

# Geodinamska evolucija metasedimentnih stijena niskog stupnja metamorfizma na Medvednici

---

Mišur, Ivan

Doctoral thesis / Disertacija

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:186862>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-15**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
GEOLOŠKI ODSJEK

Ivan Mišur

GEODINAMSKA EVOLUCIJA METASEDIMENTNIH STIJENA NISKOG  
STUPNJA METAMORFIZMA NA MEDVEDNICI

Doktorska disertacija

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
GEOLOŠKI ODSJEK

Ivan Mišur

GEODINAMSKA EVOLUCIJA METASEDIMENTNIH STIJENA NISKOG STUPNJA  
METAMORFIZMA NA MEDVEDNICI

Doktorska disertacija  
predložena Geološkom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta  
Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog stupnja  
doktora prirodnih znanosti  
znanstveno polje geologija, grana mineralogija i petrologija

Zagreb, 2017.

Ova doktorska disertacija izrađena je na Zavodu za geologiju Hrvatskog geološkog instituta pod vodstvom prof.dr.sc. Dražena Balena te dr.sc. Mirka Belaka, višeg znanstvenog suradnika, u sklopu Dokorskog studija geologije na Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.



## ZAHVALE

*Prof.dr.sc. Draženu Balenu i dr.sc. Mirku Belaku, na vodstvu i nesebičnoj pomoći. Prof.dr.sc. Balenu na savjetima i velikoj pomoći s geotermobarometrijskim računima i mjerenjima na mikrosondi. Dr.sc. Mirku Belaku hvala na prenesenom znanju iz terenskih i petrografskih istraživanja te potpori i podršci.*

*Dr.sc. Mariji Horvat na svim savjetima i raspravama, podršci i pomoći.*

*Prof.dr.sc. Ursu Klötzliju na konstruktivnim raspravama, prenesenom znanju iz geokronologije i na svim omogućenim analizama i posjetima laboratoriju za geokronologiju Sveučilišta u Beču.*

*Prof.dr.sc. Hans-Joachim Massonneu na poduci iz modeliranja dijagrama pseudopresjeka i izopleta.*

*Magdaleni Mandl na pomoći pri mjerenju cirkona na LA-ICP-MC-MS-u.*

*Dr.sc. Lari Wachi na savjetima, podršci i pomoći pri mjerenju cirkona.*

*Dr.sc. Aniti Grizelj, na trudu i pomoći pri analizi i inercijaciji mjerenja na XRD-u.*

*Puno hvala cimeru dr.sc. Mihovilu Brleku na pomoći, potpori, druženju i savjetima.*

*Izv.prof.dr.sc. Blanki Cvetko Tešović veliko hvala za pomoć i savjete kroz obaveze na poslijediplomskom studiju na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu i na podršci tijekom studija i izrade disertacije.*

*Članovima komisije, prof.dr.sc. Darku Tibljašu, prof.dr.sc. Nenadu Tomašiću i prof.dr.sc. Bruni Tomljenoviću, na konstruktivnim savjetima i korekcijama.*

*Dr.sc. Zorici Petrinec na savjetima oko disertacije.*

*Dr.sc. Damiru Slovenecu, na logističkoj potpori i savjetima.*

*Hvala svom osoblju odjela za litosferna istraživanja Sveučilišta u Beču, posebice Franzu Biedermannu, na prenesenom znanju rada u laboratoriju prilikom pripreme uzoraka.*

*Hvala svom osoblju laboratorija za pripremu uzopraka Hrvatskog geološkog instituta, Tončeku, Mirjani, Dragici, Đurđici i Damiru koji su pomogli pri izradi preparata i separacijama cirkona.*

*Kolegama Vlatku Brčiću, Tomislavu Kurečiću, Danijelu Ivaniševiću na podršci i savjetima.*

*Hvala zaposlenicima Hrvatskog geološkog instituta koji su na bilo koji način pomogli pri izradi ove disertacije.*

*Zaposlenicima Geološkog odsjeka PMF-a na prenesenom znanju.*

*Prijateljima i kolegama s HGI-a, PMF-a, RGNF-a i šire koji su na bilo koji način pomogli tijekom izrade disertacije, ali najviše na prijateljstvu i podršci.*

*Zahvaljujem se i Hrvatskom geološkom institutu (Zavod za geologiju) na ukazanom povjerenju, i financiranju ovog istraživanja.*

*Veliko hvala roditeljima na požrtvornosti, podršci, brizi i pomoći.*

*Posebno se zahvaljujem Andrei za sve lijepe trenutke, podršci, pomoći, savjetima i potpori.*

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. GEOLOGIJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA.....	4
2.1. POVIJESNI PREGLED ISTRAŽIVANJA.....	4
2.2. GEOLOŠKI SMJEŠTAJ ISTRAŽIVANOG PODRUČJA.....	8
2.3. GEOLOŠKA GRAĐA .....	13
3. MATERIJALI I METODE.....	19
3.1. MATERIJALI .....	19
3.1.1. UZORCI STIJENA .....	19
3.1.2. CIRKON ( $ZrSiO_4$ ).....	19
3.1.3. MONACIT ( $Ce, La, Nd, Th$ ) $PO_4$ .....	22
3.2. METODE .....	24
3.2.1. TERENSKA ISTRAŽIVANJA.....	24
3.2.1.1. TERENSKA ISTRAŽIVANJA LITOSTRATIGRAFSKE JEDINICE STARI POTOK.....	24
3.2.1.2. TERENSKA ISTRAŽIVANJA LITOSTRATIGRAFSKE JEDINICE SLANI POTOK.....	26
3.2.1.3. TERENSKA ISTRAŽIVANJA LITOSTRATIGRAFSKE JEDINICE RISNJAK.....	29
3.2.1.4. TERENSKA ISTRAŽIVANJA LITOSTRATIGRAFSKE JEDINICE VILA REBAR.....	30
3.2.2. LABORATORIJSKA ISTRAŽIVANJA .....	32
3.2.2.1. PETROGRAFSKI PREPARATI.....	32
3.2.2.2. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA (XRD).....	32
3.2.2.3. ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA.....	33
3.2.2.4. ISTRAŽIVANJA ELEKTRONSKOM MIKROSONDOM (EMP).....	34
3.2.2.5. CIJELOSTIJSKA KEMIJSKA ANALIZA INDUKTIVNO SPREGNUTOM PLAZMOM S MASENIM SPEKTROMETROM (ICP-MS).....	35
3.2.2.6. TOČNOST I PRECIZNOST PODATAKA .....	36
3.2.2.7. ANALIZE CIRKONA METODAMA LASERSKE ABLACIJE (LA), INDUKTIVNO-SPREGNUTA PLAZMA (ICP), MULTIKOLEKTOR (MC) I MASENI SPEKTROMETAR (MS).....	40
3.2.2.8. MORFOLOGIJA CIRKONA.....	45
3.2.2.9. TERMODINAMSKI MODELI I IZRAČUNI .....	47

3.2.2.9.1. GEOTERMOMETRIJSKA I GEOBAROMETRIJSKA ANALIZA.....	48
3.2.2.9.2. IZRADA FAZNOG DIJAGRAMA POMOĆU PERPLEX-a.....	50
3.2.2.9.3. KLORITNI GEOTERMOMETAR.....	51
3.2.2.9.4. KLORIT – KLORITOIDNI GEOTERMOMETAR .....	52
3.2.2.9.5. FENGITNI GEOBAROMETAR .....	53
4. REZULTATI.....	54
4.1. LITOSTRATIGRAFSKA JEDINICA STARI POTOK.....	54
4.1.1. PETROGRAFSKA ANALIZA STIJENA JEDINICE STARI POTOK.....	54
4.1.2. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA STIJENA JEDINICE STARI POTOK .....	58
4.1.3. ICP-MS ANALIZA CIJELOSTIJENSKOG SASTAVA STIJENA LITOSTRATIGRAFSKE JEDINICE STARI POTOK .....	60
4.1.4. ANALIZA UZORAKA LITOSTRATIGRAFSKE JEDINICE STARI POTOK ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM .....	64
4.1.5. MJERENJA ELEKTRONSKOM MIKROSONDOM.....	66
4.1.6. GEOTERMOBAROMETRIJSKA ANALIZA UZORKA KLORITOIDNOG ŠKRILJAVCA.....	80
4.1.6.1. IZRADA DIJAGRAMA FAZNIH STABILNOSTI POMOĆU PROGRAMSKOG PAKETA PERPLE_X.....	80
4.1.6.2. GEOTERMOMETRIJA KLORITOIDNOG ŠKRILJAVCA .....	83
4.1.6.3. GEOBAROMETRIJSKI IZRAČUNI NA FENGITU IZ KLORITOIDNOG ŠKRILJAVCA.....	86
4.1.7. IZOTOPNA MJERENJA NA CIRKONIMA (LA-MC-ICP-MS) .....	87
4.2. LITOSTRATIGRAFSKA JEDINICA SLANI POTOK .....	101
4.2.1. PETROGRAFSKA ANALIZA STIJENA JEDINICE SLANI POTOK.....	101
4.2.2. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA STIJENA JEDINICE SLANI POTOK .....	103
4.2.3. ICP-MS ANALIZA CIJELOSTIJENSKOG SASTAVA STIJENA LITOSTRATIGRAFSKE JEDINICE SLANI POTOK .....	103
4.2.4. IZOTOPNA MJERENJA NA CIRKONIMA (LA-MC-ICP-MS) IZ UZORKA LITOSTRATIGRAFSKE JEDINICE SLANI POTOK .....	106
4.3. LITOSTRATIGRAFSKA JEDINICA RISNJAK.....	108
4.3.1. PETROGRAFSKA ANALIZA STIJENA JEDINICE RISNJAK .....	108
4.3.2. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA STIJENA JEDINICE RISNJAK .....	109
4.3.3. ICP-MS ANALIZA CIJELOSTIJENSKOG SASTAVA STIJENA LITOSTRATIGRAFSKE JEDINICE RISNJAK.....	109

4.3.4.	IZOTOPNA MJERENJA NA CIRKONIMA IZ METAPSAMITA JEDINICE RISNJAK (LA-MC-ICP-MS) .....	113
4.4.	LITOSTRATIGRAFSKA JEDINICA VILA REBAR.....	115
4.4.1.	PETROGRAFSKA ANALIZA STIJENA JEDINICE VILA REBAR.....	115
4.4.2.	RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA STIJENA JEDINICE VILA REBAR..... .....	116
4.4.3.	ICP-MS ANALIZA CIJELOSTIJENSKOG SASTAVA STIJENA LITOSTRATIGRAFSKE JEDINICE VILA REBAR .....	116
5.	RASPRAVA.....	121
5.1.	METAMORFIZAM PROTOLITNIH STIJENA KLORITOIDNOG ŠKRILJAVCA .....	122
5.2.	PROTOLITNE STIJENE .....	128
5.2.1.	IZVORIŠNE STIJENE CIRKONA JEDINICE STARI POTOK .....	134
5.3.	INTERPRETACIJA EVOLUCIJE ISTRAŽIVANIH METASEDIMENATA .....	144
6.	ZAKLJUČAK .....	145
7.	PROŠIRENI SAŽETAK .....	147
8.	EXTENDED ABSTRACT.....	150
9.	LITERATURA.....	153
10.	PRILOZI.....	167
10.1.	PRILOG 1.....	167
10.2.	PRILOG 2.....	179
11.	ŽIVOTOPIS .....	213
12.	POPIS OBJAVLJENIH RADOVA.....	215

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Doktorska disertacija

### GEODINAMSKA EVOLUCIJA METASEDIMENTNIH STIJENA NISKOGRUPNOG STUPNJA METAMORFIZMA NA MEDVEDNICI

IVAN MIŠUR

Rad je izrađen u Zavodu za geologiju Hrvatskog geološkog instituta, Sachsova 2, Zagreb

**Sažetak:** Metasedimentne stijene Medvednice, koje se nalaze na prostoru Zagorje-Mid-Transdanubijske zone, zabilježile su nekoliko faza deformacija od kojih je najintenzivnija uzrokovala metamorfizam unutar facijesa zelenih škriljavaca. U radu su obrađene litostratigrafske jedinice Stari potok, Slani potok, Risnjak i Vila Rebar. Posebna pozornost je posvećena kloritoidnom škriljavcu iz jedinice Stari potok. Napravljene su petrografske i geokemijske analize (XRD, ICP-MS). Uvjeti metamorfizma određivani su pomoću geotermometara za klorit i parove klorit-kloritoid te geobarometara za muskovit (fengit). Konstruiran je dijagram pseudopresjeka za uzorak kloritoidnog škriljavca, izoplete udjela Mg u kloritu i kloritoidu te izoplete Si u muskovitu (fengit). Starost progradne faze metamorfizma izmjerena je na monacitima (EMP), pri čemu je dobivena starost srednje do gornje jure ( $153 \pm 6,9$  Ma). Mjerenje sadržaja izotopa U-Th-Pb napravljeno je na zajednici detritnih cirkona pomoću LA-ICP-MS-a. Dobiveni starosni podaci cirkona dali su vrijednosti koje su grupirane u devet podgrupa, unutar šest starosnih grupa. Na temelju najmlađe starosne podgrupe cirkona procijenjena je maksimalna starost taloženja. Iz petrografskih analiza na uzorcima metasedimenata litostratigrafskih jedinica Stari potok, Risnjak, Vila Rebar i Slani potok, utvrđena je metamorfna mineralna asocijacija koju čine kvarc, bijeli tinjac, klorit,  $\pm$  albit,  $\pm$  biotit,  $\pm$  kloritoid,  $\pm$  turmalin,  $\pm$  monacit,  $\pm$  ksenotim,  $\pm$  apatit. Sačuvani akcesorni detritarni minerali su cirkon i rutil. Mineralna asocijacija ukazuje na nizak stupanj metamorfizma unutar facijesa zelenih škriljavaca. Geokemijski podaci sugeriraju da su protoliti istraživanih metasedimentnih stijena uglavnom bili srednje do intenzivno trošeni zreli sedimenti, nastali taloženjem nakon trošenja stijena pretežito granitoidnog sastava, ugrađenih u vulkanski luk.

**Ključne riječi:** cirkon, kloritoidni škriljavac, Medvednica, metasedimenti, monacit, petrokronologija, geotermobarometrija

Rad sadrži: 215 + XVII stranica, 75 slika, 25 tablica, 196 literaturni navod

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnjoj geološkoj knjižnici Geološkog zavoda, Horvatovac 102a, Zagreb

Mentor: Prof.dr.sc. Dražen Balen, PMF  
Dr.sc. Mirko Belak, viši znan.sur., HGI

Ocjenjivači: Prof.dr.sc. Darko Tibljaš, PMF  
Prof.dr.sc. Nenad Tomašić, PMF  
Prof.dr.sc. Bruno Tomljenović, RGNF

Rad prihvaćen: 14.06.2017.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Geology

Doctoral Thesis

GEODYNAMIC EVOLUTION OF LOW GRADE METASEDIMENTARY ROCKS ON THE MT.  
MEDVEDNICA

IVAN MIŠUR

Thesis completed in the Department of Geology at the Croatian Geological Survey, Sachsova 2, Zagreb

**Abstract:** Metasedimentary rocks from Mt. Medvednica, located in Zagorje-Mid-Transdanubian zone, had undergone multiphase deformation history. The most intense deformation phase is manifested by the most intense metamorphic phase, which reached greenschist metamorphic facies. This thesis investigated Stari potok, Slani potok, Risnjak and Vila Rebar lithostratigraphic units, with special attention given to the occurrence of chloritoid schist in Stari potok unit. Petrographic and geochemical analysis were conducted (XRD, ICP-MS). Metamorphic conditions were investigated with geothermometers for chlorite and pairs of chlorite-chloritoid, while geobarometric conditions were calculated on muscovite (phengite). Pseudosection diagram, isopleths of XMg in chlorite and chloritoid, as well as XSi in muscovite (phengite) were modeled using software package PerpleX. Late Jurassic ( $153 \pm 6.9$  Ma) metamorphic age was determined based on sinmetamorphic monazite grains analysis. Ratios of U/Th/Pb from detrital zircon grains were measured on LA-ICP-MC-MS, resulting in recognition of nine subgroups within six detrital zircon age groups. Youngest subgroup of detrital zircons gave insight into deposition time of the protolith sediment. Petrographic analysis of metasediment samples of lithostratigraphic units Stari potok, Slani potok, Risnjak and Vila Rebar indicated metamorphic mineral association of quartz, white micas, chlorite,  $\pm$  albite,  $\pm$  biotite,  $\pm$  chloritoid,  $\pm$  turmaline,  $\pm$  monazite,  $\pm$  xenotime,  $\pm$  apatite. Accessory mineral phases are zircons and rutile. Mineral association is typical for low greenschist metamorphic facies. Geochemical data indicate that protolith sediments were mature, middle to intensively weathered sediments, produced by deposition after weathering of mainly volcanic arc granitoid rocks.

**Keywords:** zircon, chloritoid schist, Medvednica, metasediments, monazite, petrochronology, geothermobarometry

Thesis contains: 215 + XVII pages, 75 figures, 25 tables, 196 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central geological library, Horvatovac 102a, Zagreb

Supervisor: Ph.D. Dražen Balen, full professor, Faculty of Science  
Ph.D. Mirko Belak, research scientist

Reviewers: Ph.D. Darko Tibljaš, full professor, Faculty of Science  
Ph.D. Nenad Tomašić, associate professor, Faculty of Science  
Ph.D. Bruno Tomljenović, full professor, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Thesis accepted: 14<sup>th</sup> of June 2017.

## Popis slika:

- Slika 2.1.** Karta tektonskih jedinica alpskog orogena između istočnih Alpa i zapadne Turske, Crna elipsa i crna strelica pokazuju istraživano područje (preuzeto, Schmid i dr. 2016, izvor: <https://www.researchgate.net/publication/292606123>) .....10
- Slika 2.2.** Regionalno geološka karta (modificirano prema Pamić i Tomljenović, 1998). ZMTZ – Zagorje-Mid-Transdanubijska zona, VZ – Vardarska zona, PL – Periadriatski lineament, BL – Balatonski lineament, Zagreb-Zemplin lineament (podloga je preuzeta od <http://www.google.com/earth/download/ge/>) .....12
- Slika 2.3.** Litostratigrafska karta Medvednice i shematski litostratigrafski stup (modificirano prema Belak, 2005; Šikić i dr., 1995).....16
- Slika 3.1.** Grafički prikaz kristalne strukture cirkona (Finch i Hanchar, 2003).....20
- Slika 3.2.** Dijagram s prikazanim linijama konkordije i diskordije mjerenja poluraspada 235U i 238U u zrnima cirkona. Skice individualnih zrna cirkona prikazuju mjesta koja su analizirana s ionskom mikroprobom, a njihov sastav je prikazan na dijagramu. (iz Rollinson, 1993).. .....21
- Slika 3.3.** Topografska karta RH 1:25000 s lokacijama uzoraka iz litostratigrafske jedinice Stari potok, na području izvorišnog dijela Starog potoka. ....25
- Slika 3.4.** Topografska karta RH 1:25000 s lokacijama uzoraka iz litostratigrafske jedinice Stari potok, na području Brestovca. ....26
- Slika 3.5.** Topografska karta RH 1:25 000 s lokacijama uzoraka jedinice Slani potok, uzorci: SPI 1 do 15, SPII 1 i 2, SPIII 1 do 3, RE-1 do 12 i RE-2-1 i RE-2-2. Donja karta je detalj izvorišnog dijela Slanog potoka, koji se nalazi i na većoj, gornjoj karti.....28
- Slika 3.6.** Topografska karta RH 1:25 000 s lokacijama uzoraka jedinice Risnjak (uzorci: Ri-1, Ri-2, RT-1, RT-2, RT3), crveni kružići su mjesta uzimanja uzorka (Karta RH 1:25 000).. .....30
- Slika 3.7.** Topografska karta RH 1:25 000 s lokacijama uzoraka jedinice Vila Rebar, uzorci: VR-1, 2, 3, VD-1, 2, 3, 4, PC-1A, PC-1B, PC-2 i BL-1. ....31
- Slika 3.8.** Fotografija elektronske mikrosone CAMECA SX100 EMP na Institutu za mineralogiju i kristalokemiju pri Sveučilištu u Stuttgartu (Njemačka), na kojoj su vršena mjerenja.....35
- Slika 3.9.** Shematski prikaz postupaka u separaciji cirkona iz uzorka stijene.....40
- Slika 3.10.** Lijevo: Wilfleyev stolić (iz Sveučilišta u Beču, Laboratorij za geokronologiju), desno: Frantzov izodinamski magnetni separator (Hrvatski geološki institut).....41
- Slika 3.11.** Shematski prikaz ICP-MC-MS instrumentarija. Shematski nacrtani dijelovi nisu u realnom omjerima veličina (modificirano prema: Yang, 2009). Na fotografiji je ICP-MC-MS (Nu plazma II), instrument na kojemu su vršena mjerenja iz ove disertacije.....44
- Slika 3.12.** Tipološka podjela kristala cirkona prema Pupin (1980).....46
- Slika 3.13.** Metamorfni facijesi na P-T dijagramu, podijeljeni na tri razvoja; visokotlačni; srednjotlačni i niskotlačni (preuzeto i modificirano iz Winter, 2010).....48
- Slika 3.14.** Prikaz slijeda upotrebe računalnih podprograma za izradu dijagrama pseudopresjeka pomoću Perple\_X softverskog paketa.....51

<b>Slika 4.1.</b> Makroskopska fotografija kloritoidnog škrljavca (Uzorak ST-6) (Tamna zrna u presjeku su minerali kloritoida).....	55
<b>Slika 4.2.</b> Skenirani petrografski preparat uzorka ST-6_B. Unutar crvenih elipsi nalaze se litoklasti, izgrađeni uglavnom od kvarca i malobrojnih zrna bijelih tinjaca. ....	56
<b>Slika 4.3.</b> Mikrofotografija kloritoidnih zrna koja su rotirana i razlomljena. U zrnima kloritoida vidi se zonacija u obliku pješčanog sata (lijevo: s analizatorom, desno: bez analizatora).....	56
<b>Slika 4.4.</b> Mikrofotografija uzorka ST-6, s označenom folijacijom (S1) i s C' – tipa smičnom zonom. Slikano bez analizatora, okomito na S1, a paralelno s L1.....	57
<b>Slika 4.5.</b> Dijagram koncentracije REE normalizirane na hondrit (Boynton, 1984) za uzorke litostratigrafske jedinice Stari potok.....	62
<b>Slika 4.6.</b> Dijagram s koncentracijama elemenata u tragovima za uzorke litostratigrafske jedinice Stari potok, normalizirane na gornju kontinentalnu koru (Taylor i McLennan, 1995).....	63
<b>Slika 4.7.</b> SEM-BSE snimka preparata kloritoidnog škrljavca (uzorak ST-6), na kojoj su pomoću EDS detektora identificirana zrna cirkona (Zrc), monacita (Mnz) i rutila (ru). Narančasta linija označava pružanje S1 sinmetamorfne folijacije. ....	64
<b>Slika 4.8.</b> SEM-BSE snimka preparata kloritoidnog škrljavca (uzorak ST-6) na kojem su pomoću EDS detektora identificirana zrna ksenotima, monacita, apatita i rutila. Lijeva slika je snimana na elektronskom mikroskopu, dok je desna skica na kojoj se jasnije zapaža S1 domena klivaža (narančasto polje, na lijevoj slici) u kojoj se nalaze uz bijele tinjce i pokoja zrna monacita. Mnz – monacit, Xen – ksenotim, ru – rutil, Apt – apatit.....	65
<b>Slika 4.9.</b> SEM-BSE snimka preparata kloritoidnog škrljavca (uzorak ST-6) s identificiranim zrnima kloritoida, apatita, cirkona i badeleita. Na slici se vrlo jasno zapaža i zonacija kloritoida u obliku "pješčanog sata" te sraslaci kloritoida. ....	65
<b>Slika 4.10.</b> Kemijske karte (engl. <i>X-ray maps</i> ) kloritoida iz uzorka ST-6, s raspodjelom elemenata: Fe, Mg, Mn, Zn i Ti. ....	67
<b>Slika 4.11.</b> Kemijske karte (engl. <i>X-ray maps</i> ) kloritoida iz uzorka ST-6, s raspodjelom elemenata: Fe, Mg, Mn, Zn i Ti. ....	68
<b>Slika 4.12.</b> Kemijske karte (engl. <i>X-ray maps</i> ) muskovita iz uzorka ST-6, pomoću elektronske mikroprobe s raspodjelom elemenata: Na, Fe, Mg, Ti i Ba.....	69
<b>Slika 4.13.</b> Dijagram pseudopresjeka za uzorak kloritoidnog škrljavca ST-6. ....	81
<b>Slika 4.14.</b> Izoplete u sastavu fengita, klorita i kloritoida, dijagrami su napravljeni pomoću programskog paketa PERPLE_X. Crvenom bojom prikazane su izoplete čiji je raspon vrijednosti izmjeren pomoću EMP-e na uzorku ST-6. ....	82
<b>Slika 4.15.</b> CL snimke najmlađe podgrupe cirkona (1.1) iz uzorka ST-6, s naznačenim trasama mjerenja i pripadajućim starostima. Promjer zrake mjerenja je 10-15 $\mu\text{m}$ , na slici je ucrtano približno.....	93
<b>Slika 4.16.</b> CL snimke cirkona druge podgrupe iz prve grupe (1.2) (uzorak ST-6), s naznačenim trasama mjerenja i pripadajućim starostima. Promjer zrake mjerenja je 10-15 $\mu\text{m}$ , na slici je ucrtano približno.....	94



<b>Slika 4.17.</b> CL snimke cirkona prve podgrupe iz druge grupe (2.1.) (uzorak ST-6), s naznačenim trasama mjerenja i pripadajućim starostima. Promjer zrake mjerenja je 10-15 $\mu\text{m}$ , na slici je ucrtano približno.....	95
<b>Slika 4.18.</b> CL snimke cirkona druge podgrupe iz druge grupe (2.2.) (uzorak ST-6), s naznačenim trasama mjerenja i pripadajućim starostima. Promjer zrake mjerenja (tj. debljina linije) je 10-15 $\mu\text{m}$ , na slici je ucrtano približno.....	96
<b>Slika 4.19.</b> CL snimke cirkona druge podgrupe iz treće grupe (3.1.) (uzorak ST-6), s naznačenim trasama mjerenja i pripadajućim starostima. Promjer zrake mjerenja je 10-15 $\mu\text{m}$ , na slici je ucrtano približno.....	97
<b>Slika 4.20.</b> CL snimke cirkona prve podgrupe iz četvrte grupe (4.1.) (uzorak ST-6), s naznačenim trasama mjerenja i pripadajućim starostima. Promjer zrake mjerenja je 10-15 $\mu\text{m}$ , na slici je ucrtano približno.....	98
<b>Slika 4.21.</b> CL snimke cirkona prve podgrupe iz pete grupe (5.1.) (uzorak ST-6), s naznačenim trasama mjerenja i pripadajućim starostima. Promjer zrake mjerenja je 10-15 $\mu\text{m}$ , na slici je ucrtano približno.....	99
<b>Slika 4.22.</b> CL snimke cirkona prve podgrupe iz šeste grupe (6.1.) (uzorak ST-6), s naznačenim trasama mjerenja i pripadajućim starostima. Promjer zrake mjerenja je 10-15 $\mu\text{m}$ , na slici je ucrtano približno.....	99
<b>Slika 4.23.</b> CL snimke cirkona druge skupine iz prve grupe (6.1.) (uzorak ST-6), s naznačenim trasama mjerenja i pripadajućim starostima. Promjer zrake mjerenja je 10-15 $\mu\text{m}$ , na slici je ucrtano približno.....	100
<b>Slika 4.24.</b> Fotografija izdanka s kojeg je uzet uzorak SPIII-3 (jedinica Slani potok).....	101
<b>Slika 4.25.</b> Makroskopska slika uzorka SPIII-3 (jedinica Slani potok).....	102
<b>Slika 4.26.</b> Mikrofotografija uzorka SPIII-2 (jedinica Slani potok) (lijevo promatrano bez analizatora, desno s analizatorom) (oznaka Bt označava biotit). Uzorak je orijentiran okomito na S1, paralelno s L1.....	102
<b>Slika 4.27.</b> Mikrofotografija metarožnjaka, uzorak SPI-7 (jedinica Slani potok), lijevo slikano bez analizatora; desno s analizatorom.....	103
<b>Slika 4.28.</b> Dijagram raspodjele elemenata u tragovima iz uzoraka jedinice Slani potok (uzorci SPI-6 i SPI-14). Vrijednosti su prikazane kao normalizirane vrijednosti na hondrit (Boynton, 1984).....	105
<b>Slika 4.29.</b> Dijagram zastupljenosti elemenata u tragovima jedinice Slani potok (uzorci SPI-6 i SPI-14). Vrijednosti su normalizirane na gornju kontinentalnu koru (Taylor i McLennan, 1995).....	106
<b>Slika 4.30.</b> Slike cirkona, gore 0375_8 i dolje 0375_14 iz uzorka SPIII-3, napravljene na elektronskom mikroskopu. Lijevo su SEM-BSE, a desno SEM-CL slike.....	107
<b>Slika 4.31.</b> Mikrofotografija petrografskog preparata uzorka Ri-1, jedinica Risnjak (lijevo slikano bez analizatora, desno s analizatorom). S1 označava deformacijsku fazu.....	108
<b>Slika 4.32.</b> Dijagram koncentracija REE, normaliziranih na hondrit za uzorke RT-1/B, RT-2 i RT-3 (jedinica Risnjak) (Boynton, 1984).....	112

<b>Slika 4.33.</b> Dijagram koncentracije elemenata u tragovima jedinice Risnjak (uzorci: RT-1/B, RT-2 i RT-3), prikazani kao normalizirane vrijednosti na gornju kontinentalnu koru, prema Taylor i McLennan (1995).....	112
<b>Slika 4.34.</b> Slike cirkona iz uzorka Ri-2 napravljene na elektronskom mikroskopu (dvije lijevo slike su u SEM modu, na njima se jasno vidi raspucala površina zrna, dvije desno snimane u SEM-CL modu vidi se unutrašnja oscilatorna zonalnost cirkona).....	114
<b>Slika 4.35.</b> Mikrofotografija petrografskog preparata uzorka metapsamita PC-2 s zamjetnom folijacijom S1. ....	115
<b>Slika 4.36.</b> Dijagram raspodjele elemenata u tragovima prikazana kao normalizirane vrijednosti na hondrit (Boynton, 1984) u uzorcima: PC-1A, PC-1B, BL-1. ....	119
<b>Slika 4.37.</b> Dijagram koncentracije elemenata u tragovima iz jedinice Vila Rebar normalizirane na gornju kontinentalnu koru (Taylor i McLennan, 1995). Analizirani su uzorci: PC-1A, PC-1B i BL-2.....	119
<b>Slika 5.1.</b> Dijagram pseudopresjeka za kloritoidni škriljavac (uzorak ST-6, jedinica Stari potok). Unutar plave linije je polje stabilnosti kloritoida, a plave iscrtane linije označavaju raspon vrijednosti XMg izopleta mjerenih kloritoida. Unutar žute linije je polje stabilnosti klorita, a žute iscrtane linije označavaju raspon vrijednosti XMg izopleta mjerenih klorita. Zelene linije su izoplete XSi u muskovitu raspon mjerenih vrijednosti nalazi se između dvije zelene linije. Crvena linija označava prijelaz hematita u magnetit (lijevo je stabilan hematit, a desno magnetit).....	123
<b>Slika 5.2.</b> Dijagram starosti monacita iz uzorka ST-6. ....	125
<b>Slika 5.3.</b> Dijagram „ <i>Probability Density Plot</i> “ za mjerene monacite iz uzorka ST-6. ....	126
<b>Slika 5.4.</b> Shematski, kronološki prikaz zbivanja glavnih deformacijskih faza na Medvednici (Preuzeto i modificirano iz Tomljenović i dr., 2008). ....	127
<b>Slika 5.5.</b> Dijagram raspodjele REE prikazana kao normalizirane vrijednosti na hondrit (Boynton, 1984), za sve istraživane uzorke.....	128
<b>Slika 5.6.</b> Dijagram koncentracije elemenata u tragovima za sve istraživane uzorke, normalizirane na gornju kontinentalnu koru (Taylor i McLennan, 1995). Prikazani su svi istraživani uzorci..	129
<b>Slika 5.7.</b> Dijagram tektonske diskriminacije granita za metasedimente Medvednice prema Pearce i dr. (1984).. ....	130
<b>Slika 5.8.</b> Dijagram tektonske klasifikacije vulkanskih stijena za metasedimente Medvednice, prema Schandl i Gorton (2002).. ....	131
<b>Slika 5.9.</b> Lijevo: dijagram Th-Sc-Zr/10 za uzorke metasedimenata Medvednice. Desno; La-Th-Sc dijagram za metasedimente Medvednice (prema Bhatia i Crook, 1986).....	132
<b>Slika 5.10.</b> Dijagram La/Th-Hf za istraživane metasedimente Medvednice, prema Floyd i Laveridge, (1987). ....	133
<b>Slika 5.11.</b> Dijagram usporedbe orogenih ciklusa zabilježenih u populacijama detritarnih cirkona (rađeno na skupu od preko 7000 cirkona). Preuzeto iz: Nance i dr. 2014; Meert, 2012. Crvene strelice pokazuju vremena značajnijih orogenetskih ciklusa.....	134

- Slika 5.12.** Dijagram konkordantnih vrijednosti najmlađe podgrupe cirkona (lijevo). Dijagram druge podgrupe konkordantnih vrijednosti najmlađe grupe cirkona (desno). Uzorak kloritoidnog škrljavca, ST-6. Na dijagramu su plavim elipsama prikazane vrijednosti starosti pojedinih cirkona (ili njihovih zona), crvena elipsa označava konkordantnu vrijednost. Plava linija na dijagramu predstavlja liniju konkordancije, dimenzije elipse određene su  $2\sigma$  pogreškom pojedinog mjerenja. ....135
- Slika 5.13.** Dijagram konkordantnih vrijednosti prve podgrupe cirkona iz druge starosne grupe (2.1)(lijevo). Dijagram druge podgrupe konkordantnih vrijednosti iz druge grupe cirkona (2.2) (desno). Uzorak kloritoidnog škrljavca, ST-6. Na dijagramu su plavim elipsama prikazane vrijednosti starosti pojedinih cirkona (ili njihovih zona), crvena elipsa označava konkordantnu vrijednost. Plava linija na dijagramu predstavlja liniju konkordancije, dimenzije elipse određene su  $2\sigma$  pogreškom pojedinog mjerenja. ....136
- Slika 5.14.** Dijagram s konkordantnim vrijednostima treće grupe cirkona (3.1). Uzorak kloritoidnog škrljavca, ST-6. Na dijagramu su plavim elipsama prikazane vrijednosti starosti pojedinih cirkona (ili njihovih zona), crvena elipsa označava konkordantnu vrijednost. Plava linija na dijagramu predstavlja liniju konkordancije, dimenzije elipse određene su  $2\sigma$  pogreškom pojedinog mjerenja.. ....136
- Slika 5.15.** Dijagram s konkordantnim vrijednostima četvrte grupe cirkona (4.1). Na dijagramu su plavim elipsama prikazane vrijednosti starosti pojedinih cirkona (ili njihovih zona), crvena elipsa označava konkordantnu vrijednost. Plava linija na dijagramu predstavlja liniju konkordancije, dimenzije elipse određene su  $2\sigma$  pogreškom pojedinog mjerenja.. ....137
- Slika 5.16.** Dijagram s konkordantnim vrijednostima pete grupe cirkona (5.1). Uzorak kloritoidnog škrljavca, ST-6. Na dijagramu su plavim elipsama prikazane vrijednosti starosti pojedinih cirkona (ili njihovih zona), crvena elipsa označava konkordantnu vrijednost. Plava linija na dijagramu predstavlja liniju konkordancije, dimenzije elipse određene su  $2\sigma$  pogreškom pojedinog mjerenja. ....137
- Slika 5.17.** Dijagram konkordantnih vrijednosti prve podgrupe cirkona iz šeste starosne grupe (6.1)(lijevo). Dijagram druge podgrupe konkordantnih vrijednosti iz šeste grupe cirkona (6.2) (desno). Uzorak kloritoidnog škrljavca, ST-6. Na dijagramu su plavim elipsama prikazane vrijednosti starosti pojedinih cirkona (ili njihovih zona), crvena elipsa označava konkordantnu vrijednost. Plava linija na dijagramu predstavlja liniju konkordancije, dimenzije elipse određene su  $2\sigma$  pogreškom pojedinog mjerenja.. ....138
- Slika 5.18.** Dijagram vjerojatnosti gustoće starosti cirkona mjerene na uzorku ST-6 (jedinica Stari potok)(engl. *Kernel density estimation diagram*).....138
- Slika 5.19.** Dijagram korigirane vrijednosti  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  u odnosu na starost cirkona. U legendi su označene starosne podgrupe cirkona. ....140
- Slika 5.20.** Dijagram linije konkordije s pripadajućim starostima mjerenih detritnih cirkona, iz uzorka ST-6. Na dijagramu raspon boja je određen prema vrijednosti omjera  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ , a dimenzije elipse određene su  $2\sigma$  pogreškom pojedinog mjerenja.....141
- Slika 5.21.** Cirkoni snimani pod SEM- CL detektorom, s naznačenim zonama uzorkovanja i s pripadajućim starostima i omjerima  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ . Lijevo su prikazana zrna na kojima su mjereni metamorfni rubovi zrna ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U} < 0.1$ ). Desna slika, mjerenja alteriranih dijelova zrna i jezgri koji imaju visok  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ .....142

## Popis Tablica:

<b>Tablica 3.1.</b> GPS koordinate uzoraka iz litostratigrafske jedinice Stari potok (prikazano u HTRS96 koordinatnom sustavu) i popis provedenih analiza po uzorku..	25
<b>Tablica 3.2.</b> GPS koordinate uzoraka (prikazano u HTRS96 koordinatnom sustavu), litostratigrafska jedinice Slani potok i popis provedenih analiza po uzorku..	27
<b>Tablica 3.3.</b> GPS koordinate reprezentativnih uzoraka (prikazano u HTRS96 koordinatnom sustavu), litostratigrafska jedinice Risnjak i popis provedenih analiza po uzorku..	29
<b>Tablica 3.4.</b> GPS koordinate reprezentativnih uzoraka (prikazano u HTRS96 koordinatnom sustavu), litostratigrafska jedinice Vila Rebar i popis provedenih analiza po uzorku...	31
<b>Tablica 3.5.</b> Točnost rezultata analiza dobivenih tehnikama ICP-AES i ICP-MS za standardni uzorak SO-18 CSC (standard ACME lab.). $\bar{x}$ je srednja analizirana vrijednost, RV je preporučena vrijednost, $s/\bar{x}$ je njihov omjer, LOI – gubitak žarenjem..	36
<b>Tablica 3.6.</b> Točnost rezultata analiza dobivenih tehnikama ICP-AES i ICP-MS za standardne uzorke DS10 i OREAS45EA (standardi ACME lab.). $\bar{x}$ je srednja analizirana vrijednost, RV je preporučena vrijednost, $s/\bar{x}$ je njihov omjer.....	38
<b>Tablica 3.7.</b> Preciznost rezultata analiza dobivenih tehnikama ICP-ES i ICP-MS (SO-18/ CSC (1) i SO-18/ CSC (2) ponovljene analize na standardu SO-18/ CSC (standard ACME lab, $\bar{x}$ – srednja vrijednost ponovljenih analiza, $s$ – standardna devijacija, CV – koeficijent varijacije, LOI – gubitak žarenjem).....	38
<b>Tablica 4.1.</b> Rezultati XRD analiza magnetnične i nemagnetnične frakcije u uzorku ST-6. ....	59
<b>Tablica 4.2.</b> Rezultati XRD analize cijelostijenskih uzoraka litostratigrafske jedinice Stari potok.....	59
<b>Tablica 4.3.</b> Rezultati cijelostijenske analize uzoraka metasedimentnih stijena litostratigrafske jedinice Stari potok. tež %- težinski postotci, GKK – gornja kontinentalna kora (McLennan 2001), LOI – gubitak žarenjem (engl. <i>loss on ignition</i> ).....	60
<b>Tablica 4.4.</b> Kemijski sastav muskovita (u tež. %) iz uzorka kloritoidnog škriljavca (ST-6).....	70
<b>Tablica 4.5.</b> Kemijski sastav klorita iz uzorka kloritoidnog škriljavca (ST-6).....	72
<b>Tablica 4.6.</b> Kemijski sastav kloritoida iz uzorka ST-6.....	73
<b>Tablica 4.7.</b> Rezultati mjerenja monacita iz uzorka ST-6 pomoću EMP..	75
<b>Tablica 4.8.</b> Rezultati geotermometrijskih izračuna za klorit prema Chatelineau i Nieva (1985). Oct. Sum. – suma kationa na oktaedrijskim pozicijama, XMg – udio magnezija u kloritu ( $XMg=Mg/(Mg+Fe)$ ), XFe udio željeza u kloritu ( $XFe=Fe/(Mg+Fe)$ ).....	83
<b>Tablica 4.9.</b> Geotermometar parova klorita i kloritoida iz uzorka kloritoidnog škriljavca (ST-6), prema: Vidal i dr. (1999) i Perchuk (1989). ....	84
<b>Tablica 4.10.</b> Rezultati barometrijskih izračuna na muskovitu za uzorak kloritoidnog škriljavca (uzorak ST-6).....	86
<b>Tablica 4.11.</b> Rezultati mjerenja cirkona iz uzorka kloritoidnog škriljavca (ST-6)..	88
<b>Tablica 4.12.</b> Mineralne faze u uzorcima SPI-6 i SPI-14 određene pomoću XRD-a.....	103

<b>Tablica 4.13.</b> Rezultati cijelostijenske analize uzoraka metasedimentne litostratigrafske jedinice Slani potok, uzorci SPI-6 i SPI-14.....	104
<b>Tablica 4.14.</b> Rezultati XRD analize uzoraka jedinice Risnjak.....	109
<b>Tablica 4.15.</b> Rezultati ICP-MS mjerenja cijelostijenskih uzoraka jedinice Risnjak rađena su na uzorcima: RT-1/B, RT-2 i RT-3.....	110
<b>Tablica 4.16.</b> XRD analize cijelostijenskih uzoraka litostratigrafske jedinice Vila Rebar.....	116
<b>Tablica 4.17.</b> Rezultati cijelostijenske kemijske analize uzoraka metasedimentnih stijena jedinice Vila Rebar, analizirani su uzorci: PC-1A, PC-1B, BL-1. GKK – gornja kontinentalna kora (McLennan 2001), LOI – gubitak žarenjem (engl. <i>loss on ignition</i> ).....	117
<b>Tablica 5.1.</b> Vrijednosti CIA i ICV indeksa za istraživane uzorke metasedimenata Medvednice. CIA- stupanj trošenosti (engl. <i>Chemical Index of Alteration</i> ), ICV- indeks varijabilnosti sastava (engl. <i>Index of Compositional Variability</i> ).....	130

## KRATICE

and – andaluzit	LOI –gubitak žarenjem (engl. <i>Loss on ignition</i> )
Bio – biotit	tež% - težinski postotci
Ca – karpolit	XSi – udio silicija
Chl – klorit	XMg – udio magnezija
Ctd – kloritoid	XFe – udio željeza u kloritu
Ep – epidot	MDL –limit detekcije metode (engl. <i>Method detection limit</i> )
hem – hematit	RV – preporučena vrijednost (engl. <i>Recommended value</i> )
Gt – granat	CV – koeficijent varijacije
Il – ilmenit	x – srednja vrijednost
law – lawsonit	s – standardna varijacija
Mag – magnetit	MSWD – statistička mjera stupnja koherencije podatka sa zadanim setom podataka (engl. <i>Mean square weighted deviation</i> ).
mnz – monacit	2RSE – dvostruka standardna relativna pogreška (engl. <i>2 Sigma relative standard error</i> )
Mu – muskovit	CIA – stupanj trošenosti (engl. <i>Chemical Index of Alteration</i> )
Omph – omfacit	ICV – indeks varijabilnosti sastava (engl. <i>Index of Compositional Variability</i> )
Pl – plagioklas	
Phg – fengit	
Sill – sillimanit	
Stpl – stilpmoneman	
Sud – sudoit	
ru – rutil	
Q – kvarc	
Ma – milijun godina	Pet – petrološka analiza petrografskih preparata
ppm –milijunti dio (engl. <i>parts per milion</i> )	Kem – cijelostijenska kemijska analiza
ppb –bilijunti dio (engl. <i>parts per bilion</i> )	XRD – rendgenska difrakcijska analiza

ZRC –analiza detritarnih cirkona

LA-ICP-MC-MS – laserska ablacija  
multikolektor induktivno spregnuta plazma  
maseni spektrometar

ICP-MS - induktivno spregnuta plazma  
maseni spektrometar

ICP-AES - induktivno spregnuta plazma s  
atomskom emisijskom spektroskopijom

SEM – mikroskopija sekundarnim  
elektronima

BSE – mikroskopija povratno raspršenih  
elektrona

CL – katodoluminiscencija

EDS – energijsko disperzivna  
spektroskopija

EMP – elektronska mikroproba

GKK – Gornja Kontinentalna Kora (engl.  
*UCC- Upper Continental Crust*)

Oct. Sum. – suma kationa na oktaedrijskim  
pozicijama,

ZMTZ – Zagorje-Mid-Transdanubijska  
zona

BL – Balatonski lineament

PL – Periadriatski lineament

ZZL - Zagreb- Zemplin lineament

VZ – Vardarska zona

# 1. UVOD

Medvednica se nalazi unutar Zagorje-Mid-Transdanubijske smične zone (**Pamić i Tomljenović, 1998; Tomljenović i dr., 2008**) u kojoj se sučeljavaju tektonske jedinice Alpa na sjeverozapadu, Dinarida na jugu i Tisije na jugoistoku. Zagorje-Mid-Transdanubijska zona je omeđena na sjeveru Periadriatsko-Balatonskim rasjednim sustavom, a na jugu Zagreb-Zemljen linijom (**Tomljenović i dr., 2008**).

Metasedimentne stijene Medvednice pripadaju niskometamorfnom paleozojsko-mezozojskom kompleksu koji uz jurski ofiolitni melanž, krednu sedimentnu seriju i trijasku karbonatnu navlaku izgrađuju predneogensku jezgru Medvednice (**Šikić, i dr., 1995; Babić i dr., 2002; Tomljenović, 2002; Tomljenović i dr., 2008**). Sklop metasedimentnih stijena Medvednice heterogena je skupina stijena koje su prošle kroz više deformacijskih faza (**Šikić, 1995; Babić, i dr., 2002; Tomljenović, 2002; i dr., 2008; van Gelder i dr., 2015**).

Cilj ove disertacije je odrediti protolitne stijene metasedimentnih stijena Medvednice, okoliše u kojima su se taložile, procijeniti izvorišta protolitnog sedimenta te uvjete i vrijeme metamorfizma. Time bi se zaokružio geodinamski proces nastanka ovih stijena. Težište istraživanja usmjereno je na interpretaciju metamorfnog puta kloritoidnog škriljavca s profila Stari potok te definiranju starosnih grupa detritnih cirkona koji su nađeni u kloritoidnom škriljavcu. Dobiveni podatci poslužiti će kao model za interpretaciju ostalih litoloških članova koji još nisu dovoljno detaljno analizirani te ostaju za buduća istraživanja.

Metasedimenti klastičnog porijekla su stijene nastale metamorfizmom protolitnog sedimenta koji je mogao nastati procesima taloženja iz jednog ili više izvora, koji će u tom slučaju metasedimentima biti predprotoliti (engl. *proto source*). Iz metasedimentnih stijena moguće je pretpostaviti vrijeme taloženja njihovih protolita te interpretirati njihovu metamorfnu evoluciju. Kod stijena koje ne sadrže fosile i stijena u kojima fosili nisu sačuvani uslijed metamorfnih promjena, nemoguće je biostratigrafski odrediti vrijeme taloženja metasedimentnih protolita, što je rješavanje ovog problema usmjerilo primjeni modernih geokemijskih i geokronoloških metoda istraživanja. One se zasnivaju na mjerenjima kemijskog sastava stijene i kemijskog sastava specifičnih mineralnih vrsta iz tih stijena te na detaljnim petrološkim, mineraloškim i geokemijskim analizama. Vrijeme taloženja metasedimenata može se odrediti datiranjem interstratificiranih vulkanogenih stijena (vulkanski pepeo, tuf), datiranjem autigenih priraštaja ksenotima na zrnima detritnih cirkona (**McNaughton i dr., 1999; Fedo i dr., 2003; Rasmussen, 2005**) ili pak proučavanjem najmlađe zajednice detritnih cirkona. Iz podataka starosti najmlađe skupine cirkona iz



zajednice svih detritnih cirkona u uzorku može se u određenim slučajevima pretpostaviti maksimalna starost taloženja protolitnog sedimenta (**Andersen, 2005; Spencer i dr., 2016**).

Interpretacijom geokemijskih podataka mogu se dobiti informacije o taložnim okolišima (**Bhatia i Crook, 1986**), sastavu protolitnog sedimenta (**Floyd i Laveridge, 1987; Cullers, 1994; 2000; 2002**) te tektonskom okolišu koji je uvjetovao stvaranje sedimenta (**Pearce i dr. 1984; Schandl i Gorton, 2002**).

Na petrografskim preparatima mogu se odrediti glavne mineralne faze te mikrostrukturna obilježja metasedimenata. Mineralne faze se također mogu odrediti i metodom rendgenske difrakcijske analize (XRD) ili elektronskom mikroskopijom uz analizu EDS detektorom. Iz cijelostijenskog kemijskog sastava se uz rezultate fazne analize može konstruirati fazni dijagram (**Spear, 1993**) za pojedini uzorak. U tu svrhu najčešće se koristi jedan od programskih paketa poput; PerpleX-a (**Connolly, 2005**), THERMOCALC-a (**Powell i dr., 1998**) ili THERIAK-DOMINO-a (**de Capitani i Petrakakis, 2010**). Iz rezultata mikrosondnih analiza može se dobiti kemijski sastav kloritoida, klorita i fengita i usporediti s modeliranim izopletama spomenutih mineralnih faza. Iz istih podataka mogu se raditi geotermobarometrijski izračuni prema kalibracijama npr.: **Cathelineau i Nieva (1985), Massone i Schreyer (1987), Vidal i dr. (1999), Vidal i Parra (2000), Caddick i Thompson (2008), Inoue i dr. (2009), Bourdelle i dr. (2013), Lanari i dr. (2014), Bourdelle i Cathelineau (2015)**. Rezultati geotermobarometrijskih izračuna zajedno s faznim dijagramima i izopletama, uz rezultate petrografskih analiza mogu dati potrebne informacije za interpretaciju P-T metamorfnog puta. Mjerenjem izotopnog sastava U-Th-Pb u akcesornim mineralima: cirkonu, monacitu i ksenotimu (metodom mikrosonde ili laserske ablacije s induktivno združenom plazmom i masenim spektrometrom) mogu se dobiti potrebni geokronološki podatci koji će geodinamskoj evoluciji dati i vremenski okvir.

Ovaj rad pridonijet će novim spoznajama u istraživanju polifazno metamorfoziranih sedimentnih stijena. Prvenstveno geokemijskim istraživanjima metamorfnog puta, a zatim i datiranjem metamorfizma pomoću izotopnog sastava monacita. Očekivani doprinos odnosi se na definiranje maksimalnog vremena taloženja protolitnog sedimenta pomoću zajednice najmlađih detritnih cirkona magmatskog porijekla i istraživanja porijekla populacije detritarnih cirkona. U literaturi postoji velik broj istraživanih zajednica detritnih cirkona na temelju kojih se mogu korelirati izvorišta sedimenata (**Pell i dr., 1997; Veermesch, 2004; 2012; Voice, 2010**). Starosti populacija detritarnih cirkona iz određene sedimentne ili metasedimentne stijene (ukoliko nije došlo do snažne alteracije cirkona) daju podatak specifičan za porijeklo istraživanog sedimenta (engl. *fingerprint*) (**Pell i dr., 1997**). Iz

populacije cirkona u vulkanskom pepelu mogu se precizno datirati veće vulkanske erupcije (megaerupcija) kao što je to opisano na bentonitima u radu **Gutiérrez-Alonso i dr. (2016)**. U starosnim podacima detritnih cirkona zabilježeni su orogenetski ciklusi koji ujedno ukazuju na razvoj nove kontinentalne kore (**Hawkesworth i dr., 2010; Voice, 2010; Condie, 2014; Nance i dr., 2014**). Informacije o starosti detritnih cirkona iz metasedimenata Medvednice omogućit će korelaciju izvorišta medvedničkih metasedimenata s regionalnim i globalnim detritnim zajednicama cirkona, što će otvoriti put daljnjim istraživanjima porijekla predprotolita istraživanih stijena.

## 2. GEOLOGIJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

### 2.1. POVIJESNI PREGLED ISTRAŽIVANJA

Geolozi već u 19. stoljeću na Medvednici razlikuju nekoliko litoloških jedinica različitih starosti i porijekla. Prva poznata geološka skica Medvednice potiče još iz 1861. godine, kada Frantz Fötterle objavljuje rad „*Geologischenkarten von Kroatien*“ (**Fötterle, 1861/62**) u kojem u jezgri Medvednice opisuje „kristalične škriljavce“, diorite i dioritične škriljavce te ih svrstava u paleozoik (silur). Iz tog je doba također i rad **Vukotinića (1873)** koji opisuje geološku građu Medvednice, pri čemu zelene škriljavce zove dioritima, dok u metasedimente ubraja glinene škriljavce („praglinati škriljavac“) i sive pješčenjake („sivac“) koji leže na starijim vapnencima, a na kojima pak leže dioriti. Starost spomenutog slijeda predstavlja kao silursku. Prva geološka karta Medvednice objavljena je na listu Zagreb u mjerilu 1:75 000, a izdao ju je Dragutin **Gorjanović-Kramberger (1908)** s pripadajućim tumačem. Gorjanović-Kramberger smatra da su metasedimentne stijene (koje on naziva sedimentnim tvorevinama Medvednice) nastale u doba karbona i perma, dok su zeleni škriljavci nastali u starijem dijelu paleozoika. Smatra i da jezgru Medvednice sačinjavaju gabri i dijabazi koji mjestimično prelaze u zelene škriljavce za koje pretpostavlja da su mlađi (**Gorjanović-Kramberger, 1908**). **Kišpatić (1918)** opisuje dijabaze, olivinske gabre, lercolite, zelene škriljavce, amfibolite, filite i kristalične vapnence Medvednice. Pojavu gabra, lercolita i amfibolita na Medvednici povezuje s istim litologijama na Kalniku, Moslavini i na Banovini, smatrajući da tvore sjeverni nastavak Bosanske serpentinske zone.

