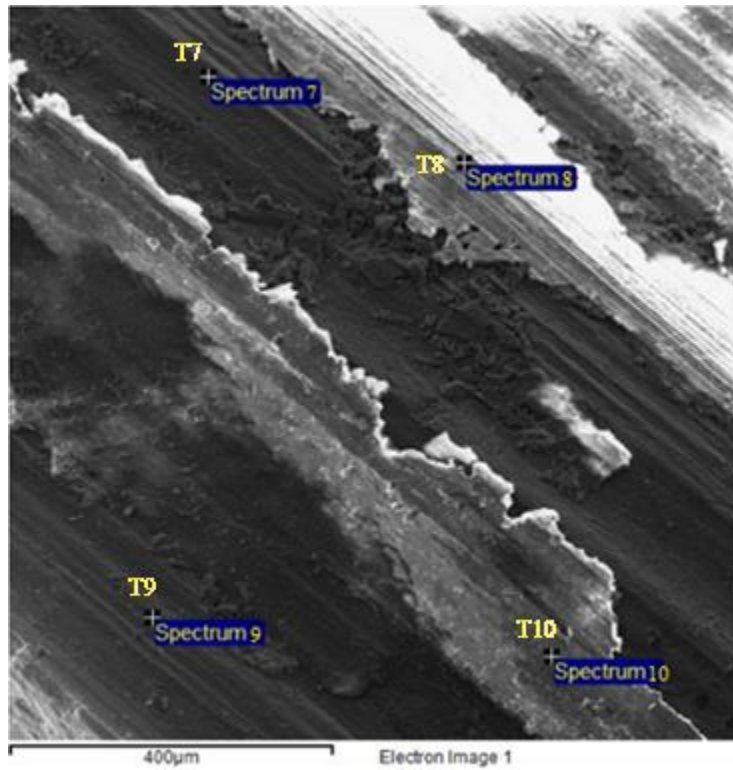
Slika 10. Topografija presjeka okomitog na kristalografsku os b uz EDS analizu točaka T5 i T6



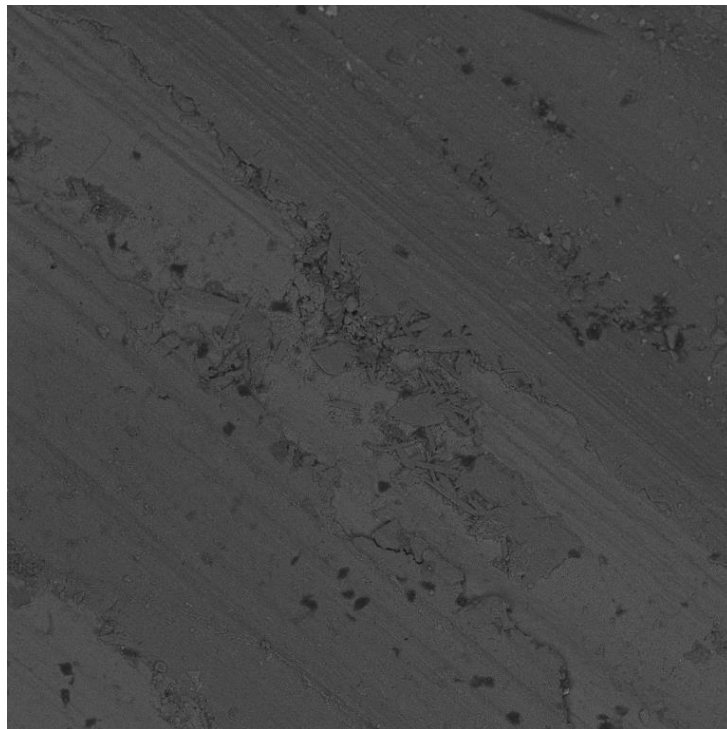
Slika 11. BSE slika presjeka okomitog na kristalografsku os b



Slika 12. BSE slika plohe (101)



Slika 13. Topografija središnjeg presjeka uz EDS analizu točaka T7,T8,T9 i T10.

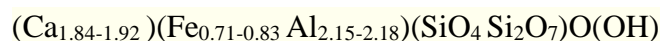


Slika 14. BSE slika faza središnjeg presjeka.

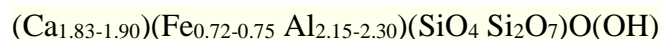
Tablica 3. Kemijska analiza energo disperzivnog spektra

| Element | Dunje | | | | | | Čanište | | | |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|
| | T1 | T2 | T3 | T4 | T5 | T6 | T7 | T8 | T9 | T10 |
| # | wt% | wt% | wt% | wt% | wt% | wt% | wt% | wt% | wt% | wt% |
| O | 49.46 | 49.54 | 53.21 | 50.99 | 48.70 | 49.49 | 50.41 | 57.16 | 52.43 | 60.13 |
| Al | 11.10 | 11.55 | 10.39 | 10.97 | 11.17 | 11.17 | 11.02 | 7.97 | 11.09 | 7.73 |
| Si | 17.02 | 16.83 | 15.48 | 16.43 | 16.77 | 16.40 | 16.95 | 24.72 | 15.40 | 24.16 |
| Ca | 14.93 | 14.49 | 13.01 | 13.87 | 14.40 | 14.63 | 13.95 | - | 13.61 | - |
| Fe | 7.49 | 7.59 | 7.92 | 7.74 | 8.97 | 8.11 | 7.66 | - | 7.47 | - |
| K | - | - | - | - | - | - | - | 10.16 | - | 7.98 |

Dobivena kemijska formula epidota sa lokaliteta Dunje:



Dobivena kemijska formula epidota sa lokaliteta Čanište:



5.3 Elementna analiza makro i mikro elementa

ICP-MS metodom napravljena je elementna analiza makro i mikro elemenata uzoraka epidota sa lokaliteta Dunje i Čanište. Analizirano je 55 elemenata. Udio silicija i vodika izračunat je stehiometrijski. Dobiveni rezultati izraženi su u atomskim postocima ili ppm. Koncentracije vrijednosti 0 su ispod razine detekcije. Elementi su razdijeljeni u grupe prema njihovim geokemijskim svojstvima kao što je to učinjeno i u Liebscher (2004). Elementi rijetkih zemalja normalizirani su prema McDonough & Sun (1995) na hondrit, te prema Taylor & McLennan (1985) na gornju koru. Rezultati su dani u tablici 3.