Jedan od prvih hrvatskih istraživača koji se bavio metodom apsolutnog datiranja bio je Stanko Miholić koji 1958. iznosi detaljan pregled literature i metodologije apsolutnog datiranja iz tadašnjeg vremena. U svom radu za zelene škriljavce Medvednice određuje mlađe arhajsku starost U/Pb metodom od oko 750 i 790 Ma dok za iste stijene uporabom Rb/Sr metode određuje starost od oko 1010 Ma. Zanimljivo je da je mjerenja izvodio metodom „mokre kemije“ uz dio metodologije koju je improvizirao pa stoga ne čudi i njegov rezultat u velikom rasponu vrijednosti (**Miholić, 1958**). **Marić (1959)** u metasedimentima Medvednice zapaža znakove dislokacijske metamorfoze i kataklaze, prepoznaje facijese mramoriziranih, sericitiziranih, kloritiziranih, kalcitskih i grafitičnih škriljavaca, kontaktno metamorfnih granat-biotitskih škriljavaca, kornita i magnetitiziranih granat-kloritskih škriljavaca (zadnje navedeni u novije doba nisu pronađeni). **Crnković (1963)** razlikuje tri faze magmatskih i metamorfnih procesa: staropaleozojsku fazu u koju uvrštava facijes zelenih škriljavaca,

mladopaleozojsku fazu kiselog plutonizma koju nalazi zabilježenu u valuticama krednih sedimenata i gornjokrednu fazu magmatske aktivnosti u okviru alpskog orogenog ciklusa. Postanak magmatita središnjeg dijela Medvednice isti autor veže uz procese kristalizacijske diferencijacije izvorne kalcijско-natrijske magme u gornjoj kredi. **Đurđanović (1973)** na temelju analize konodonti sakupljenih iz uzoraka metasedimenata Medvednice određuje biostratigrafski raspon starosti analiziranih stijena od devona do gornjeg trijasa. **Vragović i Majer (1979)** opisuju tri varijeteta kloritoidnih škriljavaca s područja sjeverne Hrvatske te na temelju boje i pleokroizma pretpostavljaju da su kloritoidi s Medvednice bogatiji željezom od onih s Papuka. Zaključuju da u sjevernoj Hrvatskoj postoji zona izgrađena od stijena niskog stupnja metamorfizma pružanja zapad-istok, a da su kloritoidni škriljavci nastali u metamorfnim uvjetima niske temperature i relativno visokog tlaka. Također, pretpostavljaju da su se u istoj zoni niskog stupnja metamorfizma odvijale progradna i retrogradna faza metamorfizma, ovisno o progradaciji subdukcijskih procesa na koje ukazuju ofiolitne stijene iz okolice. **Basch i dr. (1983a)** autori su lista Osnovne geološke karte (OGK) Ivanić grad, u mjerilu 1:100 000 i pripadajućeg tumača (**Basch i dr., 1983b**), koji obuhvaća istočni dio Medvednice. **Šikić i dr. (1978)** autori su lista OGK Zagreb i pripadajućeg tumača (**Šikić i dr., 1979**), koji obuhvaća zapadni dio Medvednice. Metamorfni kompleks Medvednice na temelju paleontoloških i stratigrafskih opažanja opisuju kao slijed naslaga starosti od devona do donjeg perma, metamorfoziranih tijekom hercinske orogeneze do stupnja zelenih škriljavaca. **Sremac i Mihajlović-Pavlović (1983)** iznose podatak o nalazima graptolita u glinenom škriljavcu koji se izmjenjuje s vapnencima na području Čučerskog potoka (JJI od Marije Snježne), koje svrstavaju u razdoblje od ordovicija do silura. **Belak i dr. (1995a)** određuju metamorfnu starost metavulkanita u rasponu od 122-110 Ma K/Ar metodom na muskovitu, što ukazuje na krednu starost metamorfizma paleozojsko-mezozojskog kompleksa. Na temelju Küblerovih i Weaverovih indeksa zaključuju da su stijene bile zahvaćene niskim stupnjem regionalnog dinamotermalnog metamorfizma. **Pamić i Tomljenović (1998)** Medvednicu smještaju u Zagorje-Mid-Transdanubijsku zonu, pritom navodeći da ona sadrži slijed karakterističnih tektono-stratigrafskih jedinica tipičnih za navedenu zonu. Iste godine **Belak i Tibljaš (1998)** petrografske opisuju prvi nalaz plavih škriljavaca sa sjeveroistočnih padina Medvednice. Povezuju ih sa serijom stijena nastalih kao posljedica donjokredne subdukcije Unutrašnjih Dinarida pod kristalinsku jezgru Tisije. **Jamičić (2000)** objavljuje rezultate istraživanja strukturnih deformacija promatranih u metamorfnim stijenama Medvednice, čiji nastanak objašnjava trima tektonskim događajima iz vremena paleozoika, mezozoika i kenozoika. U radu detaljno opisuje zapažene strukturno-tektonske elemente te

ukazuje na sličnosti zapaženih tektonskih struktura Medvednice s onima u Slavonskim planinama, kao i u gorjima Mecsek i Villány u Mađarskoj. Autor opisuje i podjelu metamorfne formacije Sljeme na šest članova: Brestovac, Mrzljak, Adolfovac, Medveščak, Bliznec i Markuševac. **Babić i dr. (2002)** opisuju mezozojski ofiolitni melanž s područja Medvednice, Ivanščice i Kalnika te ga nazivaju Repno kompleks, prema opisu ovih stijena na Ivanščici u starijem radu (**Babić i dr., 1979**). Na temelju taložnih i deformacijskih značajki zaključuju da je ovaj kompleks nastao na konvergentnoj granici tektonskih ploča. Na temelju palinoloških podataka zaključuju da se taloženje matriksa koji izgrađuje ovaj kompleks odvijalo od rane jure pa do bajocijana, dok postanak Repno kompleksa, a time i aktivnosti u zoni subdukcije, interpretiraju kao događaje koji su se odvijali u vremenskom rasponu od srednje jure do otriva. Također smatraju da su Meliata, Repno i Centralna dinaridska oceanska domena bili dijelovi jedinstvenog oceanskog pojasa koji se nalazio uz istočnu granicu Jadranske (Adria) ploče. **Jamičić (2004)** opisuje strukture prebačenih antiklinala u kamenolomu Donje Orešje te ih povezuje s laramijskim pokretima koje obilježava glavni kompresijski vektor naprezanja pružanja istok-zapad, a odvijali su se u okviru alpske orogeneze. Pored ovog, opisuje i najmlađe zabilježene tektonske pokrete (vremenskog raspona od terciara do kvartara) nastale u režimu paleonaprezanja s glavnim kompresijskim vektorom pružanja sjever-jug, uz aktivnost i pomake po pretežito lijevim rasjedima i rotacijom struktura za 35-40° u smjeru kretanja obrnutom od kazaljki na satu na području hrvatskog dijela Panonskog bazena (prema kinematskom modelu detaljnije opisanom u radu **Jamičića (1995)**). **Belak (2005)** je niskometamorfne stijene Medvednice podijelio u osam neformalnih litostratigrafskih jedinica: Vidovec, Stari potok, Risnjak, Tusti breg, Adolfovac, Stara pila, Vila Rebar i Sljeme. Navedene jedinice ne obuhvaćaju područje Slani potok – Reka potok za koje smatra da ne čine jedinstvenu genetsku geološku cjelinu s ostalim jedinicama. Na istočnom dijelu Medvednice izdvaja neformalne litostratigrafske jedinice Drenova i Grohot. **Lugović i dr. (2006)** na temelju kloritnog geotermometra zaključuju da su zeleni škriljavci iz Medvedničkog metamorfnog kompleksa metamorfozirani do facijesa zelenih škriljavaca pri temperaturama od 300 do 350°C. Nadalje, na temelju kemijskog sastava zaključuju da su ove stijene nastale iz primitivnog intraoceanskog bazalta i andezita. Njihovo formiranje objašnjavaju obdukcijom ofiolita jurske do kredne starosti na dinaridsku kontinentalnu granicu izgrađenu od vulkanogeno-sedimentnog kompleksa starosti ordovicija do gornjeg trijasa.

**Judik i dr. (2004)** opisuju rezultate mjerenja kristaliniteta illita i b0 parametre na bijelim tinjcima iz stijena paleozojsko-mezozojskog metamorfnog kompleksa te zaključuju da

je tektonsko-metamorfna povijest kompleksa vezana uz niskotemperaturni metamorfizam s rasponom temperatura od 350 do 400 °C i rasponom tlakova od 3-4 kbar, praćen polifaznom deformacijskom prošlosti. Dvije godine kasnije **Judik i dr. (2006)** objavljuju podatke o starosti metamorfizma od 64 do 124 Ma koje su dobivene K/Ar metodom na listićima bijelih tinjaca. Pretpostavljaju da je paleozojsko-mezozojski kompleks Medvednice prošao kredni orogeni metamorfizam koji je posljedica subdukcije dinaridske oceanske kore pod Euroaziju te da je u skladu s tim došlo je do kompresijskog zadebljanja kore. **Judik i dr. (2008)** pomoću metode zrelosti organske tvari (vitrinitne refleksije) dobivaju maksimalne temperaturne vrijednosti od 460 +/- 50 °C za metamorfni kompleks Medvednice, ali s obzirom da u uzorcima nisu nađeni biotit niti granat zaključuju da je maksimalna temperatura bila do 410 °C. Također, zaključuju i da se metamorfizam organske tvari iz Medvedničkog metamorfnog kompleksa ne može objasniti procesom subsidencije, odnosno tonjenjem koje je uzrokovano težinom velike količine naližežućih sedimenata (engl. „burial“), već je posrijedi vjerojatno tektonski događaj.

**Tomljenović (2002)** brani doktorsku disertaciju pod naslovom „Strukturne značajke Medvednice i Samoborskog gorja“ u kojoj detaljno opisuje zapažene strukturne elemente i deformacijske faze. **Tomljenović i dr. (2008)** opisuju pet deformacijskih događaja koji su djelovali na stijene paleozojsko-mezozojskog metamorfnog kompleksa Medvednice: D0 – navlačenje jurske ofiolitne sekvence na istočni rub Jadranske ploče, D1 – najviši stupanj metamorfizma koji obilježavaju milonitne smične mikrostrukture D2 – stadij nakon najvišeg stupnja metamorfnih uvjeta u kojem su nastale duktilne deformacije (gornji apt do donji alb), iza kojeg slijedi gornjokredno taloženje (Gossau tip sekvencija), D3 – navlačenje metamorfnog kompleksa na gornjokrednu sedimentnu sekvencu te D4 – rotacija svih predmiocenskih deformacijskih struktura za oko 130° u smjeru kretanja kazaljke na satu. Pretpostavljaju da je do rotacije Medvednice i zagorskih planina došlo u gornjem paleogenu zbog desnog smicanja uz Periadriatski rasjedni sustav. **Van Gelder i dr. (2015)** interpretiraju dvije faze ekstenzijske ekshumacije pred-neogenskih stijena na području Medvednice i to tijekom gornje krede i tijekom miocena. Smatraju da su u doba gornjokredne ekshumacije stijene metamorfne jezgre Medvednice dovedene u kontakt s paleozojskim stijenama i njihovim mezozojskim pokrovom.

Kloritoidne škriljavce sličnog ili istog stupnja metamorfizma i petrografskog sastava s onim na Medvednici opisuju **Balen i dr. (2013)** koje nalaze na području Papuka. Analizom na parovima klorit-kloritoid (prema **Vidal i dr., 1999**) određuju temperaturne metamorfne uvjete u rasponu od 340-385 °C i tlačnih maksimuma od 3.5-4 kbar pomoću fengitnog barometra

(prema **Massone i Schreyer, 1987; Caddick i Thompson, 2008**). Također, na zrnima ksenotima U-Th-Pb metodom određuju i starost metamorfnog događaja od oko  $120 \pm 36$  Ma kojim potvrđuju pripadnost Alpskoj orogenezi.

## 2.2. GEOLOŠKI SMJEŠTAJ ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

S tektonskog gledišta, Medvednica se nalazi na prostoru sučeljavanja Alpa na sjeveru, Tisije na istoku i Dinarida na jugozapadu. Dinaridi predstavljaju borano-navlačni pojas koji je s jugozapada omeđen predgorjem Jadranske mikroploče, sa sjevera južno-alpskim i austro-alpskim jedinicama, dok se istočno nalazi Tisija (**Haas i dr., 2000; Lugović i dr., 2015**). Prema jugu nastavljaju se u Helenide i Pelagonide, na sjeverozapadu su omeđeni Zagreb-Zemplin lineamentom, a na jugoistoku Skutari-Peć rasjedom (**Pamić i dr., 2002**). Nastali su uslijed konvergencije Jadranske i Europske ploče tijekom mezozoika i kenozoika zatvaranjem dinaridskog dijela Neotetisa (**Pamić, 2002; Schmid i dr., 2008; Ustaszewski i dr., 2010; van Gelder i dr., 2015**). Otvaranje Neotetisa započelo je u permu, a popraćeno je vulkanskom aktivnošću i formiranjem pasivnog kontinentalnog ruba Jadranske ploče (**Pamić, 1984; Schmid i dr., 2008**). Početkom srednje jure, prema **Schmid i dr. (2008)** u Neotetisu započinje intraoceanska subdukcija nakon koje je uslijedila obdukcija ofiolita i jurskog ofiolitnog melanža na istočni rub Jadranske ploče krajem jure i početkom krede (**Dimitrijević, 1997; Pamić, 2002; Babić i dr., 2002; Karamata, 2006; van Gelder i dr., 2015**). **Schmid i dr. (2008)** u Dinaridima razlikuju više navlaka (**Slika 2.1**):

**Vanjska Dinaridska platforma** izgrađena od Budva-Cukali zone, Dalmatinske zone i jedinice Visokog krša. Budva-Cukali zona započinje trijaskim dubokomorskim facijesima, a završava kenozojskim flišom, pritom odvajajući vanjsku karbonatnu platformu Dalmatinske zone od unutrašnje jedinice Visokog krša.

**Unutrašnja Dinaridska platforma** izgrađena od Pred-krške jedinice i jedinice Bosanskog fliša. Pred-krška jedinica je prijelazna zona između zone Visokog krša Vanjskih Dinarida i zone Bosanskog fliša Unutrašnjih Dinarida.

**Istočno Bosansko Durmitorska navlaka**, čiji donji dio čine paleozojske i mezozojske formacije koje su od pasivne granice Adrije odvojene tijekom kenozoika, dok gornji dio ove navlake čine zapadnovardarski ofioliti koji su obducirani tijekom gornje jure i donje krede.

**Drina-Ivanjica navlaka** koja sadrži distalne djelove pasivne granice Adrije. Djelovi ove navlake sastoje se uglavnom od niskometamorfni paleozojskih formacija koje čine podlogu mezozojskim jedinicama iste navlake.

**Jadar-Kopaonik navlaka** sadrži jedinice koje su derivirane iz najdistalnijih djelova pasivne granice Adrije, odnosno nemetamorfozirane stijene paleozojske podloge koje su prekrivene permskim vapnencima te potom trijaskom sedimentnom sukcesijom. Drina-Ivanjica (uključujući Pelagonide) te Jadar-Kopaonik (uključujući Bükk planine u Mađarskoj) čine podlogu onoga što se u literaturi poznato kao Vardarski ocean. Vardarski ocean izgrađuju ostatci neotetiskih ofiolita jurske starosti koji su obducirani na Adria mikroploču u vrijeme gornje jure (**Schmid i dr., 2008**). Prema **Schmid i dr. (2008)** medvednički metamorfni kompleks potječe s pasivne granice Adria mikroploče, a spada u Jadar-Kopaonik navlaku (**Slika 2.1**). Navedeni autori smatraju da je na medvednički dio Jadar Kopaonik navlake u gornjoj juri došlo do navlačenja zapadnih Vardarskih ofiolita. Isti autori u interpretaciji podijele na tektonske jedinice u Dinaridima koriste podatke o starosti niskometamornog događaja u vrijeme donje krede na Medvednici (**Belak i dr., 1995a**) te pojavu facijesa plavih škriljavaca u istoj jedinici (**Belak i Tibljaš, 1998**). Jedinice zapadno Vardarskih ofiolita predstavljaju ofiolite obducirane na istočnu granicu Adrije.

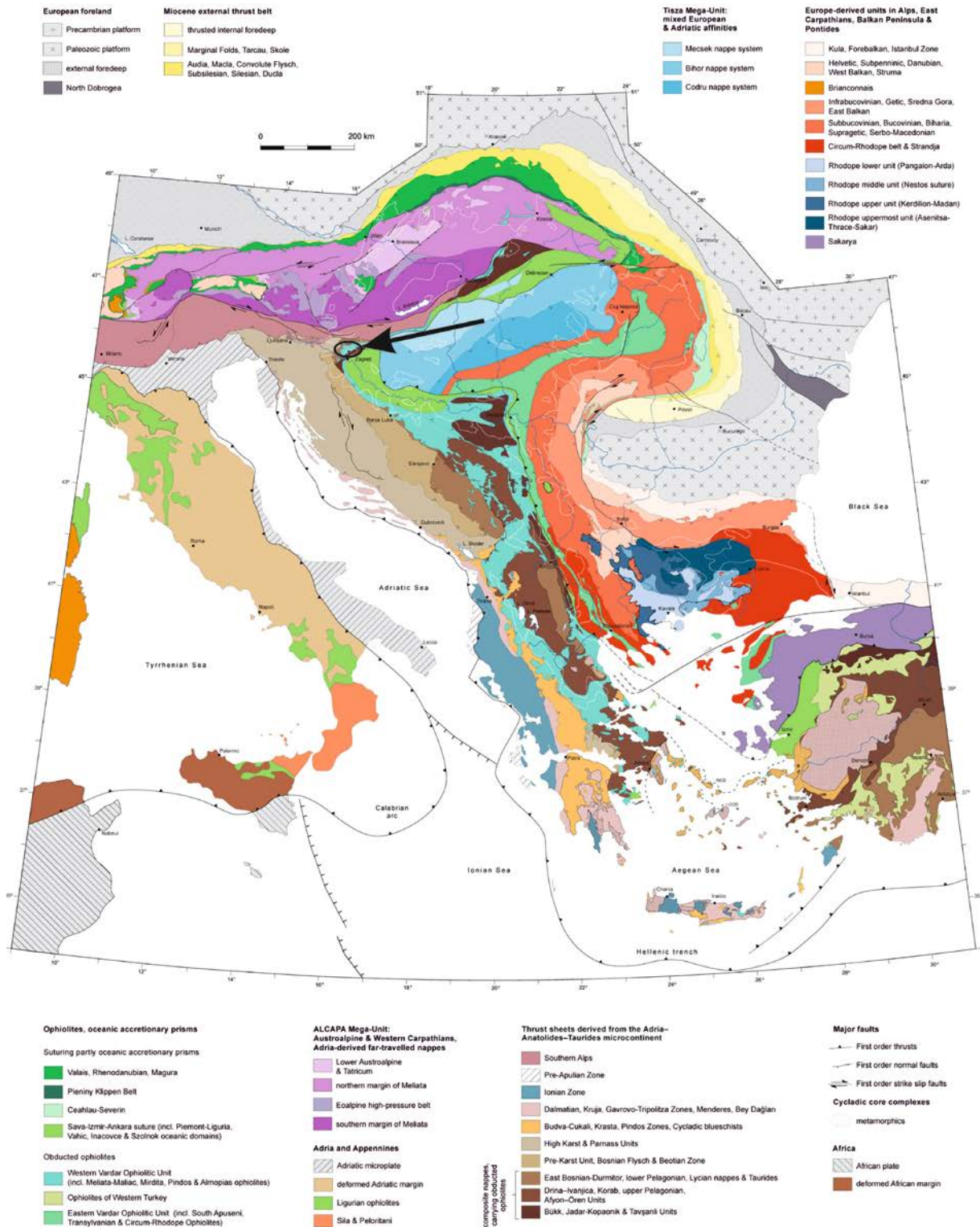
**Sava zona** građena je od ofiolitnih, magmatskih i metamorfni stijena, a predstavlja kenozojski šav između gornje ploče koja je građena od mega-jedinica Tisije i Dacie te donje ploče koja predstavlja Unutrašnje Dinaride.

Sjeveroistočno u odnosu na Dinaride, a jugoistočno od Zagreb – Zemplin lineamenta, Tisija mega-jedinica tvori podlogu neogenskih stijena koje su taložene u okviru evolucije Panonskog bazenskog sustava. Prema **Szederkenyi i dr. (2012)** Tisija je orogeni kompleks koji je nastajao u okviru Variscijske orogeneze tijekom karbona i perma. Tijekom srednje jure Tisija se odvojila od Europe i potom odmicala prema adriatskim jedinicama na jugu (**Haas i Péro, 2004**). Za vrijeme zatvaranja sjeveroistočnog dijela Neotetisa, u vrijeme kasne donje krede, Tisija se postupno spojila s ostalim europskim jedinicama (prvenstveno Daciom) (**Csontos i Vörös, 2004; Schmid i dr., 2008**). Tisija je s Dacijom formirala ploču koja je u okviru gornjokredno-paleogenske subdukcije i kolizije (koja je uzrokovala nastanak Dinarida) egzistirala kao naliježuća ploča. Kao odgovor na kredno-paleogensku subdukciju u smjeru juga te koliziju alpskog Tetisa i europske kontinentalne granice, zapadno od Tisije formirane su Alpe (**Neubauer i dr., 1999; Schmid i dr., 2008**).



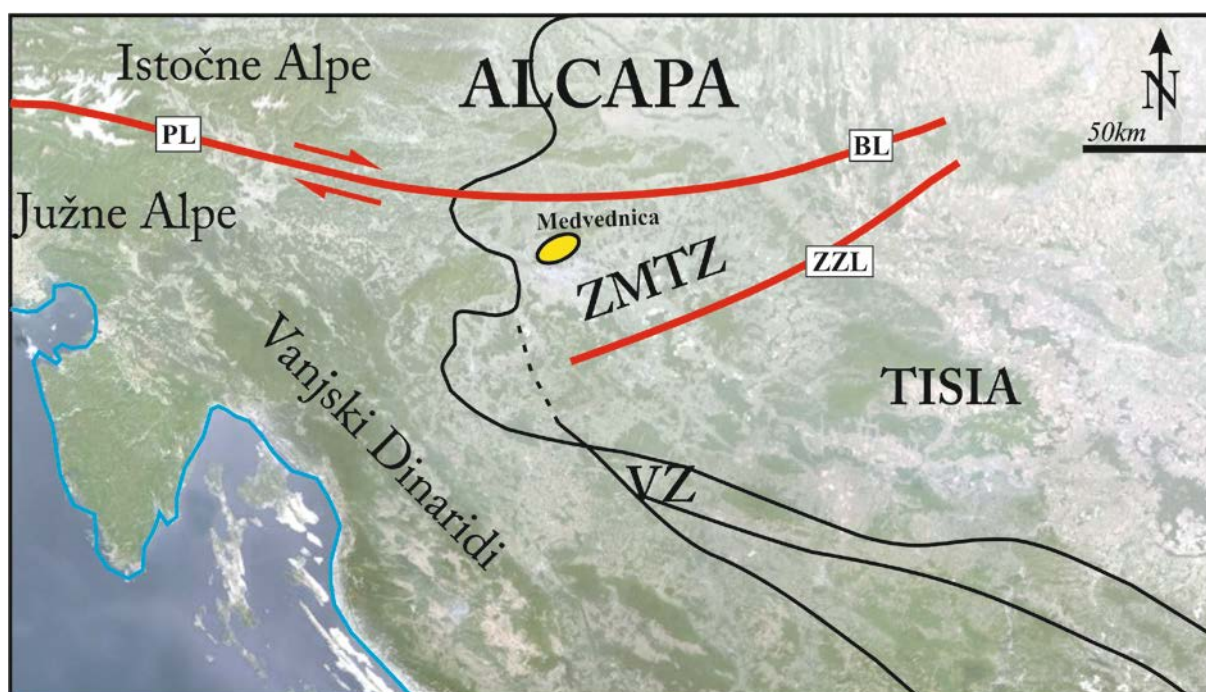
# TECTONIC UNITS OF THE ALPINE COLLISION ZONE BETWEEN EASTERN ALPS AND WESTERN TURKEY

S.M. Schmid, D. Bernoulli, B. Fügenschuh, N. Georgiev, A. Kounov, L. Malenco, R. Oberhänsli, J. Pleuger, S. Schefer, K. Ustaszewski and D. van Hinsbergen



Slika 2.1. Karta tektonskih jedinica alpskog orogena između istočnih Alpa i zapadne Turske, Crna elipsa i crna strelica pokazuju istraživano područje (preuzeto, Schmid i dr. 2016, izvor: <https://www.researchgate.net/publication/292606123>)

Između Tisija mega-jedinice i Pelso jedinice (koja je dio spomenute Alcapa mega-jedinice) nalazi se prostor Zagorje-Mid-Transdanubijske zone (ZMTZ) (Slika 2.2), koja je kontaktna zona, ujedno je i područje na kojem se susreću tri tektonske granice: Periadriatski lineament, linija Zagreb-Zemplin i Vardarska zona (Pamić i Tomljenović, 1998). S obzirom da se Medvednica nalazi na području ZMTZ, to se odražava na karakteristikama njenih tektonostratigrafskih jedinica koje jasno pokazuju dinaridske i alpske karakteristike, kao i sama ZMTZ (Pamić i Tomljenović, 1998). Zona je na sjeveru omeđena Periadriatskim lineamentom (PAL) koji se prema istoku nastavlja na Balatonski lineament (BL) (Mioč 1997; Fodor i dr. 1998; Haas i dr. 2000), a na jugu je ograničena Zagreb-Zemplin lineamentom (Pamić i Tomljenović, 1998; Haas i dr., 2000).



Slika 2.2. Regionalno geološka karta (modificirano prema Pamić i Tomljenović, 1998). ZMTZ – Zagorje-Mid-Transdanubijska zona, VZ – Vardarska zona, PL – Periadriatski lineament, BL – Balatonski lineament, ZZL – Zagreb-Zemplin lineament. (podloga je preuzeta od <http://www.google.com/earth/download/ge/>)

Periadriatski lineament odvaja austroalpske od južnoalpskih tektonskih jedinica (Mioč, 1997; Haas i dr., 2000), a njegova aktivnost je započela krajem oligocena (Schmid i dr., 2008). ZMTZ, transkurentna smična zona s desnim pomakom bila je najaktivnija za vrijeme oligocena, a njena aktivnost traje sve do pliocena (Csontos i Nagymarosy, 1998; Csontos i dr., 2005; Tomljenović i dr., 2008). Aktivnost zone je djelomice istodobna s „back-arc“ ekstenzijom Panonskog bazena, prije oko 20 Ma (Tari i Pamić, 1998; van Gelder i dr., 2015; Horváth i dr., 2015) kreirajući pritom strukture dubokih polugraba uz jugozapadnu granicu Panonskog bazena, među kojima su najveće bazeni Hrvatskog zagorja,

Savska i Dravska depresija (**Pavelić, 2001; Saftić i dr., 2003**). Tektonski pokreti unutar zone prouzročili su rotaciju Medvedničkih predneogenskih struktura za 130 stupnjeva u smjeru kretanja kazaljki na satu (**Tomljenović i dr., 2008**). Tijekom oligocena i miocena unutar zone je u više navrata dolazilo do nastanka ekstenzijskih i kompresijskih zona, što za posljedicu ima reaktivaciju i inverziju tektonskih struktura (**Csontos i Nagymarosy, 1998**). Kasnije, uslijed reaktivacije Periadriatskog rasjednog sustava tijekom pliocena i kvartara, dolazi do rotacije Medvedničkih struktura za oko 35° u smjeru obrnutom od kretanja kazaljki na satu (**Fodor i dr., 1998; Tomljenović i Csontos, 2001; Márton i dr., 2002; Mártoni dr., 2006; Tomljenović i dr., 2008**).

## 2.3. GEOLOŠKA GRADA

Medvednicu možemo podijeliti na pet geološko-stratigrafskih cjelina: paleozojsko-trijaski metamorfno-sedimentni kompleks, tektonizirani jurski ofiolitni melanž, gornjokredno-paleogenski fliš, trijaski, uglavnom platformni karbonati (trijaska sekvenca izgrađena uglavnom od karbonatnih platformskih facijesa koja je navučena na Medvednicu iz smjera zapada) i miocenski sedimenti Panonskog bazena.

Središnji, južni i sjeveroistočni dio Medvednice izgrađuje u većini **paleozojsko-trijaski metamorfni kompleks** koji je zahvaćen donjokrednim niskometamornim promjenama (**Belak i dr., 1995a**). Ovaj kompleks u reversnom je odnosu na ofiolitni melanž, a najvećim dijelom sastoji se od metapsamita, kvarc-muskovitnih škriljavaca, filita, slejtova, mramora i zelenih ortoškriljavaca (metamorfozirane mafitne stijene). Protolit ovog kompleksa je magmatsko-sedimentni kompleks sastavljen od klastičnih i karbonatnih stijena s proslojcima rožnjaka, bazalta i tufova, u koje su se utisnuli dijabaz i ofitski gabro (**Belak i dr., 1995a**). Geokemija zelenih ortoškriljavaca ukazuje na njihovu povezanost s toleitnim bazaltom (MORB) (**Pamić, 1985/86; Belak i dr., 1995a**). Pretpostavljena starost protolita je paleozojska do gornjotrijaska, uglavnom utemeljena na determinaciji konodonta (**Đurđanović, 1973**) i graptolita (**Sremac i dr., 1983; Belak i dr., 1995b**). Protolitni kompleks je zahvaćen donjokrednim metamorfizmom vrlo niskog do niskog stupnja (**Belak i dr., 1995a**). U sjeveroistočnom dijelu Medvednice nađeni su i glaukofanski škriljavci (**Belak i dr., 1998**) i neogenski sediment bogat glaukofanom (**Mutić i Dmitrović, 1991**), što ukazuje da je dio protolitnog kompleksa metamorfoziran u uvjetima visokog tlaka za vrijeme subdukcijsko-akrecijskog procesa povezanog s donjokrednom orogenezom. Niskometamorfni kompleks Medvednice je **Belak (2005)** podijelio u osam neformalnih litostratigrafskih jedinica: Vidovec, Risnjak, Slani potok, Stari potok, Tusti breg, Adolfovac, Stara pila i Sljeme (**Slika 2.3**). Prema **Belaku (2005)** Slani potok i Reka potok na sjeverozapadnoj strani Medvednice ne tvore istu genetsku cijelinu sa spomenutim jedinicama. Na istočnom dijelu Medvednice, na području Zelinske gore, izdvojene su neformalne litostratigrafske jedinice Drenova i Grohot (**Belak, 2005**), koje neće biti obrađivane u ovome radu. Prema **Belaku (2005)** spomenute neformalne litostratigrafske jedinice su:

**Vidovec jedinica**, čine ju tri litološke zajednice koje su u međusobnoj izmjeni:

- (1) Tamni siliciklastični metapeliti, filiti, kalcitični sitnozrnati metapsamiti/peliti i siliciklastični sitnozrnati metapsamiti,
- (2) uslojeni, škriljavi, rekristalizirani (mramorizirani) vapnenci i debelouslojeni masivni rekristalizirani vapnenci,
- (3)

metadijabazi i ortoškrljavci (**Šikić i dr. 1995; Belak, 2005**). U metasedimentima ove jedinice zapažene su dvije deformacijske faze:  $S_1$  koja je sinmetamorfna i  $S_2$  koja se očituje kao kontinuirani klivaž (slejt klivaž). Metamorfizam ove jedinice prema mineralnoj paragenezi odgovara nižim stupnjevima facijesa zelenih škrljavaca, pri temperaturama od 350 °C do maksimalno 400 °C. Jedinica ima širok stratigrafski raspon od silura do gornjeg karbona, što je određeno na temelju graptolita (silur, prema **Sremac i Mihajlović-Pavlović, 1983**), konodonata (gornji i donji devon, prema **Đurđanović, 1973**).

Jedinicu **Stari potok** izgrađuju metapeliti i metapsamiti, siliciklastični metakonglomerati, tanki prosljoci mramoriziranih vapnenaca, svijetli kalcitični filiti u izmjeni s rekristaliziranim vapnencima, dolomitima, albit-kloritnim škrljavcima (porijeklom iz tufa) i manjim prosljocima zelenih ortoškrljavaca. Vapnenci i dolomiti su mjestimično orudnjeni galenitom i prošarani tenzijskim pukotinama ispunjenima kvarcom. Na temelju mineralne parageneze ove stijene su metamorfozirane pri niskom stupnju metamorfizma. Na stijenama ove jedinice određena je metamorfna starost K-Ar metodom na sinmetamorfnim bijelim tinjcima od 122 – 115 Ma (**Belak i dr. 1995a**). Protolitna starost je procijenjena prema konodontnim analizama na donji trijas (**Đurđanović, 1973**).

Jedinicu **Tusti breg** čine zeleni ortoškrljavci koji se mjestimično izmjenjuju s rekristaliziranim vapnencima. Zelene ortoškrljavce je **Belak (2005)** podijelio na tri varijeteta: sitnozrnati, srednjezrnati i krupnozrnati. Strukture ovih stijena variraju od nematogranoblastnoofitnih do lepidogranoblastnoofitnih varijeteta. Teksturno su to škrljave do gotovo masivne stijene sa slabo izraženim klivažem škrljavosti. U mineralnoj paragenezi ovih stijena kao glavne mineralne faze opisani su: albit, aktinolit, epidot, klorit i kalcit. Iz uzoraka rekristaliziranih vapnenaca pomoću nađenih konodonti određena je starost srednjeg trijasa. Prema alteracijskom kolor indeksu nađenih konodonti određena je temperatura od 300 °C do 490 °C, što ove stijene svrstava u metamorfni facijes zelenih škrljavaca.

Jedinicu **Stara pila** čine stijene zelenih ortoškrljavaca, metaradiolariti, metasedimentne stijene te prosljoci ankeritiziranih metakarbonata i mramoriziranih vapnenaca. Iz zelenih ortoškrljavaca i metasedimentih stijena zaključeno je da stijene ove jedinice pripadaju donjem dijelu facijesa zelenih škrljavaca. S obzirom da u stijenama ove jedinice nisu nađeni ostatci provodnih fosila, a iz metaradiolarita nisu izdvojene radiolarije, ove stijene su nepoznate starosti. Na temelju litofacijskih



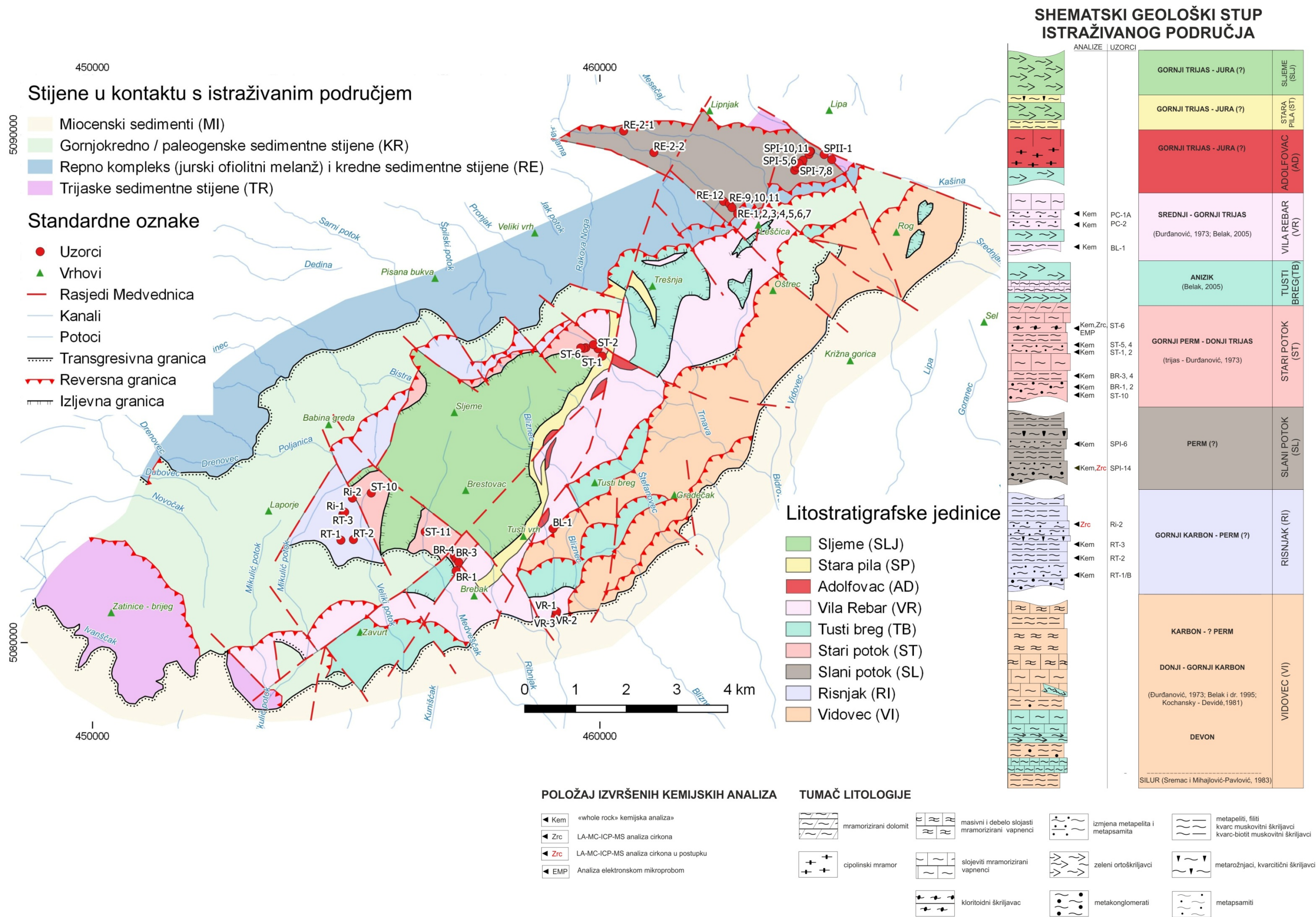
obilježja te na temelju činjenice da su ove stijene asocirane sa anizičkim stijenama jedinice Tusti breg i gornjo trijaskim stijenama jedinice Vila Rebar, **Belak (2005)** smatra se da su ove stijene trijaske starosti.

Jedinica **Vila Rebar** izgrađena je od slijedećih litoloških varijeteta: crni filiti (protolitno crni siltozni šejlovi), tamni metapsamiti (protolitno litične grauvake), zeleni škriljavci (protoliti bazične magmatske stijene, tufovi), crni kalcitični metapeliti (protolitno crni kalcitični siltozni šejlovi) i crni siltozni rekristalizirani vapnenci (protolitno crni glinovito-siltozni vapnenci). Sinmetamorfna mineralna parageneza indicira da su stijene metamorfozirane pri niskom stupnju metamorfizma. Prema alteracijskom kolor indeksu nađenih konodonti određen je temperaturni raspon od 360 °C do 490 °C. U rekristaliziranim crnim vapnencima određene su provodne konodonte koje ukazuju na razdoblje karnika (**Belak, 2005**). Dok je **Durđanović (1973)** u litološki vrlo sličnim stijenama odredio gornji ladinik-karnik, na temelju svih podataka pretpostavlja se da ove stijene pripadaju donjem karniku (**Belak 2005**).

Jedinica **Risnjak** izgrađena je od tamnosivih metapelita, tamnosivih metapsamita te podređeno metakonglomerata, metarožnjaka i metaradiolarita. Na temelju rezultata analize vitrinitne refleksije određeno je da su stijene ove jedinice metamorfozirane regionalnim metamorfizmom pri niskom stupnju. Za ovu jedinicu ne postoje niti paleontološki niti kronostratigrafski podatci tako da se njezina stratigrafska pripadnost ne može odrediti.

Jedinicu **Adolfovac** izgrađuju cipolinski mramori, metarožnjaci i zeleni ortoškrljavci. Na temelju mineralne parageneze, ova jedinica smještena je u metamorfni facijes nižeg stupnja zelenih škriljavaca. Adolfovac uglavnom prati pružanje jedinica Stara pila i Tusti breg, zbog čega se njena starost kronostratigrafski procjenjuje na trijas. Na zelenom škriljavcu iz ove jedinice određena je metamorfna starost K-Ar metodom na cijelostijenskom uzorku od 117,6 Ma.

Stijene jedinice **Sljeme** su određene kao zeleni ortogrinšisti. Prema **Belaku (2005)** mogu se podijeliti u tri varijeteta: sitnozrnati, srednjezrnati i krupnozrnati varijetet. U mineralnim paragenezama ovih stijena najzastupljeniji su: albit, Mg-hornblenda, aktinolit, epidot, klorit, kalcit i stilpnomelan. Stijene ove jedinice interpretirane su kao polifazne metamorfne stijene (progradna i retrogradna faza metamorfizma) metamorfozirane u višem facijesu zelenih škriljavaca pri temperaturama od 450 °C do 500 °C i rasponu tlakova od 4 kbar do 5 kbar.



Slika 2.3. Litostratigrfska karta Medvednice i shematski litostratigrfski stup (modificirano prema Belak, 2005; Šikić i dr., 1995).

**Tektonizirani jurski ofiolitni melanž** je kaotična tvorevina magmatsko-sedimentnog kompleksa koji izgrađuje sjeverne padine Medvednice (Šikić i dr., 1995), a u kojem je Halamić (1998) izdvojio pet neformalnih litostratigrafskih formacija: Markovčak, Kraljev Vrh, Poljanica i Markov Travnik (Halamić, 1998). Ova jedinica okarakterizirana je progresivno smicanim sitnozrnatim matriksom s fragmentima i blokovima grauvaka, ofiolita, radiolarita, šejlova i vapnenca. Ofiolitni članovi nađeni u melanžu su ultramafiti, masivni gabro, masivni dijabaz i "pillow" bazalt. Na temelju rezultata K-Ar cijelostijenske analize uzoraka dijabaza i ofitskog gabra dobivena je donjo do srednjojurska starost (Pamić, 1997a, b). Petrološki i geokemijski rezultati analize ultramafitnih kumulata ukazuju na njihovo moguće podrijetlo iz otočnog luka ili aktivnog kontinentalnog ruba (Lugović i dr., 2007). Mezozojski tektonizirani ofiolitni melanž uglavnom se nalazi ispod kredno-palogenških i neogenskih naslaga, a leži na paleozojsko-trijaskim metamorfno-sedimentnim naslagama. Nalazimo ga također i na Ivanščici i Kalniku (Babić i dr., 2002). Kalnik i Ivanščica predstavljaju dva odvojena sjeverna sektora ofiolitnog melanža koji s južnim sektorom Medvednice predstavljaju jednu tektonostratigrafsku jedinicu. Medvednički ofioliti su dio Repno oceanske domene koja pripada Meliata-Maliak oceanskom sistemu. Ova jedinica se može interpretirati kao ostatak oceanskog segmenta Repno oceanske domene (Babić i dr., 2002). Repno oceanska domena predstavlja rubni dio oceanske domene koji povezuje Vardarsko-Dinaridske ofiolite s jugozapada i Meliata-Maliak ofiolite sa sjeveroistoka (Babić i dr., 2002).

**Gornjokredno-paleogene naslage** protežu se duž glavnog grebena Medvednice. Formacije gornjokredne do paleocenske starosti leže na kompleksima metamorfnog i ofiolitnog melanža (Šikić i dr., 1978). Slijed naslaga počinje sa santon/kampanskim masivnim aluvijalnim i deltnim konglomeratima i brečama (Crnjaković, 1979; Pavelić i dr., 1995; Marinčić i dr., 1995) koji prelaze u pješčenjake, sitnozrnate lapore i hemipelagičke biomikrite tipa Scaglia (Nedela-Devidé, 1951-1953; Crnjaković, 1979; Marinčić i dr., 1995; i drugi). Biomikriti mjestimično uključuju uslojene kalkarenitne turbidite, ponekad asocirane s karbonatnom megabrečom gornjotrijaskih i jurskih karbonata, donjokrednih pješčenjaka, rožnjaka i vapnenaca. Na tipskom lokalitetu gdje je prvi put opisana (Babić i dr., 1973) ova karbonatna megabreča prelazi u kalkarenitne i siliciklastične turbidite nakon kojih slijede paleocenski laminirani tamno sivi sitnozrnati lapori i šejlovi, s mjestimičnim pojavama debelih slojeva konglomerata i kalkarenita.

**Trijaski, većinom platformni karbonati**, pojavljuju se u najjugozapadnijem dijelu Medvednice, kao navlaka koja je navučena na jurski ofiolitni melanž, paleozojsko trijaski



metamorfni kompleks i gornjokredno-paleogenske naslage. Sastoji se uglavnom od plitkomorskih klastita i trijaskih formacija karbonatne platforme (**Tomljenović i dr., 2008;** **van Gelder i dr., 2015** i reference u radu)

Na predneogenskim jedinicama diskordantno naliježu miocenski sedimenti Panonskog bazena.

### 3. MATERIJALI I METODE

#### 3.1. MATERIJALI

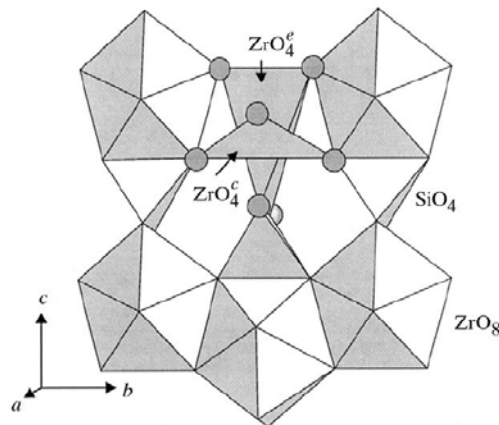
##### 3.1.1. UZORCI STIJENA

Okosnica ovog rada su metasedimentne stijene Medvednice koje su uzorkovane na najreprezentativnijim izdancima obrađivanih litostratigrafskih jedinica. Na mjestima gdje je to bilo moguće, uzorkovani su geološki stupovi koji su preuzeti iz **Belak, 2005 (Slika 2.3)**. Tamo gdje kontinuirani slijed u ovim stijenama nije bio dovoljno otkriven i jasan, odabrani su i uzorkovani najperspektivniji izdanci u vidu geokemijskih i mineraloških analiza. Od metasedimenata, u radu su analizirani metapeliti, metapsamiti, metapsefiti, metatufiti i metakarbonati, pri čemu je veća pozornost obraćena na metapelite i metapsamite. Uzorci su uzimani s primarnih izdanaka te se tijekom uzorkovanja pazilo da uzorci budu svježi (sa što manje trošnih, limonitiziranih površina) i reprezentativni. Od prikupljenih uzoraka metasedimenata iz različitih litostratigrafskih jedinica napravljeni su petrografski preparati pomoću kojih je dobiven uvid u mineralni sastav i strukturno-teksturna obilježja, na temelju čega su odabrani uzorci za daljnje geokemijske i mineraloške analize. Iz odabranih uzoraka načinjena je odredba mineralnih faza metodom rendgenske difrakcijske analize (XRD). Iz odabranih uzoraka napravljena je cijelostijenska analiza metodom induktivno spregnute plazme s masenim spektrometrom (ICP-MS). Odabrani uzorci su pripremani za daljnja geokemijska istraživanja usmjerena na izradu geotermobarometrijskih modela i geokronološka ispitivanja. Kriterij za odabir uzoraka bio je usmjeren na prosječan kemijski sastav unutar litostratigrafske jedinice (reprezentativnost jedinice), dovoljna količina Zr kako bi mogli očekivati cirkone (više od 160 ppm) za geokronološka istraživanja te mineralna zajednica povoljna za geotermobarometrijska istraživanja (metamorfni minerali koji se koriste kao geobarometri i geotermometri). Za taj dio istraživanja korišteni su elektronska mikrosonda (EMPA), elektronska mikroskopija s nekoliko različitih detektora (SEM, CL, EDS, BSE) i „*in situ*“ metoda laserske ablacije uz mjerenje metodom multikolektorske induktivno združene plazme i masenog spektrometra (LA-MC-ICP-MS).

##### 3.1.2. CIRKON ( $ZrSiO_4$ )

Cirkon je jedan od najotpornijih minerala u magmatskim i metamorfnim stijenama. Pripada skupini nezosilikata; sadrži izolirane tetraedre  $SiO_4$  koji dijele vrhove i bridove s

ZrO<sub>8</sub> dodekaedrima. Dodekaedri ZrO<sub>8</sub> međusobno su spojeni vrhovima i bridovima te tako čine lance paralelne <100> tako da svaki ZrO<sub>8</sub> poliedar dijeli rub s četiri ZrO<sub>8</sub> poliedra, od kojih su dva kristalografski ekvivalentna smjerovima [100] i [010]. Lanci Zr i Si poliedara, spojeni na bridovima [001], stvaraju izrazito čvrstu strukturu koja se očituje i na fizičkim karakteristikama cirkona, uključujući prizmatički habitus, slabu {110} kalavost, visok dvolom, anizotropnu termalnu ekspanziju i kompresiju (Slika 3.1)(Finch i Hanchar, 2003).

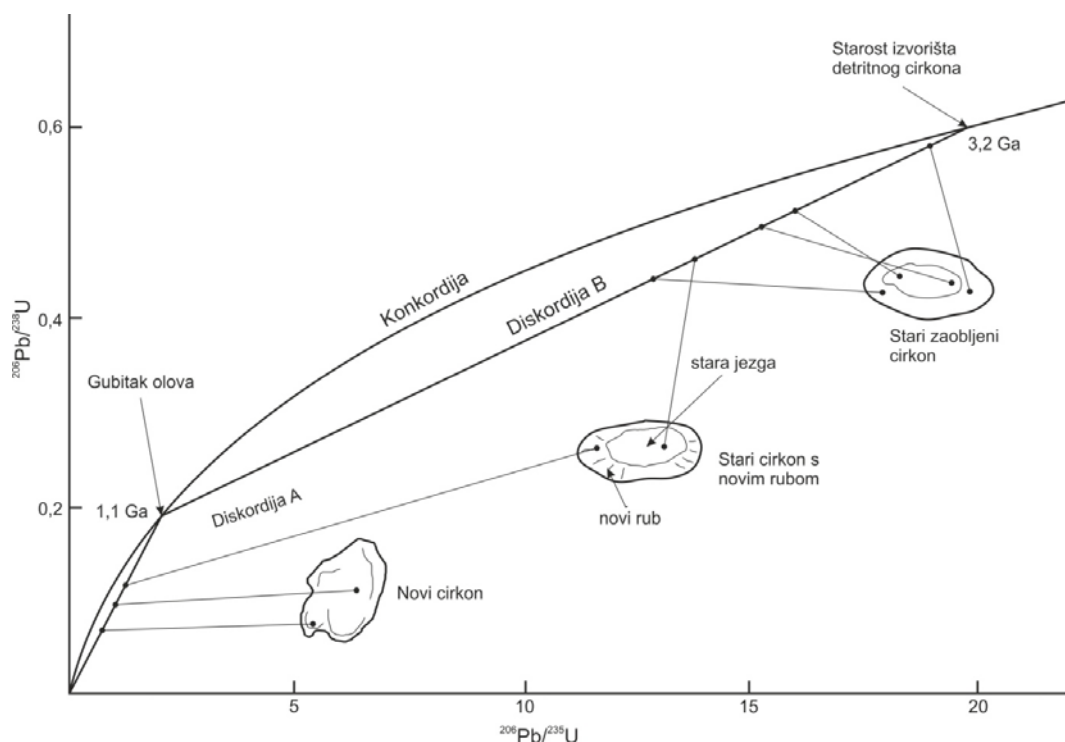


Slika 3.1. Grafički prikaz kristalne strukture cirkona (Finch i Hanchar, 2003).

Izolirani tetraedri SiO<sub>4</sub> vezani su ionima Zr<sup>4+</sup> koji su okruženi s po 8 atoma kisika smještenih u vrhovima susjednih tetraedara. Cirkon kristalizira u tetragonskom sustavu u kristalnom razredu *4/mmm* (Deer i dr., 1997). Prisutan je kao akcesorna faza u kiselim i neutralnim magmatskim stijenama, pegmatitima, metamorfnim stijenama te kao detritna zrna u sedimentnim stijenama. Kemijska stabilnost i dobra otpornost na stres čini cirkone stabilnima kroz vrijeme i geološke procese. Također je poznato da vrlo često zadržavaju terminalne plohe zbog svoje otpornosti. Pretpostavlja se da je cirkonijev ion (Zr<sup>4+</sup>) imobilan, iako se cirkon može formirati uslijed hidrotermalnih alteracija u facijesu zelenih škriljavaca i prehnit-pumpeleitnom facijesu metasedimentnih stijena, što upućuje da može početi rasti već pri temperaturama od oko 250°C (Rubin i dr., 1989; Rubin i dr., 1993; Kerrich i King, 1993; Rasmussen, 2005). Prirasti cirkona nisu zabilježeni u nemetamorfoziranim sedimentima, dok u metamorfoziranim jesu (Rasmussen, 2005). Rasmussen (2005) sugerira kako su prirasti cirkona zabilježeni isključivo u metamorfoziranim sedimentima te kako je cirkonij transportiran u vodenim otopinama koje su obogaćene kompleksima fluora.

Cirkoni se vrlo često koriste za datiranje magmatskih i metamorfnih procesa, datiranje je zasnovano na vremenu poluraspada izotopa urana, torija i olova. Koncentracije urana i torija u cirkonima kreću se od nekoliko stotina do nekoliko tisuća ppm, a prosjek je između 550 i 1350 ppm. Cirkon u pegmatitima sadrži veće koncentracije urana i torija od onoga iz

magmatskih stijena. Prisutnost tih elemenata u cirkonu omogućeno je izomornim zamjenama  $Zr^{4+}$  s  $U^{4+}$  i  $Th^{4+}$ . U cirkonu se mogu naći i uklopci torita ( $ThSiO_4$ ), a zamjene su ograničene ionskim radijusima  $Zr^{4+}$  (0,87 Å),  $U^{4+}$  (0,97 Å) i  $Th^{4+}$  (0,99 Å) (Faure i Mensing, 1986). Uran i torij su sličnih ionskih radijusa kao cirkonij pa lako ulaze u cirkon, dok olovo zbog svog velikog radijusa (1,32 Å) i malog naboja ( $Pb^{2+}$ ) ne ulazi primarno u strukturu cirkona. S obzirom na to, cirkon sadrži vrlo malo olova iz faze nastanka i imaju visok omjer U/Pb i Th/Pb koji omogućuju njihovu uporabu za odredbu izotopne starosti stijena (Faure i Mensing, 1986). Graf koji prikazuje omjer  $^{206}Pb/^{238}U$  i  $^{207}Pb/^{235}U$  koncentracija u zrnima cirkona definira liniju konkordancije-diskordancije starosti (Slika 3.2). Linija konkordancije predstavlja mjesta gdje se starosti dobivene radioaktivnim raspadom  $U^{235}$  i  $U^{238}$  preklapaju. Linija diskordije sadrži petrološki vrlo značajne informacije. Magmatski cirkoni u kiselim stijenama mogu se koristiti za odredbu vremena kristalizacije iz gornje točke sjecišta linije konkordije i diskordije (Slika 3.2). Granitne stijene koje su produkt taljenja stare kore sadrže i „naslijeđene“ cirkone. U tom slučaju donje sjecište predstavlja vrijeme kristalizacije novih cirkona, nastalih kristalizacijom iz magme, dok gornje sjecište predstavlja starost „naslijeđenih“ cirkona koji potiču iz stare kore te otkrivaju vrijeme magmatizma iz kojeg su potekle stijene koje su se nekad nalazile u staroj kori (Rollinson, 1993).



Slika 3.2. Dijagram s prikazanim linijama konkordije i diskordije mjerjenja poluraspada  $^{235}U$  i  $^{238}U$  u zrnima cirkona. Skice individualnih zrna cirkona prikazuju mjesta koja su analizirana s ionskom mikroprobom, a njihov sastav je prikazan na dijagramu. (iz Rollinson, 1993).

Odredbom starosti detritnih cirkona iz sedimenata moguće je odrediti starost izvorišnih stijena (engl. „*Proto-source*“ *sensu* **Pell i dr., 1997; Sircombe, 2000**), u kojima je cirkon inicijalno rastao. Vrlo često podatci starosti detritnih cirkona ukazuju na globalne orogenetske cikluse (**Hawkesworth i dr., 2010; Nance i dr., 2014; Condie, 2014**).

Mjerenjem starosti magmatskih cirkona moguće je saznati vrijeme hlađenja magmatskog tijela (tj. vrijeme magmatizma i kristalizacije magmatskih taljevina). Analogno tome, metamorfni cirkoni otkrivaju nam vrijeme metamorfnog događaja u kojim su stvoreni.

### 3.1.3. MONACIT (*Ce, La, Nd, Th*) $PO_4$

Monacit je čest akcesorni mineral u magmatskim i metamorfnim stijenama te spada u skupinu fosfata koji sadrže lake elemente rijetkih zemalja. Zbog relativno velikog sadržaja urana i torija te zbog neznatne količine inicijalnog olova koristi se u U-Pb i Th-Pb metodi radiometrijskog datiranja. U metamorfnim uvjetima i za vrijeme parcijalnog taljenja vrlo je reaktivan. Prisutan je u raznovrsnim stijenama kore: granitima, gnajsevima i metasedimentima, što ga čini korisnim za istraživanje i razumijevanje metamorfnih procesa tijekom orogenskog ciklusa (**Vernon i Clarke, 2008**). Često je uključen u metamorfne reakcije s drugim akcesornim i primarnim mineralima te može biti zahvaćen hidrotermalnim alteracijama. Takve interakcije rezultiraju tipičnim zoniranjem elemenata u tragovima u akcesornim i primarnim mineralima, što predstavlja svojevrsne geokemijske markere rasta i raspada za vrijeme metamorfizma (**Vernon i Clarke, 2008**). Monacit se može datirati pomoću ionske mikrosone i laserske ablacije s induktivno spregnutom plazmom i masenim spektrometrom (LA-ICP-MS), sličnim načinom kojim se i cirkon datira. Kao i kod cirkona, ključno je zrno pregledati skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) s detektorom za katodoluminiscenciju (CL), kako bi se utvrdila cjelovitost zrna i eventualna zonacija koja ukazuje na više etapa rasta (**Vernon i Clarke, 2008**). Izradom mapa starosti na monacitu se također mogu uočiti zonalnosti koje omogućuju datiranje više različitih metamorfnih događaja. Starosne mape izrađuju se po principu zastupljenosti određenih radiogenih izotopa na pojedinim dijelovima mineralnog zrna (**Goncalves i dr., 2005**). **Montel i dr. (1996)** predlažu dvije metode datiranja monacita. Prvom metodom, koja je primjenjiva za područja niskog stupnja metamorfizma, obradom manjeg broja preparata, ali s velikim brojem mjerenja, dobiva se kompleksna populacija starosti iz koje se mogu identificirati magmatski i metamorfni događaji. Druga metoda provodi se datiranjem što je moguće većeg broja uzoraka iz granita s cijelog istraživanog područja. U većini slučajeva, mjerene starosti na monacitima

iz granita dat će jednoznačne starosti. Za što veću preciznost potrebno je izabrati uzorke sa što većim sadržajem urana i torija. Na kompleksnim terenima gdje je preciznost metode niska, potrebno je napraviti što više mjerenja. Najbolji rezultati dobivaju se kombinacijom kemijskih podataka dobivenih elektronskom mikrosondom i izotopnih podataka sakupljenih ionskom mikrosondom (**Montel i dr., 1996**).

## 3.2. METODE

### 3.2.1. TERENSKA ISTRAŽIVANJA

Terenska istraživanja obuhvaćala su pregled terena, uzimanje uzoraka te izradu shematskih geoloških stupova. Prilikom terenskih istraživanja koristili su se podatci osnovne geološke karte (OGK) mjerila 1:100 000 i pripadajućih tumača, i to listova: Zagreb (**Šikić i dr., 1978; i dr., 1979**), Ivanić Grad (**Basch i dr., 1983a, b**) i Varaždin (**Šimunić i dr., 1982; i dr., 1981**). Prilikom terenskih istraživanja također su se koristili podatci iz **Belak (2005)**. Uzorkovanje je provedeno u nekoliko etapa, ovisno o dobivenim preliminarnim rezultatima i tijeku istraživanja u vremenskom periodu od 2012. do 2016. godine.

Prilikom uzimanja uzoraka, promatrane su uglavnom D1 deformacijske strukture, dok je za ostale bila potrebna detaljnija strukturološka analiza koja je provedena i opisana (zajedno s ostalim deformacijskim strukturama) u sklopu disertacije **Tomljenović (2002)**. S1 folijacija i L1 i lineacija predstavljaju sinmetamorfne strukture nastale uslijed maksimalnih uvjeta metamorfizma, prepoznaju se u orijentaciji sinmetamorfnih minerala najčešće bijelih tinjaca koji su orijentirani paralelno s S1 folijacijom, a izduženjem prate L1 lineaciju. U sitnije zrnatim varijetetima ponekad ih se ne može sa sigurnošću utvrditi.

#### 3.2.1.1. TERENSKA ISTRAŽIVANJA LITOSTRATIGRAFSKE JEDINICE STARI POTOK

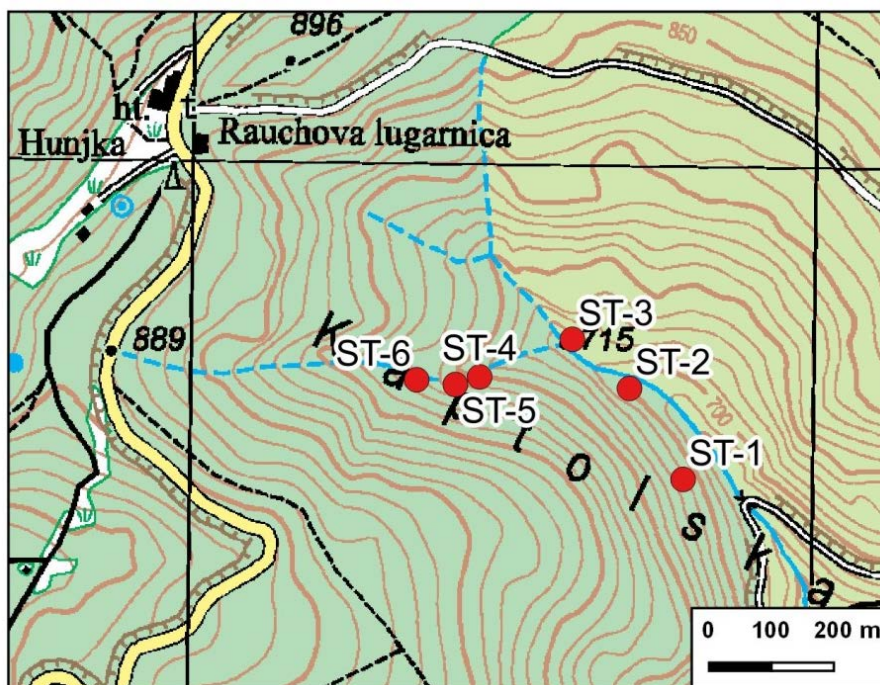
Na lokalitetu Stari uzorkovane su sve stijene u geološkom stupu (**Slika 2.3**) (**Belak, 2005**), a u vrhu spomenutog stupa nalaze se kloritoidni škriljavci. Stup započinje na mjestu gdje makadamska cesta Hunjka-Markuševac siječe Stari potok. Od tog mjesta potokom uzvodno prema Hunjci nalaze se izdanci sa stijenama tektoniziranih i trošnih metapelitnih i metapsamitnih stijena koje se izmjenjuju s rekristaliziranim vapnencima, sve do izdanka kloritoidnih škriljavaca. Dva metra iznad izdanka više se ne nalaze izdanci primarnih stijena, a nalaze se sekundarni uzorci rekristaliziranoga vapnenca koji idući dalje potokom nestaju i pojavljuju se sekundarni, potom i primarni uzorci zelenih škriljavaca (**Slika 3.3**). Lokalitet Stari potok preuzet je iz **Belak (2005)**. Na spomenutom lokalitetu uzeto je 6 uzoraka (ST-1, 2, 3, 4, 5, 6), dok su na području Brestovca (jugoistočno od Kraljičinog zdenca) uzeta još 4 uzorka (BR-1, 2, 3, 4) iz iste litostratigrafske jedinice (**Slika 3.4**). Unutar stupa uzorkovani su metapeliti, metapsamiti, i kloritoidni škriljavci (**Slika 2.3**). Uz navedene uzet je jedan uzorak u blizini Kraljičinog zdenca (ST-11) i jedan južno od rudnika Zrinski (ST-10). Sveukupno je uzeto 12 uzoraka. Petrografski preparati su izrađeni od svih uzoraka. Na 10 uzoraka

napravljenе su kemijska analize (ICP-MS) i rendgenska difrakcijska analiza (XRD) (Tablica 3.1). Na uzorku ST-6 napravljena je i analiza elektronskom mikroskopom na fengitu, kloritu, kloritoidu i monacitu te analiza izotopnog sastava U/Th/Pb na populaciji detritarnih cirkona (ZRC) (Tablica 3.1).

Tablica 3.1. GPS koordinate uzoraka iz litostratigrafske jedinice Stari potok (prikazano u HTRS96 koordinatnom sustavu) i popis provedenih analiza po uzorku.

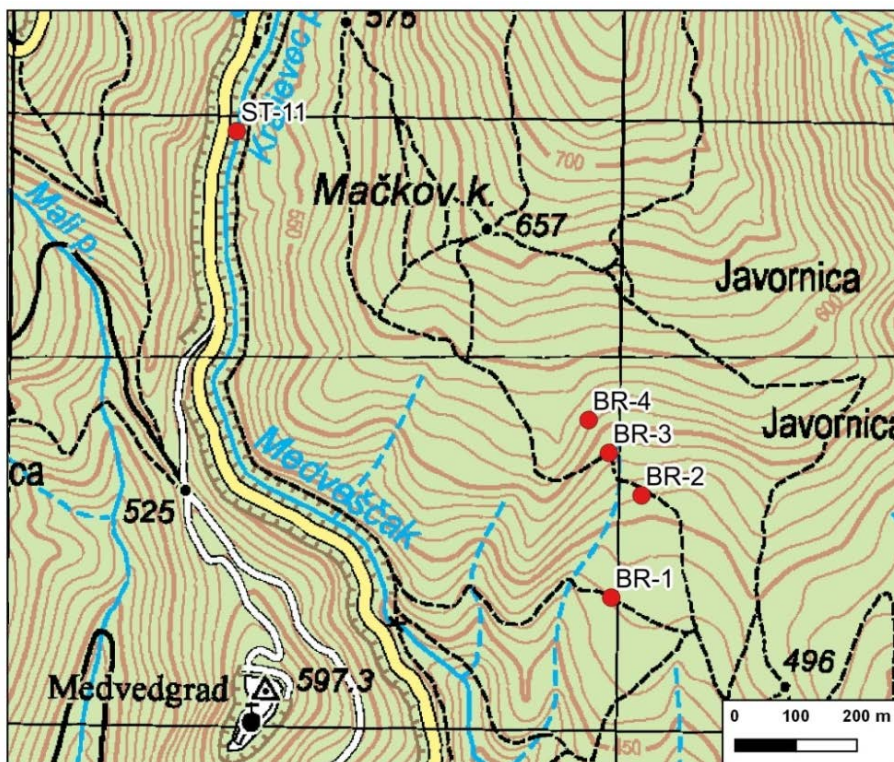
Oznaka uzorka	Northing	Easting	Jedinica	Analize
ST-1	5085642	460049	Stari potok	Pet; Kem; XRD
ST-2	5085788	459964	Stari potok	Pet; Kem; XRD
ST-3	5085867	459873	Stari potok	Pet
ST-4	5085808	459724	Stari potok	Pet; Kem; XRD
ST-5	5085796	459685	Stari potok	Pet; Kem; XRD
ST-6	5085804	459623	Stari potok	Pet; Kem; XRD; EMP; ZRC
*ST-10	5082947	455494	Stari potok	Pet; Kem; XRD
ST-11	5082181	456558	Stari potok	Pet
BR-1	5081413	457167	Stari potok	Pet; Kem; XRD
BR-2	5081580	457218	Stari potok	Pet; Kem; XRD
BR-3	5081650	457165	Stari potok	Pet; Kem; XRD
BR-4	5081704	457132	Stari potok	Pet; Kem; XRD

*Pet.*-petrografske analize pomoću polarizacijskog mikroskopa; *XRD*- analiza metodom rendgenske difrakcije; *Kem.*- kemijska analiza (ICP-MS), *EMP*- analiza elektronskom mikroskopom, *ZRC*- analiza populacije cirkona metodom LA-MC-ICP-MS  
\*lokacija uzorka ST-10 prikazana je na Slika 3.3



Slika 3.3. Topografska karta RH 1:25000 s lokacijama uzoraka iz litostratigrafske jedinice Stari potok, na području izvorišnog dijela Starog potoka.





Slika 3.4. Topografska karta RH 1:25000 s lokacijama uzoraka iz litostratigrafske jedinice Stari potok, na području Brestovca.

### 3.2.1.2. TERENSKA ISTRAŽIVANJA LITOSTRATIGRAFSKE JEDINICE SLANI POTOK

Litostratigrafska jedinica je imenovana po Slanom potoku u čijem je izvorišnom dijelu uzorkovan slijed naslaga. Uzorci su uzimani iz korita potoka, od izvorišta Slanog potoka pa sve do pojave karbonatnih stijena. Prikupljeno je 20 uzoraka: SPI-1 do 15 (15 uzoraka), SPII-1 i 2 (2 uzorka) te SPIII-1 do 3 (3 uzorka). Izdanci litostratigrafske jedinice Slani potok u najvećoj mjeri nalaze se na sjevero-istočnim padinama Zagrebačke gore (**Slika 2.3, Slika 3.5, Tablica 3.2**), gdje su i uzeti uzorci. Uz lokalitet Slani potok uzorci su uzimani i iz Reka potoka (zapadno od Slanog potoka, **Slika 3.5**; uzorci RE-1 do 12, 12 uzoraka te RE-2-1 i RE-2-2, dva uzorka). Teren je zahtjevan, a stijene na izdancima tektonizirane. Od sakupljenih uzoraka izabrana su dva litološka varijeteta po kriteriju očuvanosti uzorka (izabrani su „najsvežiji“ uzorci tj. uzorci s najmanje limonitiziranih površina) i za kemijsku analizu, a jedan za analizu detritarnih cirkona prilikom čijeg odabira se uz očuvanost težilo izabrati što krupnije zrnat varijetet (metapsamit). Svi uzorci su petrografskoj analizirani pomoću polarizacijskog mikroskopa (**Tablica 3.1**).

**Tablica 3.2. GPS koordinate uzoraka (prikazano u HTRS96 koordinatnom sustavu), litostratigrafska jedinica Slani potok i popis provedenih analiza po uzorku.**

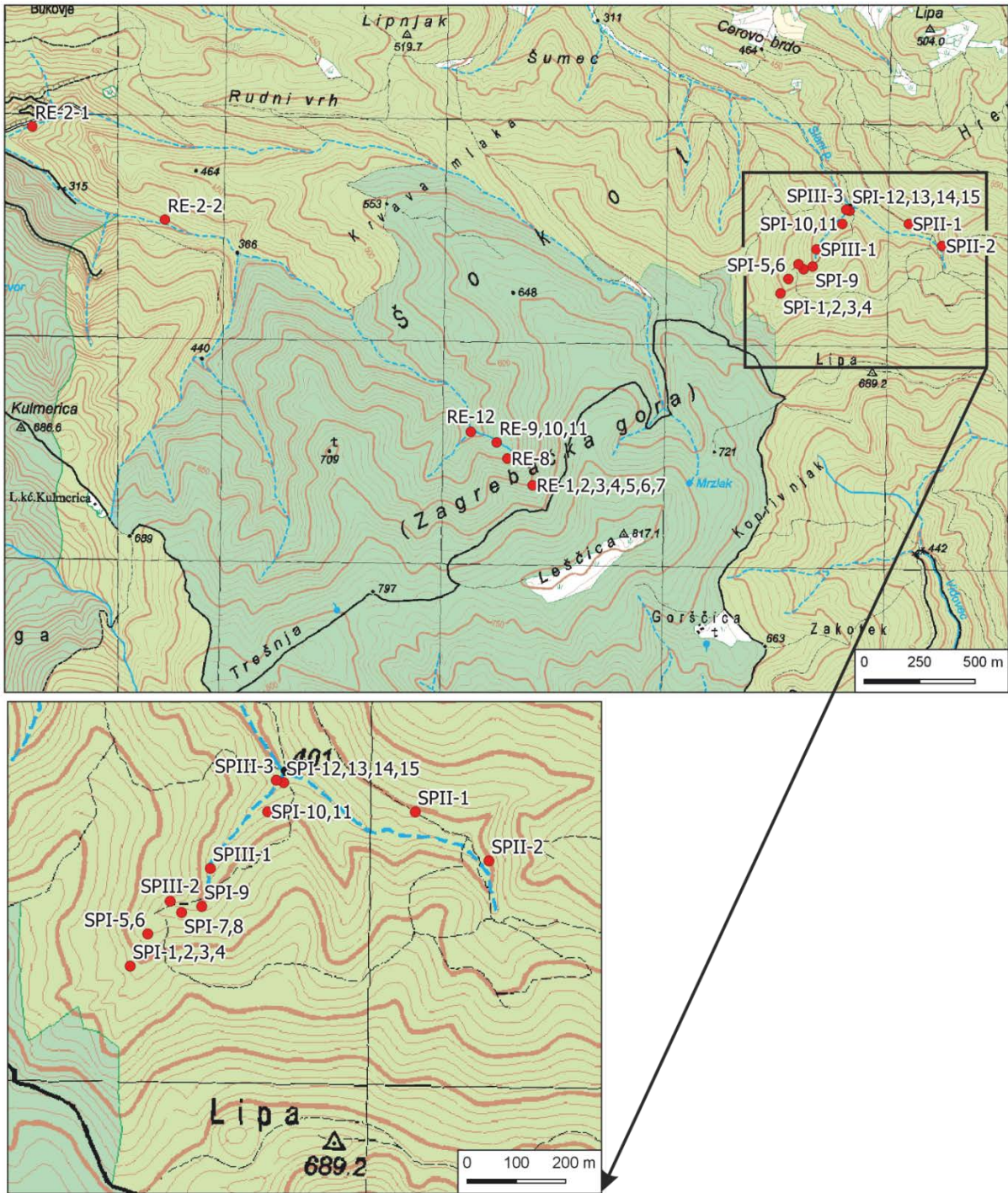
Oznaka uzorka	Northing	Easting	Jedinica	Analize
RE-2-2	5089653	461065	Slani potok	Pet
RE-2-1	5090076	460469	Slani potok	Pet
*RE-1;2;3;4;5;6;7	5088447	462717	Slani potok	Pet
RE-12	5088690	462440	Slani potok	Pet
RE-8	5088568	462604	Slani potok	Pet
*RE-9;10;11;11A	5088641	462556	Slani potok	Pet
SPII-1	5089613	464422	Slani potok	Pet
SPII-2	5089513	464571	Slani potok	Pet
*SPI-1;2;3;4	5089304	463841	Slani potok	Pet
*SPI-10;11	5089615	464122	Slani potok	Pet
*SPI-12;13;14;15	5089674	464155	Slani potok	Pet; (SPI-14: Kem, XRD)
*SPI-5;6	5089369	463877	Slani potok	Pet; (SPI-6: Kem, XRD)
*SPI-7;8	5089412	463946	Slani potok	Pet
SPI-9	5089424	463987	Slani potok	Pet
SPIII1	5089501	464005	Slani potok	Pet
SPIII2	5089435	463923	Slani potok	Pet
SPIII3	5089679	464140	Slani potok	Pet; ZRC*

*Pet.-petrografske analize na polarizacijskom mikroskopu; XRD- analiza metodom rendgenske difrakcije; Kem.- kemijska analiza (ICP-MS), EMP- analiza elektronskom mikrosandom, ZRC- analiza populacije cirkona metodom LA-MC-ICP-MS*

*\*Više uzoraka ima istu koordinatu, radi se o jednom izdanku s kojega je uzorkovano više uzoraka;*

*\* izdvojeni su cirkoni, ali analiza nije provedena zbog problema nastalih pri poliranju uzoraka.*





Slika 3.5. Topografska karta RH 1:25 000 s lokacijama uzoraka jedinice Slani potok, uzorci: SPI 1 do 15, SPII 1 i 2, SPIII 1 do 3, RE-1 do 12 i RE-2-1 i RE-2-2. Donja karta je detalj izvorišnog dijela Slanog potoka, koji se nalazi i na većoj, gornjoj karti.

### 3.2.1.3. TERENSKA ISTRAŽIVANJA LITOSTRATIGRAFSKE JEDINICE RISNJAK

Stijene jedinice Risnjak u najvećoj mjeri nalazimo na zapadnim i sjevernim padinama Zagorabačke gore (Slika 2.3) Uzeto je pet uzoraka, tri na području između rudnika Zrinski i planinarskog doma Risnjak (Ri-1, Ri-2, i RT-3) i dva na zasjecima uz cestu koja vodi od planinarskog doma Risnjak prema Kustošiji (RT-1, RT-2) (Slika 2.3, Slika 3.6, Tablica 3.3). Izdanci su uglavnom niski te nije moguće kontinuirano praćenje litoloških varijeteta. Litološki varijeteti jedinice Risnjak su metapeliti, metapsamiti, metapsefiti, metaradiolariti i metarožnjaci. Na svim uzorcima napravljena je petrografska analiza na polarizacijskom mikroskopu, na tri uzorka napravljene su rendgenska difrakcijska i kemijska analiza. Iz uzorka Ri-2 izdvojeni su cirkoni te su napravljene preparati (tablete od epoksi smole) s cirkonima, koji su snimljeni na elektronskom mikroskopu s BSE i CL detektorima.

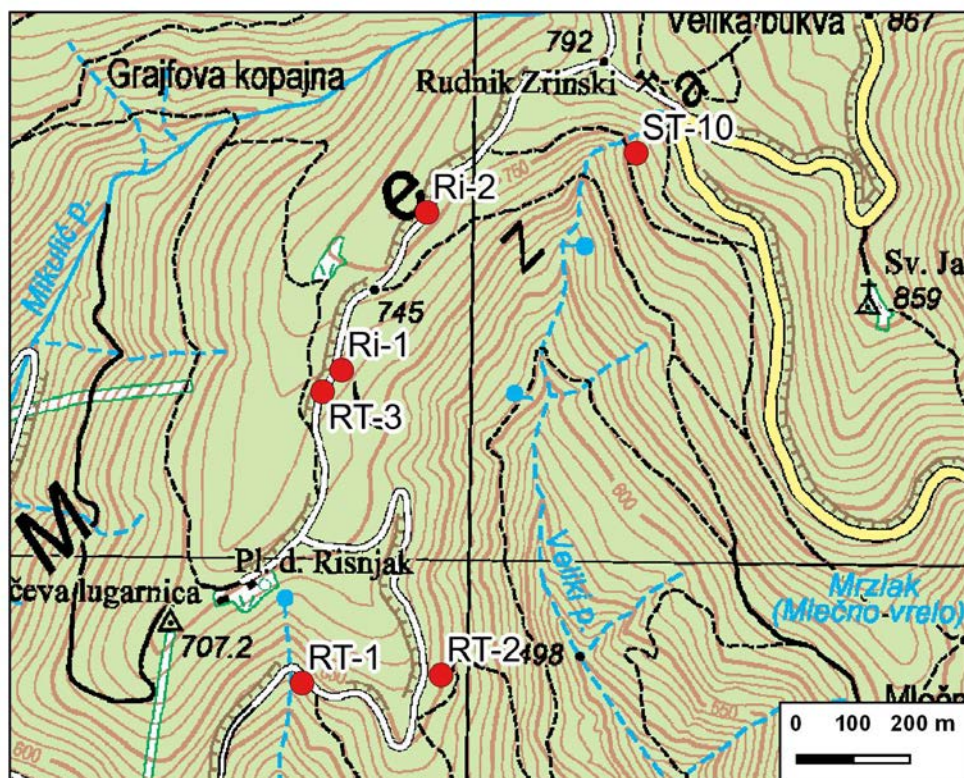
**Tablica 3.3. GPS koordinate reprezentativnih uzoraka (prikazano u HTRS96 koordinatnom sustavu), litostratigrafska jedinice Risnjak i popis provedenih analiza po uzorku.**

Oznaka uzorka	Northing	Easting	Jedinica	Analize
Ri-1	5082568	454970	Risnjak	Pet
Ri-2	5082845	455123	Risnjak	Pet; ZRC*
RT-1	5082017	454896	Risnjak	Pet; XRD; Kem
RT-2	5082029	455142	Risnjak	Pet; XRD; Kem
RT-3	5082530	454936	Risnjak	Pet; XRD; Kem

*Pet.-petrografske analize na polarizacijskom mikroskopu; XRD- analiza metodom rendgenske difrakcije; Kem.- kemijska analiza (ICP-MS), EMP- analiza elektronskom mikrosondom, ZRC- analiza populacije cirkona metodom LA-MC-ICP-MS*

*\*Više uzoraka ima istu koordinatu, radi se o jednom izdanku s kojega je uzorkovano više uzoraka; \* izdvojeni su cirkoni ali analiza nije provedena zbog problema nastalih pri poliranju uzoraka.*





Slika 3.6. Topografska karta RH 1:25000 s lokacijama uzoraka iz litostratigrafske jedinice Risnjak (uzorci: Ri-1, Ri-2, RT-1, RT-2, RT3), crveni kružići su mjesta uzimanja uzorka (Karta RH 1:25 000).

#### 3.2.1.4. TERENSKA ISTRAŽIVANJA LITOSTRATIGRAFSKE JEDINICE VILA REBAR

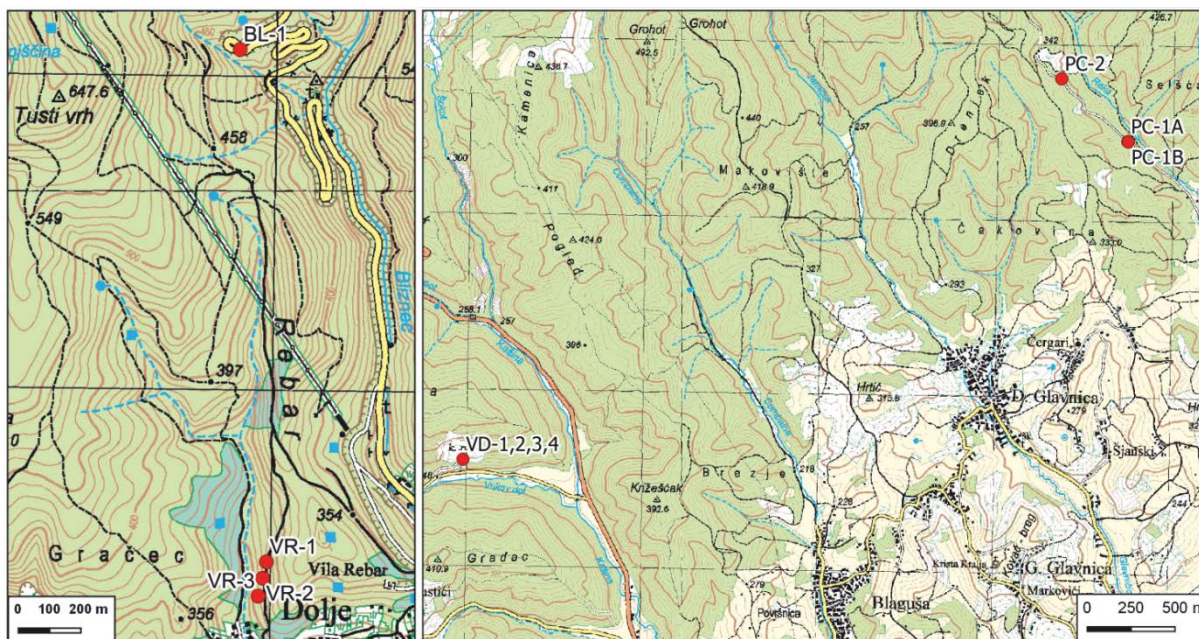
Litostratigrafska jedinica **Vila Rebar** izdvojena je na temelju snimljenog geološkog stupa (Belak, 2005) na jugozapadnoj padini hrpta. Na hrptu se nalazi napušteno odmaralište Vila Rebar po kojoj je jedinica dobila naziv. Litostratigrafska jedinica Vila Rebar proteže se od hrpta Rebar do Mikulić potoka na zapadu, ali vrlo slične stijene (koje paleontološki nisu istraživane) prate cijelo pružanje jedinice Stara pila i jedinice Tusti breg (Slika 2.3). Uzeto je 11 uzoraka (Slika 3.7, Tablica 3.4). Jedinica Vila Rebar izgrađena je od slijedećih litoloških varijeteta: crni filiti (protolitno crni siltozni šejlovi), tamni metapsamiti (protolitno litične grauvake), zeleni škriljavci (protoliti bazične magmatske stijene, tufovi), crni kalcitični metapeliti (protolitno crni kalcitični siltozni šejlovi) i crni siltozni rekristalizirani vapnenci (protolitno crni glinovito-siltozni vapnenci).

**Tablica 3.4. GPS koordinate reprezentativnih uzoraka (prikazano u HTRS96 koordinatnom sustavu), litostratigrafska jedinica Vila Rebar i popis provedenih analiza po uzorku.**

Oznaka uzorka	Northing	Easting	Jedinica	Analize
VR-1	5080611	459149	Vila Rebar	Pet
VR-2	5080559	459137	Vila Rebar	Pet
VR-3	5080502	459122	Vila Rebar	Pet
PC-1A	5090353	473089	Vila Rebar	Pet; XRD; Kem
PC-1B	5090351	473091	Vila Rebar	Pet
PC-2	5090711	472714	Vila Rebar	Pet ; XRD; Kem
*VD-1, 2, 3, 4	5088569	469292	Vila Rebar	Pet
BL-1	5082244	459076	Vila Rebar	Pet; XRD; Kem

*Pet.-petrografske analize na polarizacijskom mikroskopu; XRD- analiza metodom rendgenske difrakcije; Kem.- kemijska analiza (ICP-MS); EMP- analiza elektronskom mikrosomdom; ZRC- analiza populacije cirkona metodom LA-MC-ICP-MS*

*\*Više uzoraka ima istu koordinatu, radi se o jednom izdanku s kojega je uzorkovano više uzoraka*



**Slika 3.7. Topografska karta RH 1:25000 s lokacijama uzoraka iz litostratigrafske jedinice Vila Rebar, uzorci: VR-1, 2, 3, VD-1, 2, 3, 4, PC-1A, PC-1B, PC-2 i BL-1.**

## 3.2.2. LABORATORIJSKA ISTRAŽIVANJA

### 3.2.2.1. Petrografski preparati

Mineralni sastav i mikrostrukturalna obilježja metasedimentnih stijena promatrana su na petrografskim preparatima izrađenim na Hrvatskom geološkom institutu. U svrhu ove disertacije napravljeno je i pregledano 126 preparata. Svi preparati u ovom radu rađeni su okomito na S1 folijaciju i paralelno s L1 lineacijom. Za dio uzoraka napravljeno je više presjeka: jedan okomit na L1 lineaciju, drugi paralelan s L1 lineacijom uzorka. Optička istraživanja vršena su na polarizacijskom mikroskopu marke Olympus, BH-2, Hrvatskog geološkog instituta, a mikrofotografije su snimane pomoću kamere MU1000 proizvođača AmScoops. Ovim analizama dobivene su informacije o glavnim mineralnim fazama i deformacijama zabilježenim u stijenama i sastavnim mineralima. Opažanja su vršena u skladu s dostupnom literaturom: **Barić i Tajder, 1967; Vernon, 2004; Passchier i Trouw, 2005.**

### 3.2.2.2. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Mjerenja rendgenskom difrakcijskom analizom napravljena su na Hrvatskom geološkom institutu na rendgenskom difraktometru marke PANanalytical X'Pert PRO (software X'Pert HighScore i X'Pert Quantify), a vršena su uz pomoć dr.sc. Anite Grizelj. Uzorci su pripremani na dva načina, ovisno o tome što se htjelo analizirati. Dio uzoraka pripremao se na način da se uzorak zdrobio pomoću čekića, potom se usitnio u jako fini prah (< 0,06 mm) pomoću ahatnog tarionika, pri čemu se uzorak i homogenizirao. Takav uzorak stavljan je na nosače ako se određuje mineralni sastav cjelovitog uzorka (engl. *whole rock*).

Drugi način pripreme uzorka i mjerenja bio je usmjeren na određene mineralne faze, čime se nastojao dobiti uvid u faze koje su slabije zastupljene u uzorku. Metoda se sastojala od drobljenja uzorka i prosijavanja do frakcije manje od 0,3 mm te separacije mineralnih faza pomoću Frantzovog izodinamskog magnetnog separatora. Princip rada magnetnog izodinamskog separatora zasniva se na razlici u magnetnom susceptibilitetu različitih mineralnih faza. Korišteni su parametri postranog nagiba separatora od 20° i od 5° i uzdužnog nagiba od 10° te jakosti struje od 0,4 A, 0,8 A, 1,2 A. Ovim pristupom nastojalo se izdvojiti faze bogate željezovitom komponentom (tj. magnetične faze) i tako im povećati koncentraciju te ih lakše identificirati na XRD-u. Nakon separacije, frakcije su drobljene u fini prah, jednakom procedurom kao i za cijelostijenski sastav, a potom su vršena mjerenja na XRD-u. Ova metoda usmjerena je na razlučivanje manje zastupljenih mineralnih faza. Rezultati

rendgenske difrakcijske analize dali su informacije o mineralnom sastavu uzoraka. Tokom snimanja koristilo se bakreno zračenje pri naponu od 45 kV i jakosti struje od 40 mA. Divergencija primarnog snopa iznosila je  $1/4^\circ$ , za kontinuirano snimanje ( $0,02^\circ/2\theta$  /s) i snimljeno područje:  $4-65^\circ 2\theta$ . Prilikom odredbe “background-a” i obrade podataka difrakcijskih maksimuma korišten je program X`Pert Highscore Plus (**PANalytical, 2008**).

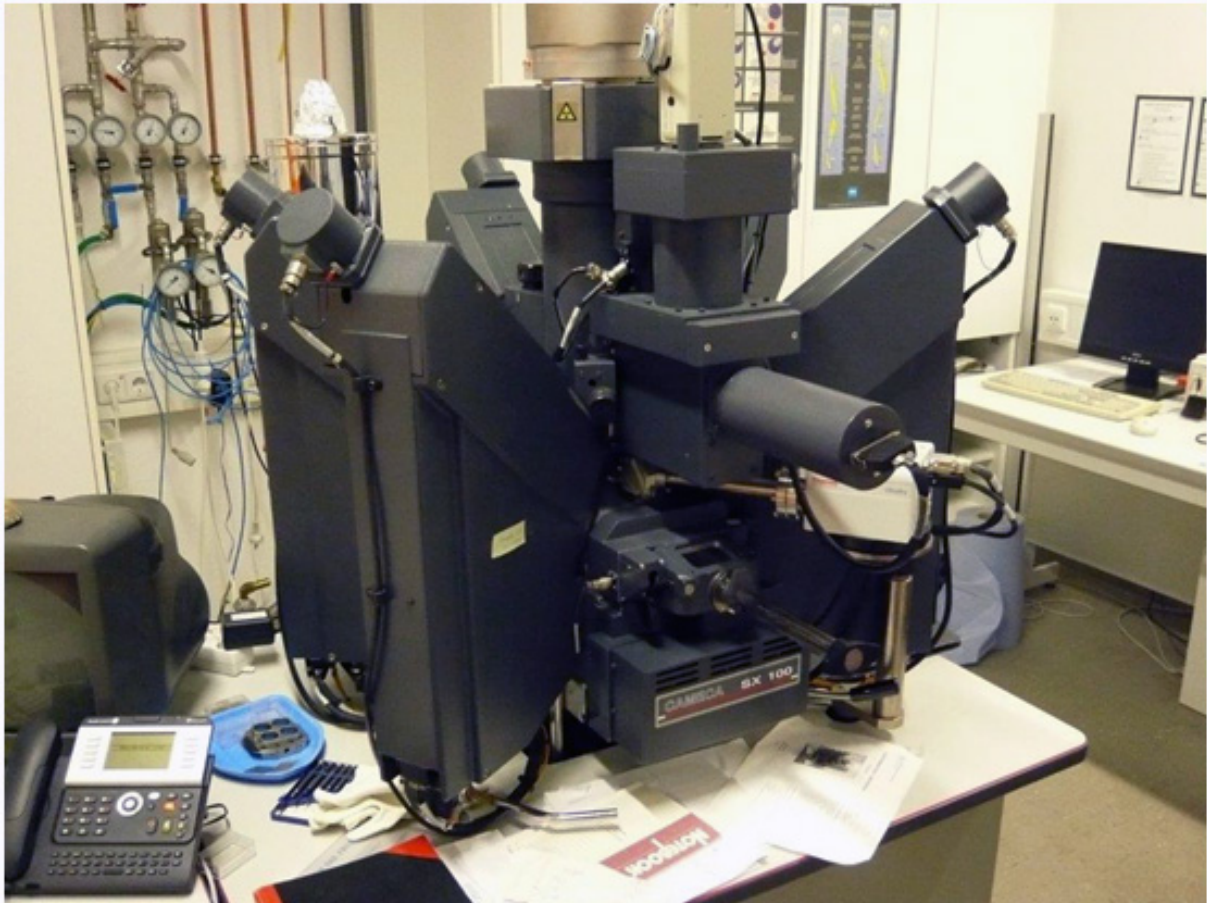
### 3.2.2.3. Elektronska mikroskopija

Prilikom snimanja na elektronskom mikroskopu korišteno je nekoliko detektora: detektor sekundarnih elektrona (SE), detektor povratno raspršenih elektrona (BSE), energijsko disperzivni spektrometar (EDS), i mikroskopija s detektorom za katodoluminiscenciju (CL). Priprema uzorka za elektronsku mikroskopiju **pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa** (SEM) uključuje napanje uzorka ugljikom ili zlatom. Prednosti napanja ugljikom je ta da je ugljik jednostavnije skinuti/oprati s uzorka i to što je jeftiniji, dok je zlato teže skinuti, ali je provodnije od ugljika. Također, ako uzorak napanimo zlatom, nije ga moguće snimati u CL modu jer tada svjetlost ne prodire iz uzorka. Uzorci su bili pojedina nepoznata mineralna zrna, komadići uzorka i nepokriveni petrografski preparati (kao priprema za snimanje na elektronskoj mikroprobi). **Mikroskopija pomoću povratno raspršenih elektrona (BSE) i energijsko disperzivna rendgenska elektronska mikroskopija (EDS)** zahtjeva takvu pripremu da se uzorak odreže te da se ravna površina fino ispolira. Potom se uzorak napanje ugljikom te se na njega lijepi bakrena traka koja služi kao vodič. U ovom načinu rada krišteni su nepokriveni petrografski preparati koji su fino polirani i snimani pomoću BSE detektora. Mineralne faze provjeravane su EDS-om. Ovaj način rada s BSE i EDS detektorom bio je koristan za pronalazak i identifikaciju zrna cirkona, monacita, ksenotima, rutila i baddeleyta te i za promatranje unutrašnje strukture uzoraka i navedenih mineralnih faza. **Elektronska mikroskopija s katodoluminiscencijom (CL)** zahtjeva takvu pripremu uzorka da se uzorak fino ispolira s ciljem dobivanja što ravnije površine. Nakon toga se uzorak napanje ugljikom i na njega se lijepi bakrena traka koja služi kao vodič. Kada se cirkoni žele snimiti s detektorom za CL (katodoluminiscenciju) s ciljem dobivanja uvida u njihovu unutrašnju građu, napanje ih se ugljikom jer svjetlost ne izlazi iz uzorka ako ga napanimo zlatom, što je jedan od preduvjeta za snimanje u CL modu (**Klötzli usmeno**).



#### 3.2.2.4. Istraživanja elektronskom mikrosandom (EMP)

Analize elektronskom mikrosandom (EMP) kao rezultat dale su kemijski sastav monacita, fengita, klorita i kloritoida iz uzorka kloritoidnog škrljavca. Rezultati su korišteni za geokronološka istraživanja te za geotermobarometrijske izračune i modele. Mikrosondne analize rađene su na uzorku kloritoidnog škrljavca (uzorak ST-6) pomoću CAMECA SX100 elektronske mikrosonde (EMP) (**Slika 3.8**). Analize su rađene na Institutu za mineralogiju i kristalokemiju pri Sveučilištu u Stuttgartu (Njemačka) i Državnom Geološkom Institutu Dionýa Štúra, u Bratislavi (Slovačka), mjerenja je izvodio prof. dr. sc. Dražen Balen. Tijekom kvalitativnih mjerenja korišteno je pet valno-disperzivnih spektrometara (WDS, engl. *Wavelength-dispersive spectrometers*). Analize su rađene pri naponu od 15 kV, jakosti struje 15 nA te promjeru zrake 3  $\mu\text{m}$ . Kao standardi, korišteni su prirodni minerali i čisti oksidi; albit, periklas, korund, volastonit, ortoklas, rutil, rodonit, fayalit, barit i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Korekcija mjerenja rađena je PAP metodom (**Pouchou i Pichoir, 1984; 1985; 1991**). Vizualizacija zonacije mineralnih faza napravljena je pri uvjetima 50 nA, 15 kV, 60 ms po koraku, a duljina koraka je 3  $\mu\text{m}$ . Kod analize monacita, varijacije u intenzitetu zrake i oštećenja monacita tijekom mjerenja izbjegnuta su dužim mjerenjima (20 minuta) i visokim intenzitetom zrake. Mjerenja su vršena pri naponu od 15 kV i jakosti struje od 180 nA. Kalibracija je vršena pomoću prirodnih i sintetskih materijala ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , apatit, volastonit,  $(\text{REE})\text{PO}_4$ , PbS,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  (**Massonne, 2014; Balen i dr., 2015b**). Iz koncentracija Th–U–Pb računane su starosti tehnikom opisanom u **Montel i dr. (1996)**. Greške u računanju starosti izračunate su prema  $2 \sigma$  grešci za Th-U-Pb mjerenja pomoću EMP (**Montel i dr., 1996**). Podatci su prikazani i obrađeni pomoću programa Isoplot (**Ludwig, 2003**).



Slika 3.8. Fotografija elektronske mikrosone CAMECA SX100 EMP na Institutu za mineralogiju i kristalokemiju pri Sveučilištu u Stuttgartu (Njemačka), na kojoj su vršena mjerenja.

### 3.2.2.5. Cijelostijenska kemijska analiza induktivno spregnutom plazmom s masenim spektrometrom (ICP-MS)

Kemijska analiza cijelostijenskih (engl. *whole rock*) uzoraka napravljena je u laboratoriju u Kanadi, ACME Analytical Laboratories LTD, Vancouver, Kanada. Dobiveni rezultati korišteni su u svrhu odredbe geokemijskog sastava stijene, korelacije uzoraka, pretpostavci o tipu protolita te izrade diskriminacijskih i faznih dijagrama za pojedine uzorke. Kemijske analize glavnih elemenata rađene su metodom emisijske spektroskopije s induktivno-spregnutom plazmom (ICP-AES), dok su analize elemenata u tragovima rađene pomoću masenog spektroskopa s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS). Prema **Rollinson (1993)** elementi kojih u stijeni ima više od 0,1% smatraju se glavnim elementima, a oni kojih ima manje od 0,1% su elementi u tragovima. Priprema uzoraka za većinu elemenata sastojala se od taljenja 0,2 g uzorka pomiješanog s litij-metaboratom / tetraboratom ( $\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). Plemeniti i ostali metali pripremani su otapanjem 0,5 g uzorka u zlatotopci. Granice detekcije za ICP-AES bila je 0,1%-1 ppm, a za ICP-MS 1 ppm-0,5 ppb.

Kao pomoć pri interpretaciji geokemijskih podataka korišten je GCDkit\_v.4.1 (GeoChemical Data toolkit) programski paket (Janoušek i dr., 2006).

### 3.2.2.6. Točnost i preciznost podataka

Rezultati analitičkih mjerenja vrednuju se na osnovi točnosti i preciznosti analitičkih metoda. Točnost je odstupanje izmjerene vrijednosti od stvarne vrijednosti, dok je preciznost mjera reproducibilnosti (tj. ponovljivosti) izmjerenih vrijednosti, ne uzimajući u obzir odstupanje srednje vrijednosti izmjerenih vrijednosti u odnosu na stvarnu vrijednost (Rose i dr., 1979). Procjena točnosti kod geokemijskih mjerenja provodi se pomoću međunarodnih referentnih standarada, dok se preciznost može mjeriti pomoću vlastitih uzoraka. Mjerenje preciznosti analize radi se pomoću standardnih uzoraka koji su sastavom slični analiziranim uzorcima.

Točnost se dobiva iz omjera srednje analizirane vrijednosti i preporučene vrijednosti; što je omjer bliži broju jedan, analiza je točnija. Da bi točnost bila dobra, analiza mora zadovoljiti sljedeći kriterij:  $0,70 < x/RV < 1,3$  ( $x$  je srednja analizirana vrijednost,  $RV$  preporučena vrijednost) (Rose i dr., 1979). Točnost određivanja sadržaja makroelemenata i mikroelemenata procijenjena je pomoću standarda SO-18 za makroelemente i SO-18, DS 10 i OREAS45EA za mikroelemente (standardi ACME laboratorija). Omjer izmjerene i preporučene vrijednosti ( $x/RV$ ) za sve makroelemente okarakteriziran je kao zadovoljavajući (Tablica 3.5, Tablica 3.6). Također, točnost je zadovoljavajuća i za većinu mikroelemenata.

**Tablica 3.5. Točnost rezultata analiza dobivenih tehnikama ICP-AES i ICP-MS za standardni uzorak SO-18 CSC (standard ACME lab.).  $x$  je srednja analizirana vrijednost,  $RV$  je preporučena vrijednost, a  $x/RV$  je njihov omjer, LOI – gubitak žarenjem.**

Element	Jedinica	SO-18 CSC (standard)				
		1. mjerjenje	2. mjerjenje	$x$	$RV$	$x/RV$
SiO <sub>2</sub>	%	58,18	58,29	58,24	58,47	1,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	14,07	14,13	14,10	14,23	0,99
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	7,58	7,54	7,56	7,67	0,99
MgO	%	3,39	3,37	3,38	3,35	1,09
CaO	%	6,34	6,31	6,33	6,42	0,99
Na <sub>2</sub> O	%	3,69	3,66	3,68	3,71	0,99
K <sub>2</sub> O	%	2,17	2,15	2,16	2,17	1,00
TiO <sub>2</sub>	%	0,69	0,69	0,69	0,69	1,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0,79	0,78	0,79	0,83	0,95
MnO	%	0,39	0,39	0,39	0,39	1,00

SO-18 CSC (standard)						
Element	Jedinica	1. mjerenje	2. mjerenje	x	RV	x/RV
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,55	0,54	0,55	0,55	0,99
Ni	ppm	46,00	39,00	42,50	44,00	0,97
Sc	ppm	24,00	24,00	24,00	25,00	0,96
LOI	%	1,90	1,90	1,90		
Total	%	99,75	99,75	99,75		
Ba	ppm	472,00	465,00	468,50	514,00	0,91
Be	ppm	<1	<1			
Co	ppm	26,60	24,00	25,30	26,20	0,97
Cs	ppm	6,10	6,50	6,30	7,10	0,89
Ga	ppm	15,40	15,40	15,40	17,60	0,88
Hf	ppm	9,30	9,20	9,25	9,80	0,94
Nb	ppm	18,30	18,00	18,15	19,30	0,94
Rb	ppm	26,80	27,10	26,95	28,70	0,94
Sn	ppm	13,00	13,00	13,00	15,00	0,87
Sr	ppm	360,60	370,70	365,65	407,40	0,90
Ta	ppm	6,40	6,50	6,45	7,40	0,87
Th	ppm	10,20	8,90	9,55	9,90	0,96
U	ppm	15,70	13,90	14,80	16,40	0,90
V	ppm	202,00	191,00	196,50	200,00	0,98
W	ppm	15,30	14,20	14,75	14,80	1,00
Zr	ppm	280,70	279,90	280,30	290,00	0,97
Y	ppm	26,10	27,60	26,85	29,00	0,93
La	ppm	11,10	10,90	11,00	12,30	0,89
Ce	ppm	24,10	23,30	23,70	27,10	0,87
Pr	ppm	3,20	3,02	3,11	3,45	0,90
Nd	ppm	13,20	11,80	12,50	14,00	0,89
Sm	ppm	2,77	2,50	2,64	3,00	0,88
Eu	ppm	0,80	0,73	0,77	0,89	0,86
Gd	ppm	2,58	2,78	2,68	2,93	0,91
Tb	ppm	0,42	0,47	0,45	0,53	0,84
Dy	ppm	2,84	2,63	2,74	3,00	0,91
Ho	ppm	0,59	0,54	0,57	0,62	0,91
Er	ppm	1,63	1,54	1,59	1,84	0,86
Tm	ppm	0,27	0,24	0,26	0,27	0,94
Yb	ppm	1,75	1,68	1,72	1,79	0,96
Lu	ppm	0,25	0,25	0,25	0,27	0,93

**Tablica 3.6. Točnost rezultata analiza dobivenih tehnikama ICP-AES i ICP-MS za standardne uzorke DS10 i OREAS45EA (standardi ACME lab.). x je srednja analizirana vrijednost, RV je preporučena vrijednost, a x/RV je njihov omjer.**

Element	Jedinica	DS10 (standard)			OREAS45EA (standard)		
		x	RV	x/RV	x	RV	x/RV
Mo	ppm	15,90	14,69	1,08	1,40	1,39	1,01
Cu	ppm	156,80	154,61	1,01	693,90	709,00	0,98
Pb	ppm	158,20	150,55	1,05	15,60	14,30	1,09
Zn	ppm	373,00	370,00	1,01	30,00	28,90	1,04
Ni	ppm	76,70	74,60	1,03	391,90	381,00	1,03
As	ppm	44,80	43,70	1,03	9,70	9,10	1,07
Cd	ppm	2,50	2,49	1,00	<0,1	0,02	
Sb	ppm	6,40	8,23	0,78	0,20	0,20	1,00
Bi	ppm	12,90	11,65	1,11	0,30	0,26	1,15
Ag	ppm	2,10	2,02	1,04	0,20	0,26	0,77
Au	ppb	113,20	91,90	1,23	56,60	53,00	1,07
Hg	ppm	0,48	0,30	1,60	<0,01		
Tl	ppm	5,40	5,10	1,06	<0,1	0,07	
Se	ppm	2,70	2,30	1,17	<0,5	0,60	

Preciznost mjerenja izražava se koeficijentom varijacije (CV) koji se dobiva iz omjera standardne devijacije (s) i srednje vrijednosti ponovljenih mjerenja (x);

$$CV = s / x (\%)$$

Prosječna vrijednost koeficijenta varijacije u laboratorijskim uvjetima je od 3 do 10% (Rose i dr., 1979). Preciznosti mjerenja koncentracija mikroelemenata i makroelemenata napravljena je na standardu SO-18 za makroelemente i za dio mikroelemenata (Tablica 3.7). Preciznost nije mjerena na elementima: Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, As, Cd, Sb, Bi, Ag, Au, Hg, Tl i Se. Za navedene elemente mjerena je točnost pomoću dva standarda; DS10 i OREAS45EA (standardi ACME laboratorija).