Tablica 4. Kemijska analiza dobivena ICP-MS metodom, gornje vrijednosti pripadaju uzorku sa lokaliteta Dunje, donje vrijednosti pripadaju uzorku sa lokaliteta Čanište

| <i>Makro elementi %</i> | | | | | | | |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Al | Fe | Ca | Si | H | | |
| D | 9,13 | 4,38 | 8,12 | 13,63 | 4,54 | | |
| Č | 10,02 | 3,09 | 8,34 | 13,63 | 4,54 | | |
| <i>LILE+Na ppm</i> | | | | | | | |
| | K | Na | Rb | Cs | Sr | Ba | Pb |
| D | 3488,04 | 3887,8 | 19,3 | 1,38 | 3332,04 | 137,97 | 220,69 |
| Č | 1257,06 | 4051,78 | 9,49 | 0,26 | 3000,96 | 31,58 | 1016,48 |
| <i>Prijelazni metali ppm</i> | | | | | | | |
| | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Co | Ni |
| D | 14,63 | 1077,73 | 324,33 | 256,56 | 1041,65 | 1,63 | 7,96 |
| Č | 11,37 | 1292,28 | 103,04 | 98,24 | 1419,86 | 0 | 8,39 |
| | Cu | Zn | Mo | | | | |
| D | 26,55 | 28,11 | 0 | | | | |
| Č | 0 | 22,02 | 0 | | | | |
| <i>REE ppm</i> | | | | | | | |
| | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd |
| D | 3,34 | 7,62 | 1,06 | 3,32 | 0,72 | 0,28 | 0,91 |
| Č | 3,19 | 7,16 | 1,3 | 3,84 | 1,39 | 0,41 | 1,99 |
| | Tb | Dy | Ho | Y | Er | Tm | Yb |
| D | 0,15 | 1,44 | 0,27 | 16,3 | 1,05 | 0,21 | 1,75 |
| Č | 0,41 | 4,25 | 0,97 | 48,36 | 3,22 | 0,69 | 5,49 |
| | Lu | | | | | | |
| D | 0,35 | | | | | | |
| Č | 1,07 | | | | | | |
| <i>Aktinidi ppm</i> | | | | | | | |
| | Th | U | | | | | |
| D | 2,5 | 2,13 | | | | | |
| Č | 3,5 | 9,7 | | | | | |
| <i>Ostali elementi ppm</i> | | | | | | | |
| | Li | Be | B | Mg | P | S | Ga |
| D | 26,56 | 0,96 | 93 | 1539,39 | 522,12 | 9,23 | 55,66 |
| Č | 0 | 1,97 | 2522,9 | 462,51 | 404,49 | 8,23 | 71,28 |
| | Ge | As | Se | Pd | Ag | Cd | In |
| D | 5,67 | 41,91 | 0 | 3,62 | 2,13 | 0,5 | 0 |
| Č | 6,54 | 25,48 | 0 | 3,9 | 0 | 0,13 | 0 |
| | Sn | Sb | Tl | Bi | | | |
| D | 16,2 | 0 | 3,37 | 0 | | | |
| Č | 11,22 | 0 | 1,69 | 0 | | | |

| <i>Ree normalizirano na hondrit ppm</i> | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd |
| D | 14,09283 | 12,43067 | 11,42241 | 7,26477 | 4,864865 | 4,973357 | 4,572864 |
| Č | 13,45992 | 11,68026 | 14,00862 | 8,402626 | 9,391892 | 7,282416 | 10 |
| | Tb | Dy | Ho | Y | Er | Tm | Yb |
| D | 4,155125 | 5,853659 | 4,945055 | 10,38217 | 6,5625 | 8,502024 | 10,86957 |
| Č | 11,35734 | 17,27642 | 15,93 | 30,80255 | 20,125 | 27,93522 | 34,09938 |
| | Lu | | | | | | |
| D | 14,22764 | | | | | | |
| Č | 43,49593 | | | | | | |
| <i>Ree normalizirano na gornju koru ppm</i> | | | | | | | |
| | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd |
| D | 0,11 | 0,12 | 0,15 | 0,13 | 0,16 | 0,32 | 0,24 |
| Č | 0,11 | 0,11 | 0,18 | 0,15 | 0,31 | 0,47 | 0,52 |
| | Tb | Dy | Ho | Y | Er | Tm | Yb |
| D | 0,23 | 0,41 | 0,34 | 0,74 | 1,31 | 0,64 | 0,80 |
| Č | 0,64 | 1,21 | 1,21 | 2,20 | 4,03 | 2,09 | 2,50 |
| | Lu | | | | | | |
| D | 1,09 | | | | | | |
| Č | 3,34 | | | | | | |

5.4 Mikrotermometrija fluidnih inkluzija

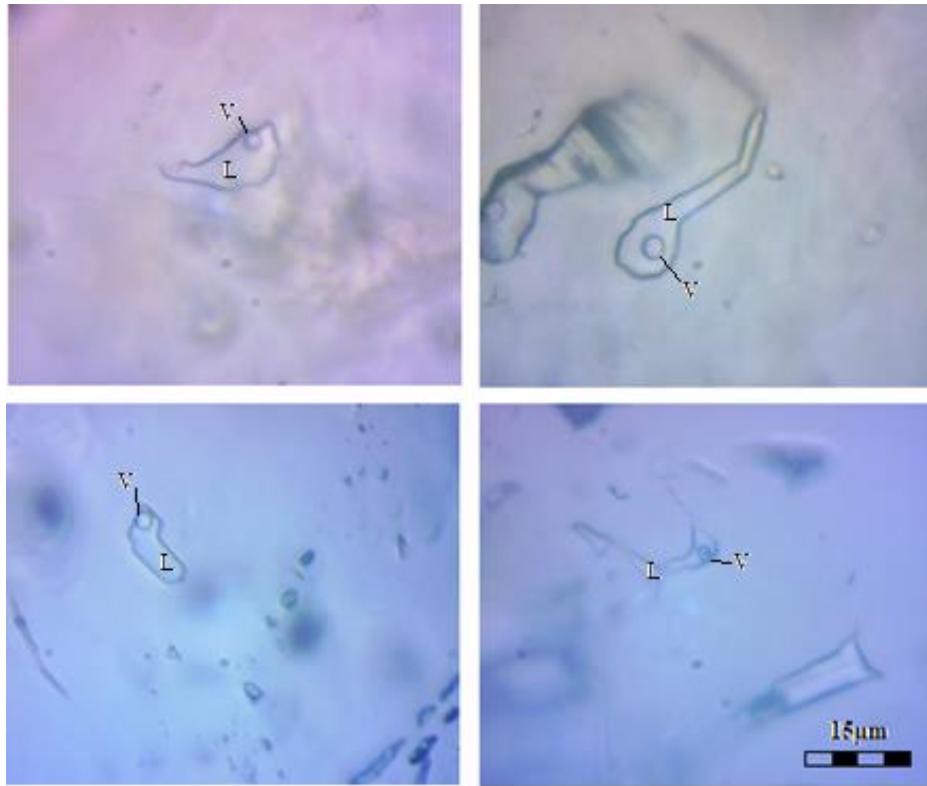
Mikrotermometrijskom metodom analizirani su uzorci sa lokaliteta Dunje i Čanište. Fluidne inkluzije su određene preko optičkog mikroskopa nakon čega su na mikrotermometru zabilježene T_m , T_{mf} i T_h . Preko zabilježenih temperatura određene su prisutne soli, saliniteti te minimalna temperatura zatvaranja. Prisutne soli određene su prema Borisenko (1997) dok su saliniteti određeni prema Bakker (1996).