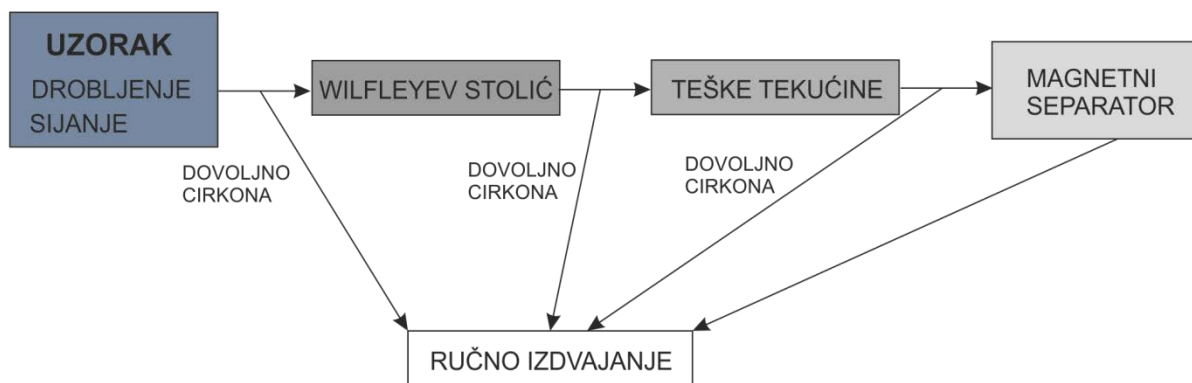
**Tablica 3.7. Preciznost rezultata analiza dobivenih tehnikama ICP-ES i ICP-MS (SO-18/ CSC (1) i SO-18/ CSC (2) ponovljene analize na standardu SO-18/ CSC (standard ACME lab, x – srednja vrijednost ponovljenih analiza, s – standardna devijacija, CV – koeficijent varijacije, LOI – gubitak žarenjem).**

Element	Jedinica	SO-18/ CSC (standard)				
		1. mjerenje	2. mjerenje	x	s	CV (%)
SiO <sub>2</sub>	%	58,18	58,29	58,24	0,08	0,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	14,07	14,13	14,10	0,04	0,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	7,58	7,54	7,56	0,03	0,37
MgO	%	3,39	3,37	3,38	0,01	0,42
CaO	%	6,34	6,31	6,33	0,02	0,34
Na <sub>2</sub> O	%	3,69	3,66	3,68	0,02	0,58
K <sub>2</sub> O	%	2,17	2,15	2,16	0,01	0,65

		SO-18/ CSC (standard)				
Element	Jedinica	1. mjerenje	2. mjerenje	x	s	CV (%)
TiO <sub>2</sub>	%	0,69	0,69	0,69	0,00	0,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0,79	0,78	0,79	0,01	0,90
MnO	%	0,39	0,39	0,39	0,00	0,00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,55	0,54	0,55	0,00	0,91
Ni	ppm	46,00	39,00	42,50	4,95	11,65
Sc	ppm	24,00	24,00	24,00	0,00	0,00
LOI	%	1,90	1,90	1,90	0,00	0,00
Total	%	99,75	99,75	99,75	0,00	0,00
Ba	ppm	472,00	465,00	468,5	4,95	1,06
Be	ppm	<1	<1			
Co	ppm	26,60	24,00	25,30	1,84	7,27
Cs	ppm	6,10	6,5	6,30	0,28	4,49
Ga	ppm	15,40	15,4	15,40	0,00	0,00
Hf	ppm	9,30	9,2	9,25	0,07	0,76
Nb	ppm	18,30	18	18,15	0,21	1,17
Rb	ppm	26,80	27,1	26,95	0,21	0,79
Sn	ppm	13,00	13,00	13,00	0,00	0,00
Sr	ppm	360,60	370,70	365,65	7,14	1,95
Ta	ppm	6,40	6,50	6,45	0,07	1,10
Th	ppm	10,20	8,90	9,55	0,92	9,63
U	ppm	15,70	13,90	14,80	1,27	8,60
V	ppm	202,00	191,00	196,5	7,78	3,96
W	ppm	15,30	14,20	14,75	0,78	5,27
Zr	ppm	280,70	279,90	280,30	0,57	0,20
Y	ppm	26,10	27,60	26,85	1,06	3,95
La	ppm	11,10	10,90	11,00	0,14	1,29
Ce	ppm	24,10	23,30	23,70	0,57	2,39
Pr	ppm	3,20	3,02	3,11	0,13	4,09
Nd	ppm	13,20	11,80	12,50	0,99	7,92
Sm	ppm	2,77	2,50	2,64	0,19	7,25
Eu	ppm	0,80	0,73	0,76	0,05	6,47
Gd	ppm	2,58	2,78	2,68	0,14	5,28
Tb	ppm	0,42	0,47	0,45	0,04	7,95
Dy	ppm	2,84	2,63	2,74	0,15	5,43
Ho	ppm	0,59	0,54	0,565	0,04	6,26
Er	ppm	1,63	1,54	1,59	0,06	4,02
Tm	ppm	0,27	0,24	0,25	0,02	8,32
Yb	ppm	1,75	1,68	1,72	0,05	2,89
Lu	ppm	0,25	0,25	0,25	0,00	0,00

### 3.2.2.7. Analize cirkona metodama laserske ablacije (LA), induktivno-spregnuta plazma (ICP), multikolektor (MC) i maseni spektrometar (MS)

Analizom cirkona na LA-ICP-MC-MS-u dobiven je udio izotopa urana, torija i olova u pojedinim zonama rasta cirkona. Pomoću tih podataka je izračunato vrijeme formiranja pojedinih zrna cirkona i njihovih zona. Priprema uzorka sastoji se od standardiziranog niza postupaka (**Slika 3.9**) koji ovise o koncentraciji zrna cirkona u uzorku i njihovoj kvaliteti.



**Slika 3.9.** Shematski prikaz postupaka u separaciji cirkona iz uzorka stijene.

Cilj pripreme je izdvojiti cirkone iz stijene pa ih potom montirati u „tabletice“ od epoksi smole (Korapox ili EpoFix, proizvođača Struers), koje se potom poliraju dok se cirkoni ne stanje na pola debljine. Cirkoni su izdvajani na Sveučilištu u Beču u Laboratoriju za geokronologiju, a snimani su na elektronskom mikroskopu u Austrijskom geološkom institutu (GBA, Geologische bundesanstalt) s BSE i CL detektorom. Nakon čišćenja od površinskih nečistoća, uzorak se drobi u mlinu s čeljustima na veličinu čestica oko 1 mm. Nakon prolaska uzorka kroz mlin, uzorak se prosijava (izbjegava se ponovno drobljenje uzorka jer se tim postupkom potencijalno oštećuju cirkoni). Nakon drobljenja cirkoni se prosijavaju kroz sita s otvorima od 1 mm i 0,3 mm. Frakcija koja je manja od 0,3 mm se stavlja na Wilfleyev stolić („mokri stolić“) gdje se izdvajaju teži minerali od prašine i lakših minerala (uglavnom tinjci, kvarc i feldspati) (**Slika 3.10**). Nakon toga se pod lupom iz frakcije težih zrna izdvajaju zrna cirkona. Ukoliko njihov udio nije zadovoljavajući (što ovisi o količini uzorka i koncentraciji cirkona u njemu, što će također biti važno i u idućim koracima), kreće se u postupak ručnog separiranja iglicom pod stolnom lupom (poželjno je da lupa ima mogućnost obasjavanja uzorka od ispod i odozgo). Ukoliko udio cirkona nije dovoljan, sljedeći korak je separacija u teškim tekućinama (npr. dimetil-iodid, bromoform...), nakon čega se udio cirkona iz teške frakcije provjerava pod lupom i opet odlučuje da li je udio cirkona dovoljan za ručnu separaciju ili nije. Ukoliko jest, kreće se s ručnom separacijom pomoću iglice pod lupom.



Ukoliko udio cirkona nije zadovoljavajuć, tada se teška frakcija nastavlja separirati Frantzovim izodinamskim magnetnim separatorom (**Slika 3.10**).



**Slika 3.10.** Lijevo: Wilfleyev stolić (iz Sveučilišta u Beču, Laboratorij za geokronologiju), desno: Frantzov izodinamski magnetni separator (Hrvatski geološki institut).

Nakon toga se iz nemagnetične frakcije pod lupom iglicom ručno separiraju cirkoni. Potrebno je izdvojiti barem 300 zrna za adekvatnu analizu cirkona iz metasedimentne stijene. Izdvojeni cirkoni grupiraju se ovisno o rasponu veličina sakupljenih cirkona (npr. najveći, srednji i najmanji, ukoliko su podjednaki nije ih potrebno grupirati). Grupe se razlikuju za oko pola debljine zrna. Grupiranje se radi jer je sljedeći korak poliranje i stanjivanje cirkona na pola njihove debljine kako bi se dobio uvid u njihovu unutrašnju strukturu. U slučaju da je razlika u debljini cirkona koji su nalijepljeni na istu traku prevelika, tada bi se najmanji (najtanji) cirkoni u potpunosti izbrusili prilikom poliranja. Nakon što se cirkoni grupiraju, lijepe se na samoljepljivu traku na koju prethodno označimo okvir preparata (tj. „tabletica“). Nakon montiranja, na traku se stavlja kalup te se u kalup ulije epoksi smola (Korapox ili EpoFix, proizvođača Struers). Uzorak se suši u kalupu pet dana. Nakon toga se preparat (tj. „tabletica“) epoksi smole s cirkonima izvadi iz kalupa i započinje postupak stanjivanja cirkona dijamantnom pastom veličine čestica 3  $\mu\text{m}$  (DP-paste M, Struers). Nakon ujednačavanja površine, kad su zrna u prosjeku stanjena na oko pola debljine, prelazi se na dijamantnu pastu od 1  $\mu\text{m}$  (DP-paste P, Struers) te se uzorak polira do visokog sjaja. Tako pripremljeni cirkoni naparaju se ugljikom i snimaju na SEM-u u CL i BSE detektora. Slika cirkona napravljena BSE detektorom daje uvid u površinu zrna, dok CL slika daje uvid u unutrašnju građu pojedinog zrna cirkona. Tijekom mjerenja se nastojalo izbjeći mjerenja na mjestima gdje je površina cirkona raspucana. Također se nastojalo mjeriti samo jednu zonu rasta cirkona, što se vidi iz CL snimke. Cirkoni su mjereni i grupirani na temelju više kriterija, a to su odnos



duljine i širine zrna, veličina zrna, brojnost formi, očuvanost (zaobljenost) zrna, količina uklopaka i raspucalost zrna (**Pupin, 1980; Corfu i dr., 2003; Klötzli i dr., 2004; Hay i dr., 2010**).

**LA-ICP-MC-MS mjerenje** na cirkonima rađeno je na Tehničkom Sveučilištu u Grazu (TUG, Technische Universität Graz) u laboratoriju za geokronologiju. Laserska ablacija rađena je pomoću New Wave Research 193 lasera koji je spojen na Nu plasma II (-ICP-MC-MS). Mjerenje na LA-ICP-MC-MS-u može se podijeliti u nekoliko bitnih segmenata;

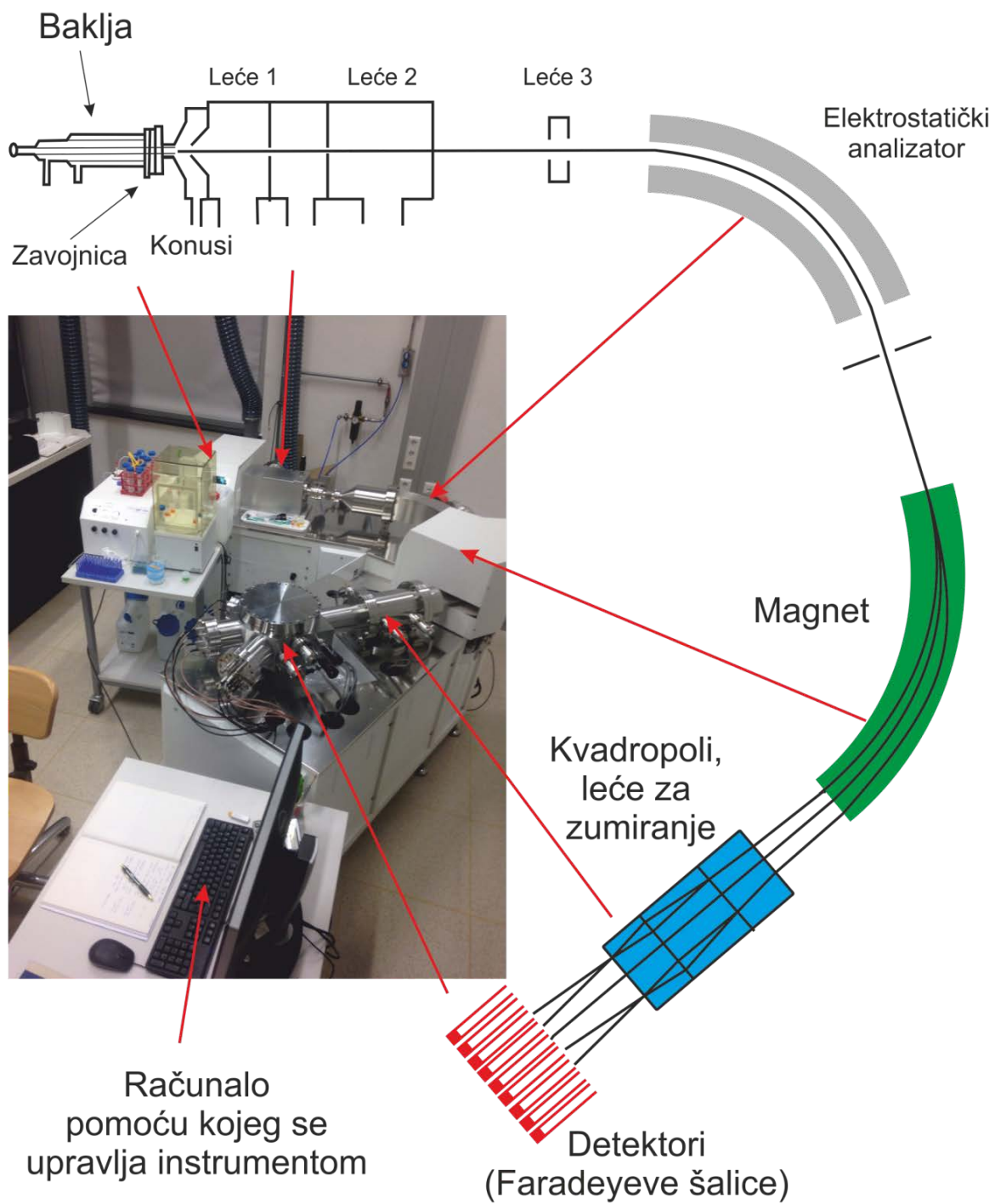
**Laserska ablacija** je postupak kojim se pomoću lasera u uvjetima negativnog tlaka plina helija abradira ciljani dio uzorka, pri čemu se sav materijal nastao uslijed ablacije zbog negativnog tlaka usisava i provodi na mjerenje na ICP-MC-MS. Prilikom ablacije koristi se linearan predložak te se izbjegavaju nečistoće i pukotine na zrnima (cilja se homogena, ravna i kompaktna površina). Pokušava se abladirati (tj. uzorkovati) samo pojedine zone bez miješanja s drugima, na način da linijski predložak prati jednu određenu zonu u što većoj duljini. To je bitno jer se tako dobiva podatak jednog događaja, tj. jedne epizode rasta. Frekvencija laserske zrake iznosila je 7 Hz, dok je intenzitet zrake bio od 100-90%, a snaga lasera 5-7 kJ. Korištena debljina laserske zrake bila je od 15-10  $\mu\text{m}$ , što je ovisilo o veličini zrna, njegovoj strukturi i o intenzitetima dobivenim na ICP-MC-MS-u.

**Mjerenje na ICP-MC-MS-u** rađena su na uređaju marke Nu plasma II. Glavni dijelovi uređaja su baklja, sustav leća, elektrostatski analizator, magnet, 2 kvadropola i maseni spektrometar koji se sastoji od detektora (Faradejevih šalica) (**Slika 3.11**). Na uređaj se spaja cijev koja s lasera dovodi uzorak kojeg „nosi“ struja helija. Cijeli uređaj je spojen i upravljan računalom. Prije mjerenja potrebno je kalibrirati i podesiti uređaj. Princip rada je takav da se, nakon što laser abladira uzorak cirkona, materijal prenosi do baklje ICP-a. U baklji se miješa s argonom i na izlazu iz baklje se ionizira u plazmi koja je zagrijana preko 3000°C. Nakon toga se dobiva zraka iona koja zatim kroz konuse ulazi u sustav elektromagnetskih leća koje namještanjem njihovog položaja oblikuju ionsku zraku na taj način da što bolje (tj. u što većem intenzitetu) pada na detektore. Cilj toga je dobiti što veće intenzitete i što stabilniju ionsku zraku. Mjerenje se sastojalo od 300 sekundi abladiranja zrna i mjerenja. Nakon četiri mjerenja standarda slijedilo je deset mjerenja uzoraka. Korišteni standardi su Plešovice cirkon (337 Ma) (**Sláma i dr., 2008**), M257 (561 Ma) (**Nasdala i dr., 2008**), 91500 (1065 Ma) (**Wiedenbeck i dr., 1995**) i Mud Tank (732 Ma) (**Black i Gulson, 1978**). Primarni standard korišten prilikom istraživanja bio je Plešovice cirkon (**Sláma, 2008**) dok su ostali bili sekundarni.

**Obrada signala** u omjere koncentracija uranovih, olovnih i torijevih izotopa napravljena je u "LamTool U-Th-Pb VI" (**Microsoft Excel-tablica osmišljena od dr. sc. Urs Klötzli**). Nakon redukcije podataka (engl. *data reduction*), dobiveni omjeri su statistički obrađeni u programu Isoplot\_v.3.7 (**Ludwig, 2008**).

Kvantitativni pristup analize cirkona najčešće se primjenjuje pri analizi detritnih cirkona. Temelji se na mjerenju zrna iz cijele populacije cirkona iz uzorka (**Andersen, 2005**). Da bi se to ostvarilo, potrebno je potencirati nasumičnost pri odabiru cirkona prilikom ručnog izdvajanja (**Dodson, i dr., 1988; Siracombe, 2000; Vermeesch, 2004**) i uz to izabrati najbolja zrna iz uzorka (**Andersen, 2005**). Velik broj mjerenja omogućava određeni stupanj sigurnosti da smo istraživanjem obuhvatili cijelokupnu populaciju cirkona iz uzorka. Prema **Vermeesch (2004)** najmanje 117 cirkona mora biti analizirano da bi se to ostvarilo, dok je prema **Dodsonu i dr. (1988)** dovoljno 59. Prema **Andersenu (2005)** potrebno je analizirati najmanje 35-70 nasumično odabranih cirkona te jedna grupa odabranih cirkona (najboljih karakteristika). Za analizu tako velikog broja cirkona najprikladnija je metoda LA-ICP-MC-MS jer može u relativno kratkom periodu izmjeriti velik broj zrna (vrijeme jednog mjerenja iznosi otprilike od 100 od 300 sekundi).

Sve greške prikazane su kroz  $2\sigma$  standardnu devijaciju. Grupiranje starosti zasnovano je na tri ili više podatka koji se preklapaju unutar  $2\sigma$  varijacije. Podatci starosti cirkona također prikazani su i pomoću Kernel Density Estimation, što je zapravo robusnija i za ovakve podatke preciznija verzija dijagrama vjerojatnosti (engl. *Probability density plot*) (**Vermeesch, 2012**). Spomenuti dijagram konstruiran je pomoću softvera „DensityPlotter“, dostupnog na internetskoj stranici: <http://densityplotter.london-geochron.com>.

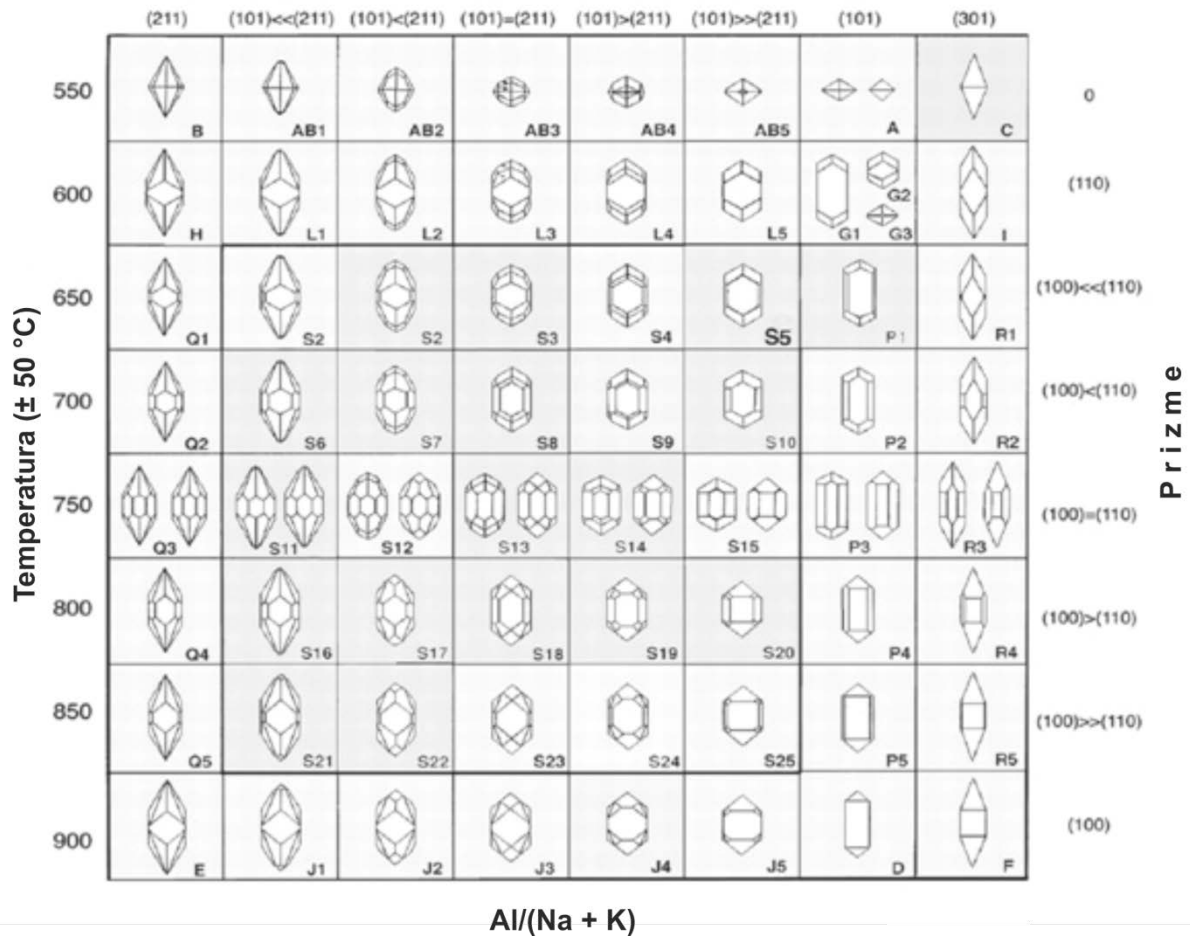


Slika 3.11. Shematski prikaz MC-ICP-MS instrumentarija. Shematski nacrtani dijelovi nisu u realnom omjerima veličina (modificirano prema: Yang, 2009). Na fotografiji je ICP-MC-MS (Nu plazma II), instrument na kojemu su vršena mjerenja iz ove disertacije.

### 3.2.2.8. Morfologija cirkona

Metodu morfološke analize cirkona prvi je uveo **Pupin (1980)** koji je na temelju morfoloških karakteristika zrna zaključivao o brzini njihova rasta, što je dovodio u vezu s izvorišnim stijenama cirkona. Zbog sposobnosti zadržavanja značajki vanjske i unutarnje građe cirkona tijekom magmatskih, metamorfnih i erozijskih procesa, smatra se da su cirkoni pogodni za statističku analizu morfoloških karakteristika. Kod cirkona u magmatskim sustavima često izostaju forme baznog pinakoida tj. imaju forme prizmi i dipiramida s omjerom duljine i širine od 1 do 5. Taj omjer je uglavnom uvjetovan brzinom kristalizacije, pri čemu izduženi (oni s većim omjerom) ukazuju na bržu kristalizaciju, a okruglasti cirkoni (s manjim omjerom) upućuju na sporu kristalizaciju i sporiji rast. Kemijski sastav i temperatura medija u kojem kristaliziraju također imaju utjecaj na morfologiju cirkona (**Pupin i Turco, 1972; Benisek i Finger, 1993; Vavra, 1993; Balen i dr., 2015a**). Morfološka analiza cirkona zasniva se na korelaciji rasta prizmatskih ploha s temperaturom kristalizacije i korelaciji rasta dipiramidalnih ploha s kemijskim sastavom okoline (**Pupin, 1980; Vavra, 1993; Sturm, 1999; 2010; 2014**). Metoda je uspostavljena na promatranju statističke učestalosti pojavljivanja određenih tipova kristala cirkona u granitima te je na temelju navedenih parametara konstruiran kolokvijalno zvani „Pupinov dijagram“. U Pupinovom dijagramu (**Slika 3.12**) kristali cirkona klasificirani su na temelju razvoja kombinacija tetragonskih prizmi {100} i {110} te najčešćih dipiramida; ditetragonske {211} i tetragonskih {101} i/ili {301}. Cirkoni nastali u hiperaluminoznom ili hipoalkalnom mediju pokazuju vrlo dobro razvijene plohe ditetragonske dipiramide {211}, dok cirkoni porijeklom iz hiperalkalnog ili hipoaluminoznog medija imaju dobro razvijene plohe {101} tetragonske dipiramide. Prema tome, kemijski sastav predstavljen je kroz I.A. indeks tj. omjer Al/alkalije i zajedno s indeksom temperature (I.T.) kontrolira kakve će se forme razviti, odnosno koji tip kristala cirkona će se razviti u različitim granitima, ali i drugim stijenama. Prema Pupinu, graniti porijeklom iz kore sadrže cirkone niskih I.A. i I.T. dok graniti porijeklom iz plašta sadrže cirkone visokih I.A. i I.T.

### Dipiramide

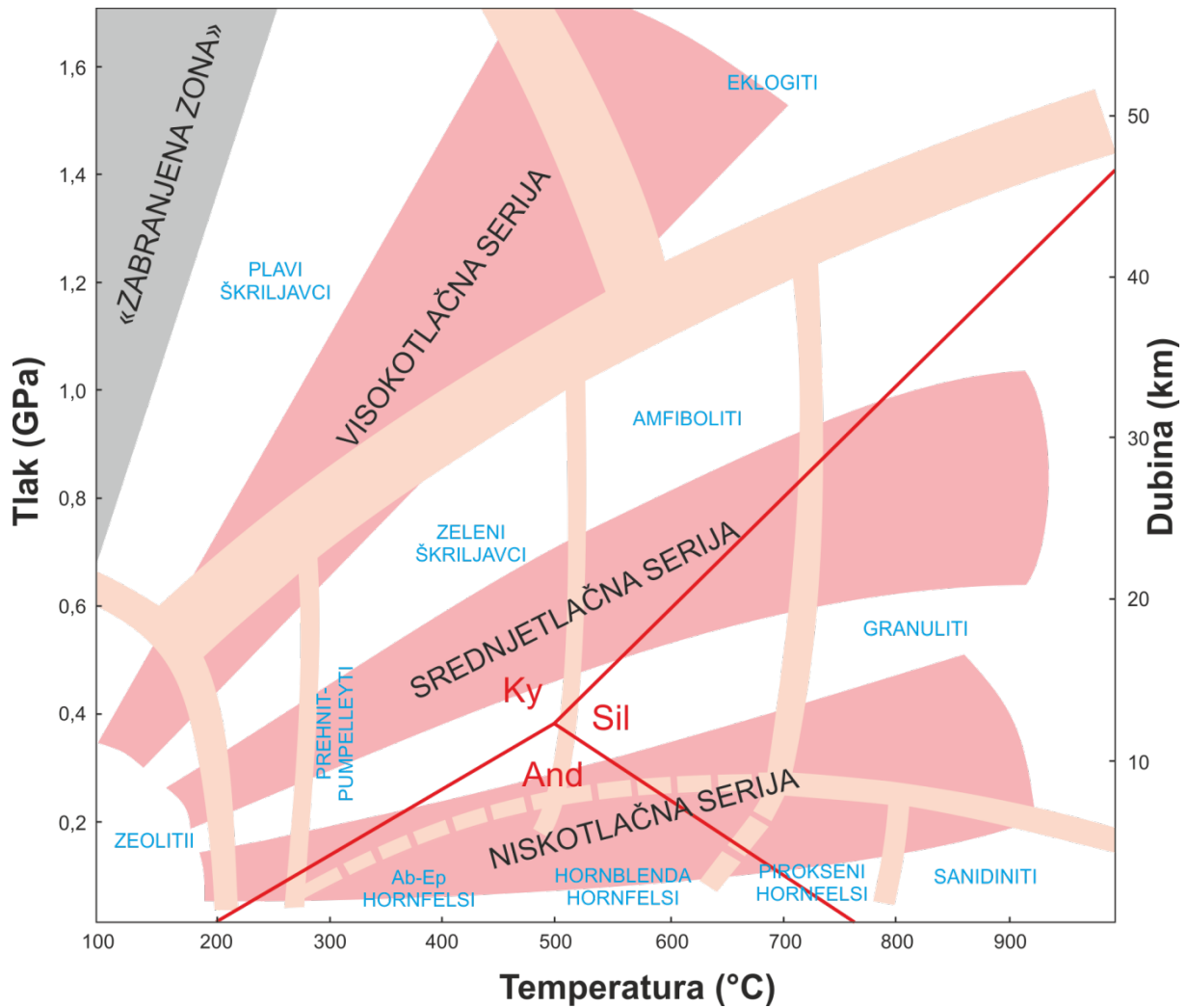


Slika 3.12. Tipološka podjela kristala cirkona prema Pupin (1980).

### 3.2.2.9. Termodinamski modeli i izračuni

U termodinamici se gotovo sve odvija zbog težnje sustava ka ravnoteži. U petrografskoj interpretaciji uzoraka kroz termodinamske modele i izračune, moguće je promatrati nekoliko postignutih stanja ravnoteže sustava. Tijekom evolucije stijene neka stanja su postignuta kao odraz ravnoteže sustava, „neka nisu postignuta zbog neostvarenih ravnotežnih uvjeta „a postoje i ona stanja u kojima ravnoteža nije u potpunosti ostvarena. Što duže stijena (sustav) trpi određene uvijete, veći volumen stijene će postići ravnotežu. U početku će se u stijeni pojaviti manji volumeni (domene) koji će postići ravnotežu, ali stijena (sustav) kao cjelina neće biti u ravnoteži. Tek nakon dovoljno vremena, cijeli će sustav postići ravnotežu. Ova teorija mozaične ravnoteže je vrlo bitna jer dopušta postojanje ravnoteže u mnogim slučajevima gdje imamo veći sistem koji nije dosegao ravnotežu, što nije rijedak slučaj u prirodi. Dobar primjer je ravnoteža između biotita i klorita, koja može pokazivati velik raspon u mikroskopskom preparatu. Takvi rasponi iskusnom petrologu omogućavaju da zaključi koliki je stupanj ravnoteže tog sistema (**Powell, 1978**). Tektonski procesi poput boranja i navlačenja puno kraće traju od termalne relaksacije tog događaja. S obzirom na to, kad tektonski događaj poremeti termalnu strukturu, ona će nakon tektonskog događaja još dugo vremena postizati svoje ravnotežno stanje. Metamorfna prošlost (P–T put) koju stijena prođe bit će funkcija tektonske preturbacije i određenog termalnog uravnoteženja (hlađenja). Nastali P-T put je dobiven praćenjem specifične povijesti stijene u tom ciklusu. Petrolozi imaju obrnut pristup, tako da dedukcijom iz metamorfnih asocijacija, ovisno o problemu koji rješavaju tj. o tektonskom događaju koji žele opisati, zaključuju o P–T putu kroz koji je stijena prošla, što je jedan od ciljeva geotermobarometrije.

Svaki metamorfni facijes karakteriziraju određeni P-T uvjeti. Metamorfni facijesi na P-T dijagramu podijeljeni na tri razvoja; visokotlačni (engl. *High P/T Series*); srednjotlačni (engl. *Medium P/T Series*) i niskotlačni (engl. *Low P/T Series*) (preuzeto i modificirano iz **Winter, 2010**) (**Slika 3.13**).



Slika 3.13. Metamorfni facijesi na P-T dijagramu, podijeljeni na tri razvoja; visokotlačni; srednjotlačni i niskotlačni (preuzeto i modificirano iz Winter, 2010).

### 3.2.2.9.1. Geotermometrijska i geobarometrijska analiza

Geotermobarometrijska analiza uključuje mjerenja i proračune kojim se određuju vrijednosti temperatura i tlakova određenih faznih stabilnosti koje nalazimo u stijenama. Vrlo je korisna pri kvantificiranju, a samim time i u rekonstrukciji P-T puta promatrane stijene. Fundamentalna jednadžba koja opisuje formalne termodinamske međuodnose tlaka, temperature i mineralnog sastava, a ujedno i osnova svih računanja mineralnih ravnoteža kao funkcije navedenih parametara glasi:

$$\Delta G(P, T, X) = 0$$

$$= \Delta H(298,1) + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$+ \int_1^P \Delta V dP - T(\Delta S(298,1) + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT) + RT \ln K_{eq}$$

$\Delta G$  – Gibbsova slobodna energija

$\Delta S$  – Entropija

$\Delta H$  – Entalpija

$\Delta V$  – Volumen

$\Delta C_p$  – toplinski kapacitet reakcije

P – tlak

R – opća plinska konstanta

$K_{eq}$  – konstanta ravnoteže reakcije

Geotermometrijska i geobarometrijska analiza pomoću ovisnosti tlaka i temperature o konstanti ravnoteže omogućavaju izračun ravnotežnih metamorfnih temperatura i tlakova. Geotermometri se zasnivaju na reakcijama koje su osjetljive na promjenu temperature (velik  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ), a slabo su osjetljive na promjenu tlaka (mala vrijednost  $\Delta V$ ). Geobarometri su pak osjetljivi na promjene tlaka, a slabo reagiraju na promjene temperature (male vrijednosti  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ). Pojam geotermobarometrija objedinjuje oba analitička postupka, a opisuje reakcije između krutih faza tako da su rezultati neovisni o parcijalnim tlakovima tekućih faza (**Spear, 1993**).

Generalno gledajući, princip geotermobarometrije je jednostavan: vrijednosti entalpije, entropije, toplinskog kapaciteta i volumena su poznate iz eksperimentalnih kalibracija ili termodinamskih tablica. Vrijednost konstante ravnoteže za uzorak je dobivena određivanjem sastava koegzistirajućih faza pomoću analitičkog uređaja poput elektronske mikroprobe ili sličnog instrumenta koji ima prostornu razlučivost od oko 1  $\mu\text{m}$ . Pomoću tih podataka se konstruira linija konstantne ravnoteže na P-T dijagramu, a iz toga je očito da je uzorak na jednom mjestu te linije postigao ravnotežu. Kada se napravi još jednu takvu liniju ravnoteže na nekim drugim fazama iz uzorka, presjecište tih dvaju linija na P-T dijagramu daje mjesto na dijagramu gdje je uzorak u jednom trenutku bio u ravnoteži. Takvo mjesto na dijagramu je samo jedan dio metamorfne povijesti uzorka (P-T-t- tlak, temperatura, i vrijeme).

Odabir geotermobarometara ovisi prvenstveno o mineralnoj zajednici prisutnoj u stijenskom uzorku, a zatim i o tome koji metamorfni događaj istražujemo. U literaturi se može



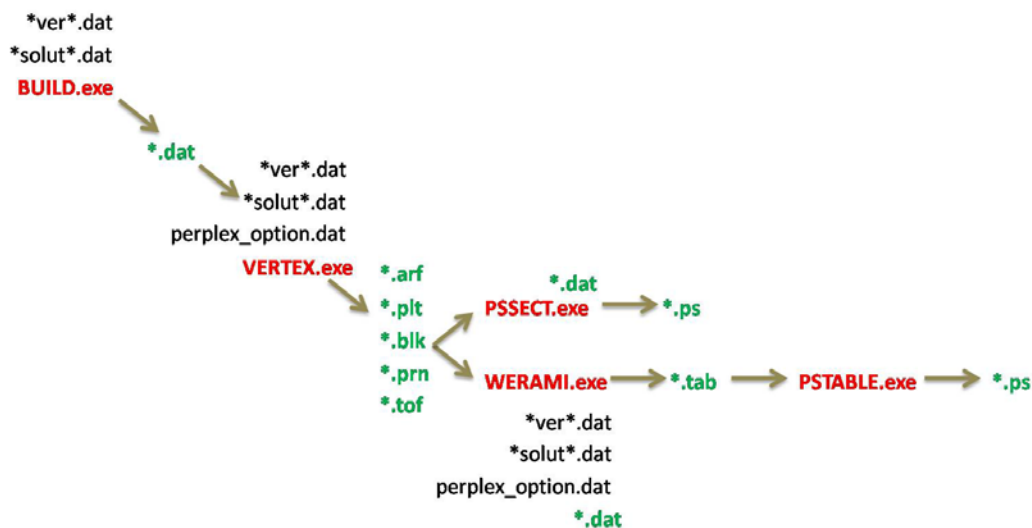
naći velik broj kalibracija za razne geotermometre i geobarometre. Geotermometri se generalno mogu podijeliti na geotermometre zamjene od kojih je najkorištenija zamjena Fe s Mg i geotermometri solvusa koji se zasnivaju na sastavu faza koje koegzistiraju na liniji solvusa (npr. zamjena Ca i Mg kod piroksena i karbonata te zamjena Na i K kod feldspata) (Spear, 1993). Najrašireniji geobarometri zasnivaju se na mrežnim zamjenama, najčešće se koriste granati i plagioklasi (kod granata se prati grossularna komponenta, a kod plagioklasa anortitna). Drugi najpoznatiji geobarometri toga tipa su vezani uz reakcije između almandinske komponente granata i Fe-Ti oksidnih faza, a najpoznatiji je GRAIL geobarometar (granat-rutil- $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ -ilmenit-kvarc). Postoji još nekoliko geobarometara sličnoga principa, a vrlo često se u stijenama niskog stupnja metamorfizma kao barometar koristi sadržaj fengitne komponente u muskovitu (Spear, 1993).

Za svaki mineralni sastav može postojati više mineralnih ravnoteža koje se mogu koristiti ili kao geobarometri ili kao geotermometri, a također postoji i više kalibracija za iste. Dostupni su i računalni programi koji nam pomažu u izradi kalibracija i crtanju faznih dijagrama i izopleta (npr. THERMOCALC, TheriakDomino i PerpleX).

#### 3.2.2.9.2. Izrada faznog dijagrama pomoću PERPLEX-a

Stabilne mineralne asocijacije za određeni kemijski sastav stijene moguće je prikazati kroz raspon temperatura i tlakova pomoću dijagrama faznih ravnoteža (engl. *pseudosection*). Moguće je odrediti i prikazati sastav određenog minerala za željeni raspon temperature i tlaka te rekonstruirati P-T put kojeg je stijena prošla od svog nastanka do danas. Dijagram faznih ravnoteža, odnosno pseudopresjek, sastoji se od zasebnih polja koja predstavljaju skup faza koje su uravnotežene pri točno određenim temperaturama i tlakovima.

Pseudopresjeci su izrađeni softverskim paketom Perple\_X v.6.6.6 koji u sebi sadrži potprograme (BUILD.exe, VERTEX.exe, PSSECT.exe, WERAMI.exe i PSTABLE.exe) koji služe za termodinamičke izračune i njihove grafičke prikaze (Connolly i Petrini, 2002). Uz njih se koriste i datoteke koje sadrže baze termodinamičkih podataka (\*ver\*.dat), podatke termodinamičkih modela otopine (\*solut\*.dat) i podatke za definiranje parametara (perplex\_option.dat). Sijed korištenja potprograma prilikom izrade pseudopresjeka prikazan je na Slici 3.14, pri čemu su potprogrami prikazani crvenom bojom, a izlazni produkti zelenom.



Slika 3.14. Prikaz slijeda upotrebe računalnih podprograma za izradu dijagrama pseudopresjeka pomoću Perple\_X softverskog paketa.

Nakon pokretanja potprograma BUILD.exe koji koristi razne datoteke potrebne za izračune, stvara se datoteka \*.dat koja je nužna za kasnije etape izračuna. VERTEX.exe koristi prethodno nastalu datoteku pri izračunu faznih ravnoteža, pritom generirajući datoteke \*.arf, \*.plt, \*.blk, \*.prn i \*.tof. Potprogram PSSECT.exe zatim konstruira pseudopresjek tj dijagram faznih ravnoteža u okviru \*.ps datoteke koja se kasnije obrađuje grafičkim programima. Potprogramom WERAMI.exe se izrađuju i prikazuju izoplete sastava određenog minerala, za što je potrebno definirati mineralnu fazu, komponente brojnika i nazivnika, njihove molarne vrijednosti i gustoću mreže za interpolaciju izopleta. Kao rezultat, generira se datoteka \*.tab koja u sebi sadrži vrijednosti izopleta sastava za sva sjecišta mreže pri određenom tlaku i temperaturi. Koristi se dalje u potprogramu PSTABLE.exe koji kao finalni produkt daje \*.ps datoteku koja se potom obrađuje u grafičkim programima.

Za rekonstruiranje P-T uvjeta se osim pseudopresjeka koriste prikladni geotermometri i geobarometri, ovisno o sadržanim mineralnim fazama, a u istraživanim metasedimentnim stijenama korištene su faze fengit, klorit, parovi klorit-kloritoid.

### 3.2.2.9.3. Kloritni geotermometar

Prema **Bourdelle i Cathelineau (2015)** pri određivanju temperature nastanka klorita postoje tri pristupa. Jedan se zasniva na empirijskoj kalibraciji koja je direktno vezana uz sastav klorita i temperaturu. Većina ovakvih izračuna odnosi se na varijacije koncentracija tetraedrijskog aluminija. Problem ovih metoda je to što ne uzimaju u obzir tri glavne kationske zamjene koje se dešavaju u kloritima; feromagnezijska ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ ),

Tschermakitna ( $\text{Al}^{\text{IV}}\text{Al}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Si}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})$ ) i di/triooktaedrijska ( $3(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) = \square + 2\text{Al}^{\text{VI}}(\square - \text{oktaedrijska vakancija})$ ). Neki od primjera tog kloritnog geotermometra su **Cathelineau i Nieva (1985)** i **Zang i Fyfe (1995)**. Drugi pristup temeljen je na termodinamskim bazama podataka, pri čemu se uzima u obzir 'neidealnost' čvrstih otopina i utjecaj tlaka. Ovaj pristup je najrigorozniji, a ovisi o kvaliteti termodinamskih modela napravljenih za termometriju klorita (**Lanari i dr., 2014**). Model nije primjenjiv za većinu niskotemperaturnih klorita jer njihov izbor krajnjih članova nije pogodan za Si bogate klorite ( $\text{Si} > 3$  apfu), što je slučaj kod većine sedimentnih stijena i stijena hidrotermalnog postanka. Treći pristup je semiempirijski, obuhvaća ravnotežu kvarca i klorita i koristi odnose aktivnosti krajnjih OH članova pomoću kojih veže sastav klorita i temperatura kroz konstantu ravnoteže  $K$  (**Lanari i dr., 2014; Bourdelle i dr., 2015**). Ovi termometri su jednostavni za korištenje, nije im potreban „*bulk rock*“ sastav, iskoristivi su za dijagenetske i niskotemperaturne uvjete, a pogodni su za temperaturne uvjete Si bogatih klorita ( $> 3$  apfu). Ova vrsta termometara primjenjiva je za uvjete niskih tlakova i temperatura, pogotovo za hidrotermalne uvjete, tj. za sisteme gdje aktivnost vode značajno varira. Nasuprot empirijskim termometrima, termometri **Inoue i dr. (2009)** i **Bourdelle i dr. (2013)** predviđaju jedan sastav klorita u odnosu na jednu temperaturu formiranja. Na bilo kojoj fiksnoj temperaturi postoji određeni raspon ravnoteže ( $K$ ) u sastavu klorita te se on može izračunati.

#### 3.2.2.9.4. Klorit - kloritoidni geotermometar

Klorit - kloritoidni geotermometar prema **Vidal i dr. (1999)** zasniva se na reakciji: Fe kloritoid + Mg klorit = Mg kloritoid + Fe klorit. Izraz za izmjenu Fe i Mg između klorita i kloritoida koji su u ravnoteži glasi:  $K_D = (\text{Fe}/\text{Mg})_{\text{Cld}} / (\text{Fe}/\text{Mg})_{\text{Chl}}$ , a izraz za temperaturu iz te reakcije glasi:

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{1977.7}{(\ln K_D + 0.97)} - 273.15$$

Navedeni termometar nije primjenjiv za minerale s povećanim sadržajem Fe i Mg. Da bi termometar bio precizan i pouzdan, trebaju biti zadovoljeni sljedeći uvjeti: mjereni parovi klorita i kloritoida moraju biti međusobno u ravnotežnom stanju (minerali moraju koegzistirati u istom preparatu, pri tom treba obratiti pažnju tijekom mjerenja na eventualnu zonalnost), mjerenja koja daju više od 1 težinskog postotka MnO ili 2 težinska postotka  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  ne smiju se uzimati u obzir.

### 3.2.2.9.5. Fengitni geobarometar

U ovom radu Fengitom će se smatrati muskovit s povišenim sadržajem silicija, tj. s omjerom silicija i tetraedrijskog aluminijskog većim od 3, a oktaedrijski aluminij zamijenjen je u određenoj mjeri dvovalentnim željezom i magnezijem. Nastaje pri visokim tlakovima i niskim do srednjim temperaturama. Poznato je da bijeli tinjci s povećanjem pritiska u uvjetima regionalnog metamorfizma sadrže više fengitne komponente (**Massonne i Schreyer, 1989; Coggon i Holland, 2002; Caddick i Thompson, 2008** i reference u spomenutim radovima). Prvi fengitni barometar osmislili su **Powel i Evans (1983)**, a od tada do danas razvila su se dva smjera razvoja fengitnog barometra. Prvi je više koncentriran na eksperimentalnom radu na sastavu fengita kao funkciji tlaka, temperature i sastava sistema (**Massonne i Schreyer, 1985; 1986; 1987; 1989; i dr.**). Drugi smjer razvoja zasniva se na postignutoj preciznosti i pouzdanosti mjerenja sastava, što omogućuje precizno određivanje dinamičkih svojstava krajnjih članova koji su u prirodi i eksperimentalno nestabilni (kao npr. seladonit) (**Coggon i Holland, 2002**). U novije vrijeme, istraživanjem bijelih tinjaca (**Vidal i Parra, 2000; Coggon i Holland, 2002** i reference iz spomenutih radova) došlo se do zaključka da praznina u kationskom sloju u bijelim tinjcima može biti uzrokovana substitucijama pirofilita (vidjeti u: **Coggon i Holland, 2002**).

## 4. REZULTATI

### 4.1. LITOSTRATIGRAFSKA JEDINICA STARI POTOK

#### 4.1.1. PETROGRAFSKA ANALIZA STIJENA JEDINICE STARI POTOK

Litostratigrafska jedinica Stari potok sastoji se od varijeteta metapelita, metapsamita, rekristaliziranih vapnenaca i dolomita (mjestimice orudnjenih galenitom na lokalitetu Francuskih rudnika i u rudniku Zrinskih, prema **Belak, 2005**). U ovom radu analizirani su siliciklastični varijeteti (metapsefiti, metapsamiti i metapeliti), od kojih je kloritoidni škriljavac korišten za interpretaciju metamorfnog puta, odredbu protolita i analizu detritnih cirkona. Slijed naslaga jedinice Stari potok započinje metakonglomeratima koji prelaze u metapelite, na kojima se nalaze rekristalizirani (mramorizirani) vapnenci. Nakon spomenutih karbonatnih naslaga slijedi izmjena metapelitnih i metapsamitnih slojeva te metapsamiti s istraživanim kloritoidnim škriljancima. Povrh njih nalaze se rekristalizirani vapnenci.

Uzorci metapelita i metapsamita iz litostratigrafske jedinice Stari potok odlikuju se izraženom škriljavosti. U strukturi siliciklastičnih varijeteta metasedimenata jedinice Stari potok zapaža se S1 sinmetamorfna folijacija i L1 lineacija. Vrlo su česte milonitne struktura C' tipa (**Slika 4.4**). Lepidogranoblastičnu strukturu izgrađuje asocijacija bijelih tinjaca i kvarca s rjeđe zastupljenim albitom, kloritom i turmalinom. U mineralnom sastavu stijena ove jedinice najzastupljeniji je kvarc, zatim bijeli tinjci i još rjeđe kloriti. Akcesorno se u stijenama ove jedinice gotovo uvijek nalaze cirkon i apatit, a ponekad rutil i turmalin. U rijetkim varijetetima višeg metamorfnog stupnja pojavljuje se kloritoid u vidu porfitoblastičnih zrna koja su sinmetamorfno rotirana i izlomljena. U domenama klivaža (S1) koju izgrađuju pretežito sinmetamorfni bijeli tinjci česta su i zrna crnih opakih minerala kvadratičnih do pravokutnih oblika (vjerojatno se radi o piritu ili nekom drugom željezovitom mineralu). Analizom uzoraka u stupu, utvrđene su sljedeće mineralne asocijacije: klorit-muskovit-kvarcni škriljavac, kloritoid-klorit-kvarc-muskovitni škriljavac, klorit-muskovit-kvarc-kloritoidni škriljavac te proslojci mramora.

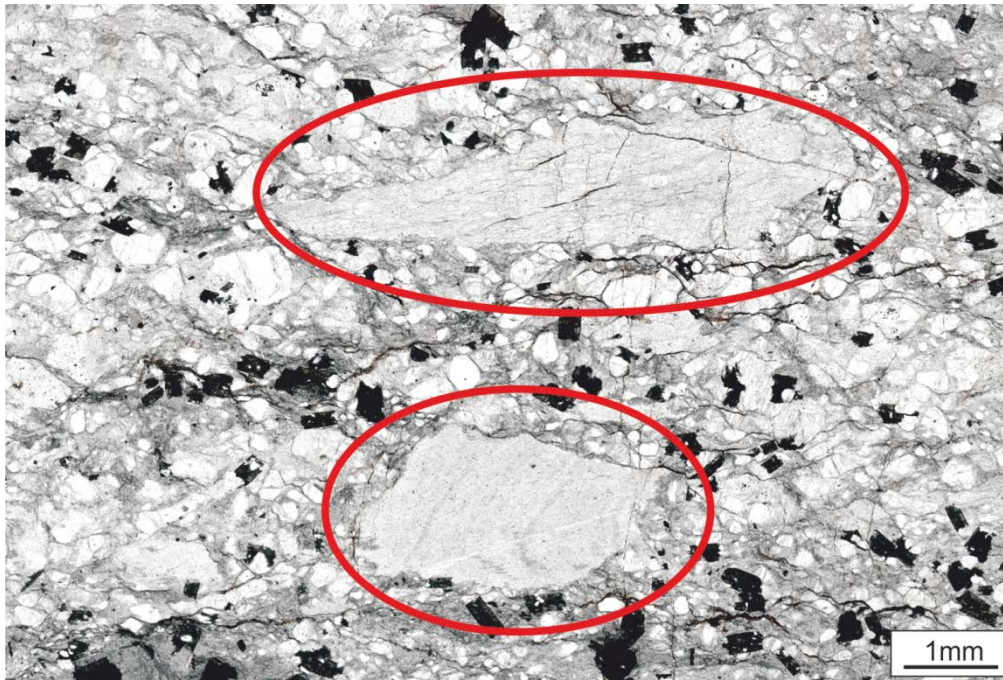
### **Uzorak ST-6 (Klorit-muskovit-kvarc-kloritoidni škriljavac)**

Makroskopski gledano, radi se o pjegasto-svijetlosivim stijenama (Slika 4.1). U strukturi kloritoidnog škriljavca primjećuju se kvarcni litoklasti (u manjini)(Slika 4.2), tamna porfitoblastna zrna kloritoida i sitna zrna bijelih tinjaca. Na uzorku se jasno primjećuju škriljavost i folijacija (SF 260/30°) te lineacija za koju se može reći da prati smjer izduženja kloritoidnih zrna, smještenih paralelno u odnosu na folijaciju. Uzorak se odlikuje škriljavom teksturom i porfiroblastičnom strukturom koju čine štapičasta zrna kloritoida te paralelno škriljavosti orijentirana zrna bijelih tinjaca u domeni klivaža s pokojim opakim željezovitim mineralom (Slika 4.3).



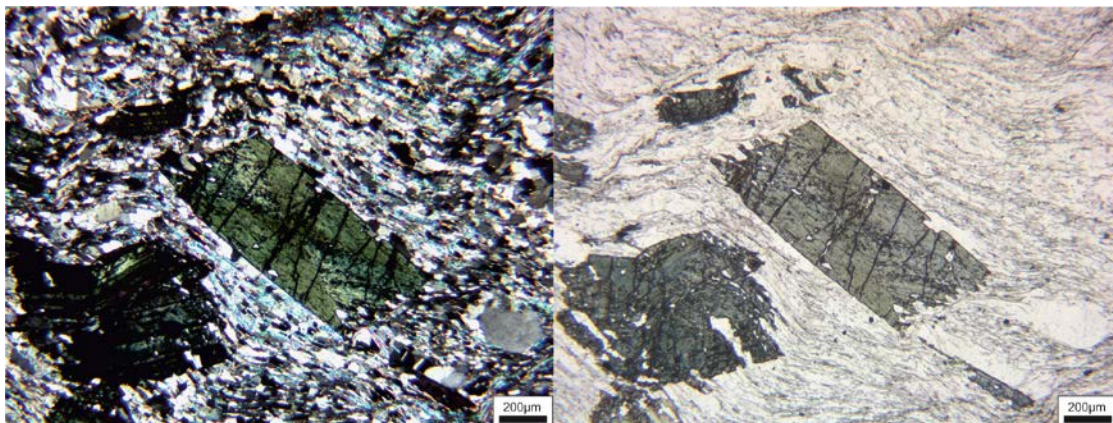
**Slika 4.1. Makroskopska fotografija kloritoidnog škriljavca (Uzorak ST-6) (Tamna zrna u presjeku su minerali kloritoida).**





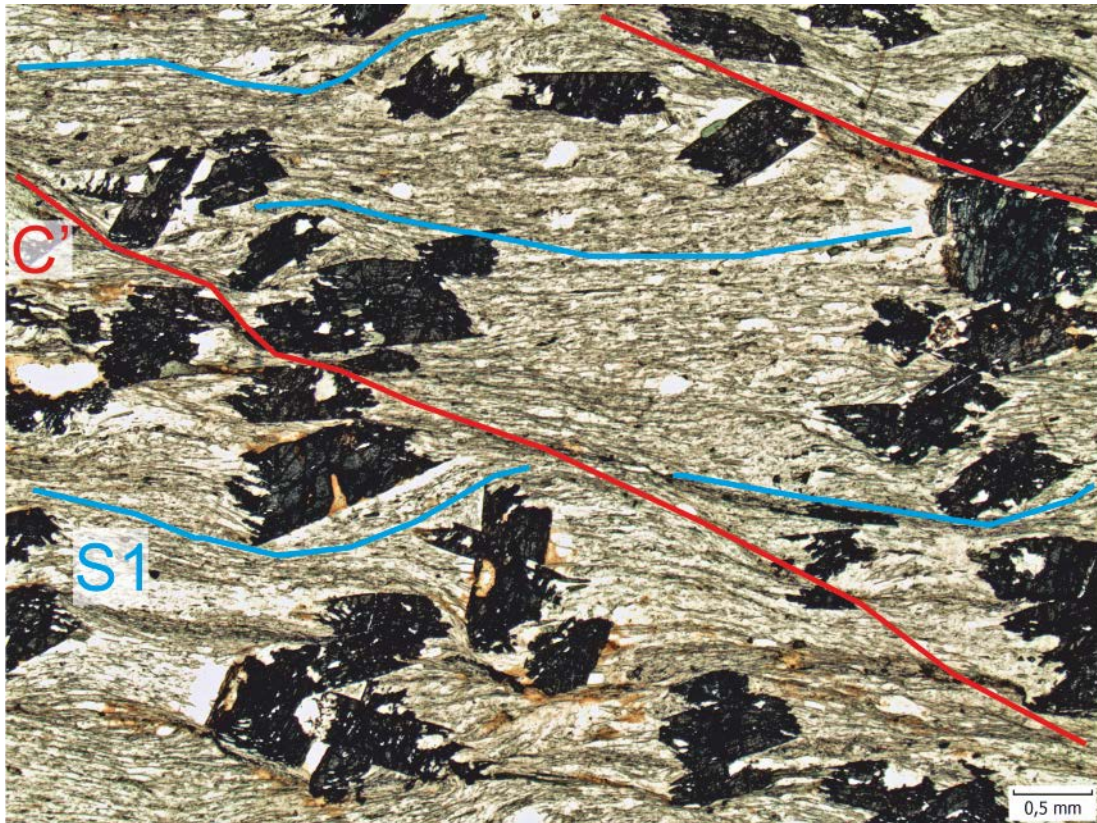
**Slika 4.2** Skenirani petrografski preparat uzorka ST-6\_B. Unutar crvenih elipsi nalaze se litoklasti, izgrađeni uglavnom od kvarca i malobrojnih zrna bijelih tinjaca.