Za lokalitet Dunje izrađena su 3 preparata te odrađena mjerenja na 8 fluidnih inkluzija. Fluidne inkluzije su određene kao primarne i dvofazne (slika 15). Veličina su od 10 do 20 μm (slika 16). Prosječna temperatura prvog taljenja (T_{mf}) ukazuje na $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$ sustav. Prosječna temperatura zadnjeg taljenja (T_m) ukazuje na prosječni salinitet od wt. 17,05% *eq.* Prosječna temperatura homogenizacije (T_h) ili minimalna temperatura zatvaranja inkluzije iznosi 157,21 °C (tablica 5).

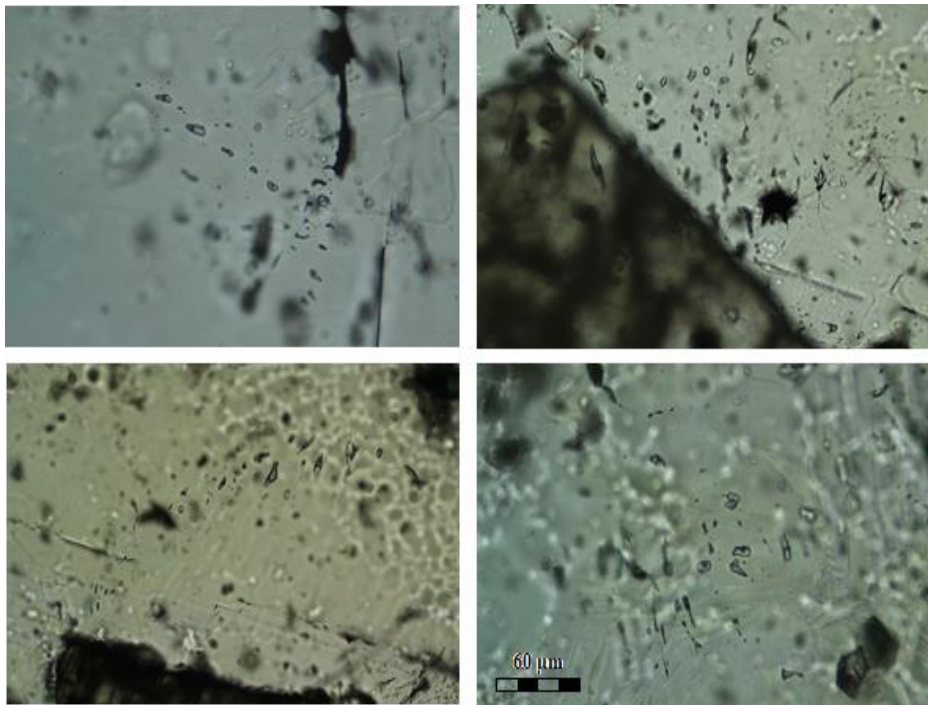
Za lokalitet Čanište izrađena su 2 preparata te odrađena mjerenja na 8 inkluzija. Fluidne Inkluzije su određene kao primarne i dvofazne (slika 17). Veličina su od 5 do 20 μm (slika 18). Prosječna temperatura prvog taljenja (T_{mf}) ukazuje na $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$ sustav. Prosječna temperatura zadnjeg taljenja (T_m) ukazuje na prosječni salinitet od wt. 8,22% *eq.* Prosječna temperatura homogenizacije (T_h) ili minimalna temperatura zatvaranja inkluzije iznosi 191,76 °C (tablica 5).

Tablica 5. Mikrotermometrijska mjerenja Dunje

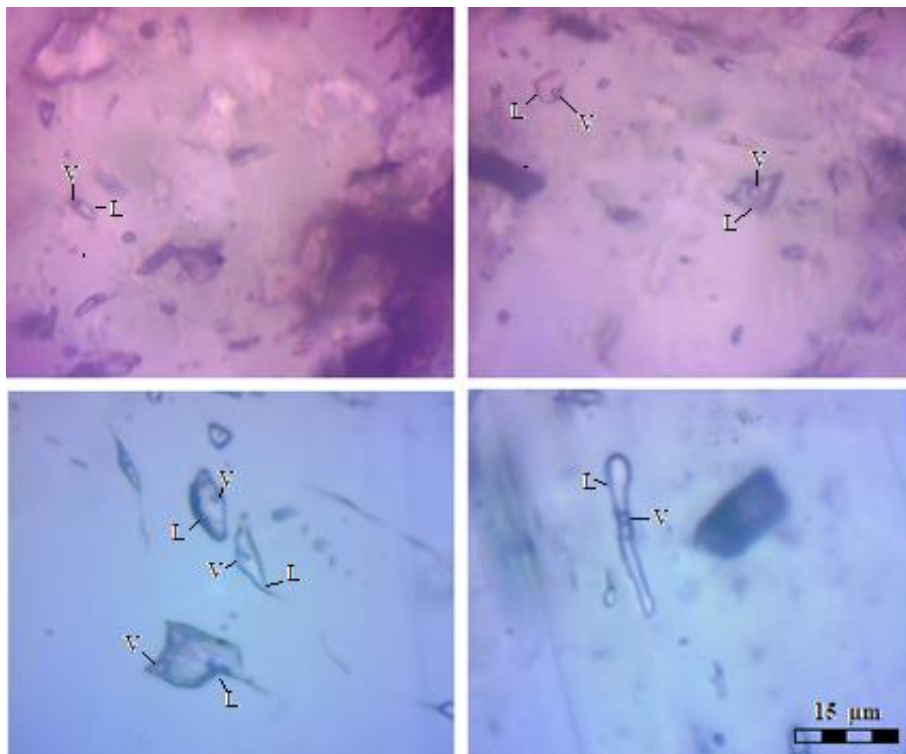
| # | Dunje | | | | Čanište | | | |
|----------|---------------------|------------------|------------------|--------------------------|---------------------|------------------|------------------|--------------------------|
| | $T_{mf}(\text{°C})$ | $T_m(\text{°C})$ | $T_h(\text{°C})$ | wt. % NaCl <i>eq.</i> | $T_{mf}(\text{°C})$ | $T_m(\text{°C})$ | $T_h(\text{°C})$ | wt. % NaCl <i>eq.</i> |
| 1 | -47,6 | -16,7 | 153,5 | 19,14 | -43,7 | -4,5 | 184,5 | 8,06 |
| 2 | -37,1 | -13,8 | 173,3 | 17,14 | -51,5 | -4,7 | 173,8 | 8,33 |
| 3 | -47,7 | -11,7 | 154,8 | 15,51 | -39,1 | -5,7 | 197,2 | 8,7 |
| 4 | -43,4 | -10,3 | 148,3 | 14,33 | -57,4 | -4,1 | 203,8 | 7,51 |
| 5 | -51,8 | -12,2 | 168,8 | 15,92 | -48,4 | -4,7 | 196,2 | 7,37 |
| 6 | -43,8 | -14,1 | 157,4 | 17,36 | -55,2 | -5,2 | 195,8 | 8,74 |
| 7 | -39,2 | -15,7 | 146,8 | 18,48 | -42,8 | -5,4 | 201,7 | 8,72 |
| 8 | -52,6 | -15,8 | 154,8 | 18,54 | -45,6 | -4,7 | 181,1 | 8,33 |
| Prosjek: | -45,4 | -13,79 | 157,21 | 17,05 | -47,96 | -4,88 | 191,76 | 8,22 |



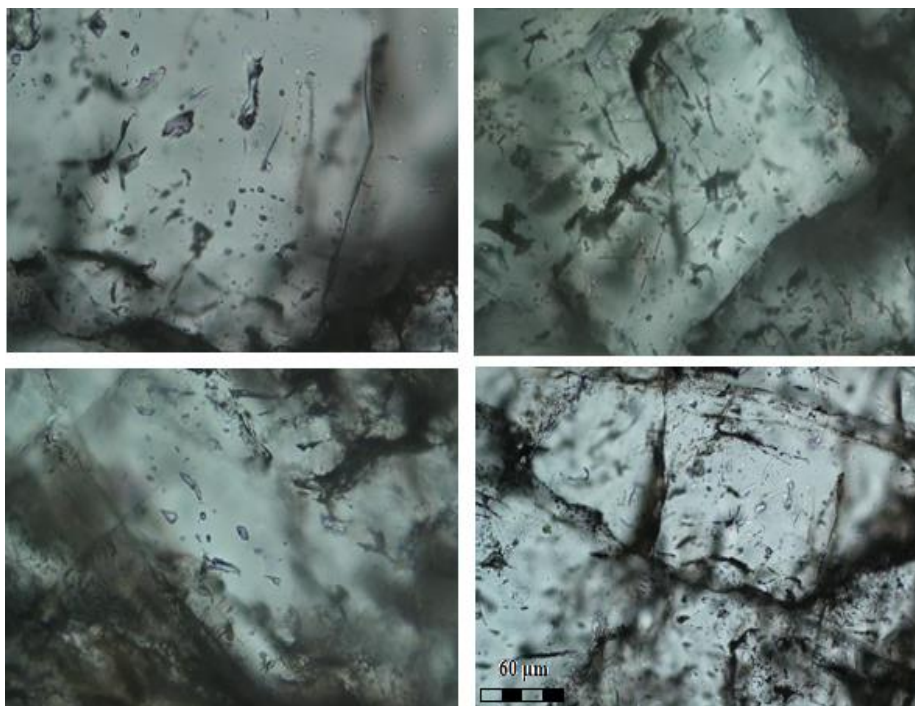
Slika 15. Prikaz faza fluidnih inkluzija uzorka sa lokaliteta Dunje V-para, L-tekućina



Slika 16. Primarne fluidne inkluzije uzorka sa lokaliteta Dunje



Slika 17. Prikaz faza fluidnih inkluzija uzorka sa lokaliteta Čanište, V-para, L-tekućina