Iz mikrostrukturnog aspekta, radi se o stijenama lepidogranoblastične strukture sa izraženom folijacijom (S1) i lineacijom (L1). Gotovo uvijek se zapažaju domene klivaža, koji u presjeku okomitom na S1 a paralelno s L1, izduženjem prate orijentaciju L1 i S1. U mineralnom sastavu prisutni su sinmetamorfna kataklazirana i rotirana zrna kloritoida koja često pokazuju strukture pješčanog sata (Slika 4.3). Rijetko ih se zapaža u radijalno zrakastim agregatima. Klorit je u stijeni sinmetamorfna, manje je obilan od muskovita i nalazi se u domenama klivaža. Akcesorni minerali u kloritoidnom škriljavcu su: turmalin, apatit, ksenotim, monacit, rutil i cirkon.



**Slika 4.3.** Mikrofotografija kloritoidnih zrna koja su rotirana i razlomljena. U zrnima kloritoida vidi se zonacija u obliku pješčanog sata (lijevo: s analizatorom, desno: bez analizatora).





Slika 4.4. Mikrofotografija uzorka ST-6, s označenom folijacijom (S1) i s C' – tipa smičnom zonom.  
Slikano bez analizatora, okomito na S1, a paralelno s L1.



#### **4.1.2. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA STIJENA JEDINICE STARI POTOK**

U svrhu što detaljnije odredbe mineralnih faza metodom XRD-a, uzorak kloritoidnog škrljavca ST-6 je podvrgnut postupku separacije mineralnih faza pomoću magnetnog separatora, ovisno o magnetičnosti pojedinih mineralnih faza (**Tablica 4.1**). Na ostalim uzorcima ove jedinice rađena je XRD analiza na cijelostijenskom sastavu uzoraka. Popis uzoraka i uvjeti separacije navedeni su kako slijedi:

**ST-6-0\_2S20M** označava magnetičnu frakciju dobivenu nakon prolaska uzorka vodicom postranog nagiba  $20^\circ$  i jakosti struje 0.2 A. U frakciji su zabilježene sljedeće mineralne faze: kvarc, kloritoid i hematit.

**ST-6-0\_4S20M** je oznaka za magnetičnu frakciju dobivenu prolaskom uzorka po vodilici postranog nagiba  $20^\circ$  i jakosti struje 0.4 A. U frakciji su zabilježene sljedeće mineralne faze: kvarc, klorit, kloritoid i illit.

**ST-6-08S20M** je oznaka za magnetičnu frakciju dobivenu prolaskom uzorka po vodilici postranog nagiba  $20^\circ$  i jakosti struje 0.8 A. U frakciji su zabilježene sljedeće mineralne faze: kvarc, muskovit i kloritoid.

**ST-6-12S20M** je oznaka za magnetičnu frakciju dobivenu prolaskom uzorka po vodilici postranog nagiba  $20^\circ$  i jakosti struje 1.2 A. U frakciji su zabilježene sljedeće mineralne faze: kvarc, klorit i muskovit.

**ST-6-1\_2S5M** je oznaka za magnetičnu frakciju dobivenu prolaskom uzorka po vodilici postranog nagiba  $5^\circ$  i jakosti struje 1.2 A. U frakciji su zabilježene sljedeće mineralne faze: kvarc i muskovit.

**ST-6-1\_2S5N** je oznaka za nemagnetičnu frakciju dobivenu prolaskom uzorka po vodilici postranog nagiba  $5^\circ$  i jakosti struje 1.2 A. U frakciji su zabilježene sljedeće mineralne faze: kvarc, muskovit i albit.

Rendgenogrami svih mjerenja i pripadajuće tablice nalaze se u **Prilogu 1**.

**Tablica 4.1. Rezultati XRD analiza magnetične i nemagnetične frakcije u uzorku ST-6.**

Mineral\Uzorak	ST-6-0_2S20M	ST-6-0_4S20M	ST-6-08S20M	ST-6-12S20M	ST-6-1_2S5M	ST-6-1_2S5N
	Magnetična frakcija	Magnetična frakcija	Magnetična frakcija	Magnetična frakcija	Magnetična frakcija	Nemagnetična frakcija
<b>Kvarc</b>	DA	DA	DA	DA	DA	DA
<b>Klorit</b>		DA		DA		
<b>Muskovit</b>			DA	DA	DA	DA
<b>Kloritoid</b>	DA	DA	DA			
<b>Plagioklas</b>						DA
<b>Hematit</b>	DA					

Na ostalim uzorcima iz litostratigrafske jedinice Stari potok koji su analizirani XRD analizom nije rađena separacija mineralnih faza, već je analiza vršena na cijelostijenskom sastavu uzorka, što je prikazano u **Tablica 4.2.**

**Tablica 4.2. Rezultati XRD analize cijelostijenskih uzoraka litostratigrafske jedinice Stari potok.**

Mineral\Uzorak	ST-1	ST-2	ST-4	ST-5	ST-10	BR-1	BR-2	BR-3	BR-4
<b>Kvarc</b>	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA
<b>Muskovit</b>	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA
<b>Pirofilit</b>						DA		DA	DA
<b>Hematit</b>						DA	DA		
<b>Kaolinit</b>							DA		
<b>Kalcit</b>			DA					DA	DA
<b>Plagioklas</b>	DA	DA							
<b>Kloritoid</b>			DA						
<b>Klorit</b>	DA	DA	DA	DA				DA	DA

### 4.1.3. ICP-MS ANALIZA CIJELOSTIJEJSKOG SASTAVA STIJENA LITOSTRATIGRAFSKE JEDINICE STARI POTOK

Koncentracije glavnih elemenata iz uzoraka litostratigrafske jedinice Stari potok prikazane su u obliku oksida, dok su koncentracije REE i elemenata u tragovima prikazane u ppm (engl. *parts per milion*). Rezultati su prikazani u **Tablica 4.3.** u kojoj su radi usporedbe dani i podaci gornje kontinentalne kore (GKK, **McLennan, 2001**).

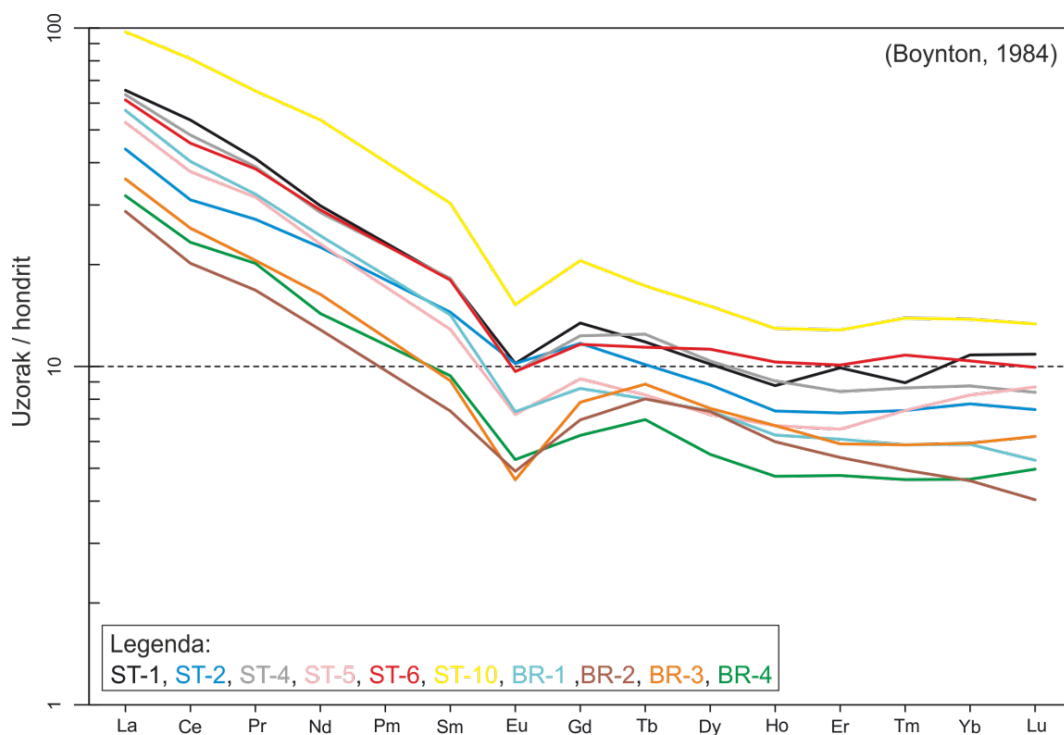
**Tablica 4.3. Rezultati cijelostijenske analize uzoraka metasedimentnih stijena litostratigrafske jedinice Stari potok. tež %- težinski postotci, GKK – gornja kontinentalna kora (engl. UCC - Upper Continental Crust, McLennan 2001), LOI – gubitak žarenjem (engl. loss on ignition).**

	ST-1	ST-2	ST-4	ST-5	ST-6	ST-10	BR-1	BR-2	BR-3	BR-4	GKK
<i>(tež %)</i>											
<b>SiO<sub>2</sub></b>	74,98	88,29	75,86	85,65	83,86	70,67	89,31	91,5	87,82	89,33	66,00
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10,96	4,94	10,92	8,38	8,67	15,71	5,08	3,87	6,9	6,13	15,20
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,38	2,4	6,59	1,07	3,27	3	2,4	2,14	1,5	1,2	5,03
<b>MgO</b>	1,55	0,89	0,69	0,42	0,42	0,82	0,11	0,06	0,49	0,4	2,20
<b>CaO</b>	0,15	0,24	0,97	0,03	0,06	0,27	0,03	<0,01	0,02	<0,01	4,20
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1,16	0,82	0,12	0,37	0,08	0,09	0,15	0,11	0,13	0,12	3,90
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,84	0,59	1,04	1,9	1,47	5,46	1,1	0,7	0,87	0,79	3,40
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,72	0,26	0,62	0,48	0,4	0,6	0,41	0,23	0,46	0,21	0,68
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,11	0,18	0,09	0,02	0,05	0,2	0,03	0,02	0,02	0,02	0,15
<b>MnO</b>	0,05	0,06	0,13	<0,01	0,04	<0,01	<0,01	0,13	0,04	0,01	0,08
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,017	0,005	0,01	0,002	0,004	0,007	0,004	0,004	<0,002	<0,002	2
<b>LOI</b>	3	1,3	2,9	1,6	1,6	3	1,3	1,2	1,7	1,7	-
<b>Total</b>	99,87	99,95	99,94	99,92	99,95	99,86	99,95	99,98	99,96	99,96	-
<i>(ppm)</i>											
<b>Ni</b>	38	27	28	<20	<20	21	<20	<20	<20	<20	44,00
<b>Sc</b>	11	4	9	3	5	9	4	3	1	2	13,60
<b>Ba</b>	219	138	188	251	165	508	279	273	111	260	550,00
<b>Be</b>	<1	1	2	1	3	2	<1	<1	<1	<1	3,00
<b>Co</b>	11,2	11,3	7,4	2,2	2,6	2,7	0,7	4,4	2,1	2,6	17,00
<b>Cs</b>	3,2	0,8	1,9	3,2	1,8	16,2	3	1,7	1,8	1,8	4,60
<b>Ga</b>	11,2	4,6	11	6,7	8,3	15,7	4,9	3,4	3,9	4,3	17,00
<b>Hf</b>	9,3	3	4,6	9,1	4,9	7,7	4	1,3	5,2	2,8	5,80
<b>Nb</b>	9,2	4,1	8,6	8,4	6,8	11,9	5,1	2,6	6,3	3,8	12,00
<b>Rb</b>	73,4	23,3	37,3	76,1	45,6	178,4	42,2	26,2	29	29,1	112,00
<b>Sn</b>	2	2	2	2	2	4	<1	<1	2	1	5,50
<b>Sr</b>	23,9	12,4	16,8	46,9	20,4	31,2	28,9	18,2	20,1	22	350,00
<b>Ta</b>	0,7	0,3	0,7	0,9	0,6	1,1	0,5	0,3	0,7	0,5	1,00
<b>Th</b>	7,5	4,1	7,7	8,5	7,8	12,9	5,6	2,8	4,6	4,2	10,70
<b>U</b>	1,8	1,7	2,1	1,9	1,6	2,6	1,4	0,8	1,9	0,7	2,80
<b>V</b>	95	77	78	33	51	68	49	39	16	23	107,00
<b>W</b>	1,5	0,9	2	1,8	1,5	2,9	1,4	1,1	1,6	0,9	2,00

	ST-1	ST-2	ST-4	ST-5	ST-6	ST-10	BR-1	BR-2	BR-3	BR-4	GKK
<b>Zr</b>	337,4	105,1	167,1	331,6	179,3	284,4	147	44,7	191,6	95,5	190,00
<b>Y</b>	18,8	16,2	16,7	15	19	26,8	11,5	11,3	12,9	10,8	22,00
<b>La</b>	20,3	13,6	19,7	16,3	19	30,2	17,7	8,9	11,1	9,9	30,00
<b>Ce</b>	43,2	25,1	39	30,4	36,9	65,6	32,6	16,3	20,7	18,8	64,00
<b>Pr</b>	5,02	3,32	4,75	3,86	4,68	7,95	3,94	2,05	2,51	2,46	7,10
<b>Nd</b>	17,9	13,5	17,1	13,8	17,4	32,1	14,6	7,7	9,8	8,6	26,00
<b>Sm</b>	3,52	2,82	3,55	2,51	3,51	5,92	2,77	1,44	1,77	1,83	4,50
<b>Eu</b>	0,75	0,75	0,71	0,53	0,71	1,12	0,54	0,36	0,34	0,39	0,88
<b>Gd</b>	3,48	3,03	3,19	2,38	3,01	5,32	2,23	1,8	2,03	1,62	3,80
<b>Tb</b>	0,56	0,48	0,59	0,39	0,54	0,82	0,38	0,38	0,42	0,33	0,64
<b>Dy</b>	3,27	2,84	3,34	2,32	3,62	4,85	2,38	2,37	2,42	1,77	3,50
<b>Ho</b>	0,63	0,53	0,65	0,48	0,74	0,93	0,45	0,43	0,48	0,34	0,80
<b>Er</b>	2,08	1,53	1,77	1,37	2,12	2,69	1,28	1,13	1,24	1	2,30
<b>Tm</b>	0,29	0,24	0,28	0,24	0,35	0,45	0,19	0,16	0,19	0,15	0,33
<b>Yb</b>	2,26	1,62	1,83	1,72	2,17	2,88	1,23	0,96	1,24	0,97	2,20
<b>Lu</b>	0,35	0,24	0,27	0,28	0,32	0,43	0,17	0,13	0,2	0,16	0,32
<b>ΣREE</b>	103,6	69,6	96,73	76,58	95,07	161,3	80,46	44,11	54,44	48,32	146,37
<b>Mo</b>	0,3	0,9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,50
<b>Cu</b>	47,5	27,9	0,5	0,6	0,3	0,5	0,3	0,9	0,9	0,8	25,00
<b>Pb</b>	5,4	8,5	0,7	1,4	4,3	0,7	0,6	0,9	1	1,1	17,00
<b>Zn</b>	92	19	19	8	5	2	1	12	6	9	71,00
<b>Ni</b>	39,6	22,6	17	4,2	1,3	1,1	1,9	13,2	2,5	4	44,00
<b>As</b>	4,6	12,8	0,5	1	<0,5	0,9	<0,5	<0,5	0,6	<0,5	1,50
<b>Cd</b>	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,098
<b>Sb</b>	<0,1	<0,1	0,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,20
<b>Bi</b>	<0,1	0,4	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,127
<b>Ag</b>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,05
<b>Au</b>	0,9	<0,5	1,1	<0,5	0,8	0,7	0,6	1	0,8	1,5	0,0018
<b>Hg</b>	0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	0,03	0,06	0,04	0,05	0,02	-
<b>Tl</b>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,75
<b>Se</b>	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	50,00
<i>Normalizirane vrijednosti na hondrit (Boynton, 1984) rađeno pomoću programskog paketa GCDkit v.4.1.</i>											
<b>LaN</b>	65,48	43,87	63,55	52,58	61,29	97,42	57,1	28,71	35,81	31,94	-
<b>CeN</b>	53,47	31,06	48,27	37,62	45,67	81,19	40,35	20,17	25,62	23,27	-
<b>PrN</b>	41,15	27,21	38,93	31,64	38,36	65,16	32,3	16,8	20,57	20,16	-
<b>NdN</b>	29,83	22,5	28,5	23	29	53,5	24,33	12,83	16,33	14,33	-
<b>SmN</b>	18,05	14,46	18,21	12,87	18	30,36	14,21	7,38	9,08	9,38	-
<b>EuN</b>	10,2	10,2	9,66	7,21	9,66	15,24	7,35	4,9	4,63	5,31	-
<b>GdN</b>	13,44	11,7	12,32	9,19	11,62	20,54	8,61	6,95	7,84	6,25	-
<b>TbN</b>	11,81	10,13	12,45	8,23	11,39	17,3	8,02	8,02	8,86	6,96	-
<b>DyN</b>	10,16	8,82	10,37	7,2	11,24	15,06	7,39	7,36	7,52	5,5	-
<b>HoN</b>	8,77	7,38	9,05	6,69	10,31	12,95	6,27	5,99	6,69	4,74	-
<b>ErN</b>	9,9	7,29	8,43	6,52	10,1	12,81	6,1	5,38	5,9	4,76	-

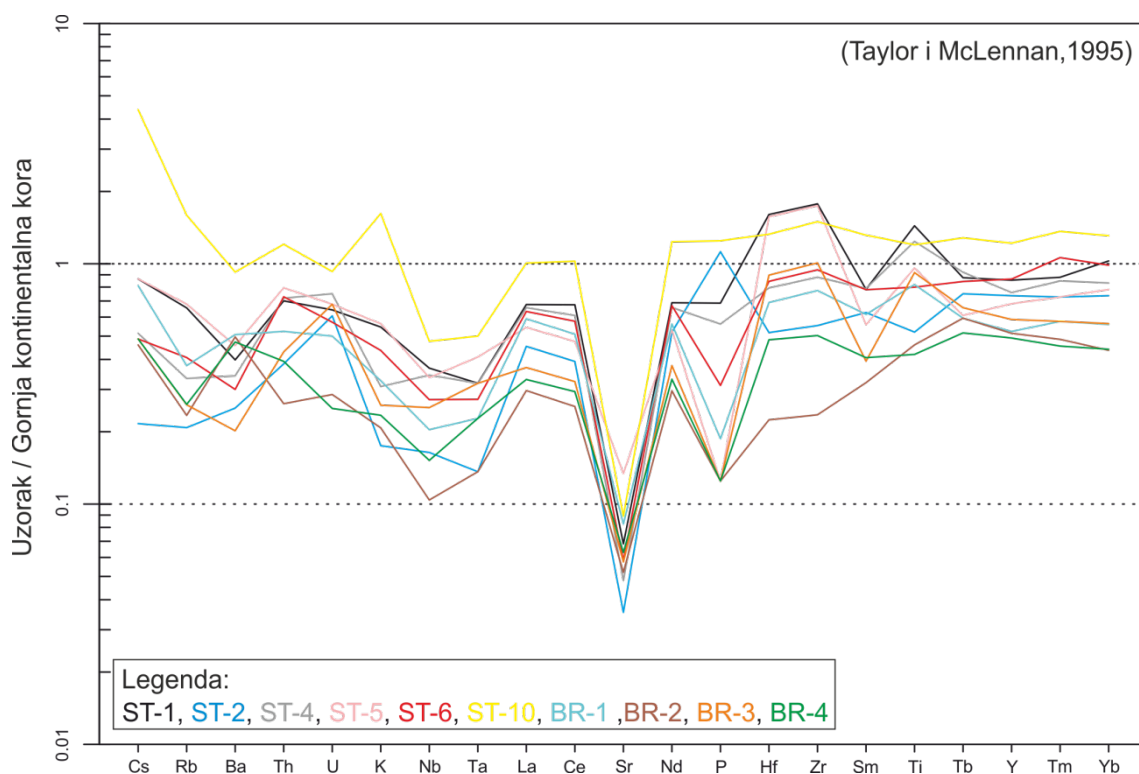
	ST-1	ST-2	ST-4	ST-5	ST-6	ST-10	BR-1	BR-2	BR-3	BR-4	GKK
TmN	8,95	7,41	8,64	7,41	10,8	13,89	5,86	4,94	5,86	4,63	-
YbN	10,81	7,75	8,76	8,23	10,38	13,78	5,89	4,59	5,93	4,64	-
LuN	10,87	7,45	8,39	8,7	9,94	13,35	5,28	4,04	6,21	4,97	-
Eu/Eu*	0,66	0,78	0,65	0,66	0,67	0,61	0,66	0,68	0,55	0,69	-
LaN/ YbN	6,06	5,66	7,26	6,39	5,9	7,07	9,7	6,25	6,04	6,88	-
LaN/ SmN	3,63	3,03	3,49	4,08	3,41	3,21	4,02	3,89	3,94	3,4	-
CeN/ YbN	4,94	4,01	5,51	4,57	4,4	5,89	6,86	4,39	4,32	5,01	-
CeN/ SmN	2,96	2,15	2,65	2,92	2,54	2,67	2,84	2,73	2,82	2,48	-
EuN/ YbN	0,94	1,32	1,1	0,88	0,93	1,11	1,25	1,07	0,78	1,14	-
ΣREE	103,6	69,6	96,73	76,58	95,07	161,3	80,46	44,11	54,44	48,32	-

Rezultati kemijske analize pokazuju povišene vrijednosti LREE (engl. *Light Rare Earth Elements*) u odnosu na HREE (engl. *Heavy Rare Earth Elements*). Zapaža se jasna negativna europijeva anomalija, a svi uzorci pokazuju isti trend distribucije REE, što se vidi na **Slici 4.5**.



**Slika 4.5.** Dijagram koncentracije REE normalizirane na hondrit (Boynton, 1984) za uzorke litostratigrafske jedinice Stari potok.

Raspodjele elemenata u tragovima prikazane su kao koncentracije normalizirane na gornju kontinentalnu koru prema Taylor i McLennan (1995), Slika 4.6.

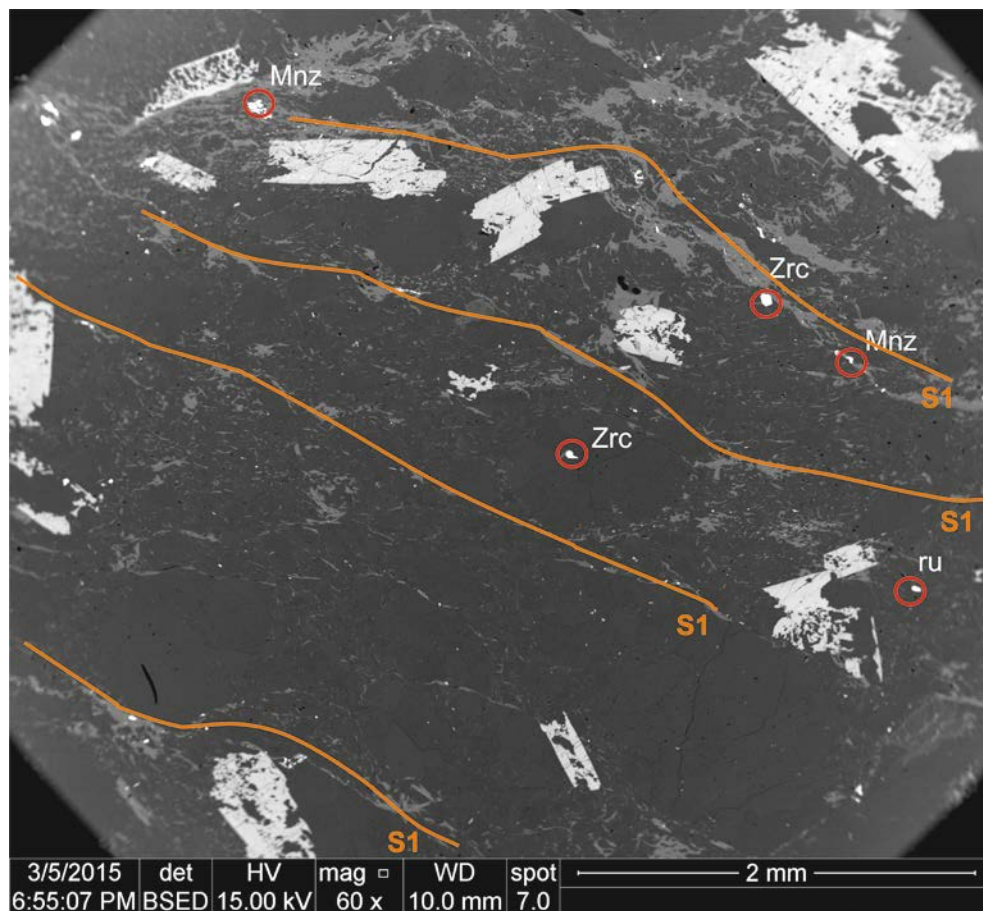


Slika 4.6. Dijagram s koncentracijama elemenata u tragovima za uzorke litostratigrafske jedinice Stari potok, normalizirane na gornju kontinentalnu koru (Taylor i McLennan, 1995).

Iz dijagrama elemenata u tragovima (engl. *Trace element*) vidljivo je da uzorak ST-10 (žuta linija) ima povišene vrijednosti većine elemenata u odnosu na ostale uzorke te su svi REE povišeni u odnosu na ostale elemente. Jasno su vidljive pozitivne anomalije U, Th, Hf, Zr i Ti na većini uzoraka (ST-1, ST-4, ST-5, ST-6). Negativne anomalije zamijećene su za Ba, Rb, K, Nb, Ta, Sr, P i Sm.

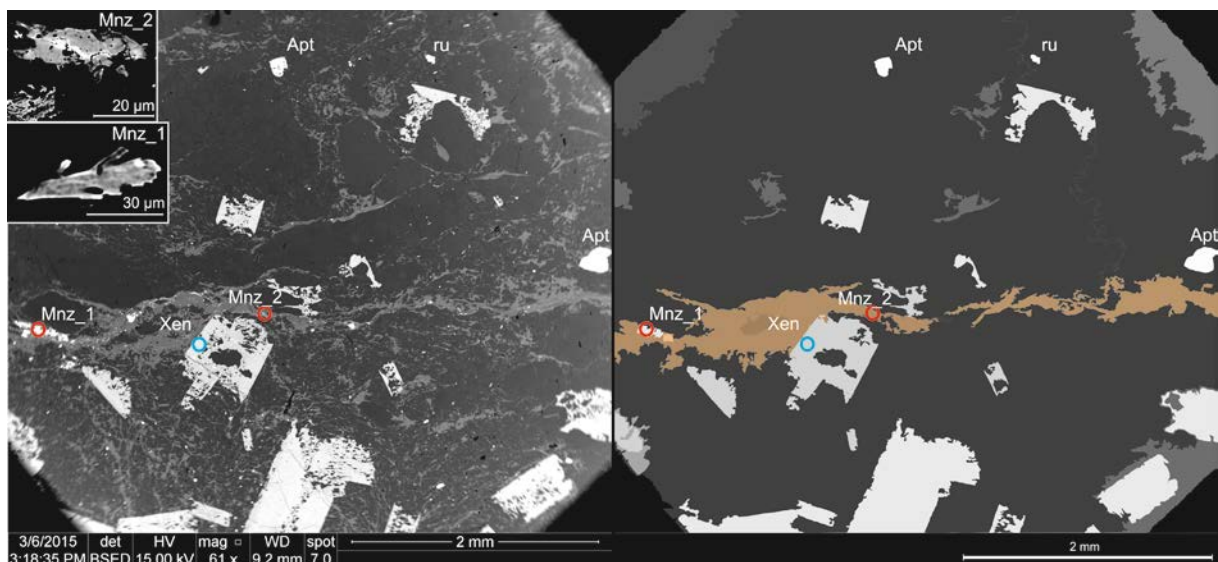
#### 4.1.4. ANALIZA UZORAKA LITOSTRATIGRAFSKE JEDINICE STARI POTOK ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM

Pregledom dvaju preparata na elektronskom mikroskopu s BSE i EDS detektorom utvrđeno je da se cirkoni nalaze u svim segmentima stijene, tj. da nisu vezani genetski za neku od deformacijskih faza već predstavljaju rezidualna zrna iz protolitne sedimentne stijene (Slika 4.7). Na SEM-BSE snimkama je zapaženo da se zrna monacita nalaze u domenama klivaža S1 s bijelim tinjcima koji su u većini slučajeva plastično deformirani, dok su zrna monacita kataklastično deformirana (Slika 4.7, Slika 4.8). Domene klivaža s bijelim tinjcima su smične zone unutar uzorka (Slika 4.9). U preparatima analiziranim elektronskim mikroskopom s BSE i EDS detektorima uz cirkon su zapaženi prirasti baddeleyta ( $ZrO_2$ ), kao i samostalna zrna baddeleyta malih dimenzija ( $>15 \mu m$ ). Uz navedene faze zapažena su brojna zrna apatita i rutila te vrlo rijetko zrna ksenotima.

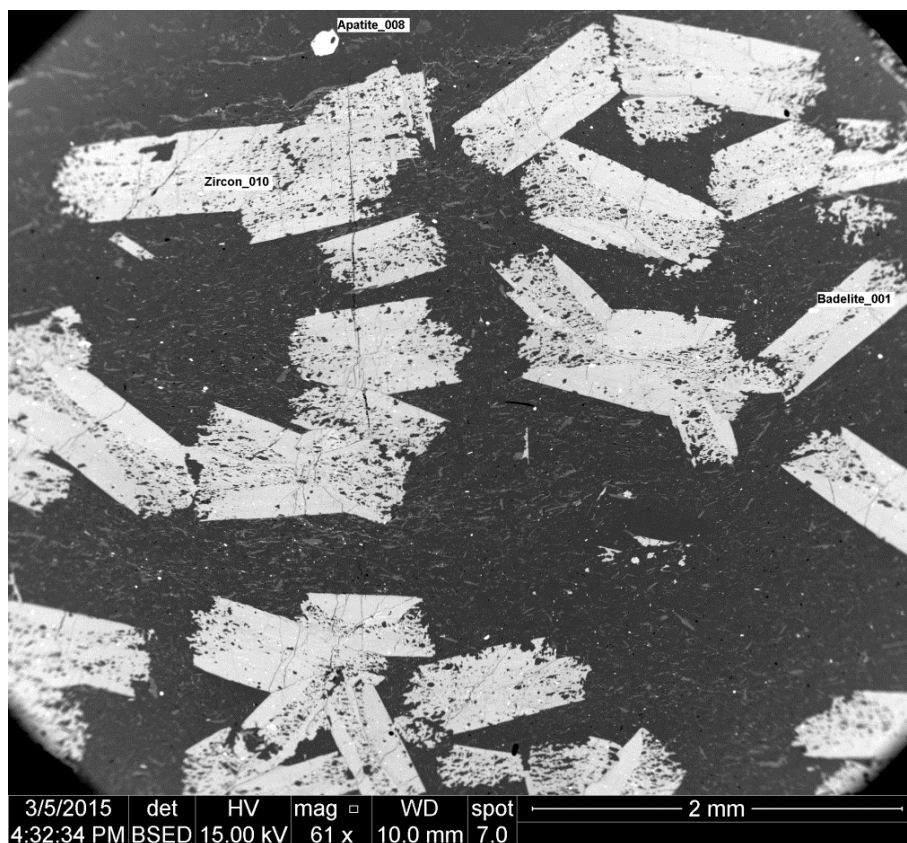


Slika 4.7. SEM-BSE snimka preparata kloritoidnog škriljavca (uzorak ST-6), na kojoj su pomoću EDS detektora identificirana zrna cirkona (Zrc), monacita (Mnz) i rutila (ru). Narančasta linija označava pružanje S1 sinmetamorfne folijacije.





Slika 4.8. SEM-BSE snimka preparata kloritoidnog škriljavca (uzorak ST-6) na kojem su pomoću EDS detektora identificirana zrna ksenotima, monacita, apatita i rutila. Lijeva slika je snimana na elektronskom mikroskopu, dok je desna skica na kojoj se jasnije zapaža S1 domena klivaža (narančasto polje, na lijevoj slici) u kojoj se nalaze uz bijele tinjce i pokoja zrna monacita. Mnz – monacit, Xen – ksenotim, ru – rutil, Apt – apatit.



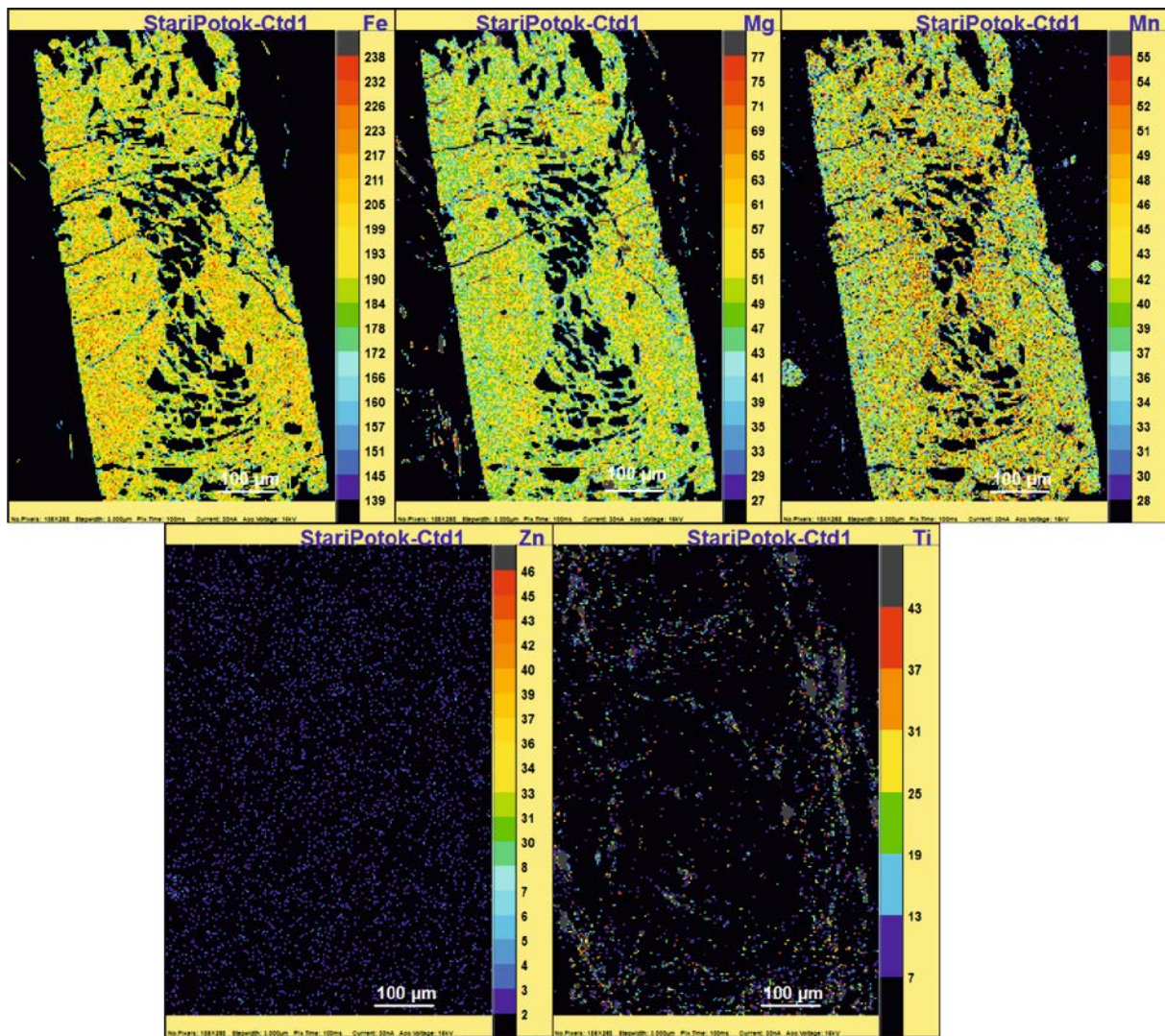
Slika 4.9. SEM-BSE snimka preparata kloritoidnog škriljavca (uzorak ST-6) s identificiranim zrnima kloritoida, apatita, cirkona i badeleita. Na slici se vrlo jasno zapaža i zonacija kloritoida u obliku "pješanog sata" te sraslaci kloritoida.



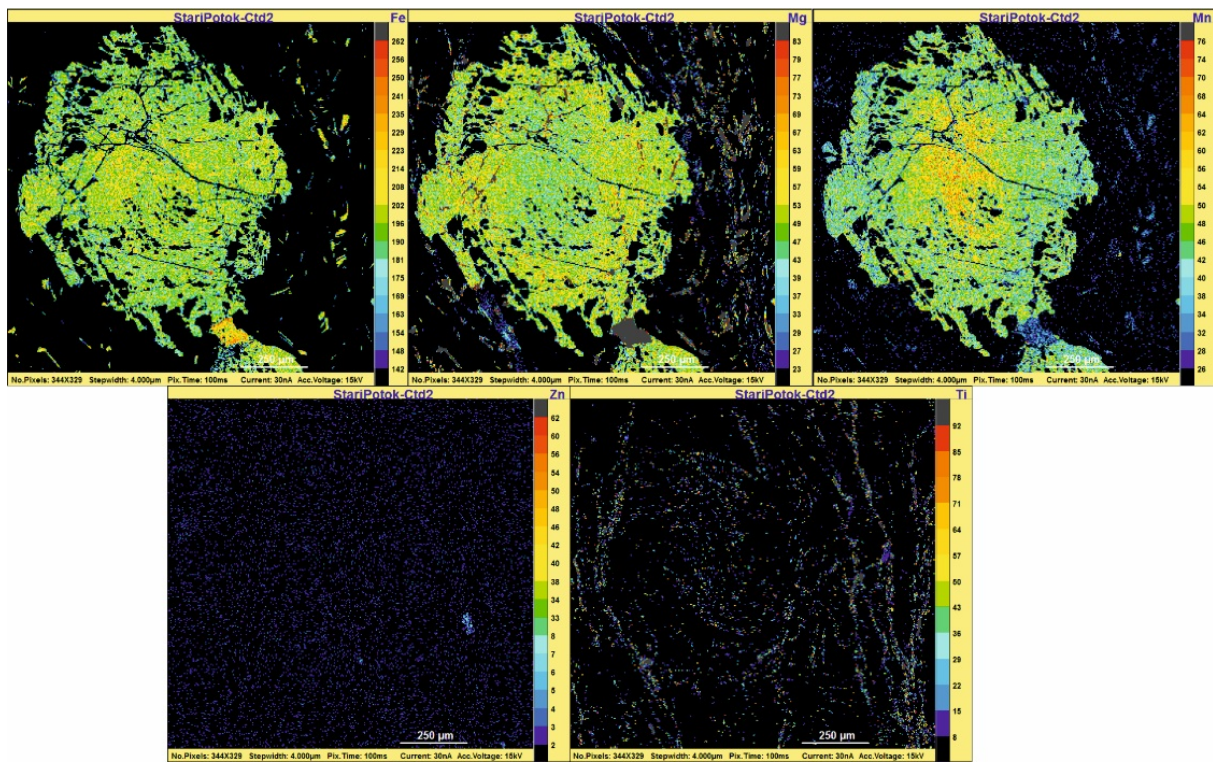
#### **4.1.5. MJERENJA ELEKTRONSKOM MIKROSONDOM**

Pomoću elektronske mikrosonde mjerena su zrna muskovita, klorita, kloritoida, i monacita (**Tablica 4.4, Tablica 4.5, Tablica 4.6 i Tablica 4.7**). **Slika 4.10; Slika 4.11 i Slika 4.12** prikazuju kemijske mape kloritoida i muskovita snimljene elektronskom mikroskopom. Rezultati mikrosondnih mjerenja korišteni su za izradu geotermobarometrijskih modela, a biti će prikazani u nastavku poglavlja vezano uz geotermometrijske i geobarometrijske izračune i modele.

Na **Slici 4.10 i Slici 4.11** sadržaj željeza u zrnima kloritoida uglavnom je ravnomjerno zastupljen. Sadržaj mangana je povećan u središnjim dijelovima zrna, dok je magnezij više zastupljen u rubnim dijelovima zrna. Titana i cinka ima vrlo malo u zrnima kloritoida. Jasno je vidljiva i zonacija u obliku pješčanog sata u kojoj se vide uklopici i deformacije unutar zrna. Na kemijskim kartama muskovita (**Slika 4.12**) može se primijetiti da su željezo i mangan u većoj mjeri zastupljeni u središnjim dijelovima zrna dok su titan i barij slabo zastupljeni, a natrij je ravnomjerno raspoređen.

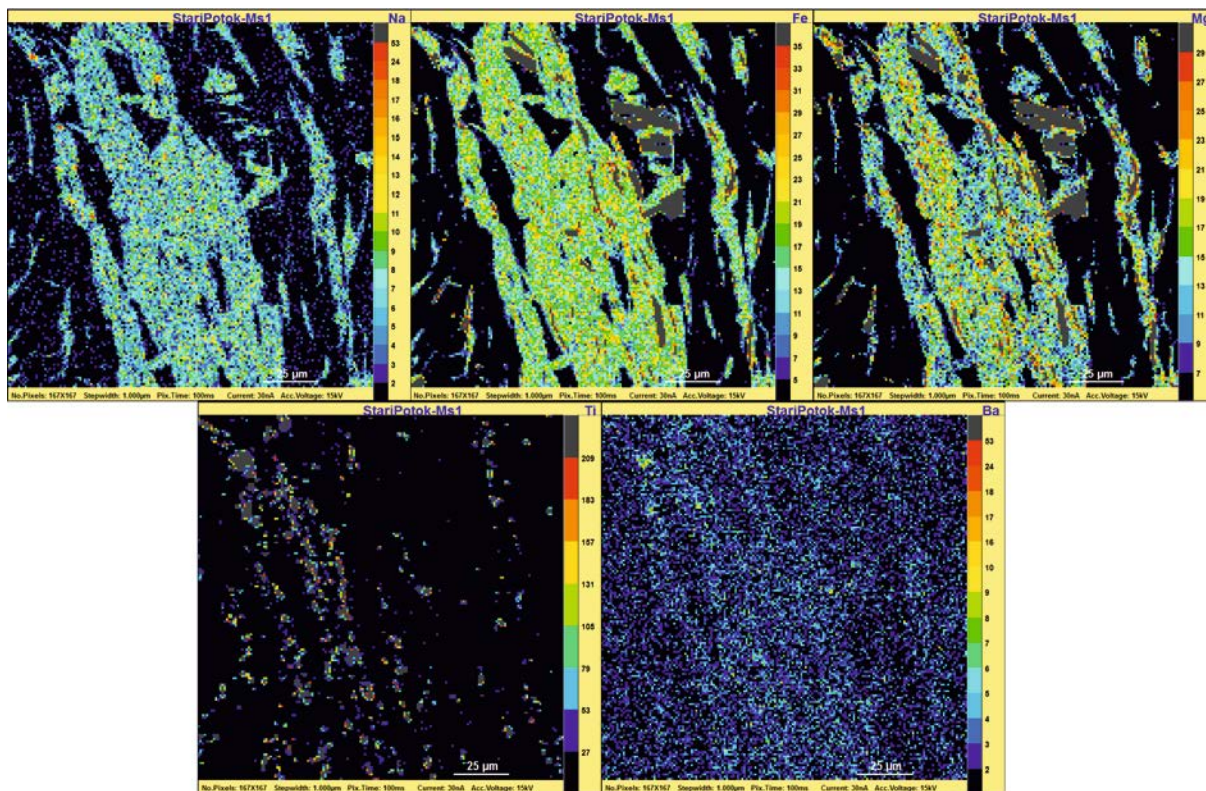


Slika 4.10. Kemijske karte (engl. *X-ray maps*) kloritoida iz uzorka ST-6, s raspodjelom elemenata: Fe, Mg, Mn, Zn i Ti.



Slika 4.11. Kemijske karte (engl. *X-ray maps*) kloritoida iz uzorka ST-6, s raspodjelom elemenata: Fe, Mg, Mn, Zn i Ti.





Slika 4.12. Kemijske karte (engl. *X-ray maps*) muskovita iz uzorka ST-6, pomoću elektronske mikroprobe s raspodjelom elemenata: Na, Fe, Mg, Ti i Ba.

Tablica 4.4. Kemijski sastav muskovita (u tež. %) iz uzorka kloritoidnog škrljavca (ST-6).

Muskovit	SP- ctd1ms- 11	SP- ctd1ms- 12	SP- ctd1ms- 13	SP- ctd1ms- 16	SP- ctd1ms- 17	SP- ctd1ms- 20	SP- ctd2ms- 22	SP- ctd2ms- 28	SP- ctd2ms- 29	SP- ctd2ms- 31	SP- ctd1ms- 45	SP- ctd1ms- 46	SP- ctd1ms- 47	SP- ctdms- 52	SP- ctdms- 54
<b>SiO<sub>2</sub></b>	46,73	46,17	46,65	45,54	45,94	45,61	46,35	45,89	45,37	45,73	46,68	45,57	45,54	46,07	45,91
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,25	0,13	0,15	0,12	0,06	0,15	0,17	0,15	0,07	0,11	0,11	0,09	0,08	0,12	0,11
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	34,79	34,76	33,61	34,89	35,30	34,72	34,78	34,98	35,12	35,03	34,51	35,22	35,13	35,15	35,44
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>FeO</b>	2,32	2,26	2,33	3,05	2,72	2,67	2,21	2,22	2,54	2,21	2,24	2,28	2,50	2,33	2,92
<b>MnO</b>	0,00	0,00	0,03	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,06	0,00	0,01
<b>MgO</b>	0,47	0,59	0,87	0,45	0,46	0,49	0,62	0,54	0,40	0,41	0,80	0,43	0,54	0,55	0,44
<b>CaO</b>	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,62	0,61	0,48	0,55	0,64	0,58	0,52	0,57	0,64	0,54	0,59	0,72	0,63	0,56	0,54
<b>K<sub>2</sub>O</b>	10,44	10,26	10,26	10,61	10,01	10,29	10,52	10,69	10,61	10,16	10,56	10,48	10,34	10,39	10,45
<b>BaO</b>	0,13	0,05	0,08	0,18	0,15	0,21	0,18	0,14	0,15	0,15	0,17	0,13	0,13	0,12	0,11
<b>*H<sub>2</sub>O</b>	4,51	4,48	4,46	4,46	4,49	4,45	4,49	4,47	4,44	4,45	4,50	4,46	4,46	4,49	4,50
<b>Total</b>	100,29	99,30	98,92	99,89	99,78	99,18	99,86	99,66	99,34	98,80	100,16	99,44	99,42	99,80	100,44
<b>*Si</b>	6,21	6,19	6,27	6,12	6,13	6,15	6,19	6,16	6,12	6,16	6,22	6,13	6,12	6,15	6,11
<b>Si</b>	3,11	3,09	3,14	3,06	3,07	3,07	3,10	3,08	3,06	3,08	3,11	3,06	3,06	3,08	3,06
<b>Al<sup>IV</sup></b>	1,79	1,81	1,73	1,88	1,87	1,85	1,81	1,84	1,88	1,84	1,78	1,87	1,88	1,85	1,89
<b>Al<sup>VI</sup></b>	3,66	3,67	3,60	3,65	3,68	3,66	3,67	3,69	3,71	3,71	3,64	3,71	3,69	3,69	3,67
<b>Ti</b>	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>Cr</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Fe</b>	0,26	0,25	0,26	0,34	0,30	0,30	0,25	0,25	0,29	0,25	0,25	0,26	0,28	0,26	0,33
<b>Mn</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
<b>Mg</b>	0,09	0,12	0,17	0,09	0,09	0,10	0,12	0,11	0,08	0,08	0,16	0,09	0,11	0,11	0,09
<b>Ca</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Ba</b>	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Muskovit	SP- ctd1ms- 11	SP- ctd1ms- 12	SP- ctd1ms- 13	SP- ctd1ms- 16	SP- ctd1ms- 17	SP- ctd1ms- 20	SP- ctd2ms- 22	SP- ctd2ms- 28	SP- ctd2ms- 29	SP- ctd2ms- 31	SP- ctd1ms- 45	SP- ctd1ms- 46	SP- ctd1ms- 47	SP- ctdms- 52	SP- ctdms- 54
<b>Na</b>	0,16	0,16	0,13	0,14	0,17	0,15	0,13	0,15	0,17	0,14	0,15	0,19	0,17	0,14	0,14
<b>K</b>	1,77	1,75	1,76	1,82	1,70	1,77	1,79	1,83	1,83	1,75	1,80	1,80	1,77	1,77	1,78

*\*Si- normalizirano prema strukturoj formuli s 220*

*Si- normalizirano prema strukturoj formuli s 110 (fengit)*

*\*H<sub>2</sub>O - je dobiven računski*

Tablica 4.5. Kemijski sastav klorita iz uzorka kloritoidnog škriljavca (ST-6).

Klorit	SP- ctd1chl -15	SP- ctd1chl -18	SP- ctd1chl -19	SP- ctd2chl -23	SP- ctd2chl -25	SP- ctd2chl -27	SP- ctdchl- 30	SP- ctdchl- 48	SP- ctdchl- 50	SP- ctdchl- 55
SiO <sub>2</sub>	24,05	24,31	23,92	23,89	24,00	23,94	23,72	24,70	23,66	23,83
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,03	0,04	0,05	0,04	0,01	0,02	0,02	0,02	0,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,14	22,26	23,29	23,04	23,25	23,23	23,29	22,82	23,43	23,07
FeO	27,36	26,51	28,57	28,56	27,61	27,61	27,28	27,20	28,89	29,08
MnO	0,14	0,11	0,17	0,16	0,17	0,17	0,21	0,15	0,14	0,12
MgO	13,36	14,03	12,72	11,87	13,19	12,72	12,86	12,58	12,06	11,96
*H <sub>2</sub> O	11,31	11,24	11,31	11,16	11,31	11,24	11,21	11,26	11,23	11,20
<b>Total</b>	<b>99,39</b>	<b>98,50</b>	<b>100,01</b>	<b>98,73</b>	<b>99,58</b>	<b>98,92</b>	<b>98,59</b>	<b>98,74</b>	<b>99,43</b>	<b>99,32</b>
<b>Si</b>	5,10	5,19	5,07	5,13	5,09	5,11	5,08	5,26	5,06	5,10
Al <sup>IV</sup>	2,90	2,81	2,93	2,87	2,91	2,89	2,92	2,74	2,94	2,90
Al <sup>VI</sup>	2,89	2,79	2,89	2,97	2,90	2,96	2,95	3,00	2,96	2,92
Ti	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Fe	4,85	4,73	5,07	5,13	4,90	4,93	4,88	4,85	5,16	5,21
Mn	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02
Mg	4,23	4,46	4,02	3,80	4,17	4,05	4,10	4,00	3,84	3,82
H	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00
xSi	0,55	0,59	0,54	0,57	0,54	0,56	0,54	0,63	0,53	0,55
xMg	0,46	0,48	0,44	0,42	0,46	0,45	0,45	0,45	0,43	0,42
xFe	0,53	0,51	0,56	0,57	0,54	0,55	0,54	0,55	0,57	0,58

\*H<sub>2</sub>O - je dobiven računski

Tablica 4.6. Kemijski sastav kloritoida iz uzorka ST-6.

	SP-ctd1-1	SP-ctd1-3	SP-ctd1-4	SP-ctd1-5	SP-ctd1-6	SP-ctd1-7	SP-ctd1-8	SP-ctd1-9	SP-ctd1-10	SP-ctd1-14	SP-ctd2-21	SP-ctd2-32
<b>SiO<sub>2</sub></b>	24,10	24,17	23,93	23,96	23,80	23,99	24,13	24,13	23,99	23,43	23,76	23,80
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,04	0,17	0,05	0,00	0,00
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	39,35	39,60	39,64	39,78	39,09	39,96	39,80	39,82	39,80	39,43	39,08	39,26
<b>FeO</b>	24,03	23,93	23,64	23,46	23,71	23,94	23,50	24,13	23,95	23,16	23,80	23,55
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,35	2,76	2,38	2,30	3,15	2,22	2,61	2,32	1,83	1,98	3,10	2,56
<b>MnO</b>	0,00	0,34	0,41	0,41	0,41	0,38	0,41	0,28	0,30	0,44	0,40	0,35
<b>MgO</b>	2,69	2,75	2,77	2,93	2,71	2,71	2,98	2,67	2,75	2,90	2,66	2,76
<b>Total</b>	99,76	100,88	100,04	100,14	100,13	100,52	100,78	100,69	100,08	98,58	100,05	99,51
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	1,67	1,64	1,63	1,61	1,64	1,64	1,61	1,66	1,65	1,61	1,64	1,63
<b>Mg</b>	0,33	0,34	0,34	0,36	0,33	0,33	0,36	0,33	0,34	0,36	0,33	0,34
<b>Mn</b>	0,00	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02
<b>SumVIII</b>	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,01	2,00	2,00	2,00
<b>Al</b>	3,85	3,83	3,85	3,86	3,80	3,86	3,84	3,85	3,87	3,87	3,81	3,84
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0,15	0,17	0,15	0,14	0,20	0,14	0,16	0,14	0,11	0,12	0,19	0,16
<b>Ti</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
<b>SumVI</b>	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	3,99	4,00	4,00	4,00
<b>Si</b>	2,00	1,98	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97	1,98	1,98	1,95	1,96	1,98
<b>H</b>	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
<b>XMg_CTD</b>	0,17	0,17	0,17	0,18	0,17	0,17	0,18	0,16	0,17	0,18	0,16	0,17
<b>XFe_CTD</b>	0,83	0,82	0,82	0,81	0,82	0,82	0,80	0,83	0,82	0,80	0,82	0,82
<b>XMn_CTD</b>	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
<b>SumV</b>	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	7,99	7,98	7,99	8,00	8,00
<b>SumKat</b>	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	5,99	6,00	6,00	6,00



Nastavak Tablica 4.6

	SP-ctd2-33	SP-ctd2-34	SP-ctd2-35	SP-ctd2-36	SP-ctd2-37	SP-ctd2-38	SP-ctd2-39	SP-ctd2-40	SP-ctd2-41	SP-ctd-49	SP-ctd-51	SP-ctd-53
<b>SiO2</b>	23,99	23,94	23,80	24,03	23,89	24,00	23,98	24,09	23,96	24,00	23,82	24,13
<b>TiO2</b>	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03	0,00	0,55	0,02
<b>Al2O3</b>	39,54	39,17	39,23	39,12	39,43	39,27	39,48	39,26	39,54	39,30	39,40	40,08
<b>FeO</b>	23,63	23,74	23,78	23,79	23,69	23,41	23,62	23,58	23,67	23,72	23,89	23,89
<b>Fe2O3</b>	2,66	2,73	2,91	2,57	2,35	2,46	2,29	2,65	2,36	2,20	1,33	1,59
<b>MnO</b>	0,35	0,44	0,43	0,38	0,45	0,42	0,35	0,39	0,33	0,33	0,37	0,34
<b>MgO</b>	2,85	2,63	2,65	2,55	2,65	2,78	2,75	2,75	2,79	2,60	2,85	2,67
<b>Total</b>	100,31	99,91	100,06	99,65	99,72	99,56	99,72	99,97	99,93	99,34	99,43	99,97
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	1,63	1,65	1,64	1,66	1,64	1,63	1,64	1,63	1,64	1,65	1,66	1,65
<b>Mg</b>	0,35	0,33	0,33	0,32	0,33	0,34	0,34	0,34	0,34	0,32	0,35	0,33
<b>Mn</b>	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02
<b>SumVIII</b>	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,03	2,00
<b>Al</b>	3,84	3,83	3,82	3,84	3,85	3,85	3,86	3,83	3,85	3,86	3,85	3,90
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0,16	0,17	0,18	0,16	0,15	0,15	0,14	0,17	0,15	0,14	0,08	0,10
<b>Ti</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
<b>SumVI</b>	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	3,97	4,00
<b>Si</b>	1,97	1,98	1,97	2,00	1,98	1,99	1,99	2,00	1,98	2,00	1,97	1,99
<b>H</b>	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
<b>XMg_CTD</b>	0,17	0,16	0,16	0,16	0,16	0,17	0,17	0,17	0,17	0,16	0,17	0,16
<b>XFe_CTD</b>	0,81	0,82	0,82	0,83	0,82	0,81	0,82	0,82	0,82	0,83	0,81	0,82
<b>XMn_CTD</b>	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>SumV</b>	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	7,93	8,00
<b>SumKat</b>	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	5,97	6,00

Tablica 4.7. Rezultati mjerenja monacita iz uzorka ST-6 pomoću EMP.