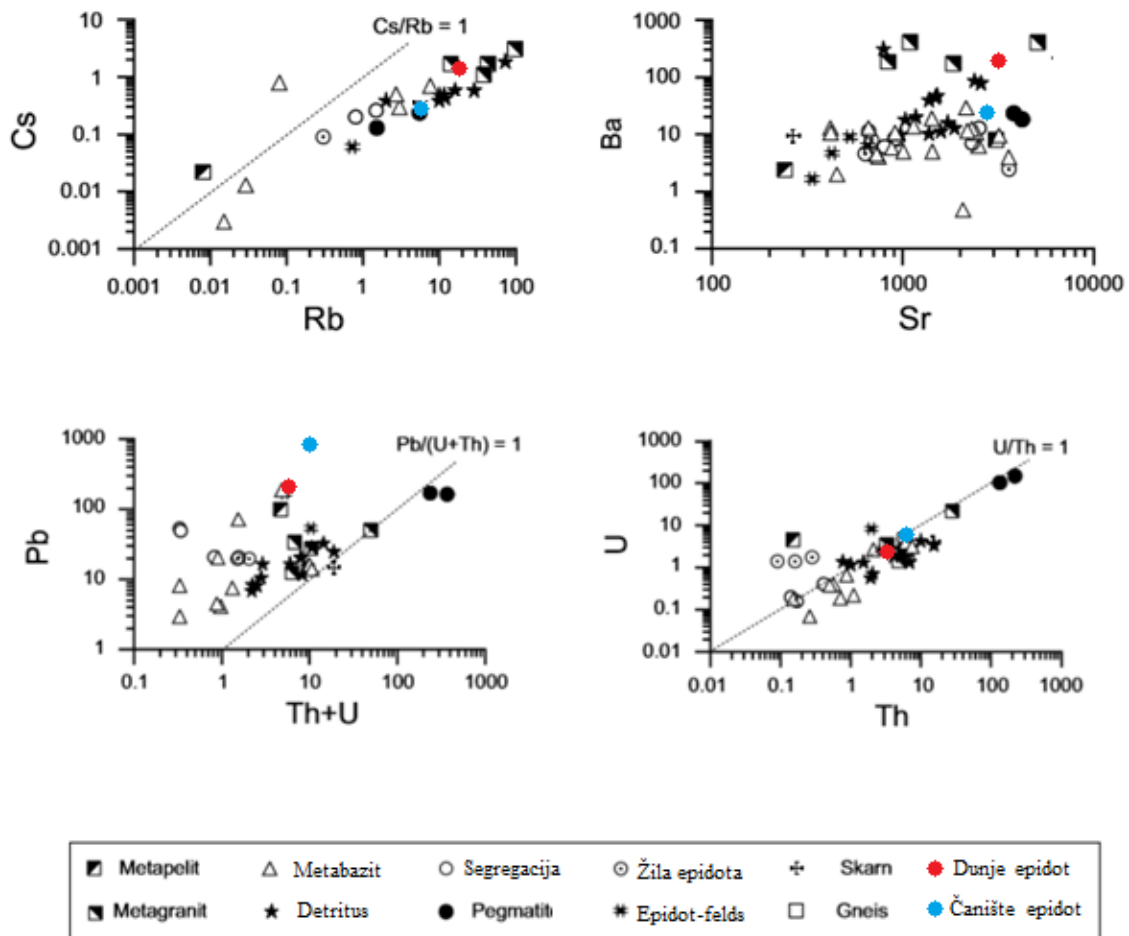
Slika 18. Primarne fluidne inkluzije uzorka sa lokaliteta Čanište

6. DISKUSIJA

Dobiveni parametri jediničnih ćelija epidota sa oba lokaliteta nalaze su u rasponu parametara danih od Liebscher & Gerhard (2004) za epidot. Epidot sa lokaliteta Dunje; $a=8.8870(4) \text{ \AA}$, $b=5.6291(4) \text{ \AA}$, $c=10.1505(4) \text{ \AA}$, $\beta=115.34(2)^\circ$ i $V=458.93(2) \text{ \AA}^3$ ima nešto veći volumen jedinične ćelije od epidota sa lokaliteta Čanište; $a=8.9014(3) \text{ \AA}$, $b=5.6135(4) \text{ \AA}$, $c=10.1540(4) \text{ \AA}$, $\beta=115.423(3)^\circ$ i $V=458.24(2) \text{ \AA}^3$. Razlog tome potencijalno leži u većoj prisutnosti Fe^{3+} atoma i k tome manjoj prisutnosti Al^{3+} atoma kod epidota sa lokaliteta Dunje negoli kod epidota sa lokaliteta Čanište (tablica 3). Parametri dani u Bermanec et al. (2001) za lokalitet Čanište vrlo su sličnih vrijednosti. Parametri dani u Šijakova Ivanova et al. (2016) za lokalitet Dunje većih su vrijednosti od dobivenih vrijednosti. Razlog tome može biti korištenje različitih pikova pri izračunu parametara jedinične ćelije. Kod uzorka epidota sa lokaliteta Čanište XRD metodom zabilježena je prisutnost kvarca (slika 7). Kristali epidota su raspucani, te proraštani kvarcom. Kod epidota sa lokaliteta Dunje ne javljaju se Millerovi indeksi međumrežnih ravnina: (011), ($\bar{1}23$), ($\bar{1}05$), ($\bar{4}42$), ($\bar{2}31$) i (204), dok se kod epidota sa lokaliteta Čanište ne javljaju Millerovi indeksi međumrežnih ravnina: (100), ($\bar{1}02$), ($\bar{1}11$), (003) i (300) što upućuje na različitost u kemijskom sastavu uzoraka (tablica 4).

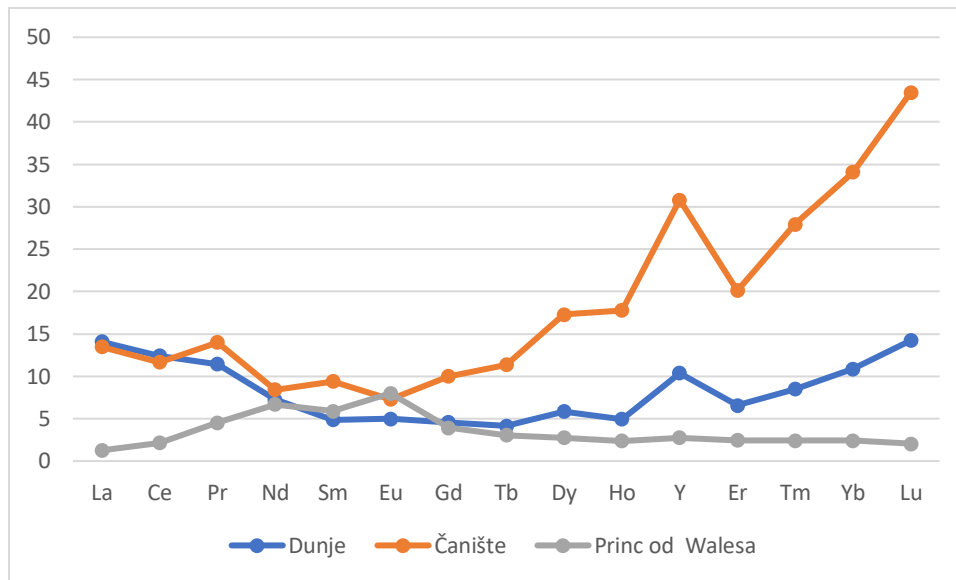
SEM metodom dobivene su kvalitativne i semi-kvantitativne vrijednosti kemijskog sastava na površini uzorka (tablica 3). Dobivene vrijednosti kemijskog sastava preračunate su u formule epidota za Dunje: $(\text{Ca}_{1.84-1.92})(\text{Fe}_{0.71-0.83} \text{Al}_{2.15-2.18})(\text{SiO}_4 \text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$, te za Čanište : $(\text{Ca}_{1.83-1.90})(\text{Fe}_{0.72-0.75} \text{Al}_{2.15-2.30})(\text{SiO}_4 \text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$ prema $\sum (\text{A}+\text{M}+\text{T}) = 8.0$ normalizacijskoj shemi danoj u Armbuster et. all (2006). Uzorak Dunje sadrži veći udio Fe^{3+} atoma od uzorka Čanište dok uzorak Čanište sadrži veći udio Al^{3+} atoma od uzorka Dunje što utječe na razlike u strukturi uzoraka (tablica 2). Dobivena kemijska formula epidota za lokalitet Čanište sličnih je vrijednosti onoj danoj u Strmić Palinkaš et al. (2012). Na uzorku Dunje vidljiva je zonalnost presjeka okomitog na kristalografsku os b (slika 11) no nije utvrđena razlika u kemijskom sastavu. Na plohi (101) nije vidljiva zonalnost uzorka (slika 12). Na uzorku Čanište zabilježeno je prisustvo mikrokлина u točkama T8 i T10 (tablica 3). Vidljiva je razlika u fazama uzorka (slika 13). Kristali epidota su raspucani te se nalaze u kontaktu sa mikroklinom što dovodi do pojave feldspata u EDS snimci (slika 13).

Elementna analiza makro i mikro elemenata dobivena ICP-MS metodom (tablica 4) uspoređena je sa literaturnim podacima iz Liebscher & Gerhard (2004). Uzorak epidota sa lokaliteta Dunje obogaćen je na K (3488,04 ppm ~ 0.07Au) i Na (3887,8 ppm ~ 0.08 Au) uspoređujući sa najvišim koncentracijama K (0.137 Au) zabilježnih u epidotu hidrotermalno alteriranog ignimbrita (Yanev et al. 1998.) te najvišim koncentracijama Na (0.09Au) zabilježenih u klinocoisitu eklogita (Brastad 1985.). Epidot se javlja se u paragenezi sa feldspatima što upućuje na visoke koncentracije alkalija prisutnih u izvorišnoj magmi kao i u samom epidotu. Radi ionskog radijusa i bolje kompatibilnosti, koncentracije barija su 1 red veličine više od rubidija i 2 reda veličine više od cezija što ukazuje na točnost rezultata. Koncentracija Rb (19,3 ppm) približna je koncentracijama Rb u epidotima pronađenima u metagranitnim stijenama (slika 19). Omjer Cs/Rb sličan je omjerima Cs/Rb u epidotima pronađenima u metagranitnim stijenama (slika 19). Omjer Pb/U+Th sličan je omjerima Pb/U+Th u epidotima pronađenima u metabazičnim stijenama (slika 19). Omjer U/Th sličan je omjerima U/Th u epidotima pronađenima u metagranitnim stijenama (slika 19). Omjer Ba/Sr sličan je omjerima Ba/Sr u epidotima pronađenima u metagranitnim stijenama (slika 19). Svojim kemijskim sastavom epidot sa lokaliteta Dunje u konačnici je sličniji uzorcima pronađenim u kiselim stijenama negoli u bazičnim tako da mogu zaključiti da je uzorak nastao iz kiselije magme negoli uzorak lokaliteta Čanište. Epidot može sadržavati do 0.02 Au Th (Sakai et. al 1984) i 0.006 Au U (Finger et. all 1998) dok uzorak sa lokaliteta Dunje sadrži 0,000055 Au Th i 0,000046 Au U što nam govori da uzorak nije obogaćen aktinidima. Uzorak nije obogaćen na prijelazne metale i ostale elemente usporedno prosječnim vrijednostima za epidot danima u Liebscher & Gerhard (2004).

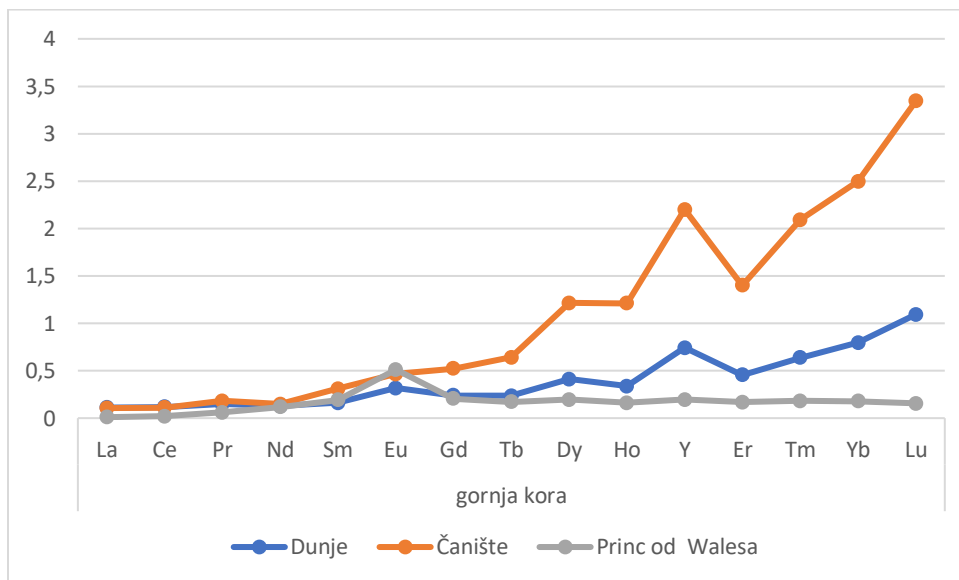


Slika 19. Koncentracija elemenata u tragovima u epidotu (modifikirano prema Liebcsher & Gerhard, 2004.)

Normalizirane REE vrijednosti na hondrit pokazuju obogaćenje REE-ovima. LREE i HREE pokazuju veće obogaćenje naspram MREE (slika 20). Dolazi do pojave pozitivne itrijeve anomalije. Normalizirane REE vrijednosti na gornju koru pokazuju obogaćenje HREE i osiromašenje na LREE i MREE (slika 21). Javlja se pozitivna itrijeva anomalija.