Uzorak	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot
zrno/ mjerenje	mnz 1/1	mnz 1/2	mnz 1/3	mnz 2/1	mnz 3/1	mnz 3/2	mnz 5/1	mnz 6/1	mnz 6/2	mnz 6/3	mnz 6/4	mnz 6/5	mnz 6/7	mnz 3/1	mnz 3/2
SiO <sub>2</sub>	0,43	0,43	0,17	0,47	0,26	0,40	0,37	0,61	0,67	0,37	0,39	0,37	0,25	0,48	0,52
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	28,79	27,69	28,07	27,40	27,81	28,03	28,00	27,40	27,41	27,75	27,72	27,70	27,92	27,50	27,70
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,07	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00
PbO	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,04	0,04	0,02	0,03	0,02	0,02	0,04	0,03
ThO <sub>2</sub>	3,73	3,85	2,29	2,98	3,46	2,84	4,52	5,67	5,89	3,78	3,99	3,20	2,76	4,80	4,98
UO <sub>2</sub>	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,07	0,04	0,05	0,03	0,04	0,04	0,03	0,05	0,05
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66	0,61	0,53	0,30	0,35	0,37	0,65	0,67	0,85	0,83	0,64	0,69	0,54	0,66	0,68
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,57	12,84	15,29	13,28	15,08	14,17	13,02	8,21	4,60	4,96	11,38	11,62	9,99	11,78	11,86
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,38	32,54	34,08	31,24	31,37	31,13	29,67	29,73	22,67	23,61	32,23	32,36	32,03	31,79	31,86
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,59	3,51	3,35	3,56	3,18	3,27	3,35	3,85	4,08	4,16	3,76	3,71	3,83	3,48	3,50
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,93	12,75	11,43	13,28	11,59	12,16	13,15	16,04	20,37	21,23	14,29	14,22	15,57	13,24	13,31
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,33	2,14	1,71	2,59	2,03	2,16	2,54	3,07	6,15	6,36	2,39	2,26	2,85	2,17	2,21
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,38	0,34	0,26	0,45	0,37	0,45	0,55	0,53	1,00	0,95	0,34	0,33	0,46	0,31	0,32
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,95	0,92	0,71	1,71	1,34	1,46	1,51	1,85	3,17	3,03	1,11	1,02	1,76	0,93	0,89
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	0,01	0,00	0,06	0,07	0,09	0,12	0,11	0,11	0,12	0,07	0,06	0,07	0,06	0,05
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	0,11	0,12	0,31	0,18	0,21	0,39	0,31	0,51	0,48	0,30	0,26	0,34	0,23	0,22
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,05	0,02	0,00	0,00	0,06	0,04	0,05	0,00	0,01	0,00	0,03	0,05
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,34	0,34	0,31	0,34	0,32	0,30	0,33	0,32	0,34	0,30	0,35	0,33	0,32	0,36	0,38
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	0,04	0,05	0,06	0,06	0,11	0,10	0,12	0,13	0,03	0,14	0,12	0,11	0,08	0,08
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	0,10	0,08	0,15	0,12	0,11	0,17	0,13	0,14	0,16	0,16	0,15	0,14	0,11	0,13
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	0,02	0,10	0,12	0,12	0,09	0,07	0,08	0,10	0,05	0,08	0,06	0,04	0,12	0,14
FeO	0,41	0,50	0,48	0,26	0,00	0,04	0,88	0,10	0,07	0,04	0,18	0,10	0,09	0,61	0,55
SO <sub>3</sub>	0,10	0,09	0,35	0,62	0,28	0,26	0,09	0,09	0,10	0,25	0,10	0,13	0,19	0,13	0,12
CaO	0,64	0,57	0,76	1,09	0,91	0,86	0,98	0,83	0,99	0,98	0,68	0,63	0,73	0,82	0,80
SrO	0,06	0,05	0,09	0,44	0,16	0,16	0,17	0,07	0,07	0,06	0,06	0,05	0,08	0,08	0,07

Uzorak	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot
zrno/ mjerjenje	mnz 1/1	mnz 1/2	mnz 1/3	mnz 2/1	mnz 3/1	mnz 3/2	mnz 5/1	mnz 6/1	mnz 6/2	mnz 6/3	mnz 6/4	mnz 6/5	mnz 6/7	mnz 3/1	mnz 3/2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Total</b>	100,83	99,49	100,27	100,82	99,13	98,72	100,71	99,95	99,55	99,67	100,43	99,50	100,09	99,85	100,50
<b>Si</b>	0,07	0,07	0,03	0,07	0,04	0,06	0,06	0,10	0,11	0,06	0,06	0,06	0,04	0,08	0,08
<b>P</b>	3,85	3,80	3,80	3,71	3,81	3,83	3,79	3,77	3,78	3,80	3,79	3,80	3,81	3,77	3,77
<b>As</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
<b>Pb</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Th</b>	0,13	0,14	0,08	0,11	0,13	0,10	0,16	0,21	0,22	0,14	0,15	0,12	0,10	0,18	0,18
<b>U</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Y</b>	0,06	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03	0,05	0,06	0,07	0,07	0,05	0,06	0,05	0,06	0,06
<b>La</b>	0,67	0,77	0,90	0,78	0,90	0,84	0,77	0,49	0,28	0,30	0,68	0,69	0,59	0,70	0,70
<b>Ce</b>	1,87	1,93	1,99	1,83	1,86	1,84	1,74	1,77	1,35	1,40	1,90	1,92	1,89	1,88	1,88
<b>Pr</b>	0,21	0,21	0,20	0,21	0,19	0,19	0,20	0,23	0,24	0,25	0,22	0,22	0,23	0,21	0,21
<b>Nd</b>	0,79	0,74	0,65	0,76	0,67	0,70	0,75	0,93	1,18	1,23	0,82	0,82	0,90	0,77	0,76
<b>Sm</b>	0,13	0,12	0,09	0,14	0,11	0,12	0,14	0,17	0,35	0,36	0,13	0,13	0,16	0,12	0,12
<b>Eu</b>	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,06	0,05	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02
<b>Gd</b>	0,05	0,05	0,04	0,09	0,07	0,08	0,08	0,10	0,17	0,16	0,06	0,05	0,09	0,05	0,05
<b>Tb</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Dy</b>	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01
<b>Ho</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Er</b>	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
<b>Tm</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
<b>Yb</b>	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>Lu</b>	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0,05	0,07	0,06	0,03	0,00	0,01	0,12	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,08	0,07
<b>S</b>	0,01	0,01	0,04	0,07	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01
<b>Ca</b>	0,11	0,10	0,13	0,19	0,16	0,15	0,17	0,14	0,17	0,17	0,12	0,11	0,13	0,14	0,14

Uzorak	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	
zrno/ mjerjenje	mnz 1/1	mnz 1/2	mnz 1/3	mnz 2/1	mnz 3/1	mnz 3/2	mnz 5/1	mnz 6/1	mnz 6/2	mnz 6/3	mnz 6/4	mnz 6/5	mnz 6/7	mnz 3/1	mnz 3/2	
Sr	0,01	0,00	0,01	0,04	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
Al	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sum Kat.	8,07	8,11	8,12	8,15	8,09	8,08	8,15	8,09	8,09	8,09	8,11	8,10	8,10	8,13	8,12	
Starost (Ma)	165	159	166	215	188	156	132	142	137	139	166	165	141	166	150	
2 sd	38,3	37,0	61,4	48,9	41,0	49,2	30,9	25,5	24,7	37,8	36,1	43,9	50,7	30,0	29,2	

Nastavak Tablica 4.7

Uzorak	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot
zrno/ mjerjenje	mnz 3/3	mnz 3/4	mnz 3/5	mnz 3/6	mnz 4/1	mnz 6/1	mnz B/1	mnz B/2	mnz B/3	mnz C/1	mnz E/1	mnz E/6	mnz E/7	mnz F/1	mnz I/1
SiO <sub>2</sub>	0,66	0,48	0,74	0,82	0,31	0,37	0,29	0,29	0,35	0,29	0,36	0,51	0,34	0,27	0,29
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27,28	27,23	27,04	26,68	28,46	27,61	28,40	28,71	28,72	28,94	28,75	28,80	28,99	28,90	29,05
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02
PbO	0,03	0,03	0,03	0,05	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
ThO <sub>2</sub>	4,98	4,58	4,55	5,78	2,72	2,71	2,87	3,21	3,16	2,80	2,73	2,77	2,86	1,56	2,18
UO <sub>2</sub>	0,06	0,05	0,04	0,04	0,04	0,08	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,06	0,03	0,03	0,02
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,64	0,66	0,55	0,60	1,62	0,46	0,57	0,59	0,35	0,55	0,62	0,42	0,56	0,43	0,45
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,09	11,88	13,45	10,60	9,59	12,14	12,65	12,54	13,56	13,47	14,99	15,00	14,56	13,69	13,17
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,81	32,12	30,56	30,69	31,61	29,36	30,21	29,17	31,50	32,54	31,76	30,55	33,41	31,65	31,06
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,57	3,53	3,29	3,61	3,94	3,40	3,32	3,31	3,38	3,43	3,38	3,31	3,24	3,47	3,32
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,49	13,40	13,08	13,78	15,45	13,84	13,54	13,72	12,96	12,69	12,62	12,99	11,77	13,21	12,45
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,29	2,20	2,25	2,34	2,64	2,93	3,10	3,25	2,69	2,27	2,34	2,64	1,95	2,86	2,58
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30	0,36	0,33	0,37	0,46	0,57	0,69	0,72	0,51	0,35	0,35	0,51	0,28	0,58	0,57
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,78	0,92	1,22	1,18	1,49	1,97	4,73	4,91	4,34	3,74	3,84	4,30	3,74	4,50	3,90
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,00	0,08	0,09	0,08	0,15	0,10	0,12	0,09	0,02	0,03	0,06	0,02	0,05	0,05

Uzorak	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot
zrno/ mjerenje	mnz 3/3	mnz 3/4	mnz 3/5	mnz 3/6	mnz 4/1	mnz 6/1	mnz B/1	mnz B/2	mnz B/3	mnz C/1	mnz E/1	mnz E/6	mnz E/7	mnz F/1	mnz I/1
<b>Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,17	0,22	0,23	0,32	0,29	0,38	0,38	0,40	0,20	0,20	0,22	0,18	0,16	0,31	0,24
<b>Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,08	0,00	0,03	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,05	0,01	0,00	0,06
<b>Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,33	0,31	0,31	0,30	0,30	0,29	0,37	0,41	0,39	0,40	0,43	0,39	0,40	0,38	0,39
<b>Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,08	0,09	0,08	0,09	0,08	0,07	0,40	0,40	0,39	0,34	0,36	0,32	0,25	0,36	0,34
<b>Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,15	0,08	0,13	0,10	0,18	0,13	0,14	0,12	0,17	0,12	0,11	0,14	0,12	0,13	0,13
<b>Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,05	0,05	0,09	0,10	0,12	0,05	0,13	0,15	0,08	0,16	0,12	0,03	0,20	0,10	0,07
<b>FeO</b>	0,51	0,60	0,58	0,50	0,03	0,16	0,13	0,07	0,10	0,69	0,00	0,02	0,06	0,62	0,05
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,10	0,68	0,05	0,07	0,11	0,36	0,13	0,16	0,10	0,18	0,04	0,11	0,22	0,48	0,12
<b>CaO</b>	0,77	1,10	0,60	0,68	0,65	0,88	0,68	0,84	0,60	0,77	0,45	0,58	0,75	0,84	0,53
<b>SrO</b>	0,06	0,42	0,03	0,05	0,05	0,20	0,13	0,12	0,08	0,08	0,04	0,07	0,10	0,19	0,10
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01
<b>Total</b>	<b>99,30</b>	<b>100,97</b>	<b>99,34</b>	<b>98,82</b>	<b>100,25</b>	<b>98,16</b>	<b>103,08</b>	<b>103,28</b>	<b>103,77</b>	<b>104,09</b>	<b>103,61</b>	<b>103,83</b>	<b>104,05</b>	<b>104,66</b>	<b>101,18</b>
<b>Si</b>	0,11	0,08	0,12	0,14	0,05	0,06	0,05	0,04	0,05	0,04	0,06	0,08	0,05	0,04	0,05
<b>P</b>	3,76	3,68	3,74	3,72	3,84	3,80	3,79	3,81	3,81	3,80	3,81	3,80	3,80	3,76	3,88
<b>As</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Pb</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Th</b>	0,18	0,17	0,17	0,22	0,10	0,10	0,10	0,11	0,11	0,10	0,10	0,10	0,10	0,05	0,08
<b>U</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Y</b>	0,06	0,06	0,05	0,05	0,14	0,04	0,05	0,05	0,03	0,05	0,05	0,03	0,05	0,03	0,04
<b>La</b>	0,67	0,70	0,81	0,64	0,56	0,73	0,74	0,73	0,78	0,77	0,87	0,86	0,83	0,78	0,77
<b>Ce</b>	1,90	1,88	1,83	1,85	1,85	1,75	1,74	1,67	1,80	1,85	1,82	1,74	1,90	1,78	1,79
<b>Pr</b>	0,21	0,21	0,20	0,22	0,23	0,20	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,18	0,19	0,19
<b>Nd</b>	0,78	0,76	0,76	0,81	0,88	0,80	0,76	0,77	0,72	0,70	0,71	0,72	0,65	0,73	0,70
<b>Sm</b>	0,13	0,12	0,13	0,13	0,15	0,16	0,17	0,18	0,15	0,12	0,13	0,14	0,10	0,15	0,14
<b>Eu</b>	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02	0,03	0,01	0,03	0,03
<b>Gd</b>	0,04	0,05	0,07	0,06	0,08	0,11	0,25	0,26	0,23	0,19	0,20	0,22	0,19	0,23	0,20

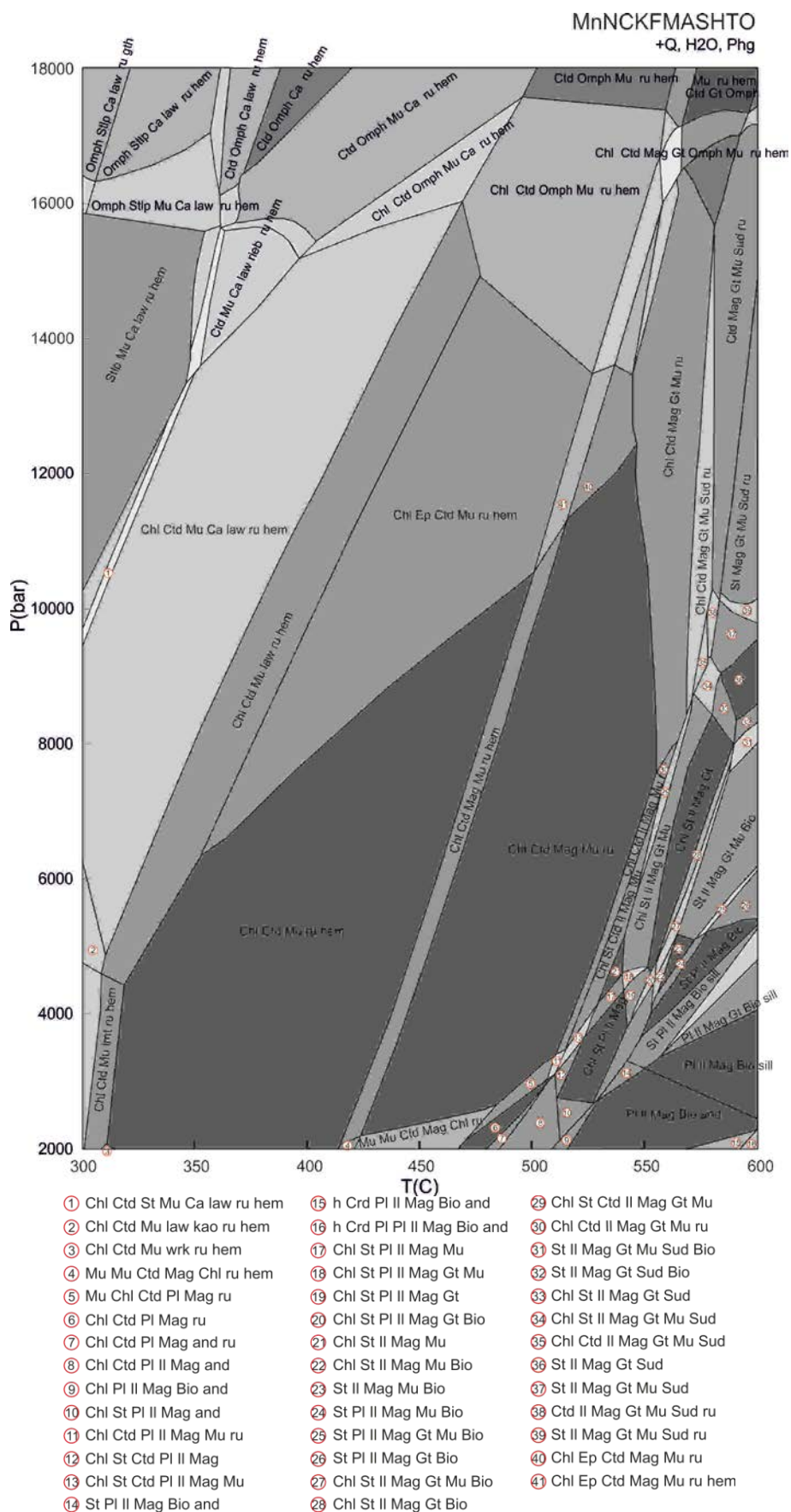
Uzorak	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot	Stari Pot
zrno/ mjerenje	mnz 3/3	mnz 3/4	mnz 3/5	mnz 3/6	mnz 4/1	mnz 6/1	mnz B/1	mnz B/2	mnz B/3	mnz C/1	mnz E/1	mnz E/6	mnz E/7	mnz F/1	mnz I/1
Tb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dy	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
Ho	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Er	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Tm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
Yb	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Lu	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
Fe <sup>2+</sup>	0,07	0,08	0,08	0,07	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01	0,09	0,00	0,00	0,01	0,08	0,01
S	0,01	0,08	0,01	0,01	0,01	0,04	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	0,06	0,01
Ca	0,13	0,19	0,10	0,12	0,11	0,15	0,11	0,14	0,10	0,13	0,07	0,10	0,13	0,14	0,09
Sr	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01
Al	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Sum Kat.</b>	<b>8,12</b>	<b>8,15</b>	<b>8,13</b>	<b>8,12</b>	<b>8,08</b>	<b>8,10</b>	<b>8,12</b>	<b>8,11</b>	<b>8,10</b>	<b>8,14</b>	<b>8,10</b>	<b>8,10</b>	<b>8,10</b>	<b>8,15</b>	<b>8,06</b>
<b>Starost (Ma)</b>	<b>144</b>	<b>130</b>	<b>146</b>	<b>173</b>	<b>151</b>	<b>170</b>	<b>142</b>	<b>130</b>	<b>166</b>	<b>207</b>	<b>157</b>	<b>161</b>	<b>142</b>	<b>165</b>	<b>91</b>
<b>2 sd</b>	28,6	31,0	31,4	25,4	51,1	49,4	48,5	43,6	44,7	50,7	51,3	49,2	49,2	88,4	62,3

## 4.1.6. GEOTERMOBAROMETRIJSKA ANALIZA UZORKA Kloritoidnog Škriljavca

### 4.1.6.1. Izrada dijagrama faznih stabilnosti pomoću programskog paketa PERPLE\_X

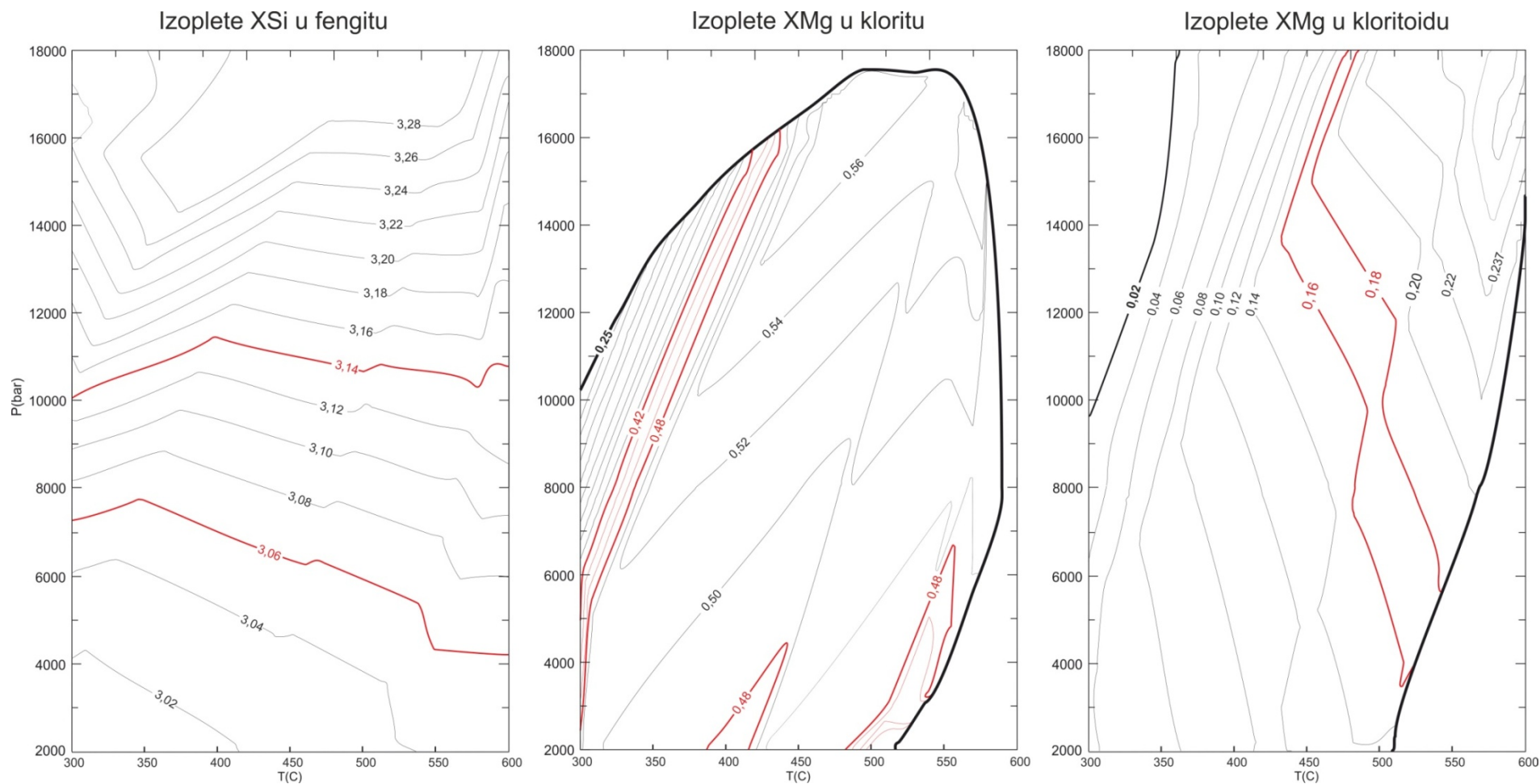
Geotermobarometrijska analiza napravljena je na uzorku kloritoidnog škriljavca s izvorišnog dijela Starog potoka (uzorak ST-6). U sklopu analize obavljena su mikrosondna mjerenja klorita, kloritoida i muskovita. Pseudopresjeci i izoplete kemijskog sastava minerala konstruirani su pomoću programskog paketa Perple\_X (Conolly, 2005). Pri izradi dijagrama pseudopresjeka, korištene su koncentracije glavnih elemenata u stijeni u obliku oksida (+6 tež. % H<sub>2</sub>O) (Tablica 4.11), i to sljedeći elementi: MnO, Na<sub>2</sub>O, CaO, K<sub>2</sub>O, FeO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> (MnNCKFMASHTO). Raspon tlaka u modelu iznosi od 2–18 kbara, a temperature od 300–600°C (Slika 4.13). Vrijednosti su normalizirane na 100%, a u model su uvrštene sljedeće faze; sudoit, karpolit, stilpnomelan, kloritoid, granat, ortopiroksen, omfacit, klorit, biotit, feldspat, tinjac, fengit, rutil, ilmenit, kordijerit, glaukofan, magnetit, hematit, lawsonit i silimanit. U svim poljima dijagrama prisutni su kvarc, fengit i voda. Na dijagramu (Slika 4.13) je intenzitet sive boje proporcionalan stupnjevim slobode, što je boja svjetlija to je stupanj slobode sustava manji, a brojnost minerala veća.

Izoplete udjela željeza i magnezija u kloritu i kloritoidu, silicija u fengitu izrađene su također pomoću PerpleX-a, a rezultati modeliranja korišteni su za rekonstrukciju i interpretaciju P-T puta. Raspon vrijednosti udjela Mg u kloritu kreće se od 0,43 do 0,49 apfu (engl. *atoms per formula unit*), a povećava se s rastom tlaka. Raspon udjela željeza u kloritu i kloritoidu prikazani su u Tablici 4.6 i Tablici 4.7. Udjeli magnezija i željeza u kloritoidu prikazani su u Tablici 4.8. Raspon vrijednosti silicija u fengitu iznosi od 3.05 do 3.13 apfu, a prikazan je u Tablici 4.5, dok je polje stabilnosti fengita iscrtano izopletima na Slici 4.14.



Slika 4.13. Dijagram pseudopresjeka za uzorak kloritoidnog škrljavca ST-6.





**Slika 4.14.** Izoplete u sastavu fengita, klorita i kloritoida, dijagrami su napravljeni pomoću programskog paketa PERPLE\_X. Crvenom bojom prikazane su izoplete čiji je raspon vrijednosti izmjeren pomoću EMP-e na uzorku ST-6.

#### 4.1.6.2. Geotermometrija kloritoidnog škrljavca

Rezultati mikrosondnih mjerenja klorita i kloritoida bili su usmjereni na geotermometrijske izračune kojim se mogu procijeniti temperature formiranja klorita, (Cathelineau i Nieva, 1985; Cathelineau, 1988; Vidal i dr., 2001; Caddick i Thompson 2008; Bourdelle i dr., 2013; Lanari i dr., 2014; Porteau i dr., 2014; Bourdelle i Cathelineau, 2015). Na osnovu njih moguće je procijeniti temperaturu metamorfizma. Rezultati geotermometrijske analize klorita, prema Cathelineau i Nieva (1985) (Tablica 4.8) dali su temperaturni raspon nastanka klorita od 308 do 330°C i srednju vrijednost od 323°C za nastanak klorita u kloritoidnom škrljavcu (uzorak ST-6).

Analiza mjerenja parova klorit-kloritoid dala su temperaturni raspon od 519 do 622 °C, prema Vidal i dr. (1999) i 448 do 540 °C, prema Perchuk (1989) (Tablica 4.9).

**Tablica 4.8. Rezultati geotermometrijskih izračuna za klorit prema Cathelineau i Nieva (1985). Oct. Sum. – suma kationa na oktaedrijskim pozicijama, XMg – udio magnezija u kloritu ( $XMg=Mg/(Mg+Fe)$ ), XFe udio željeza u kloritu ( $XFe=Fe/(Mg+Fe)$ ).**

Geotermometrija klorita (Cathelineau & Nieva, 1985)						
Elementi\broj mjerenja	#15	#18	#19	ctdchl-48	ctdchl-50	ctdchl-55
Si	2,55	2,59	2,53	2,63	2,53	2,55
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al <sup>IV</sup>	1,45	1,41	1,47	1,37	1,47	1,45
Al <sup>VI</sup>	1,44	1,39	1,44	1,50	1,48	1,46
Fe <sup>2+</sup>	2,43	2,37	2,53	2,42	2,58	2,60
Mn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Mg	2,11	2,23	2,01	2,00	1,92	1,91
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
SumVIII	6,00	6,01	6,01	5,94	6,00	5,99
XMg	0,46	0,48	0,44	0,45	0,43	0,42
XFe	0,53	0,51	0,56	0,55	0,57	0,58
T (°C)	325	316	329	308	330	325

Tablica 4.9. Geotermometar parova klorita i kloritoida iz uzorka kloritoidnog škriljavca (ST-6), prema: Vidal i dr. (1999) i Perchuk (1989).

Klorit-kloritoid geotremometrija												
Klorit												
Elementi\broj mjerenja	#15	#18	#19	#15	#18	#19	#15	#18	#19	ctdchl-48	ctdchl-50	ctdchl-55
Si	2,551	2,593	2,534	2,551	2,593	2,534	2,551	2,593	2,534	2,630	2,528	2,550
Ti	0,002	0,003	0,003	0,002	0,003	0,003	0,002	0,003	0,003	0,001	0,002	0,004
Al <sup>IV</sup>	1,449	1,407	1,466	1,449	1,407	1,466	1,449	1,407	1,466	1,370	1,472	1,450
Al <sup>VI</sup>	1,444	1,391	1,441	1,444	1,391	1,441	1,444	1,391	1,441	1,495	1,477	1,461
Fe <sup>2+</sup>	2,426	2,365	2,531	2,426	2,365	2,531	2,426	2,365	2,531	2,422	2,581	2,603
Mn	0,013	0,010	0,015	0,013	0,010	0,015	0,013	0,010	0,015	0,014	0,013	0,011
Mg	2,113	2,231	2,009	2,113	2,231	2,009	2,113	2,231	2,009	1,997	1,920	1,909
Ca	0,000	0,001	0,002	0,000	0,001	0,002	0,000	0,001	0,002	0,002	0,000	0,000
Na	0,002	0,006	0,010	0,002	0,006	0,010	0,002	0,006	0,010	0,002	0,000	0,003
K	0,003	0,002	0,005	0,003	0,002	0,005	0,003	0,002	0,005	0,007	0,004	0,004
SumVIII	6,00	6,01	6,01	6,00	6,01	6,01	6,00	6,01	6,01	5,94	6,00	5,99
Kloritoid												
Elementi\broj mjerenja	#1	#10	#14	#10	#14	#1	#14	#1	#10	ctd-49	ctd-51	ctd-53
Si	2,001	1,983	1,963	1,983	1,963	2,001	1,963	2,001	1,983	2,001	1,980	1,993
Ti	0,001	0,010	0,003	0,010	0,003	0,001	0,003	0,001	0,010	0,000	0,034	0,001
Al	3,850	3,877	3,893	3,877	3,893	3,850	3,893	3,850	3,877	3,862	3,861	3,903
Fe <sup>3+</sup>	0,149	0,113	0,103	0,113	0,103	0,149	0,103	0,149	0,113	0,138	0,105	0,096
Fe <sup>2+</sup>	1,666	1,657	1,644	1,657	1,644	1,666	1,644	1,666	1,657	1,654	1,639	1,654
Mn	0,000	0,021	0,031	0,021	0,031	0,000	0,031	0,000	0,021	0,023	0,026	0,024
Mg	0,332	0,339	0,362	0,339	0,362	0,332	0,362	0,332	0,339	0,323	0,353	0,329
XMg(Chl)	0,46	0,48	0,44	0,46	0,48	0,44	0,46	0,48	0,44	0,45	0,43	0,42
XFe(Chl)	0,53	0,51	0,56	0,53	0,51	0,56	0,53	0,51	0,56	0,55	0,57	0,58
XMg(Ctd)	0,17	0,17	0,18	0,17	0,18	0,17	0,18	0,17	0,17	0,16	0,17	0,16
XFe(Ctd)	0,83	0,82	0,81	0,82	0,81	0,83	0,81	0,83	0,82	0,83	0,81	0,82
K	1583,46	2071,24	609,07	1387,67	1443,18	997,47	966,89	2363,47	874,13	1347,68	491,58	680,85

<b>lnK</b>	7,37	7,64	6,41	7,24	7,27	6,91	6,87	7,77	6,77	7,21	6,20	6,52
<b>lnKD</b>	1,47	1,53	1,28	1,45	1,45	1,38	1,37	1,55	1,35	1,44	1,24	1,30
<b>Klorit-kloritoid geotremometrija (Vidal i dr., 1999)</b>												
<b>T (°C)</b>	<b>536</b>	<b>519</b>	<b>605</b>	<b>545</b>	<b>542</b>	<b>568</b>	<b>570</b>	<b>510</b>	<b>577</b>	<b>547</b>	<b>622</b>	<b>596</b>
<b>Klorit-kloritoid geotremometrija (Perchuk, 1989)</b>												
<b>T (°C)</b>	<b>463</b>	<b>448</b>	<b>525</b>	<b>471</b>	<b>469</b>	<b>492</b>	<b>494</b>	<b>440</b>	<b>501</b>	<b>473</b>	<b>540</b>	<b>517</b>
<b>Delta</b>	72	71	79	73	73	76	76	70	77	74	81	78

#### 4.1.6.3. Geobarometrijski izračuni na fengitu iz kloritoidnog škriljavca

Geobarometrijski izračuni rađeni su pomoću mikrosondnih analiza muskovita. Geobarometrijski izračuni su rađeni prema **Coggon i Holland (2002)** i **Caddick i Thompson (2008)**. Sastav fengita je također zavisna i o temperaturi, koja je izračunata na temelju kloritnog termometra. Rezultati barometrijskih istraživanja prikazani su u **Tablici 4.10**. Rezultati geobarometrijskih izračuna temeljenih na udjelu fengita prema **Coggon i Holland (2002)** dali su vrijednosti tlaka pri nastanku fengita od 0,27 GPa do 0,62 GPa za temperaturu od 450 °C (maksimalna temperatura izračunata za jedinicu Tusti breg, **Belak, 2005**), dok su rezultati na istim uzorcima prema **Caddick i Thompson (2008)** dali raspon tlaka od 0,71 do 1,0 GPa (**Tablica 4.10**). Raspon tlaka za maksimalnu temperaturu zabilježenu na kloritu (**Tablica 4.9**) od 330 °C iznosi: od 0,53 do 0,82 GPa, prema **Caddick i Thompson (2008)**, a prema **Coggon i Holland (2002)** nisu dobivene vrijednosti zbog preniske maksimalne temperature za spomenuti geobarometar.

**Tablica 4.10.** Rezultati barometrijskih izračuna na muskovitu za uzorak kloritoidnog škriljavca (uzorak ST-6).

Mjerenje	T (°C)	Si (apfu)	Mg(apfu)	P1 (GPa)	P2 (GPa)
ctd1ms-11	450	6,218	0,093	0,48	0,72
ctd1ms-12	450	6,197	0,119	0,44	0,84
ctd1ms-13	450	6,287	0,174	0,62	1,00
ctd1ms-16	450	6,125	0,091	0,29	0,79
ctd1ms-17	450	6,147	0,091	0,33	0,77
ctd1ms-20	450	6,155	0,098	0,35	0,79
ctd2ms-22	450	6,198	0,123	0,44	0,86
ctd2ms-28	450	6,158	0,109	0,35	0,83
ctd2ms-29	450	6,120	0,081	0,27	0,75
ctd2ms-31	450	6,169	0,083	0,38	0,71
ctd1ms-45	450	6,225	0,160	0,49	0,99
ctd1ms-46	450	6,129	0,086	0,29	0,76
ctd1ms-47	450	6,127	0,108	0,29	0,86
ctdms-52	450	6,163	0,109	0,36	0,83
ctdms-54	450	6,122	0,088	0,28	0,78

*P2, prema, Caddick i Thompson (2008)*

*P1, prema Coggon i Holland (2002)*

#### 4.1.7. IZOTOPNA MJERENJA NA CIRKONIMA (LA-MC-ICP-MS)

Starost pojedinih zona unutar cirkona izračunate su iz omjera izotopa  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  i  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ . U **tablici 4.11** prikazani su svi podatci koji su konkordantni i smisleni, prema sugestiji **Spencer i dr. (2016)**. Izvršeno je 138 mjerenja na 102 zrna cirkona, od kojih su tri mjerenja dala diskordantne vrijednosti (2,17 %) te su zanemarena u razmatranju. Sedam analiza od cjelokupne populacije je odbačeno zbog nedovoljne preciznosti (više od +/- 100 Ma, što čini 5,07 % od cjelokupne populacije cirkona), a devet analiza (6,52 %) je odbačeno zbog loše korelacije starosti s postojećim starosnim klasterima. Loša korelacija može biti uzrokovana miješanjem signala prikupljenog iz vanjskog ruba zrna i signala iz jezgre. Ovakav tip diskordancije te slaba očuvanost cirkona su očekivani za polimetamorfne terene (**Zlatkin i dr., 2017**) poput Medvednice.

Odstupanje od srednje vrijednosti mjerenja je prikazano u obliku  $2\sigma$  vrijednosti ( $2\sigma$  – dvostruka standardna devijacija), dok je MSWD (engl. *Mean Square Weighted Deviation*, **Wendt i Carl, 1991**) statistička mjera stupnja koherencije podatka sa zadanim setom podataka. U geokronologiji se ovaj podatak koristi za procjenu stupnja koherencije unutar danog skupa podataka. Rezultati mjerenja prikazani su u **tablici 4.11**, u kojoj su izražene vrijednosti nakon što su se na svakom mjerenju provjerili snimljeni signali iz kojih se odredio raspon najpouzdanijih dijelova signala. Na **slikama 4.15 – 4.23** prikazani su svi cirkoni snimani pomoću CL detektora na elektronskom mikroskopu.

Omjer torija i urana korigiran je na osnovu razlike između vremena poluraspada izotopa  $^{232}\text{Th}$  (cca. 14 milijardi godina, **Kovarnik i Adams, 1938**) i  $^{238}\text{U}$  (cca. 4 milijarde godina, **Fleming i dr., 1952**). Na temelju morfologije, unutrašnje građe i starosti, cirkoni su podijeljeni u grupe prema **Spencer i dr. (2016)**, oznake: D- diskordantni podatci (beznačajni starosni podatci); P - konkordantni podatci, ali interpretirani da imaju gubitak radiogenog olova; M - metamorfni (ako ima više metamorfnih događaja može se staviti subscript); I - magmatski; X - ksenokristali (naslijeđeni); Y - najmlađi detritni; S - ostali detritni; Z - ostali mehanizmi rasta (nedefinirani) (**Tablica 4.11**).

Tablica 4.11. Rezultati mjerenja cirkona iz uzorka kloritoidnog škriljavca (ST-6).

Mjerenje	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2RSE (%)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2RSE (%)	Rho	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	2RSE (%)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2RSE (%)	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ (korig.)	Starost (Ma)	$\pm$ Ma(2 $\sigma$ )	MSWD	*Vjer. konk.	**Spencer i dr. 2016
<b>Podgrupa 1.1</b>																
344_101 A	0,31	2,06	0,04	2,30	0,56	22,91	2,30	0,05	0,88	0,67	0,65	274,60	4,80	0,18	0,67	Z
343_62 A	0,31	7,75	0,04	8,45	0,54	23,23	8,45	0,05	1,12	0,17	0,17	274,00	18,00	0,16	0,69	Y
343_20 B	0,32	2,29	0,04	2,36	0,52	23,02	2,36	0,05	0,80	0,36	0,35	277,20	5,10	3,10	0,08	Z
344_135 A	0,32	22,83	0,05	31,09	0,68	22,09	31,09	0,05	47,74	0,25	0,24	281,00	56,00	0,02	0,90	Z
344_128 A	0,32	7,20	0,04	7,36	0,51	22,23	7,36	0,05	1,41	0,33	0,32	282,00	16,00	0,04	0,85	Z
344_128 B	0,32	13,54	0,05	7,10	0,26	21,99	7,10	0,05	4,04	0,75	0,73	286,00	19,00	0,05	0,83	Z
344_56	0,32	3,15	0,04	3,17	0,50	22,27	3,17	0,05	0,62	0,48	0,46	284,60	7,20	0,34	0,56	Y
343_13 A	0,32	11,09	0,05	10,68	0,48	21,85	10,68	0,05	1,60	0,22	0,21	287,00	25,00	0,35	0,85	Z
344_129	0,33	6,75	0,05	6,36	0,47	21,90	6,36	0,05	5,68	0,26	0,25	289,00	15,00	0,04	0,83	Y, I
344_83	0,33	8,42	0,05	8,33	0,49	21,95	8,33	0,05	0,81	0,31	0,30	289,00	19,00	0,63	0,80	X
344_125 A	0,33	7,09	0,05	3,49	0,25	22,04	3,49	0,05	9,68	0,40	0,38	286,70	9,30	0,22	0,64	Y, I
343_20	0,33	7,89	0,05	8,67	0,55	21,55	8,67	0,05	1,75	0,42	0,41	291,00	19,00	0,03	0,87	S, I
343_26 B	0,33	5,84	0,04	7,11	0,61	22,24	7,11	0,05	1,97	0,44	0,42	290,00	15,00	0,84	0,36	Z
344_94	0,33	6,32	0,05	6,59	0,52	21,77	6,59	0,05	0,72	0,21	0,20	291,00	15,00	0,04	0,84	X
344_125 B	0,34	6,91	0,05	6,60	0,48	21,40	6,60	0,05	1,01	0,23	0,22	296,00	16,00	0,08	0,77	Y, I
343_31	0,34	4,51	0,05	4,45	0,49	20,99	4,45	0,05	0,48	0,27	0,26	299,00	11,00	0,04	0,84	S, Z
342_8	0,34	4,85	0,05	4,71	0,49	21,11	4,71	0,05	0,87	0,21	0,21	299,00	11,00	0,07	0,80	Y, M
344_80	0,34	4,79	0,05	4,94	0,52	21,62	4,94	0,05	0,89	0,31	0,30	297,00	11,00	1,80	0,18	X
343_62 B	0,34	6,24	0,05	6,23	0,50	20,92	6,23	0,05	0,51	0,25	0,24	301,00	15,00	0,01	0,93	Y
344_130	0,35	7,07	0,05	6,99	0,49	21,00	6,99	0,05	1,32	0,43	0,41	302,00	17,00	0,19	0,66	Y, I
<b>Podgrupa 1.2</b>																
343_1	0,35	4,97	0,05	4,91	0,49	20,65	4,91	0,05	0,62	0,32	0,31	305,00	12,00	0,01	0,94	Y, M
344_126	0,36	3,76	0,05	3,77	0,50	20,40	3,77	0,05	0,52	0,46	0,44	309,10	9,20	0,03	0,87	S, I
343_59	0,36	4,84	0,05	4,67	0,48	20,19	4,67	0,05	0,71	0,22	0,21	311,00	12,00	0,03	0,86	S, I
343_71	0,36	5,06	0,05	4,42	0,44	20,26	4,42	0,05	1,29	0,32	0,31	313,00	12,00	0,53	0,47	S, I
343_27	0,37	3,80	0,05	3,76	0,50	19,48	3,76	0,05	0,35	0,22	0,21	318,00	9,50	1,20	0,27	S, I



Mjerenje	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2RSE (%)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2RSE (%)	Rho	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	2RSE (%)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2RSE (%)	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ (korig.)	Starost (Ma)	$\pm$ Ma(2 $\sigma$ )	MSWD	*Vjer. konk.	**Spencer i dr. 2016
343_32 A	0,37	6,43	0,05	6,33	0,49	19,27	6,33	0,05	0,78	0,17	0,17	324,00	16,00	0,13	0,72	Z
343_26	0,39	7,69	0,05	7,77	0,51	18,62	7,77	0,05	2,06	0,39	0,38	335,00	20,00	0,07	0,80	S, I
<b>Podgrupa 2.1</b>																
344_131 A	0,52	5,62	0,07	5,60	0,50	14,45	5,60	0,05	0,75	0,08	0,07	428,00	18,00	0,27	0,61	Z
344_55	0,54	10,10	0,07	10,02	0,50	14,50	10,02	0,06	1,39	0,24	0,23	435,00	33,00	0,16	0,69	S, I
344_114 C	0,54	3,34	0,07	2,83	0,42	14,40	2,83	0,06	0,95	0,39	0,38	436,00	10,00	0,92	0,34	Z
343_60 A	0,55	4,94	0,07	4,80	0,49	14,28	4,80	0,06	0,80	0,04	0,04	441,00	16,00	0,67	0,41	Z
344_63	0,55	3,63	0,07	3,69	0,51	13,88	3,69	0,06	0,32	0,07	0,06	448,00	12,00	0,01	0,91	S, I
344_72	0,55	9,95	0,07	9,81	0,49	14,09	9,81	0,06	1,16	0,15	0,14	446,00	33,00	0,08	0,77	S, I
343_50 A	0,56	4,31	0,07	4,17	0,48	14,06	4,17	0,06	0,88	0,16	0,16	447,00	14,00	0,70	0,40	Z
344_29	0,56	14,39	0,07	15,33	0,53	13,99	15,33	0,06	1,02	0,15	0,15	449,00	50,00	0,03	0,86	S, I
344_35	0,56	12,03	0,07	12,00	0,50	13,76	12,00	0,06	0,76	0,21	0,20	453,00	41,00	0,00	0,98	S, I
344_96	0,56	4,14	0,07	4,23	0,51	14,14	4,23	0,06	0,93	0,22	0,21	449,00	14,00	2,30	0,13	S, I
344_115	0,56	11,73	0,07	12,62	0,54	14,04	12,62	0,06	1,85	0,13	0,12	451,00	41,00	0,17	0,68	S, I
343_72 B	0,56	22,75	0,07	14,07	0,31	14,42	14,07	0,06	10,33	0,17	0,16	438,00	54,00	0,25	0,62	Z
344_90	0,57	9,12	0,07	8,89	0,49	13,58	8,89	0,06	0,73	0,45	0,43	458,00	31,00	0,00	0,97	S, M
344_154	0,57	17,40	0,07	14,81	0,43	13,61	14,81	0,06	6,08	0,16	0,16	458,00	55,00	0,00	0,96	S, I
344_103	0,57	4,05	0,07	4,11	0,51	13,73	4,11	0,06	0,66	0,26	0,25	458,00	14,00	0,68	0,41	S, I
344_114 A	0,58	8,22	0,07	8,39	0,51	13,55	8,39	0,06	0,65	0,07	0,07	461,00	29,00	0,03	0,86	S, I
344_41	0,58	6,05	0,07	5,94	0,49	13,59	5,94	0,06	1,06	0,16	0,15	463,00	21,00	0,36	0,55	S, I
344_114 B	0,59	5,46	0,08	5,57	0,51	13,30	5,57	0,06	0,59	0,15	0,14	468,00	19,00	0,01	0,94	S, I
344_141	0,59	5,71	0,07	5,84	0,51	13,61	5,84	0,06	1,44	0,14	0,14	465,00	20,00	1,04	0,31	S, I
342_10	0,59	5,50	0,08	5,65	0,51	13,27	5,65	0,06	0,66	0,17	0,16	470,00	20,00	0,00	0,83	S, I
<b>Podgrupa 2.2</b>																
343_54	0,61	4,54	0,08	4,73	0,52	12,83	4,73	0,06	0,51	0,21	0,20	482,00	17,00	0,06	0,81	S, I
344_51	0,61	3,74	0,08	3,76	0,50	13,08	3,76	0,06	0,66	0,31	0,30	479,00	13,00	0,73	0,39	S, I
343_44 A	0,61	3,94	0,08	3,92	0,50	12,72	3,92	0,06	0,66	0,25	0,24	484,00	14,00	0,46	0,50	Z
343_72	0,61	4,19	0,08	4,00	0,48	12,75	4,00	0,06	0,82	0,41	0,39	484,00	15,00	0,18	0,67	S, I
343_19 A	0,61	7,28	0,08	7,39	0,51	12,54	7,39	0,06	0,39	0,09	0,09	488,00	27,00	0,34	0,56	S, I

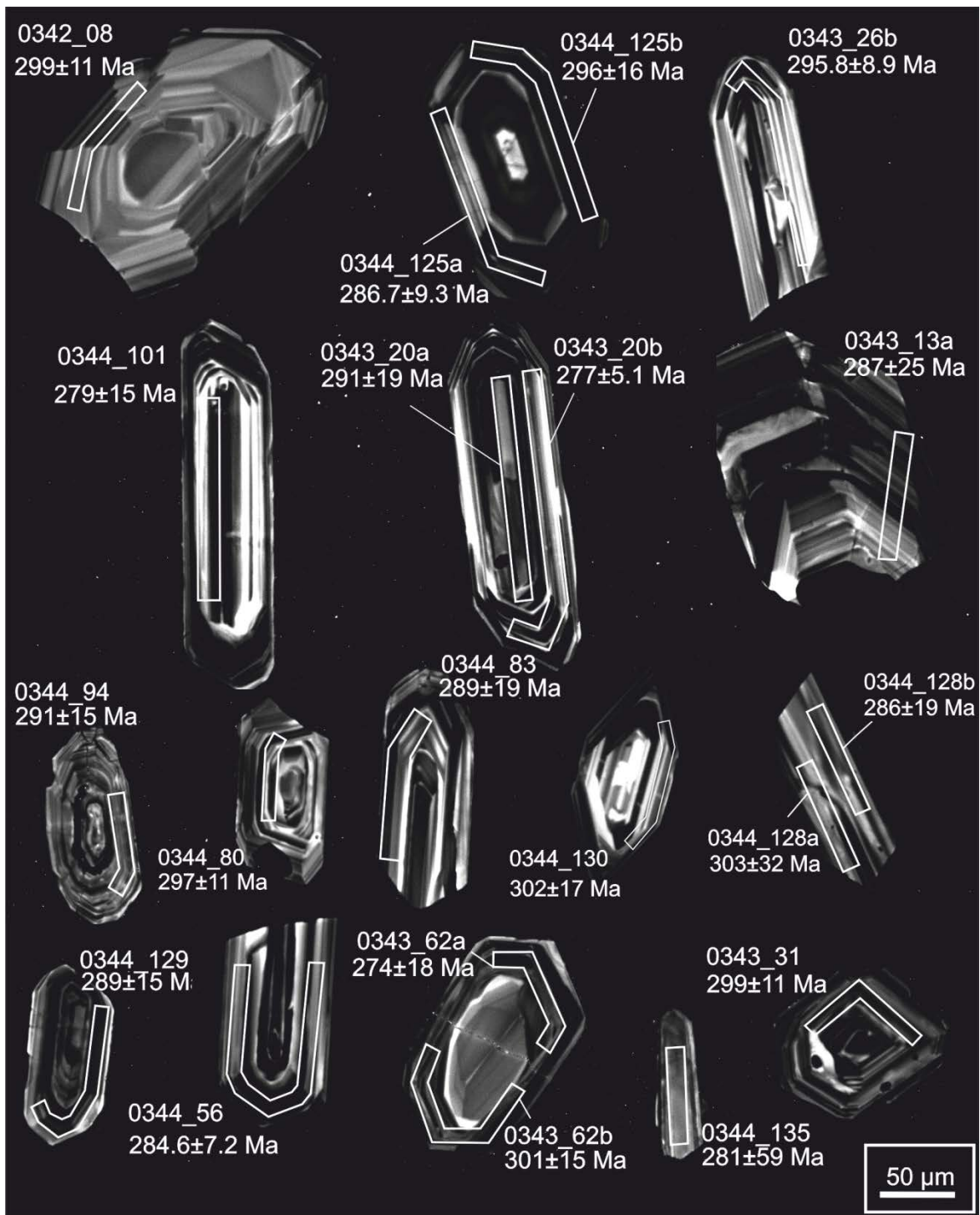
Mjerenje	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2RSE (%)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2RSE (%)	Rho	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	2RSE (%)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2RSE (%)	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ (korig.)	Starost (Ma)	$\pm$ Ma(2 $\sigma$ )	MSWD	*Vjer. konk.	**Spencer i dr. 2016
343_64	0,61	6,38	0,08	6,30	0,49	12,56	6,30	0,06	0,64	0,09	0,09	448,00	23,00	0,38	0,54	S, I
343_35	0,62	4,55	0,08	4,51	0,50	12,48	4,51	0,06	0,48	0,33	0,31	491,00	17,00	0,80	0,37	S, I
343_25	0,62	5,17	0,08	5,28	0,51	12,45	5,28	0,06	0,61	0,21	0,20	492,00	19,00	0,56	0,49	S, I
343_52 A	0,63	4,66	0,08	4,28	0,46	12,10	4,28	0,06	0,68	0,06	0,06	502,00	17,00	2,30	0,13	S, I
343_28	0,63	14,66	0,08	13,51	0,46	12,11	13,51	0,06	2,07	0,04	0,04	503,00	52,00	0,17	0,68	S, I
343_65 A	0,66	7,15	0,09	7,15	0,50	11,57	7,15	0,06	2,01	0,15	0,14	520,00	27,00	1,40	0,23	S, I
<b>Podgrupa 3.1</b>																
344_147	0,70	3,96	0,09	3,61	0,46	11,37	3,61	0,06	0,97	0,23	0,22	541,00	15,00	0,24	0,63	S, I
344_64	0,71	11,32	0,08	9,52	0,42	12,26	9,52	0,06	6,52	0,13	0,12	524,00	40,00	2,60	0,10	S, I
342_9 B	0,73	7,99	0,09	7,71	0,48	11,28	7,71	0,06	0,72	0,54	0,51	553,00	32,00	0,19	0,66	Z
343_58 A	0,73	5,19	0,09	5,08	0,49	11,28	5,08	0,06	0,81	0,41	0,39	555,00	21,00	0,77	0,38	Z
344_119	0,78	8,66	0,09	7,10	0,41	10,67	7,10	0,06	1,61	0,18	0,17	581,00	33,00	0,09	0,76	S, I
342_9 A	0,78	7,79	0,09	7,07	0,45	10,65	7,07	0,06	1,80	3,04	2,85	582,00	31,00	0,09	0,77	Z
343_65 B	0,78	12,13	0,09	12,07	0,50	10,57	12,07	0,06	0,91	0,32	0,30	585,00	51,00	0,02	0,90	S, I
342_12	0,79	13,50	0,09	7,53	0,28	10,91	7,53	0,06	5,61	0,09	0,09	572,00	38,00	0,70	0,40	S, I
344_149 A	0,80	5,05	0,10	5,44	0,54	10,51	5,44	0,06	2,39	1,02	0,95	593,00	22,00	0,52	0,47	Z
343_44 B	0,80	12,98	0,10	10,51	0,40	10,19	10,51	0,06	6,38	0,29	0,27	600,00	50,00	0,04	0,85	Z
344_78 A	0,81	21,23	0,10	22,34	0,53	10,50	22,34	0,06	1,97	0,39	0,36	597,00	93,00	0,06	0,80	Z
344_10 B	0,81	14,95	0,10	14,58	0,49	10,02	14,58	0,06	1,98	0,30	0,28	605,00	64,00	0,09	0,76	Z
343_76 A	0,81	13,01	0,10	11,17	0,43	10,16	11,17	0,06	3,30	0,30	0,28	603,00	52,00	0,01	0,92	Z
344_10 A	0,81	11,49	0,10	12,66	0,55	10,13	12,66	0,06	2,48	0,92	0,86	604,00	51,00	0,01	0,91	Z
344_92	0,81	10,13	0,10	10,46	0,52	10,23	10,46	0,06	1,38	0,30	0,28	603,00	44,00	0,01	0,91	S, M
343_76 B	0,83	7,60	0,10	6,63	0,44	10,10	6,63	0,06	1,67	0,52	0,49	612,00	31,00	0,09	0,77	Z
343_18 A	0,84	18,00	0,10	5,35	0,15	10,23	5,35	0,06	8,83	0,52	0,49	602,00	30,00	0,20	0,65	Z
344_113 A	0,85	9,64	0,10	8,17	0,42	9,83	8,17	0,06	2,71	0,52	0,48	625,00	39,00	0,00	0,99	Z
344_58	0,86	14,17	0,10	13,50	0,48	9,55	13,50	0,06	1,65	0,21	0,19	632,00	62,00	0,14	0,71	S, I
<b>Podgrupa 4.1</b>																
344_42 B	0,86	11,15	0,10	13,26	0,59	9,73	13,26	0,06	2,75	1,02	0,95	632,00	52,00	0,00	0,97	Z
343_19 B	0,87	6,76	0,10	7,16	0,53	9,58	7,16	0,06	1,04	0,38	0,36	636,00	31,00	0,07	0,79	S, I