Slika 20. Graf vrijednosti REE-ova normaliziranih na hondrit



Slika 21. Graf vrijednosti REE-ova normaliziranih na gornju koru

Uzorak epidota sa lokaliteta Čanište obogaćen je na K (1257,06 ppm ~ 0.02 Au) i Na (4051,78 ppm ~ 0.09 Au). Epidot se javlja se u paragenezi sa feldspatima što upućuje na visoke koncentracije alkalija prisutnih u izvorišnoj magmi kao i u samom epidotu. Uzorak sadrži vrlo visoke koncentracije B (2522,9 ppm), najviše dosadašnje koncentracije zabilježene su u skarnovima (55-330ppm) (Liebscher & Gerhard, 2004) što ukazuje na moguću pogrešku u mjerenju. Uzorak također sadrži visoke koncentracije olova (1016 ppm) naspram drugih uzoraka različitih lokaliteta

(slika 19). Radi ionskog radijusa i bolje kompatibilnosti, koncentracije barija su 1 red veličine više od rubidija i 2 reda veličine više od cezija što ukazuje na točnost rezultata. Koncentracija Rb (9,49 ppm) približna je koncentracijama Rb u epidotima pronađenima u metabazičnim stijenama (slika 19). Omjer Cs/Rb sličan je omjerima Cs/Rb u epidotima pronađenima u metabazočnim stijenama (slika 19). Omjer Pb/U+Th ne pokazuje sličnost sa ostalim omjerima različitih uzoraka. (slika 19). Omjer U/Th sličan je omjerima U/Th u epidotima pronađenima u metagranitnim stijenama (slika 19). Omjer Ba/Sr sličan je omjerima Ba/Sr u epidotima pronađenima u metabazičnim stijenama (slika 19). Svojim jedinstvenim kemijskim sastavom epidot sa lokaliteta Čanište u konačnici je sličniji uzorcima pronađenim u bazičnim stijenama negoli u kiselim tako da mogu zaključiti da je uzorak nastao iz bazičnije magme negoli uzorak lokaliteta Dunje. Uzorak sa lokaliteta Dunje sadrži 0,000077 Au Th i 0,00021 Au U što nam govori da uzorak nije obogaćen aktinidima. Uzorak također nije obogaćen na prijelazne metale i ostale elemente. Normalizirane REE vrijednosti na hondrit pokazuju obogaćenje REE-ovima. HREE pokazuje veće obogaćenje naspram MREE i LREE (slika 20). Dolazi do pojave pozitivne itrijeve anomalije. Normalizirane REE vrijednosti na gornju koru pokazuju obogaćenje na HREE te osiromašenje na LREE i MREE (slika 21). Dolazi do pojave pozitivne itrijeve anomalije. Epidot sa lokaliteta Čanište sadrži veće koncentracije REE negoli epidot sa lokaliteta Dunje. Obogaćenja na REE uspoređujući sa onima danim u Liebscher & Gerhard (2004) su 10 do 100 puta manja od određenih uzoraka te stoga mogu zaključiti da oba uzorka ne sadrže visoke koncentracije REE-ova. Radi sličnosti, normalizirane vrijednosti uspoređene su sa epidotom lokaliteta Otočje Princ od Walesa u Aljasci koji se nalazi u amfibolitu, od kojeg sadrže više koncentracije HREE-ova (prilog 3). EDS analiza uzorka epidota sa lokaliteta Dunje pokazuje veće koncentracije Ca i Al te manje koncentracije Fe^{3+} atoma naspram ICP-MS analize. EDS analiza uzorka epidota sa lokaliteta Čanište pokazuje jednake koncentracije Ca, Fe^{3+} i Al atoma kao i ICP-MS analiza (tablica 6).

Tablica 6. Usporedba EDS i ICP-MS rezultata izraženih u atomskim jedinicama.

| | Ca (Au) | Fe ³⁺ (Au) | Al (Au) | |
|--------|-----------|-----------------------|-----------|---------|
| EDS | 1.84-1.92 | 0.71-0.83 | 2.15-2.18 | Dunje |
| ICP-MS | 1.78 | 0.96 | 2.0 | |
| EDS | 1.83-1.90 | 0.72-0.75 | 2.15-2.30 | Čanište |
| ICP-MS | 1.83 | 0.73 | 2.20 | |

Mikrotermometrijska mjerenja ukazuju da su kristali epidota sa lokaliteta Dunje (17,05 wt. % NaCl *eq.*) nastali iz slanije otopine negoli kristali epidota sa lokaliteta Čanište (8,22 wt. % NaCl *eq.*). Prisutnost CaCl₂ javlja se u oba lokaliteta. Temperature homogenizacije su niže za lokalitet Dunje(157,21°C) negoli za lokalitet Čanište (191,76°C) što upućuje na nižu temperaturu zatvaranja (tablica 5). Uspoređujući sa literaturnim podacima epidot oba lokaliteta nastao je iz umjereno slanah fluida.

7. ZAKLJUČAK

Uzorci sa lokaliteta Dunje su epidot kemijske formule: $(\text{Ca}_{1.84-1.92})(\text{Fe}_{0.71-0.83}\text{Al}_{2.15-2.18})(\text{SiO}_4\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$, te parametara jedinične ćelije: $a=8.8870(4)\text{ \AA}$, $b=5.6291(4)\text{ \AA}$, $c=10.1505(4)\text{ \AA}$, $\beta=115.34(2)^\circ$ i $V=458.93(2)\text{ \AA}^3$. Kristali epidota pokazuju zonalnost okomito na kristalografsku os b. Obogaćeni su na kalij i natrij. Elementi u tragovima ukazuju na izvorište iz kiselijske magme. Ne sadrže visoke koncentracije REE-ova. Nastali su iz umjereno slanog fluida (17,05 wt. % NaCl *eq.*). Temperatura zatvaranja minerala iznosi 157,21°C.

Uzorci sa lokaliteta Čanište su epidot kemijske formule: $(\text{Ca}_{1.83-1.90})(\text{Fe}_{0.72-0.75}\text{Al}_{2.15-2.30})(\text{SiO}_4\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$, te parametara jedinične ćelije: $a=8.9014(3)\text{ \AA}$, $b=5.6135(4)\text{ \AA}$, $c=10.1540(4)\text{ \AA}$, $\beta=115.423(3)^\circ$ i $V=458.24(2)\text{ \AA}^3$. Kristali epidota su prorasli kvarcem i mikroklinom. Obogaćeni su na kalij, natrij, bor i olovo. Elementi u tragovima ukazuju na izvorište iz bazičnije magme. Ne sadrže visoke koncentracije REE-ova. Nastali su iz umjereno slanog fluida (8,22 wt. % NaCl *eq.*). Temperatura zatvaranja minerala iznosi 191,76°C.