Mjerenje	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2RSE (%)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2RSE (%)	Rho	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	2RSE (%)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2RSE (%)	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ (korig.)	Starost (Ma)	$\pm$ Ma(2 $\sigma$ )	MSWD	*Vjer. konk.	**Spencer i dr. 2016
343_39 A	0,88	4,73	0,11	4,92	0,52	9,47	4,92	0,06	0,57	0,33	0,31	641,00	22,00	0,34	0,56	S, I
342_2 B	0,88	5,67	0,11	5,53	0,49	9,39	5,53	0,06	0,42	0,62	0,58	644,00	25,00	0,55	0,46	S, I
342_2_A	0,90	4,76	0,11	4,62	0,49	9,18	4,62	0,06	0,45	0,62	0,57	654,00	22,00	1,60	0,21	S, I
343_12_A	0,90	3,94	0,11	3,34	0,42	9,22	3,34	0,06	1,34	0,58	0,54	656,00	17,00	1,70	0,19	S, M
343_21 A	0,90	6,56	0,11	7,02	0,54	9,16	7,02	0,06	0,70	0,42	0,39	655,00	31,00	0,66	0,42	S, I
343_39 B	0,91	7,73	0,11	7,72	0,50	9,06	7,72	0,06	0,66	0,39	0,36	662,00	36,00	0,57	0,45	S, I
344_42 A	0,91	13,49	0,10	13,90	0,52	10,07	13,90	0,06	10,25	0,91	0,85	644,00	62,00	1,70	0,19	Z
343_12 B	0,92	18,51	0,11	9,19	0,25	8,89	9,19	0,06	8,77	0,81	0,75	681,00	55,00	0,31	0,58	S, M
343_80	0,92	8,48	0,11	7,76	0,46	9,08	7,76	0,06	1,15	0,36	0,33	666,00	38,00	0,22	0,64	S, I
344_71 B	0,92	4,00	0,11	3,70	0,46	9,10	3,70	0,06	0,91	0,37	0,35	666,00	18,00	0,66	0,42	Z
344_71 A	0,93	4,64	0,11	4,96	0,54	9,20	4,96	0,06	4,57	0,24	0,23	667,00	22,00	0,03	0,87	Z
343_21 B	0,93	4,38	0,11	3,82	0,44	9,23	3,82	0,06	1,30	0,99	0,92	666,00	19,00	0,20	0,66	S, I
342_16 B	0,93	11,76	0,11	10,96	0,47	9,20	10,96	0,06	1,01	0,21	0,20	668,00	53,00	0,02	0,89	S, I
342_5	0,95	8,94	0,11	5,57	0,31	9,30	5,57	0,06	3,31	0,30	0,27	665,00	31,00	0,72	0,40	S, M
342_1	0,96	2,19	0,11	2,26	0,52	8,98	2,26	0,06	0,36	0,98	0,91	683,00	11,00	0,28	0,60	S, M
343_11 A	0,99	5,19	0,11	6,24	0,60	8,96	6,24	0,06	2,40	0,24	0,22	699,00	26,00	1,30	0,26	Z
342_16 A	1,00	7,13	0,12	7,26	0,51	8,61	7,26	0,06	1,02	0,20	0,18	704,00	35,00	0,07	0,79	S, I
343_67	1,00	5,37	0,12	5,32	0,49	8,44	5,32	0,06	0,34	0,18	0,17	708,00	26,00	1,20	0,27	S, I
343_66 A	1,00	6,08	0,11	4,30	0,35	8,74	4,30	0,06	2,31	0,24	0,22	701,00	24,00	0,10	0,75	Z
<b>Podgrupa 5.1</b>																
344_77	1,05	5,90	0,12	5,85	0,50	8,23	5,85	0,06	0,68	0,30	0,28	730,00	29,00	0,47	0,49	S, I
344_102 A	1,07	14,16	0,12	12,68	0,45	8,30	12,68	0,06	3,39	0,09	0,08	736,00	68,00	0,01	0,92	Z
344_93	1,18	4,84	0,13	5,04	0,52	7,68	5,04	0,07	0,97	0,26	0,24	789,00	26,00	0,00	0,99	S, I
344_89	1,19	6,94	0,13	6,68	0,48	7,46	6,68	0,06	0,55	0,28	0,26	798,00	36,00	0,49	0,48	S, I
<b>Podgrupa 6.1</b>																
343_22	1,34	4,69	0,15	4,66	0,50	6,74	4,66	0,07	0,40	0,56	0,51	867,00	26,00	3,10	0,77	S, I
344_111 A	1,36	10,06	0,15	9,26	0,46	6,73	9,26	0,07	2,33	0,33	0,30	878,00	56,00	0,29	0,59	Z
343_57 B	1,43	7,78	0,15	7,75	0,50	6,70	7,75	0,07	1,11	0,34	0,31	901,00	45,00	0,04	0,83	S, I
343_29 A	1,48	7,25	0,15	7,20	0,50	6,63	7,20	0,07	0,93	0,84	0,76	918,00	43,00	0,32	0,57	

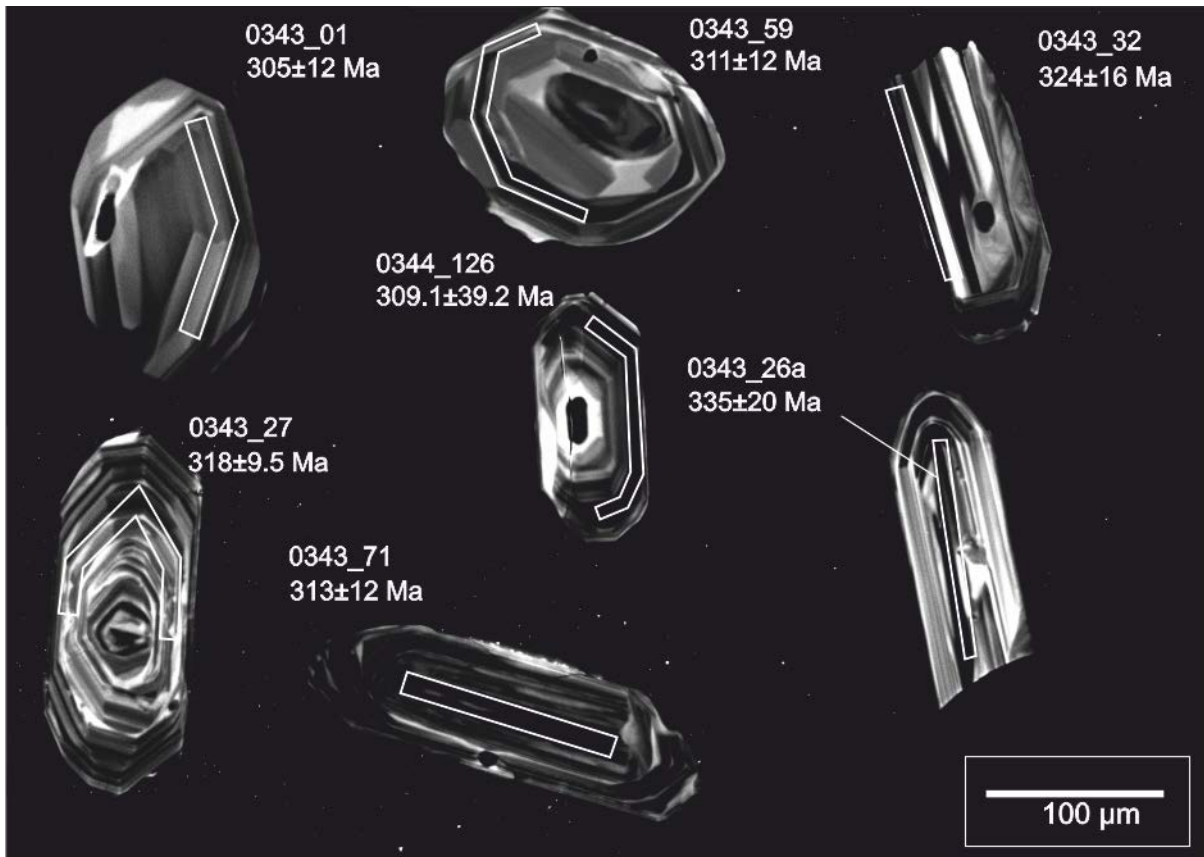
Mjerenje	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2RSE (%)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2RSE (%)	Rho	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	2RSE (%)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2RSE (%)	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ (korig.)	Starost (Ma)	$\pm$ Ma(2 $\sigma$ )	MSWD	*Vjer. konk.	**Spencer i dr. 2016
344_34 <i>Podgrupa 6.2</i>	1,54	5,16	0,16	5,08	0,49	6,29	5,08	0,07	0,54	0,13	0,11	947,00	31,00	0,06	0,81	S, I
343_57 A	1,64	8,12	0,17	7,83	0,48	5,78	7,83	0,07	0,88	0,20	0,18	991,00	50,00	1,70	0,20	S, I
343_2 B	1,66	3,87	0,17	3,94	0,51	5,94	3,94	0,07	0,65	1,33	1,19	996,00	24,00	0,43	0,51	S, M
343_48 A	1,70	9,26	0,17	7,90	0,43	6,05	7,90	0,07	2,94	0,54	0,48	1000,00	55,00	0,40	0,53	Z
343_2_A	1,70	4,00	0,17	3,90	0,49	5,81	3,90	0,07	0,80	1,24	1,11	1012,00	25,00	0,82	0,37	S, M
344_43	1,71	6,08	0,17	5,15	0,42	5,94	5,15	0,07	1,46	0,31	0,28	1007,00	36,00	0,22	0,64	S,I
344_33	1,80	7,38	0,18	5,83	0,39	5,54	5,83	0,07	2,40	0,19	0,17	1054,00	43,00	0,70	0,40	X
343_36B	1,83	14,98	0,17	14,93	0,50	5,79	14,93	0,08	1,85	0,51	0,45	1050,00	96,00	0,19	0,66	X
343_8	1,84	5,28	0,18	5,37	0,51	5,45	5,37	0,07	0,31	0,41	0,37	1063,00	34,00	1,20	0,27	S, M
344_148	1,86	5,18	0,18	4,47	0,43	5,58	4,47	0,07	1,28	0,85	0,75	1065,00	32,00	0,04	0,83	S, M

\*Vjer. konk.-vjerojatnost konkordancije

\*\*\* D-van granične vrijednosti diskordancije (beznačajni starosni podatci); P- konkordantni podatci ali interpretirani da imaju gubitak radiogenog olova; M- metamorfni (ako ima više metamorfnih događaja može se staviti subscript); I- magmatski; X- ksenokristali (nasljeđeni); Y- najmlađi iz detritarne analize; S- ostali detritarni; Z- ostali mehanizmi rasta (nedefinirani)

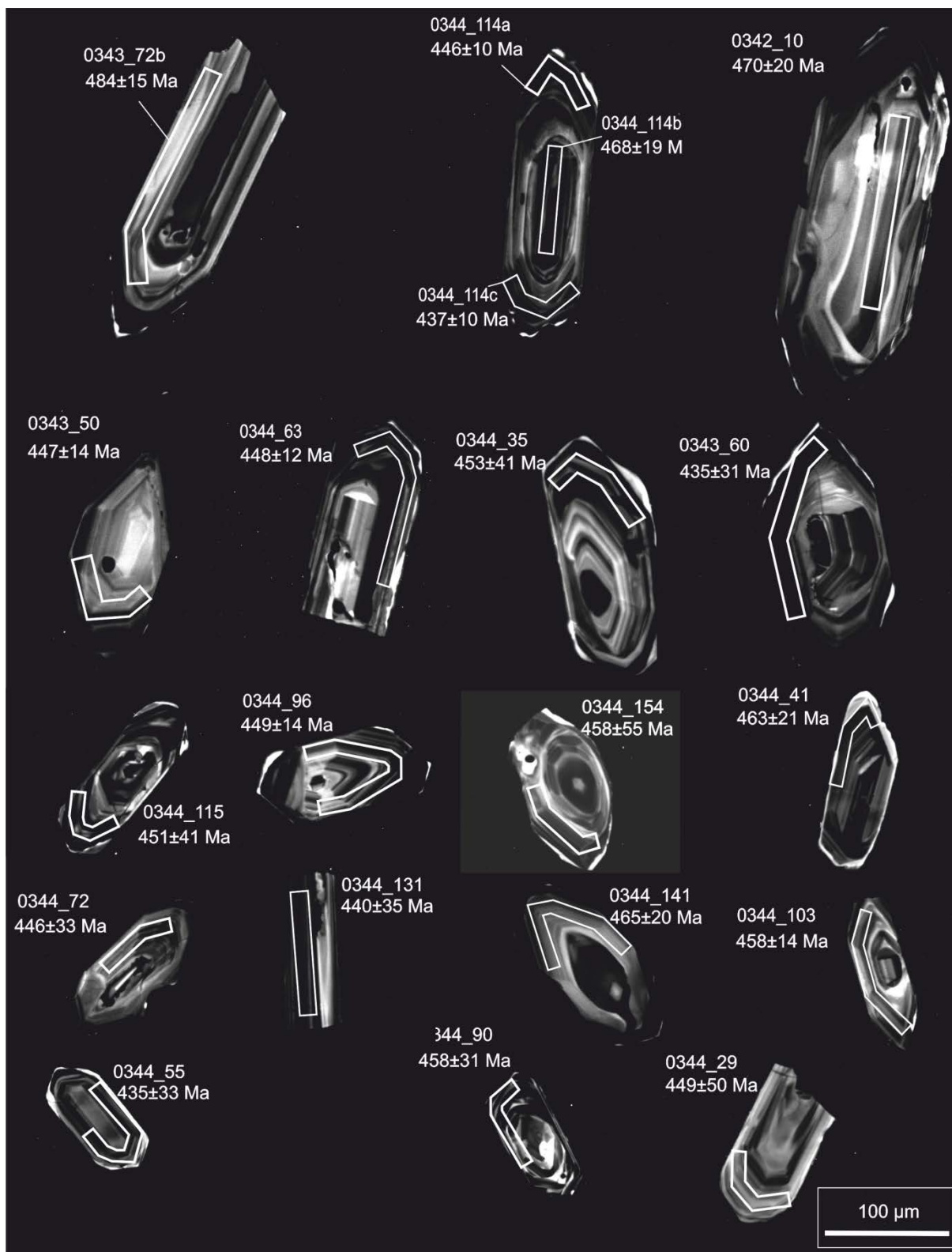


Slika 4.15. CL snimke najmlađe podgrupe cirkona (1.1) iz uzorka ST-6, s naznačenim trasama mjerenja i pripadajućim starostima. Promjer zrake mjerenja je 10-15 µm, na slici je ucrtano približno.



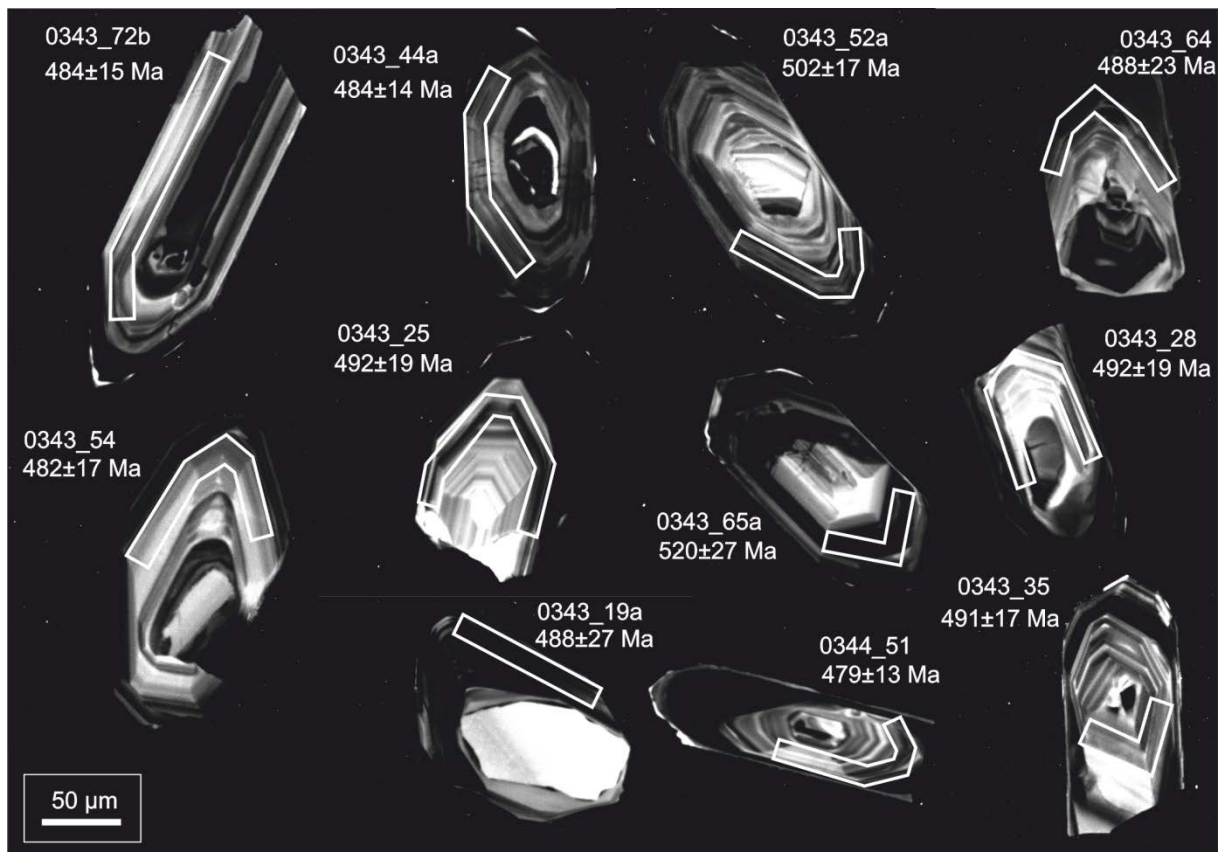
Slika 4.16. CL snimke cirkona druge podgrupe iz prve grupe (1.2) (uzorak ST-6), s naznačenim trasama mjerenja i pripadajućim starostima. Promjer zrake mjerenja je 10-15 μm, na slici je ucrtano približno.



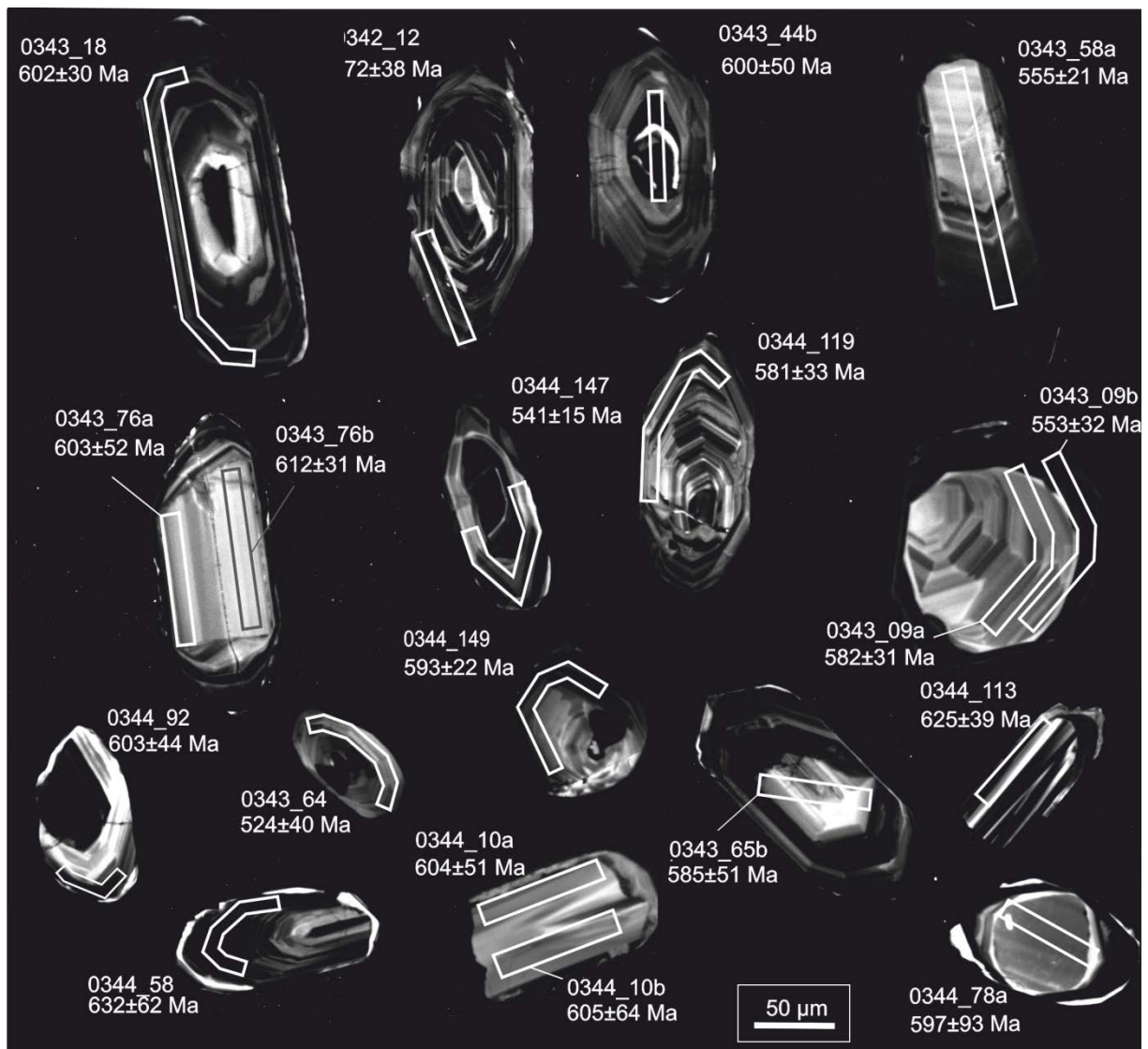


Slika 4..17. CL snimke cirkona prve podgrupe iz druge grupe (2.1.) (uzorak ST-6), s naznačenim trasama mjerenja i pripadajućim starostima. Promjer zrake mjerenja je 10-15 μm, na slici je ucrtano približno.





Slika 4.18. CL snimke cirkona druge podgrupe iz druge grupe (2.2.) (uzorak ST-6), s naznačenim trasama mjerenja i pripadajućim starostima. Promjer zrake mjerenja je 10-15 µm, na slici je ucrtano približno.



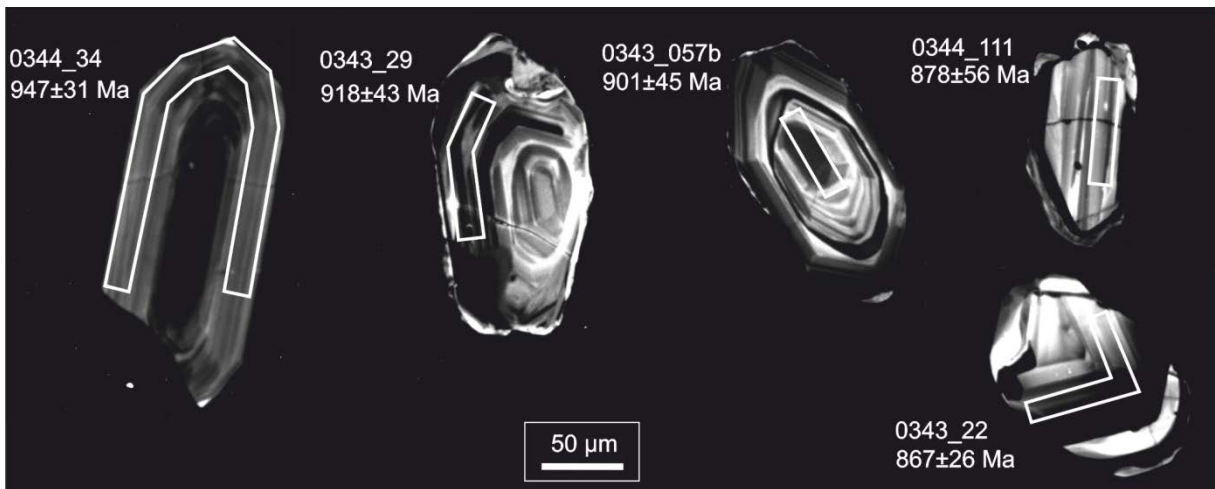
Slika 4.19. CL snimke cirkona druge podgrupe iz treće grupe (3.1.) (uzorak ST-6), s naznačenim trasama mjerjenja i pripadajućim starostima. Promjer zrake mjerjenja je 10-15 µm, na slici je ucrtano približno.



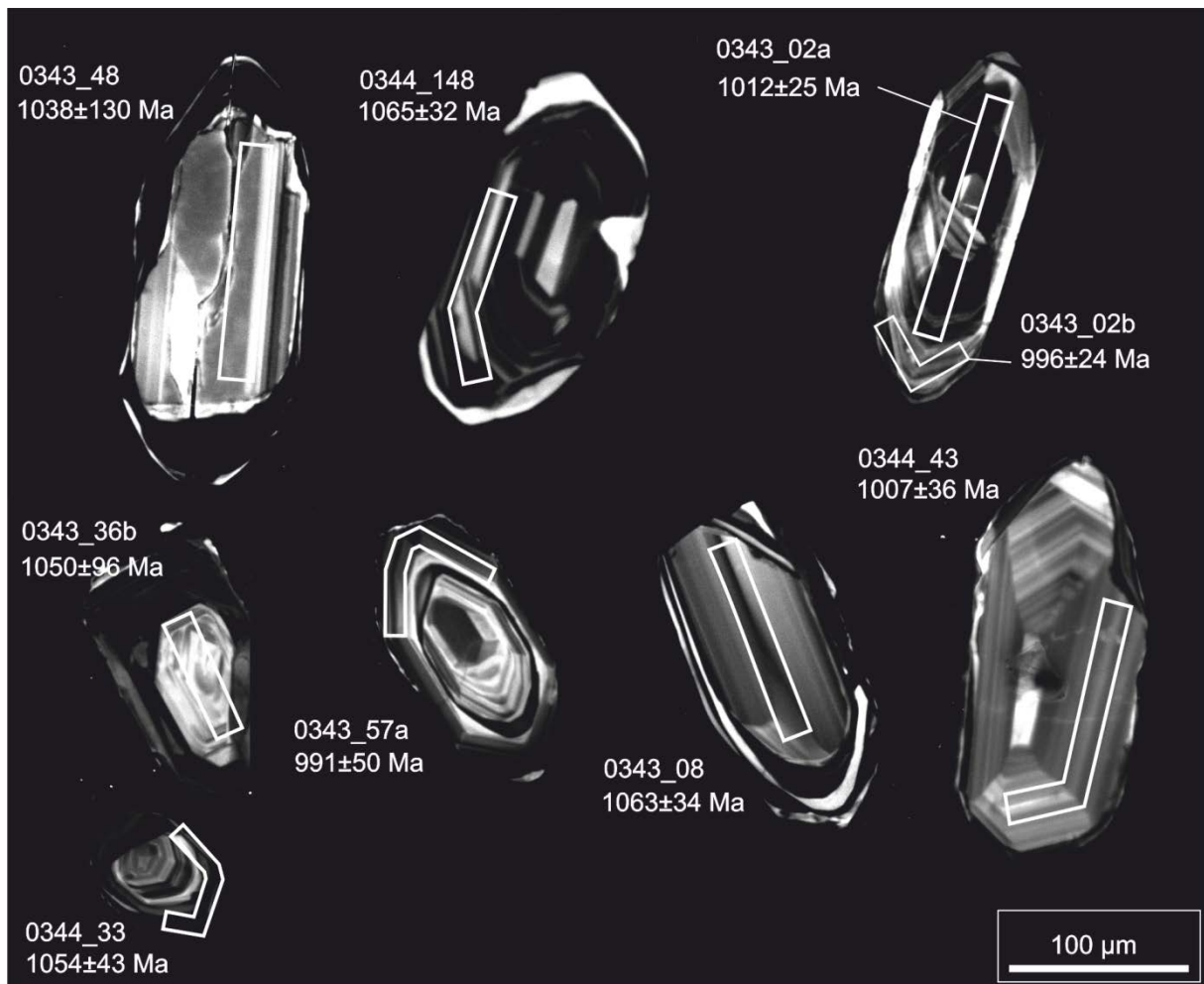
Slika 4.20. CL snimke cirkona prve podgrupe iz četvrte grupe (4.1.) (uzorak ST-6), s naznačenim trasama mjerenja i pripadajućim starostima. Promjer zrake mjerenja je 10-15 µm, na slici je ucrtano približno.



Slika 4.21. CL snimke cirkona prve podgrupe iz pete grupe (5.1.) (uzorak ST-6), s naznačenim trasama mjerenja i pripadajućim starostima. Promjer zrake mjerenja je 10-15 μm, na slici je ucrtano približno.



Slika 4.22. CL snimke cirkona prve podgrupe iz šeste grupe (6.1.) (uzorak ST-6), s naznačenim trasama mjerenja i pripadajućim starostima. Promjer zrake mjerenja je 10-15 μm, na slici je ucrtano približno.



Slika 4.23. CL snimke cirkona druge podgrupe iz šeste grupe (6.2.) (uzorak ST-6), s naznačenim trasama mjerenja i pripadajućim starostima. Promjer zrake mjerenja je 10-15 μm, na slici je ucrtano približno.



## 4.2. LITOSTRATIGRAFSKA JEDINICA SLANI POTOK

### 4.2.1. PETROGRAFSKA ANALIZA STIJENA JEDINICE SLANI POTOK

Istraživano područje Slanog potoka (uzorci SP s pripadajućim numeracijama, **Slika 4.24**) izgrađuju niskometamorfne metasedimentne stijene koje se prema izgledu razlikuju od ostalih niskometamornih metasedimentnih stijena na Medvednici. **Šikić i dr. (1978)**, **Basch (1983a, b)** i **Šikić (1995)** im pretpostavljaju donjopermsku starost.



**Slika 4.24.** Fotografija izdanka s kojeg je uzet uzorak SPIII-3 (jedinica Slani potok).

U jedinici Slani potok izmjenjuju se metakonglomerati, tamnosivi do crni, ljubičasti i zelenkasti filiti (metapeliti i metapsamiti), s tankim proslojcima tamnosivih kvarcitičnih škriljavaca (metarožnjacima). Ovaj slijed je u vršnom dijelu u tektonskom kontaktu s mramoriziranim vapnencima. Uzorak metapsamita SPIII-3 (**Slika 4.25**) odabran je za daljnju analizu usmjerenu na istraživanje protolita i analizu detritnih cirkona.

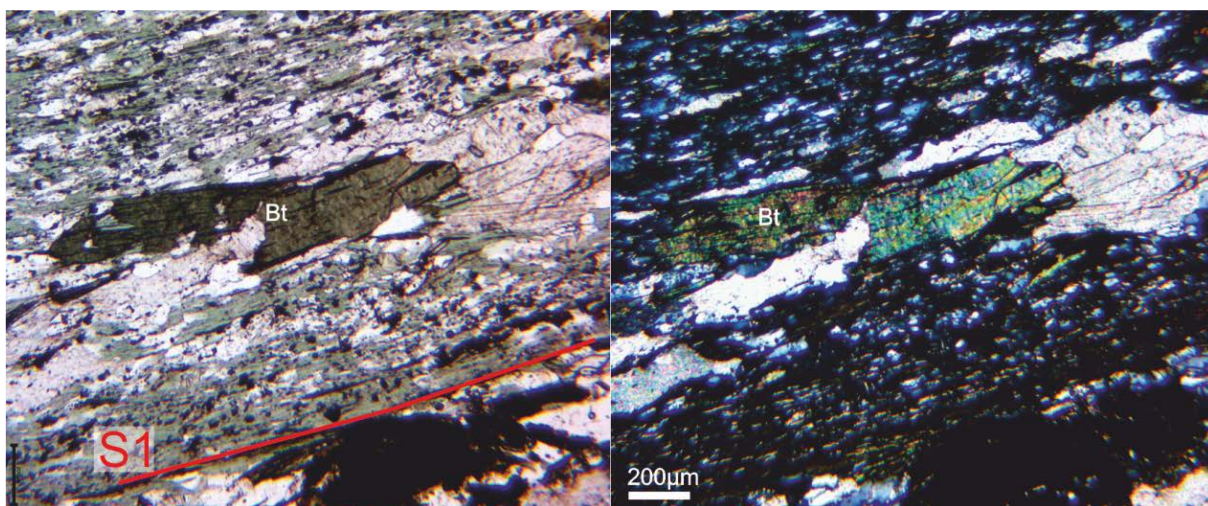


Slika 4.25. Makroskopska slika uzorka SPIII-3 (jedinica Slani potok).

Mikroskopski se zapaža deformacijska faza u vidu sinmetamorfne folijacije S1 (slejni klivaž).

Struktura metapelitnih i metapsamitskih varijeteta ove jedinice je lepidogranoblastična. Vrlo česte su milonitne strukture koje se očituju smicanjem po S1 domeni klivaža. Metapsefitični varijeteti su granoblastične do granolepidoblastične strukture

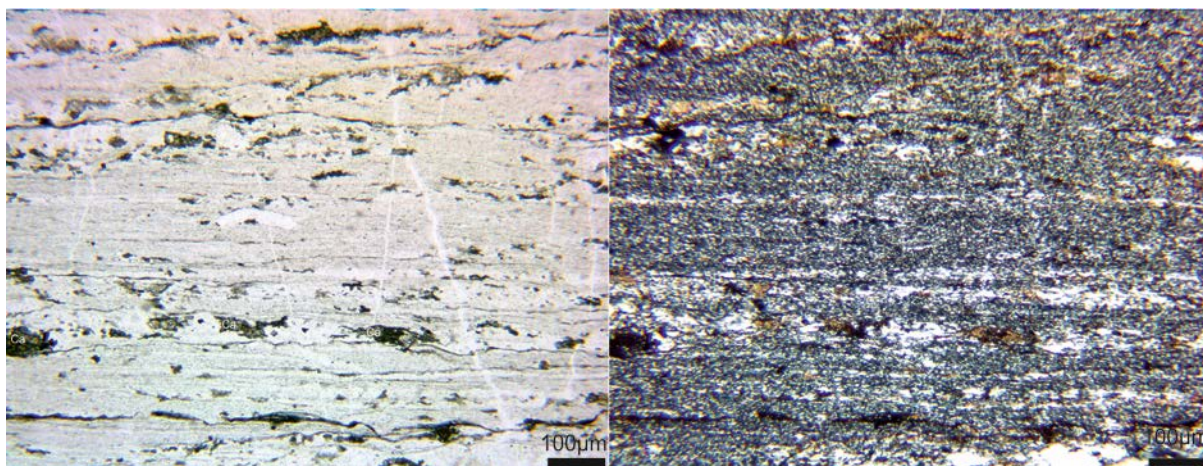
Sinmetamorfnu mineralnu asocijaciju čine bijeli tinjac, klorit, kvarc, albit, +/- biotit. Ukupna mineralna asocijacija indicira da su stijene metamorfozirane pri facijesu zelenih škrljavaca, a pojava biotita u pojedinim laminama koji koegzistira s bijelim tinjcem, kloritom i kvarcom odgovara početku Barrow-ljeve biotitne zone (**Winkler, 1979**) u metapelitima niskog stupnja metamorfizma (Slika 4.26).



Slika 4.26. Mikrofotografija uzorka SPIII-2 (jedinica Slani potok) (lijevo promatrano bez analizatora, desno s analizatorom) (oznaka Bt označava biotit). Uzorak je orijentiran okomito na S1 i paralelno s L1.

Protolitne stijene jedinice Slani potok su konglomerati, pješčenjaci i laminirana izmjena sitnozrnatih psamita i pelita s tankim proslojcima rožnjaka (Slika 4.27).





Slika 4.27. Mikrofotografija metarožnjaka, uzorak SPI-7 (jedinica Slani potok), lijevo slikano bez analizatora; desno s analizatorom.

#### 4.2.2. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA STIJENA JEDINICE SLANI POTOK

Rendgenskom difrakcijskom analizom analizirana su dva uzorka: SPI-6 i SPI-14. Rendgenogrami i pripadajuće tablice nalaze se u **Prilogu 2**. Glavni mineralni sastojci u uzorku SPI-6 su: kvarc, klorit, muskovit, albit i illit. Glavni mineralni sastojci u uzorku SPI-14 su: kvarc, klorit, muskovit i magnezit (**Tablica 4.12**).

Tablica 4.12. Mineralne faze u uzorcima SPI-6 i SPI-14 određene pomoću XRD-a.

Mineral\Uzorak	SPI-6	SPI-14
Kvarc	DA	DA
Klorit	DA	DA
Muskovit	DA	DA
Magnezit		DA
Plagioklas	DA	
Illit	DA	

#### 4.2.3. ICP-MS ANALIZA CIJELOSTIJENSKOG SASTAVA STIJENA LITOSTRATIGRAFSKE JEDINICE SLANI POTOK

Koncentracije glavnih elemenata prikazane su u obliku oksida, a koncentracije elemenata u tragovima i elementi rijetkih zemalja prikazani su u ppm (**Tablica 4.13**).

**Tablica 4.13. Rezultati cijelostijenske analize uzoraka metasedimentne litostratigrafske jedinice Slani potok, uzorci SPI-6 i SPI-14.**

Uzorak	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI	Total
SPI-6	60,51	19,76	6,35	2,33	0,24	1,67	3,42	0,96	0,14	0,05	0,016	4,4	99,82
SPI-14	64,57	10,16	7,55	7,06	0,24	0,07	1,17	0,56	0,09	0,13	0,103	8,1	99,82
GKK	66	15,2	5,03	2,2	4,2	3,9	3,4	0,68	0,15	0,08		-	-

(tež.%)

Uzorak	Ni	Sc	Ba	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr	Y
SPI-6	41	20	483	1	14,9	6,3	21,5	5,2	13,3	135,1	3	46,4	0,9	12,9	3,4	211	2,7	182	26,1
SPI-14	495	12	161	<1	25,5	4,5	9,6	3,2	7,5	46,2	1	18	0,5	7	2,4	95	1,9	114,2	14,6
GKK	44	13,6	550	3	17	4,6	17	5,8	12	112	5,5	350	1	10,7	2,8	107	2	190	22

(ppm)

Uzorak	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE
SPI-6	37,3	77,2	9,28	35,8	6,89	1,27	5,41	0,92	5,41	1,06	3,09	0,5	3,17	0,46	187,8
SPI-14	21,7	46,9	5,6	21,1	3,9	0,83	3,19	0,57	3,15	0,58	1,66	0,24	1,63	0,25	111,3
GKK	30	64	7,1	26	4,5	0,88	3,8	0,64	3,5	0,8	2,3	0,33	2,2	0,32	146,37

(ppm)

Uzorak	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Sb	Bi	Ag	Au	Hg	Tl	Se
SPI-6	0,7	41,9	2	79	40,8	18,1	<0,1	0,4	0,5	<0,1	0,6	0,09	<0,1	<0,5
SPI-14	<0,1	2	1	39	484,2	1,3	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	2,2	0,02	<0,1	<0,5
GKK	1,5	25	17	71	44	1,5	0,098	0,2	0,127	0,05	0,0018	-	0,75	50

(ppm)

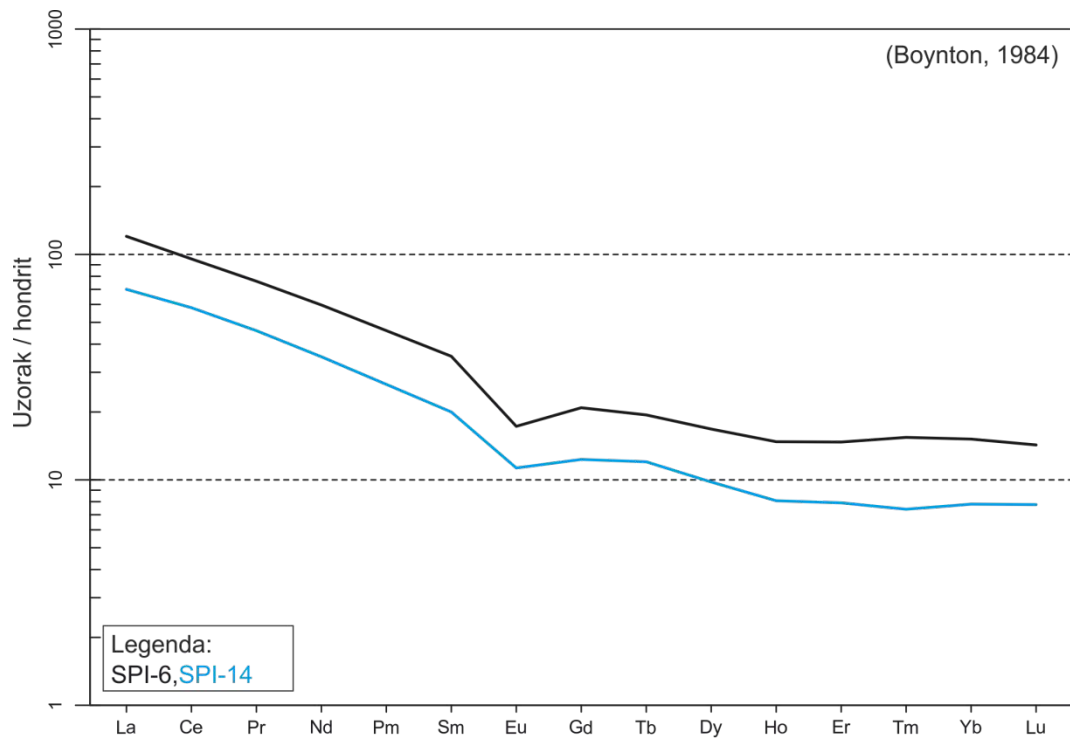
Uzorak	LaN	CeN	PrN	NdN	SmN	EuN	GdN	TbN	DyN	HoN	ErN	TmN	YbN	LuN
SPI-6	120,3	95,54	76,07	59,67	35,33	17,28	20,89	19,41	16,8	14,76	14,71	15,43	15,17	14,29
SPI-14	70	58,04	45,9	35,17	20	11,29	12,32	12,03	9,78	8,08	7,9	7,41	7,8	7,76

Normalizirane vrijednosti REE na hondrit (Boynton 1984)-

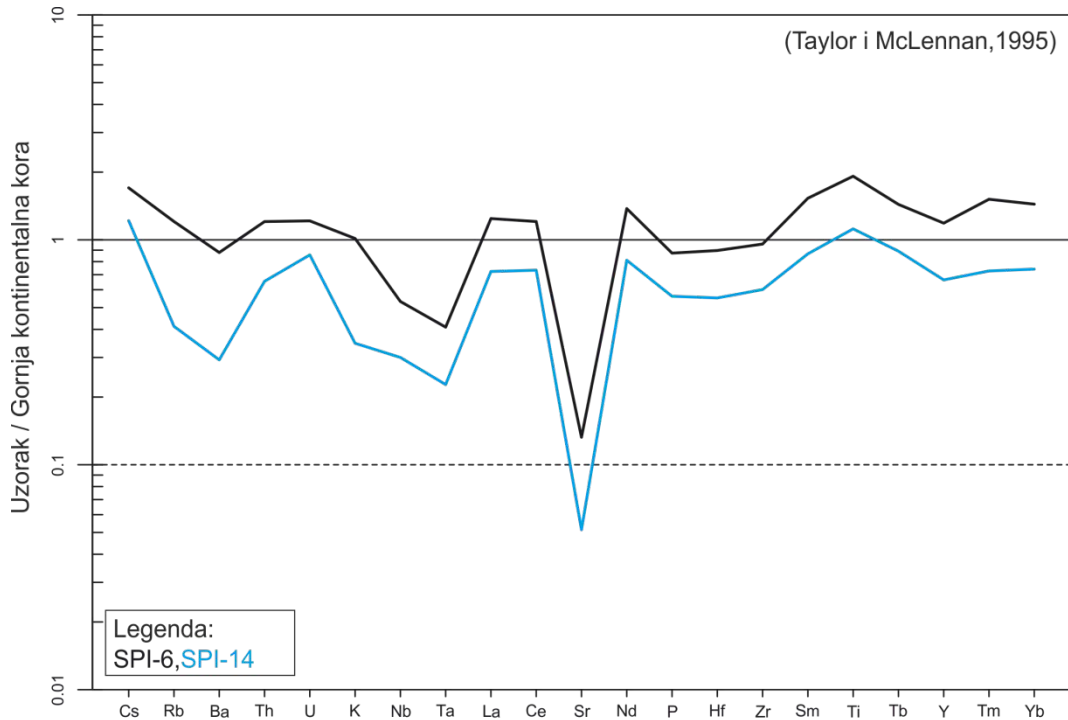
Uzorak	Eu/Eu*	LaN/YbN	LaN/SmN	CeN/YbN	CeN/SmN	EuN/YbN	ΣREE
SPI-6	0,64	7,93	3,41	6,3	2,7	1,14	187,8
SPI-14	0,72	8,98	3,5	7,44	2,9	1,45	111,3

\* europijeva anomalija  $Eu/Eu^* = EuN / \sqrt{(SmN)(GdN)}$  (Normalizacija rađena pomoću programskog paketa GCDkit v.4.1.), GKK prema McLennan (2001).

Elementi rijetkih zemalja normalizirani su na hondrit (**Boynton, 1984**), zapažene su povišene vrijednosti LREE u odnosu na HREE, a u uzorcima SPI-6 i SPI-14 zabilježena je negativna europijeva anomalija (**Slika 4.28**). Raspodjele elemenata u tragovima prikazane su kao normalizirane vrijednosti na gornju kontinentalnu koru prema **Taylor i McLennan, 1995** (**Slika 4.29**).



**Slika 4.28.** Dijagram raspodjele elemenata u tragovima iz uzoraka jedinice Slani potok (uzorci SPI-6 i SPI-14). Vrijednosti su prikazane kao normalizirane vrijednosti na hondrit (Boynton, 1984).



**Slika 4.29. Dijagram zastupljenosti elemenata u tragovima jedinice Slani potok (uzorci SPI-6 i SPI-14). Vrijednosti su normalizirane na gornju kontinentalnu koru (Taylor i McLennan, 1995).**

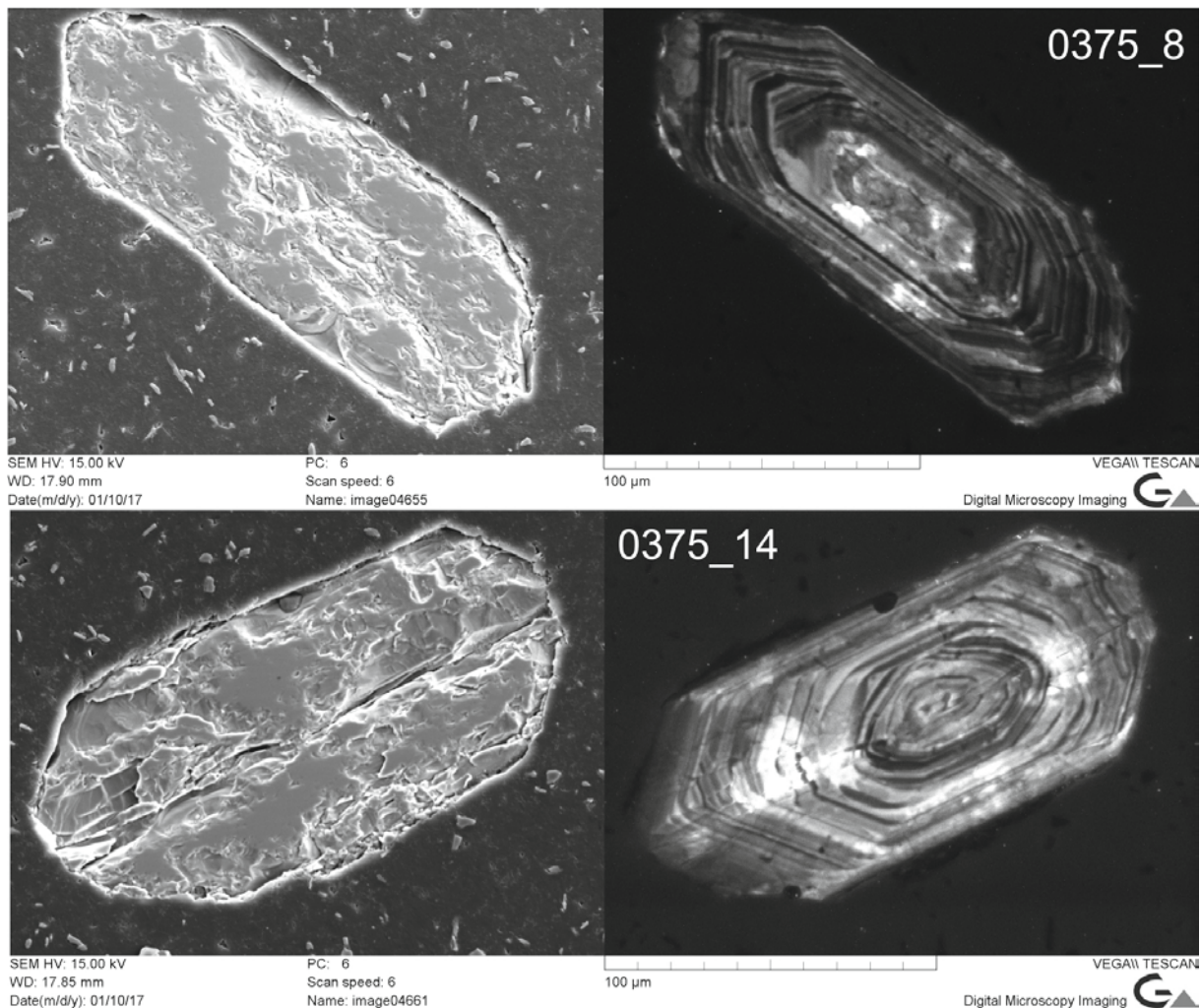
Na dijagramu elemenata u tragovima vidljiva je negativna anomalija Ba, Ta, Sr i pozitivne anomalije Th, U, La, Ce, Nb i Ti.

#### **4.2.4. IZOTOPNA MJERENJA NA CIRKONIMA (LA-MC-ICP-MS) IZ UZORKA LITOSTRATIGRAFSKE JEDINICE SLANI POTOK**

S ciljem određivanja maksimalnog vremena taloženja i radi usporedbe populacije detritnih cirkona s uzorcima ST-6 i Ri-2, iz uzorka SPIII-3 su izdvojeni akcesorni minerali cirkona. Tijekom pripreme cirkona bilo je potrebno uz separaciju na Wilfleyevom stoliću smrvljeni uzorak separirati i u teškoj tekućini, u ovom slučaju dimetil-jodidu, kako bi se povećala koncentracija cirkona prije ručnog izdvajanja. Iz uzorka SPIII-3 su izdvojene dvije grupe cirkona, po kriteriju veličine zrna. Nakon završene pripreme cirkona (separacija, montiranje u „tablete od smole“, poliranje) snimanjem zrna na elektronskom mikroskopu (SEM-BSE-CL) pokazalo se da su zrna izrazito nepravilnih površina, što može biti uzrokovano problemima pri poliranju zrna. Raspucanost zrna može biti izazvana i tektonskim procesima, takva zrna cirkona tipična su za smične zone (zone milonitizacije) ili se pojavio problem prilikom montiranja cirkona, tj. prilikom sušenja epoksi smole od koje se rade tablete u kojima se nalaze cirkoni. Od većih cirkona napravljen je preparat s brojem 0375, te

je snimljeno 47 zrna pomoću SEM-BSE detektora i SEM-CL detektora. Manji cirkoni nalaze se na preparatu 0376, snimljeno je 138 zrna pomoću SEM-BSE detektora i SEM-CL detektora. Unutrašnja građa većine cirkona iz uzorka SPIII-3 pokazuje oscilatornu zonaciju, 110 zrna ima jasnu oscilatornu zonaciju, izrazito alterirano je 40 zrna, a na 35 zrna nije moguće odrediti unutrašnju strukturu.