8. LITERATURA

ARMBUSTER, T., BONAZZI, P., AKASAKA, M., BERMANEC, V., CHOPIN, C., GIERÉ, R., HEUSS-ASSBICHLER, P., LIEBSCHER, A., MENCHETTI, S., PAN, Y., PASERO, M. (2006): Recommended nomenclature of epidote-group minerals, *Eur. J. Mineral* 2006, 18, 551-567

BAKKER, R.J., DUBESSY, J., CATHELINAEU, M. (1996) : Improvements in clathrate modelling I: the H₂O-CO₂ system with various salts. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 60, 1657-1681.

BERMANEC V., LADISLAV, L.A. , STRMIĆ, S. (2001): Mineralogy of pegmatite with giant epidote crystals, near Čanište, Macedonia. *Mineral Deposits at the Beginning of the 21 st Century. PROCEEDINGS OF THE JOINT SIXTH BIENNIAL SGA-SEG MEETING I KRAKOW I POLAND I 26-29 AUGUST 2001*

BERMANEC, V. & SLOVENEK, D. (2006): *Sistematska mineralogija- Mineralogija silikata*, Denona 2004, Učbenici Sveučilišta u Zagrebu.76-77

BOEV, B., PETROV, G., LEPITKOVA, S. (2002) *Granitoid formations in Republic of Macedonia*.

BORISENKO. A.S.(1977): Study of the salt composition of solutions in gas-liquid inclusions in minerals by the cryometric method, *Soviet Geol. & Geophys.* 18, 11-19.

BRASTAD, K. (1985): Sr metasomatism, and partition of Sr between the mineral phases of a meta-eclogite from Bjørkedalen, West Norway, *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen* volume 34, pages87–103(1985)

DEER, W. A., HOWIE. R.A., ZUSSMAN, J. (1961): *Disilicates and ring silicates* volume 1b rock forming minerals, John Wiley & Sons, Inc., New York

DUMURDZANOV, N. (1985): Petrogenetic characteristics of the high metamorphic and magmatic rocks of the Central and Western part of the Selečka Mts. (Pelagonian massif), SR Macedonia, Yugoslavia.– *Geol. Maced.*, 2, 173–220.

Finger, F.; Broska, I.; Roberts, M; Andreas, S. (1998): Replacement of primary monazite by apatite-allanite-epidote coronas in an amphibolite facies granite gneiss from the Eastern Alps. *American Mineralogist*, Volume 83, pages 248–258.

HAUY, R.J. (1801): *Traité de Minéralogie*, Vol. 3, chez Louis libraire, Paris, p. 102-113.

HOLLAND, T. B. J & REDFERN, S. A . T. (1997): "Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics". *Mineralogical Magazine* 61: 65-77.

LIEBSCHER, A. & GERHARD, F. (2004): Reviews in mineralogy and geochemistry vol. 56, pp. 1-82, MINERALOGICAL SOCIETY of AMERICA & GEOCHEMICAL SOCIETY, 6-7

LOCZY, D., STANKOVIANSKY, M., KOTARBA. A., (2012): Recent Landform Evolution: The Carpatho-Balkan-Dinaric Region, Springer Geology, Springer, New York. 414-445

McDONOUGH, W. F. & SUN, S. (1995): The composition of the Earth, *Chemical Geology* 120, 223–253.

MOST, T. (2003): Geodynamic evolution of the Eastern Pelagonian zone in Northwestern Greece and the Republic of Macedonia.– Unpubl. PhD Thesis, University of Tuebingen, Tuebingen, 195 p.

Sakai, C; Toshio. H; Masaki, E (1984): REE-bearing epidote from Sanbagawa pelitic schists, central Shikoku, Japan. *GEOCHEMICAL JOURNAL* Volume 18 (1984) No. 2, 45-53

STRMIĆ PALINKAŠ, S., BERMANEC, V., PALINKAŠ, L. A., BOEV, B., GAULT, R. A., PROCHASKA, W. (2012) The evolution of the Čanište epidote-bearing pegmatite, Republic of Macedonia: evidence from mineralogical and geochemical features *Geologia Croatica* 65/3 423-434 Zagreb 2012

TAYLOR, S.R. & McLENNAN, S.M. (1985): *The Continental Crust; Its composition and evolution; an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks.* Blackwell, Oxford. 312.

TOMAŠIĆ, N., ČOBIĆ, A., BOEV, B., BOEV, I., BERMANEC, V.: New investigation of dunje pegmatite, macedonia 2: Relation to host metamorphic rocks and adjacent granite intrusions. Third Congress of Geologist of Republic of Macedonia, 2016.

Yanev, Y.; Bardintzeff, J-M.; Jeleu, G. (1998): Mn-bearing and REE-rich epidote (epidote-allanite) from the hydrothermal altered acid volcanics, Eastern Rhodopes (Bulgaria). *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Monatshefte.* 5(5):221-233 (1998)

ZEBEC, V., PAVLAKOVIĆ MIKULČIĆ S., ŠOUFEK, M., BOEV, B., BOEV I., BERMANEC, V.: New investigation of dunje pegmatite, macedonia 1: the contribution to the knowledge about akali feldspars and its mienral paragenesis. Third congress of geologists of Republic of Macedonia, 2016.

9. PRILOZI

Prilog 1. REE vrijednosti za hondrit prema McDonoug W. F. And Sun S. (1995) u ppm.

| | | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd |
| 0,237 | 0,613 | 0,0928 | 0,457 | 0,148 | 0,0563 | 0,199 |
| Tb | Dy | Ho | Y | Er | Tm | Yb |
| 0,0361 | 0,246 | 0,0546 | 1,57 | 0,16 | 0,0247 | 0,161 |
| Lu | | | | | | |
| 0,0246 | | | | | | |

Prilog 2. REE vrijednosti za gornju koru prema Taylor & McLennan (1985) u ppm.

| | | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd |
| 30 | 64 | 7,1 | 26 | 4,5 | 0,88 | 3,8 |
| Tb | Dy | Ho | Y | Er | Tm | Yb |
| 0,64 | 3,5 | 0,8 | 22 | 2,3 | 0,33 | 2,2 |
| Lu | | | | | | |
| 0,32 | | | | | | |

Prilog 3. REE vrijednosti uzorka epidota sa lokaliteta Otočje Princ od Walesa, Aljaska u ppm.

| | | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd |
| 0,3 | 1,33 | 0,42 | 3,05 | 0,87 | 0,45 | 0,78 |
| Tb | Dy | Ho | Y | Er | Tm | Yb |
| 0,11 | 0,68 | 0,13 | 4,32 | 0,39 | 0,06 | 0,39 |
| Lu | | | | | | |
| 0,05 | | | | | | |