Zbog neadekvatne površine (**Slika 4.30**) cirkoni nisu analizirani. Za buduća istraživanja ostaje ponoviti poliranje i slikanje zrna. Ako se nakon ponovnog poliranja pokažu adekvatnima, potrebno ih je analizirati pomoću LA-ICP-MC-MS. Time će se dobiti informacije o starostima unutar populacije detritarnih cirkona i informacije o tome koje populacije su metamorfnog postanka (na temelju omjera izotopa  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ). To je značajno radi moguće usporedbe s populacijom cirkona iz uzoraka ST-6 i eventualno Ri-2. Time bi potvrdili ili opovrgnuli radi li se o istom protolitnom sedimentu spomenutih uzoraka.



**Slika 4.30.** Slike cirkona iz uzorka SPIII-3 napravljene na elektronskom mikroskopu (dvije lijevo slike su u SEM modu, na njima se jasno vidi raspucala površina zrna, dvije desno snimane s SEM-CL detektorom vidi se unutrašnja oscilatorna zonalnost cirkona).



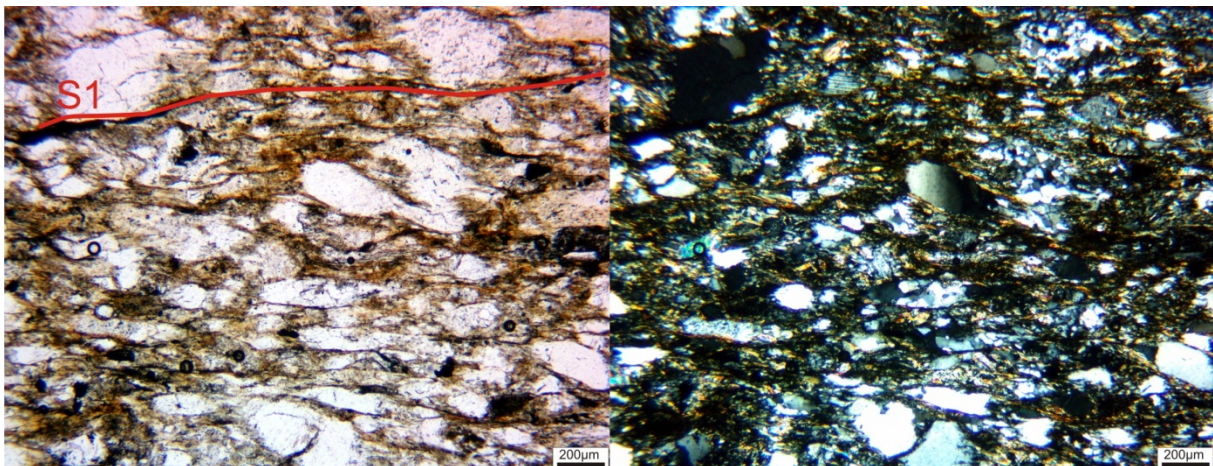
### 4.3. LITOSTRATIGRAFSKA JEDINICA RISNJAK

#### 4.3.1. PETROGRAFSKA ANALIZA STIJENA JEDINICE RISNJAK

Litostatigrafska jedinica Risnjak započinje metapsamitima koji postepeno prelaze u metapelite. Najveći dio jedinice izgrađuju metapelitni varijeteti koji su u središnjem dijelu stupa proslojeni metarožnjecima nakon kojih slijede metapsemiti s makroskopski nezamjetnom folijacijom i lineacijom (uzorci Ri-1 i Ri-2) te potom ponovo slijede metapelitni varijeteti. Za petrografsku analizu uzeti su uzorci metapelita i metapsamita (Slika 2.3).

U svim istraživanim varijetetima metapelita i metapsamita litostatigrafske jedinice Risnjak u sastavu prevladavaju kvarc, bijeli tinjci te u manjoj mjeri albit. Mikroskopski se zapaža sinmetamorfna folijacija S1 koja se makroskopski teže opaža nego u ostalim jedinicama. U petrografskim preparatima se S1 jasnije primjećuje, opisuju ju izdužena zrna kvarca unduloznog potamnjenja oko kojih se povijaju sinmetamorfni bijeli tinjci (Slika 4.31). Struktura uzoraka je uglavnom granolepidoblastična, što je tipično i za metapelitne varijetete. U uzorcima nisu zamijećene milonitne strukture niti relikti karbonata.

Uzorci ove jedinice unutar domene klivaža S1 često imaju opake amorfne tvari koja je vjerojatno organskog porijekla. Albitna zrna u uzorcima su sinmetamorfna i rijetka. Akcesorni minerali su cirkon i apatit. U uzorcima se opaža reliktna protolitna struktura (pelitska, psamitska i psefitska).



Slika 4.31. Mikrofotografija petrografskog preparata uzorka Ri-1, jedinica Risnjak (lijevo slikano bez analizatora, desno s analizatorom). S1 označava deformacijsku fazu. Presjek okomit na folijaciju S1, lineacija nije opažena.

### 4.3.2. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA STIJENA JEDINICE RISNJAK

Rendgenskom difrakcijskom analizom analizirana su tri uzorka; RT-1/B, RT-2 i RT-3. Rendgenogrami i pripadajuće tablice nalaze se u **Prilogu 2**. Glavni mineralni sastojci u uzorku RT-1/B su: kvarc, klorit, muskovit i plagioklas (albit), u uzorku RT-2: kvarc, klorit, muskovit i albit, u uzorku RT-3: kvarc, klorit i muskovit (**Tablica 4.14**).

**Tablica 4.14** Rezultati XRD analize uzoraka jedinice Risnjak.

Mineral\Uzorak	RT-1/B	RT-2	RT-3
Kvarc	DA	DA	DA
Klorit	DA	DA	DA
Muskovit	DA	DA	DA
Plagioklas	DA	DA	

### 4.3.3. ICP-MS ANALIZA CIJELOSTIJENSKOG SASTAVA STIJENA LITOSTRATIGRAFSKE JEDINICE RISNJAK

Koncentracije glavnih elemenata prikazane su u obliku oksida, a koncentracije elemenata u tragovima i elementi rijetkih zemalja prikazani su u ppm (**Tablica 4.15**).



Tablica 4.15. Rezultati ICP-MS mjerenja cijelostijenskih uzoraka jedinice Risnjak radena su na uzorcima: RT-1/B, RT-2 i RT-3.

Uzorak	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI	Total
RT-1/B	58,99	18,97	8,07	2,95	0,21	1,88	3,14	0,96	0,15	0,06	0,019	4,4	99,82
RT-2	73,34	11,78	5	2,4	0,03	1,15	1,76	0,77	0,06	0,03	0,012	3,6	99,89
RT-3	76,26	11,55	3,76	1,61	0,08	1,83	1,77	0,65	0,07	0,03	0,008	2,3	99,91
GKK	66,00	15,20	5,03	2,20	4,20	3,90	3,40	0,68	0,15	0,08		-	-

(tež. %)

Uzorak	Ni	Sc	Ba	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr	Y
RT-1/B	52	22	429	3	14,9	5	20,2	4,3	12,4	120,7	3	37,3	1	12,8	2,8	173	2,1	150,2	31,5
RT-2	34	12	207	<1	6,8	2,4	10,6	5,3	8,9	63,7	2	22,2	0,6	7	3,4	96	1,1	193,7	17,9
RT-3	24	11	196	1	6,3	2,3	11	4,6	7,5	62,1	1	35,2	0,6	5,8	2,3	107	1,4	166,2	15,4
GKK	44,00	13,60	550,0	3,00	17,00	4,60	17,00	5,80	12,0	112,0	5,50	350,0	1,00	10,7	2,80	107,0	2,0	190,	22,

(ppm)

Uzorak	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE
RT-1/B	40,8	83,8	9,99	37,3	7,15	1,41	6,19	1,08	6,38	1,16	3,36	0,49	3,11	0,49	202,7 1
RT-2	17,8	35,6	4,03	14,3	3,06	0,54	2,77	0,55	3,38	0,63	1,86	0,28	1,88	0,28	86,96
RT-3	18	36,9	4,39	16,7	3,14	0,66	2,9	0,47	2,78	0,53	1,54	0,26	1,74	0,26	90,27
GKK	30,00	64,00	7,10	26,00	4,50	0,88	3,80	0,64	3,50	0,80	2,30	0,33	2,20	0,32	146,3 7

(ppm)

Uzorak	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Sb	Bi	Ag	Au	Hg	Tl	Se
RT-1/B	0,4	51,2	8,1	74	57,1	11,9	<0,1	<0,1	0,5	<0,1	0,6	0,03	<0,1	<0,5
RT-2	0,3	7,6	4,7	39	33,6	5,9	<0,1	0,2	0,1	<0,1	1,3	0,02	<0,1	<0,5
RT-3	0,1	6,5	5,4	31	22	4,9	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	1,6	0,03	<0,1	<0,5
GKK	1,50	25,00	17,00	71,00	44,00	1,50	0,098	0,20	0,127	0,05	0,001 8	-	0,75	50,00

(ppm)

Uzorak	LaN	CeN	PrN	NdN	SmN	EuN	GdN	TbN	DyN	HoN	ErN	TmN	YbN	LuN	Eu/Eu*
RT-1/B	131,61	103,71	81,89	62,17	36,67	19,18	23,9	22,78	19,81	16,16	16	15,12	14,88	15,22	0,65
RT-2	57,42	44,06	33,03	23,83	15,69	7,35	10,69	11,6	10,5	8,77	8,86	8,64	9	8,7	0,57

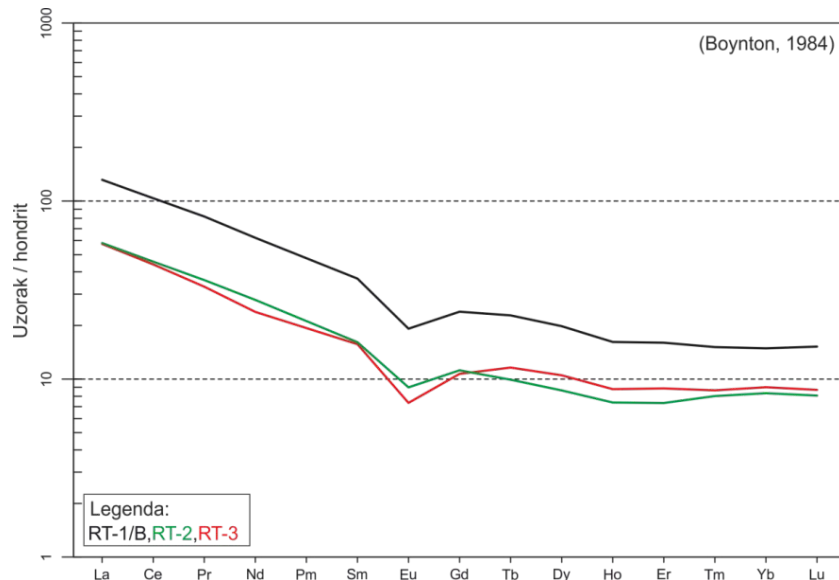
<b>RT-3</b>	58,06	45,67	35,98	27,83	16,1	8,98	11,2	9,92	8,63	7,38	7,33	8,02	8,33	8,07	0,67
-------------	-------	-------	-------	-------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

(ppm)

<b>Uzorak</b>	<b>LaN/YbN</b>	<b>LaN/SmN</b>	<b>CeN/YbN</b>	<b>CeN/SmN</b>	<b>EuN/YbN</b>	<b>ΣREE</b>
<b>RT-1/B</b>	8,84	3,59	6,97	2,83	1,29	202,71
<b>RT-2</b>	6,38	3,66	4,9	2,81	0,82	86,96
<b>RT-3</b>	6,97	3,61	5,49	2,84	1,08	90,27

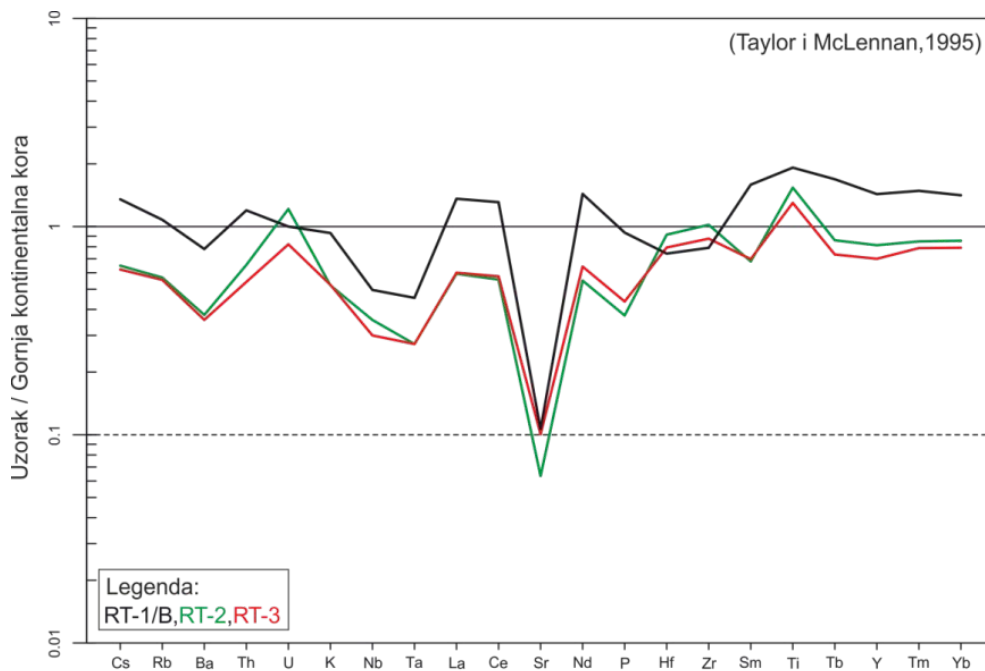
\* europska anomalija  $Eu/Eu^* = EuN / [(SmN)(GdN)]$  (Normalizacija rađena pomoću programskog paketa GCDkit v.4.1.), GKK - gornja kontinentalna kora prema McLennan(2001).

Koncentracije elemenata rijetkih zemalja iz reprezentativnih uzoraka jedinice Risnjak (RT-1/B, RT-2 i RT-3) normalizirani su na hondrit (Boynton, 1984). Zapažene su povišene vrijednosti LREE u odnosu na HREE te je u oba uzorka vidljiva negativna europijeva anomalija (Slika 4.32).



Slika 4.32 Dijagram koncentracija REE, normaliziranih na hondrit za uzorke RT-1/B, RT-2 i RT-3 (jedinica Risnjak) (Boynton, 1984).

Raspodjele elemenata u tragovima iz istih uzoraka jedinice Risnjak prikazane su kao normalizirane vrijednosti na gornju kontinentalnu koru, prema Taylor i McLennan (1995), Slika 4.33.



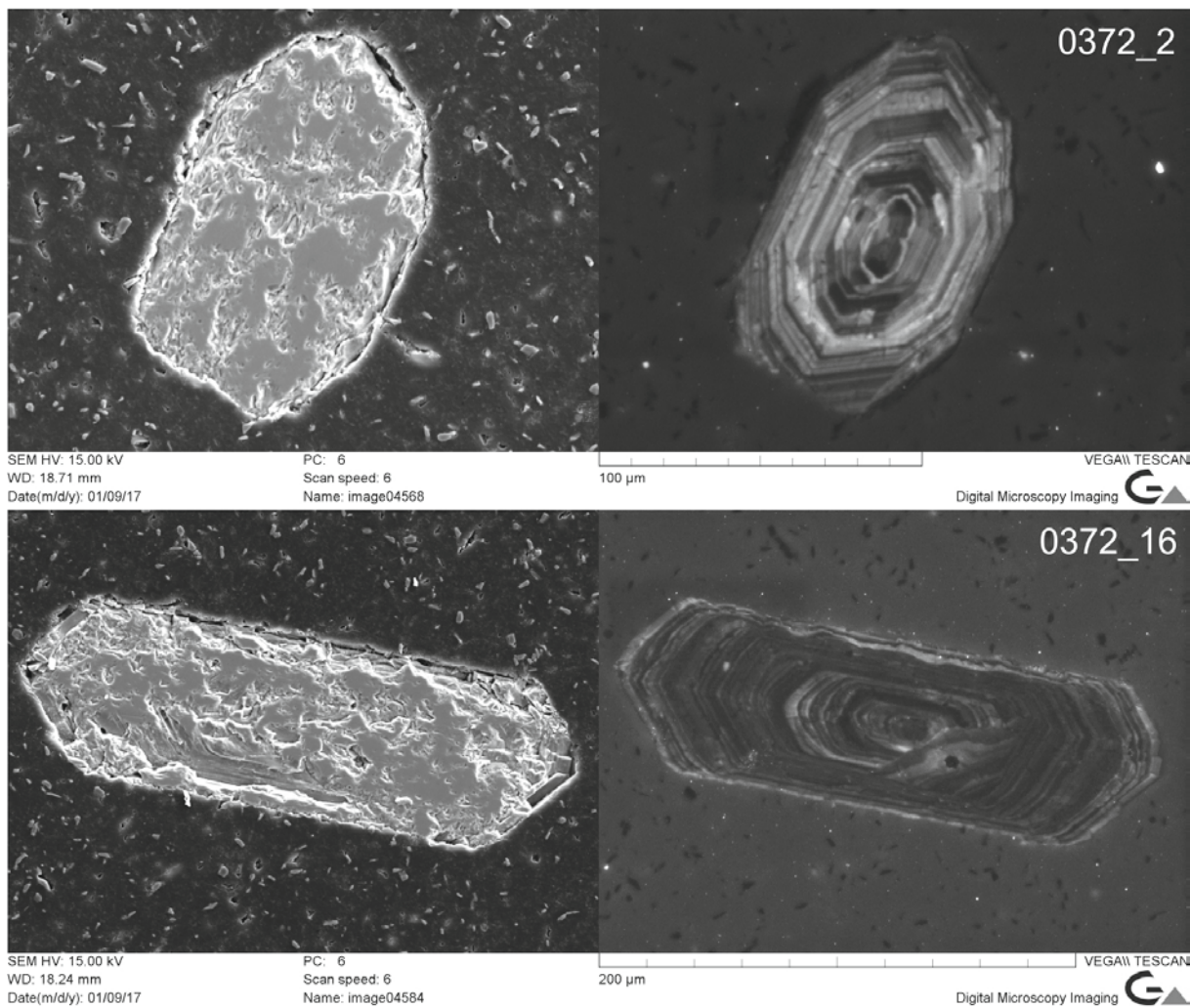
Slika 4.33. Dijagram koncentracije elemenata u tragovima jedinice Risnjak (uzorci: RT-1/B, RT-2 i RT-3), prikazani kao normalizirane vrijednosti na gornju kontinentalnu koru, prema Taylor i McLennan (1995).

Negativna anomalija na dijagramu elemenata u tragovima vidljiva je za Ba, Nb, Ta, Sr, P te pozitivna anomalija za U, La, Ce, Nd, Ti. Od navedenog preloška blago odstupa uzorak RT-1/B.

#### **4.3.4. IZOTOPNA MJERENJA NA CIRKONIMA IZ METAPSAMITA JEDINICE RISNJAK (LA-MC-ICP-MS)**

Slično kao i za uzorke SPIII-3 i ST-6, izdvojeni su akcesorni cirkoni iz uzorka Ri-2 (**Slika 4.34**). Nakon završene pripreme cirkona (separacija, montiranje u „tabletice od smole“, poliranje) snimanjem zrna na elektronskom mikroskopu (SEM-BSE-CL), kao i kod uzorka SPIII-3, pokazalo se da su zrna izrazito raspucana, a uzrok raspucanosti zrna je kao i kod uzorka SPIII-3 vrlo vjerojatno u postupku poliranja ili u prirodnoj raspucalosti. Raspucanost je moguće izazvana i uvjetima iz prirode.

Izdvojene su tri grupe cirkona, formirane na osnovu veličine zrna. Od većih cirkona napravljen je preparat s brojem 0374, te je snimljeno 11 zrna pomoću SEM-BSE detektora i SEM-CL detektora. Cirkoni srednje veličine nalaze se na preparatu 0373, snimljeno je 56 zrna pomoću SEM-BSE detektora i SEM-CL detektora. Skupina najmanjih cirkona nalazi se na preparatu 0372, a snimljeno je 17 cirkona. 54 cirkona na CL snimkama ima oscilatornu zonaciju, izrazito alterirano je 12 zrna, a na 18 zrna nije moguće odrediti unutrašnju strukturu.



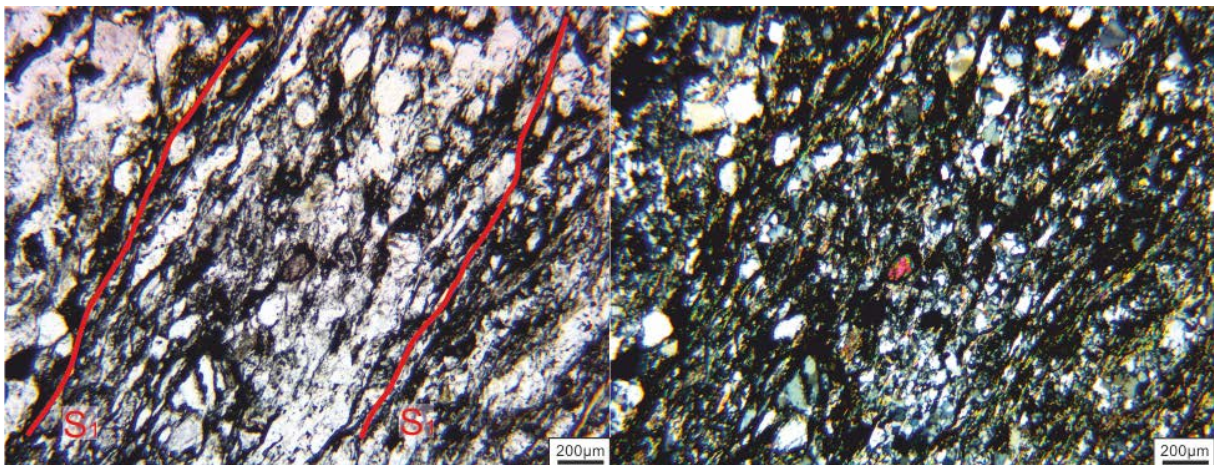
**Slika 4.34. Slike cirkona iz uzorka Ri-2 napravljene na elektronskom mikroskopu (dvije lijevo slike su u SEM modu, na njima se jasno vidi raspucala površina zrna, dvije desno snimane s SEM-CL detektorom vidi se unutrašnja oscilatorna zonalnost cirkona).**

## 4.4. LITOSTRATIGRAFSKA JEDINICA VILA REBAR

### 4.4.1. PETROGRAFSKA ANALIZA STIJENA JEDINICE VILA REBAR

Stijene jedinice Vila Rebar pojavljuju se kao tamni metapeliti (filiti) koji se izmjenjuju s metapsamitima, nakon čega slijede zeleni ortoškrljavci koji prema **Belak (2005)** imaju sačuvanu primarnu dijabaznu (ofitsku) strukturu. Nakon ortoškrljavaca slijede metapsamiti u izmjeni s metapelitnim varijetetima. U vrhu jedinice su rekristalizirani vapnenci (**Slika 2.3**).

U uzorcima je zamjetna S1 folijacija koja se očituje u orijentaciji bijelih tinjaca, dok lineacija nije jasno zabilježena na uzetim uzorcima (**Slika 4.35**). Uzorci su uglavnom granolepidoblastične, a rijetko lepidogranoblastične strukture. Glavne mineralne faze u metapelitnim i metapsamitskim varijetetima su kvarc i bijeli tinjci. Zrna kvarca imaju undulozno potamnjenje (gledano s uključenim analizatorom). Domene bijelih tinjaca koji su sinmetamornog porijekla prati pojava tamnih amorfnih tvari, vjerojatno organskog porijekla. Akcesorni minerali u uzorcima ove jedinice su cirkon i apatit.



Slika 4.35. Mikrofotografija petrografskog preparata uzorka metapsamita PC-2 s zamjetnom folijacijom (S1). Presjek okomit na S1 i paralelan s predpostavljenom lineacijom (L1).

#### 4.4.2. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA STIJENA JEDINICE VILA REBAR

Rendgenskom difrakcijskom analizom analizirana su tri uzorka; PC-1A, PC-2 i BL-1. Rendgenogrami i pripadajuće tablice nalaze se u **Prilogu 2**. Glavni mineralni sastojci u uzorku PC-1A su: kvarc, klorit, muskovit i albit, a u uzorku PC-2 glavni mineralni sastojci su: kvarc klorit, muskovit i plagioklas. U uzorku BL-1 glavni mineralni sastojci su: kvarc, klorit i muskovit (**Tablica 4.16**).

**Tablica 4.16. XRD analize cijelostijenskih uzoraka litostratigrafske jedinice Vila Rebar.**

Mineral\Uzorak	PC-1A	PC-2	BL-1
Kvarc	DA	DA	DA
Klorit	DA	DA	DA
Muskovit	DA	DA	DA
Plagioklas	DA	DA	

#### 4.4.3. ICP-MS ANALIZA CIJELOSTIJENSKOG SASTAVA STIJENA LITOSTRATIGRAFSKE JEDINICE VILA REBAR

Koncentracije glavnih elemenata prikazane su u obliku oksida, a koncentracije elemenata u tragovima i elementi rijetkih zemalja prikazani su u ppm (**Tablica 4.17**).



**Tablica 4.17. Rezultati cijelostijenske kemijske analize uzoraka metasedimentnih stijena jedinice Vila Rebar, analizirani su uzorci: PC-1A, PC-1B, BL-1. GKK – gornja kontinentalna kora (McLennan 2001), LOI – gubitak žarenjem (engl. *loss on ignition*).**

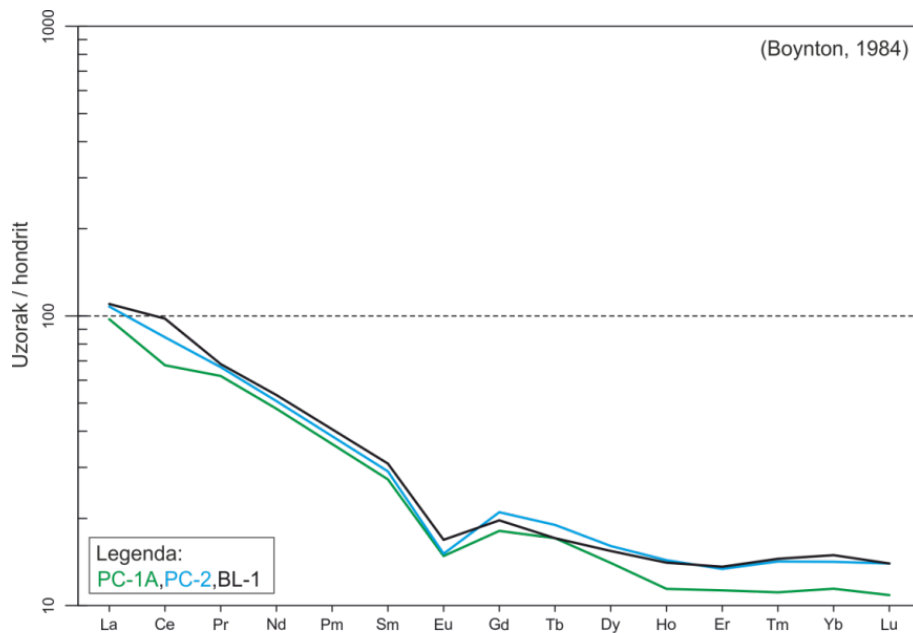
Uzorak	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI	Total						
PC-1A	72,68	13,11	5	1,58	0,09	1,62	2,09	0,75	0,1	0,04	0,008	2,8	99,89						
PC-2	63	18,48	6	1,76	0,24	0,84	3,51	0,92	0,12	0,03	0,016	4,9	99,84						
BL-1	58,69	20,85	7,6	2	0,19	1	3,25	0,83	0,11	0,3	0,016	5	99,83						
GKK	66,00	15,20	5,03	2,20	4,20	3,90	3,40	0,68	0,15	0,08		-	-						
<i>(tež. %)</i>																			
Uzorak	Ni	Sc	Ba	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr	Y
PC-1A	40	12	339	1	10,4	2,2	12,6	4,7	10,1	79,1	2	35,2	0,8	8,8	1,9	87	1,6	168,2	23,1
PC-2	38	18	448	1	8,9	3,7	20,1	5,1	14	142	3	95,9	1,2	11,9	2,2	146	2,1	185,9	28,6
BL-1	82	18	379	<1	20,2	7,3	23,5	4,6	13,5	143,6	3	115,9	1	14,6	2,5	175	2,4	166,5	25,5
GKK	44,00	13,60	550,00	3,00	17,00	4,60	17,00	5,80	12,00	112,00	5,50	350,00	1,00	10,70	2,80	107,00	2,00	190,00	22,00
<i>(ppm)</i>																			
Uzorak	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE				
PC-1A	30,2	54,6	7,57	28,7	5,32	1,09	4,69	0,81	4,52	0,82	2,37	0,36	2,39	0,35	143,79				
PC-2	33,4	68,2	8,12	30,5	5,67	1,11	5,44	0,9	5,17	1,03	2,81	0,46	2,96	0,45	166,22				
BL-1	34,1	79,1	8,32	32	6,03	1,24	5,1	0,81	4,97	1,01	2,86	0,47	3,12	0,45	179,58				
GKK	30,00	64,00	7,10	26,00	4,50	0,88	3,80	0,64	3,50	0,80	2,30	0,33	2,20	0,32	146,37				
<i>(ppm)</i>																			
Uzorak	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Sb	Bi	Ag	Au	Hg	Tl	Se					
PC-1A	0,1	13,7	5,1	58	42,1	4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,7	<0,01	<0,1	<0,5					
PC-2	<0,1	17,1	1,1	80	42,2	1,9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,5	<0,01	<0,1	<0,5					
BL-1	0,5	86,8	22,8	124	84,9	16,3	<0,1	<0,1	0,4	<0,1	1,1	<0,01	<0,1	<0,5					
GKK	1,50	25,00	17,00	71,00	44,00	1,50	0,098	0,20	0,127	0,05	0,0018	-	0,75	50,00					
<i>(ppm)</i>																			
Uzorak	LaN	CeN	PrN	NdN	SmN	EuN	GdN	TbN	DyN	HoN	ErN	TmN	YbN	LuN					
PC-1A	97,42	67,57	62,05	47,83	27,28	14,83	18,11	17,09	14,04	11,42	11,29	11,11	11,44	10,87					
PC-2	107,74	84,41	66,56	50,83	29,08	15,1	21	18,99	16,06	14,35	13,38	14,2	14,16	13,98					
BL-1	110	97,9	68,2	53,33	30,92	16,87	19,69	17,09	15,43	14,07	13,62	14,51	14,93	13,98					

(ppm)

Uzorak	Eu/Eu*	LaN/YbN	LaN/SmN	CeN/YbN	CeN/SmN	EuN/YbN	ΣREE
PC-1A	0,67	8,52	3,57	5,91	2,48	1,3	143,79
PC-2	0,61	7,61	3,71	5,96	2,9	1,07	166,22
BL-1	0,68	7,37	3,56	6,56	3,17	1,13	179,58

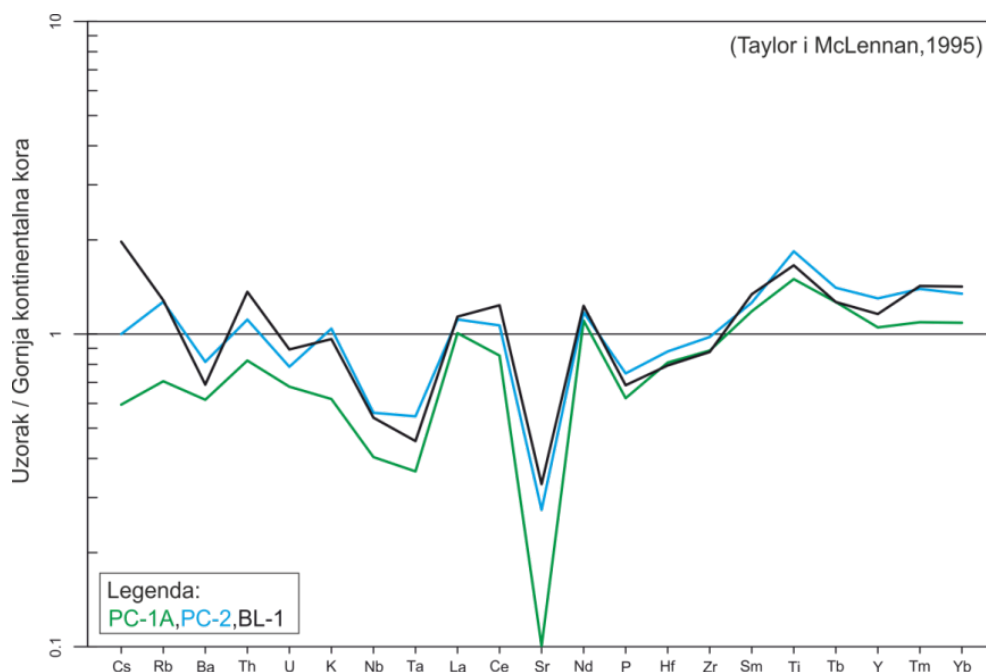
\* europijeva anomalija  $Eu/Eu^* = EuN / \sqrt{(SmN)(GdN)}$  (Normalizacija rađena pomoću programskog paketa GCDkit v.4.1.)

Elementi rijetkih zemalja normalizirani su na hondrit (Boynton, 1984), zapažene su povišene vrijednosti LREE u odnosu na HREE te je vidljiva negativna europijeva anomalija u svim uzorcima (PC-1A, PC-1B, BL-1) (Slika 4.36).



Slika 4.36. Dijagram raspodjele elemenata u tragovima prikazana kao normalizirane vrijednosti na hondrit (Boynton, 1984) u uzorcima: PC-1A, PC-1B, BL-1.

Raspodjele elemenata u tragovima prikazane su kao normalizirane vrijednosti na gornju kontinentalnu koru, prema Taylor i McLennan, (1995) (Slika 4.37).



Slika 4.37. Dijagram koncentracije elemenata u tragovima iz jedinice Vila Rebar normalizirane na gornju kontinentalnu koru (Taylor i McLennan, 1995). Analizirani su uzorci: PC-1A, PC-1B i BL-2.

Negativna anomalija na dijagramu elemenata u tragovima vidljiva je za Ba, Nb, Ta, Sr. Pozitivna anomalija vidljiva je za Th, La, Ce, Nd, Sm, Ti, Tm i Yb.

## 5. RASPRAVA

Iz dosadašnjih se radova može zaključiti da je Medvednica izrazito kompleksne geološke građe (Tomljenović, 2002; Belak, 2005; Tomljenović i dr., 2008; van Gelder i dr., 2015). Terenska istraživanja bazirala su se na već poznatim lokalitetima preuzetim iz Belak (2005). Ukoliko metasedimentne stijene sadrže provodne fosile sačuvane iz protolitne stijene, moguće im je odrediti biostratigrafsku starost, što je slučaj kod stijena litostratigraskih jedinica Vidovec, Tusti breg i Vila Rebar (Đurđanović, 1973; Sremac i Mihajlović-Pavlović, 1983; Belak, 2005). Najveća pozornost u ovom radu usmjerena je na kloritoidne škriljavce iz jedinice Stari potok u kojima nisu nađeni fosilni ostatci. Istraživanje je bazirano na kloritoidnom škriljavcu iz razloga što sadrži mineralne zajednice koji mogu biti korisne kao geotermometri (klorite i parove klorita i kloritoida) i geobarometri (fengit). Metodologija i svrha geotermobarometrijskih izračuna detaljno su opisane u podpoglavlju 3.2.2.9. Termodinamski izračuni.

U uzorcima su zapažene D1 deformacijske strukture (za ostale su bila potrebna detaljnija strukturalna mjerenja, što nije bilo predmet ove disertacije). Detaljna strukturalna mjerenja provedena su u sklopu disertacije Tomljenović (2002), prema kojemu su D1 najstarije deformacije zabilježene na ovim stijenama i očituju se u mineralnim i milonitnim folijacijama (S1) i lineacijama (L1). S1 i L1 folijacija i lineacija predstavljaju strukture nastale uslijed maksimalnih uvjeta metamorfizma, kada su rasla i plastično se deformirala zrna kloritoida i nastajale domene S1 klivaža.

Ovo istraživanje ima naglasak na modernim metodama datiranja cirkona i monacita iz uzorka kloritoidnog škriljavca (jedinica Stari potok, uzorak ST-6). Geokemijski podatci u sebi često nose „potpise“ geoloških procesa. Zbog složenosti navedenih procesa tijekom evolucije metasedimentnih stijena, istraživanju se pristupilo sagledavajući istraživane stijene iz što više aspekata, sukladno dostupnim analizama.

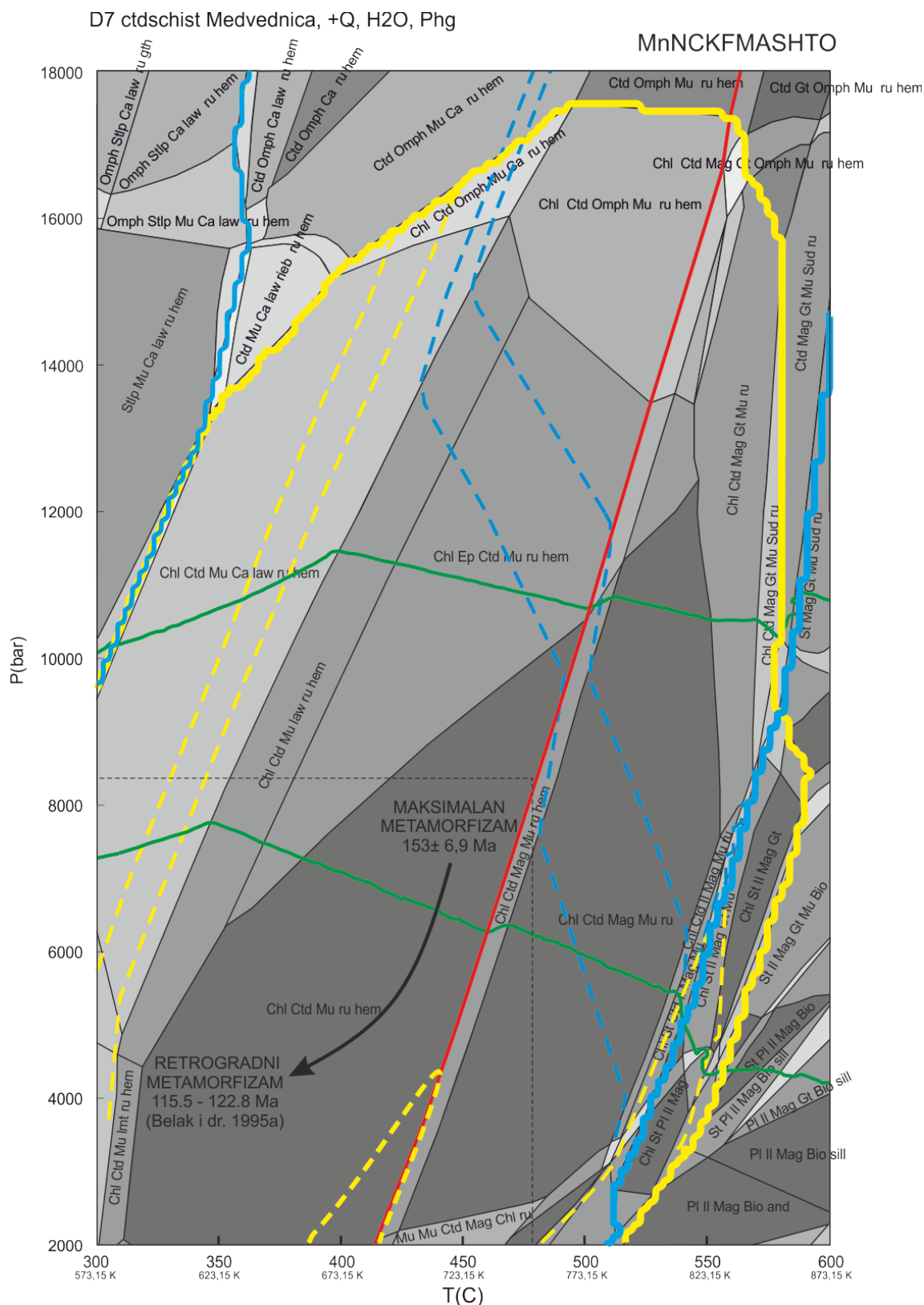
## 5.1. METAMORFIZAM PROTOLITNIH STIJENA KLORITOIDNOG ŠKRILJAVCA

Metamorfizam je pregledom petrografskih preparata zapažen kroz domenu klivaža sa sinmetamorfnom asocijacijom bijelih tinjaca, klorita, monacita i u slučaju stijena jedinice Slani potok biotita. U uzorcima jedinice Stari potok zapaženi su i C' tipovi struktura (**Slika 4.4**) koji su produkt maksimalnog stupnja metamorfizma.

Metamorfizam progradne i retrogradne faze na istraživanim stijenama opisali su **Vragović i Majer (1979)**. **Belak (2005)** zaključuje da se u vrijeme donje krede (115-122 Ma) odvija ekshumacija, a sukladno tome i retrogradni metamorfizam zelenih škriljavaca jedinice Sljeme, uz istovremenu progradnu metamorfnu fazu paleozojskih i mezozojskih vulkanogeno-sedimentnih jedinica Vidovec, Tusti breg i Vile Rebar. **Lugović i dr. (2006)** je odredio metamorfnu temperaturu zelenih škriljavaca Medvednice u rasponu od 300-350 °C.

U ovom radu je na istraživanim uzorcima (litostratigrafske jedinice: Stari potok, Vila Rabar, Slani potok, Stari potok i Risnjak) zapažena jedna metamorfna faza progradnog karaktera, a očituje se u uškriljavanju i nastanku S1 folijacije. Lineacija L1 nije zapažena na svim uzorcima. Procjena metamorfnih uvjeta i rekonstrukcija P-T puta napravljena je na kloritoidnom škriljavcu. U metamorfnoj mineralnoj asocijaciji kloritoidnog škriljavca zabilježeni su: bijeli tinjci (fengit-muskovit), klorit, kloritoid, monacit i albit. U svrhu interpretacije P-T metamorfnog puta za kloritoidni škriljavac (litostratigrafska jedinica Stari potok, **Slika 2.3**) korišteni su rezultati mjerenja udjela magnezija (XMg, **Tablica 4.5, 4.6**) u kloritu i kloritoidu, silicija u fengitu (muskovitu)(XSi, **Tablica 4.4**), stabilnosti (prisutnosti) hematita odnosno magnetita u mineralnoj zajednici u uzorku te starosni podatci dobiveni izotopnim mjerenjem monacita, ali i podatci preuzeti iz **Belak i dr. (1995a)**.

Geotermometri klorita i parova klorit – kloritoid dali su temperaturni raspon od 308°C do 330°C za klorite (**Cathelineau i Nieva, 1985**), dok je na parovima klorit – kloritoid zabilježen temperaturni raspon 510°C do 622°C prema **Vidal i dr. (1999)**, a 440°C – 540°C prema **Perchuk (1989)**. XRD analizom u sastavu uzorka kloritoidnog škriljavca zabilježen je hematit. Reakcija redukcije hematita u magnetit odvija se prema reakciji:  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  pri povišenim temperaturama (350°C do 570°C pri 0,1 GPa) uz prisustvo vode (**Matthews, 1976**). Postojanje hematita u mineralnoj zajednici kao stabilne faze, na dijagramu pseudopresjeka istraživanog kloritoidnog škriljavca ograničilo je područje metamorfnog puta na temperature nižu od 420°C za tlak od oko 0,2 GPa te niže od 500°C za tlak od oko 1,0 GPa (**Slika 5.1**).



**Slika 5.1.** Dijagram pseudopresjeka za kloritoidni škriljavac (uzorak ST-6, jedinica Stari potok). Unutar plave linije je polje stabilnosti kloritoida, a plave isctane linije označavaju raspon vrijednosti  $X_{Mg}$  izopleta mjenjenih kloritoida. Unutar žute linije je polje stabilnosti klorita, a žute isctkane linije označavaju raspon vrijednosti  $X_{Mg}$  izopleta mjenjenih klorita. Zelene linije su izoplete  $X_{Si}$  u muskovitu raspon mjenjenih vrijednosti nalazi se između dvije zelene linije. Crvena linija označava prijelaz hematita u magnetit (lijevo je stabilan hematit, a desno magnetit).



Dobiveni rezultati ne daju jednoznačnu vrijednost maksimalne temperature metamorfizma, ali može se sa sigurnošću reći da je niža od 500°C na temelju reakcije redukcije magnetita, što se djelomice preklapa s vrijednostima dobivenim iz rezultata geotermometara klorita i kloritoida. Geotermometar parova klorita i kloritoida ima nekoliko bitnih preduvjeta, a jedna od najvažnijih premisa je ravnoteža među mjerenim zrnima klorita kloritoida (**Vidal i dr. 1999**). Na ravnotežno stanje dvaju minerala mogu utjecati različiti stadiji rasta metamorfnih minerala u stijeni, što može biti rezultat višestrukih tektonskih (metamorfnih ili magmatskih) događaja.

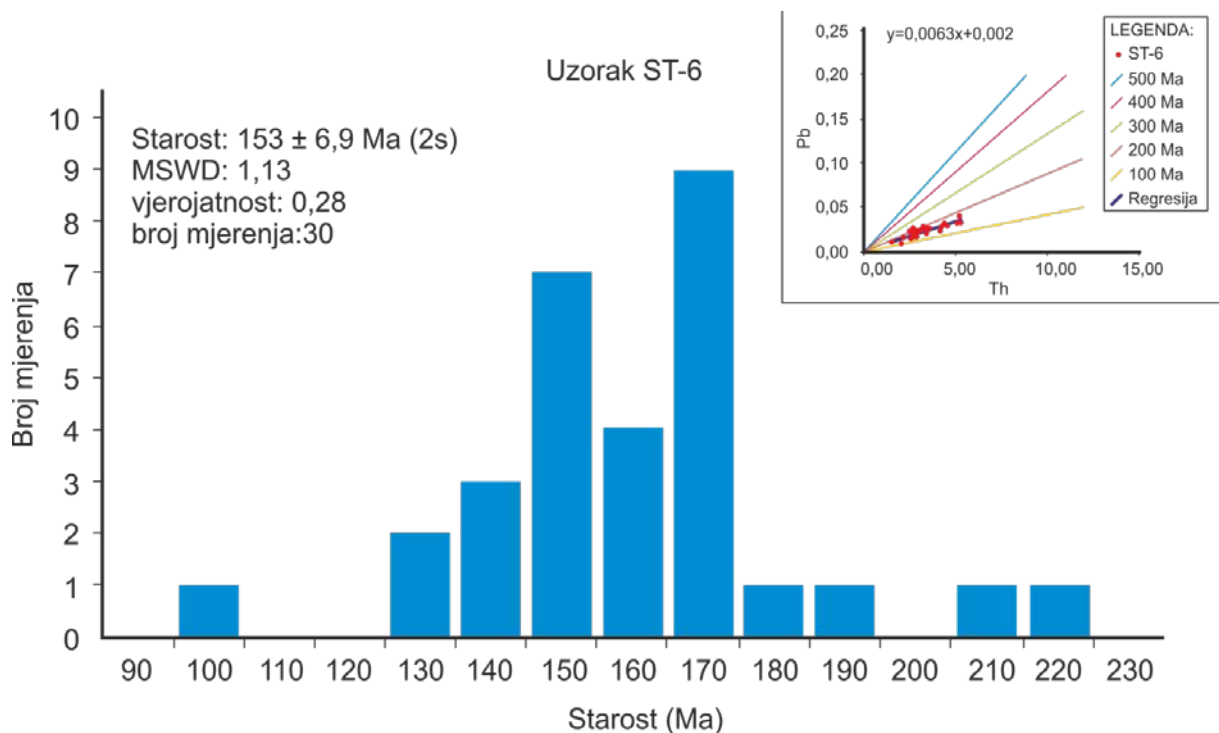
Geobarometarskim računom prema **Caddick i Thompson (2008)** izračunati su maksimalni tlakovi zabilježeni na fengitu, raspona 0,53 GPa do 0,82 GPa. Prema geobarometru **Caggon i Holland, (2002)** određeni su tlačni maksimumi od: 0,27 GPa do 0,62 GPa. Geobarometar prema **Caddick i Thompson (2008)** uračunava vrijednost Mg zbog Tschermakitne zamjene ( ${}^{\text{VI}}\text{Al}^{3+\text{IV}}\text{Al}^{3+} - {}^{\text{VI}}\text{Mg}^{2+\text{IV}}\text{Si}^4$ ) u muskovitu prilikom povećanih vrijednosti Si, dok geobarometar **Caggon i Holland, (2002)** ne uračunava vrijednost Mg. Izoplete udjela Si u muskovitu na dijagramu pseudopresjeka kao tlačne maksimume označavaju vrijednosti do oko 1,1 GPa (**Slika 5.1**). Tlačne maksimume na temelju navedenih rezultata možemo ograničiti na vrijednosti od do 0,62 GPa do 1,1 GPa.

Na temelju iznesenih rezultata, starosti izmjerene na monacitima ( $153 \pm 6,9$  Ma, **Slika 5.1**) označavaju maksimalne uvjete metamorfizma, dok starosti izmjerene na bijelim tinjcima (115.5 do 122.8 Ma, **Belak i dr., 1995a**) vjerojatno pripadaju jednom dijelu retrogradne faze P-T metamorfnog puta. Retrogradni metamorfizam je vrlo vjerojatno utjecao na mineralni sastav klorita te je vjerojatno iz tog razloga na kloritima zabilježena temperatura niža nego na parovima klorit-kloritoid. Rekonstrukcija P-T puta na dijagramu pseudopresjeka ne mora uvijek biti jednoznačna. Mogućnost interpretacije P-T puta ovisi o količini dostupnih informacija koje se mogu primijeniti na dijagramu pseudopresjeka.

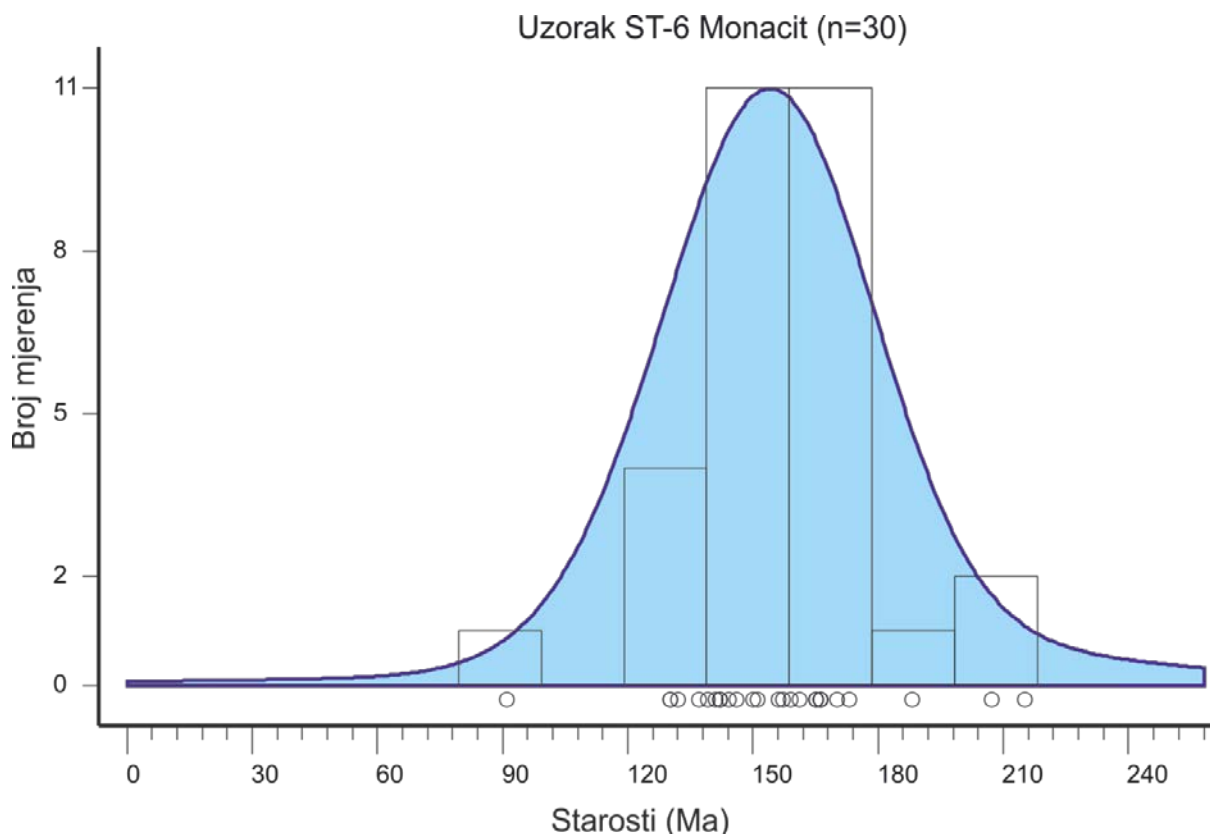
Temeljem iznesenih zaključaka, metamorfni put odvijao se progradnom fazom pri čemu su zabilježeni temperaturni (do maksimalnih 500°C) i tlačni (do 0,82 GPa) maksimumi. Maksimalne metamorfne uvjete nije mogao zabilježiti bijeli tinjac zbog niže temperature zatvaranja (temperatura zatvaranja za Ar u muskovitu  $\sim 380^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$ , **Mulch i dr. 2002**) već je vjerojatnije da je to vrijeme izmjereno na monacitu (temperatura zatvaranja monacita za gubitak Pb  $\sim 500^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$ , **Smith i Giletti, 1997**).

Izotopna mjerenja omjera izotopa U/Th/Pb u monacitima (uzorka kloritoidnog škriljavca, litostratigrafska jedinica Stari potok) dala su srednje do gornjojurske starosti. Izračunata konkordantna vrijednost mjerenja iznosi  $153 \pm 6,9$  Ma s MSWD 1,13 i

vjerojatnosti od 0,28. Konkordantna vrijednost dobivena je na temelju 30 mjerenja (**Slika 5.2**). Na dijagramu vjerojatnosti („*Probability Density plot*“ u ovom slučaju rađen na temelju „*Kernel density estimation*“ **Vermeesch, 2012**), (**Slika 5.3**) vidljivo je da se radi o jednoj populaciji starosti čiji raspon starosti spada u razdoblje gornje jure. Tada se prema **Babić i dr. (2002)** i **Tomljenović i dr. (2008)** (uz reference u navedenim radovima) odvijala obdukcija jurskih ofiolita na istočni, kontinentalni rub Adrije, što do sada nije jasno zabilježeno u metasedimentnim stijenama Medvednice.



Slika 5.2. Dijagram starosti monacita iz uzorka ST-6.

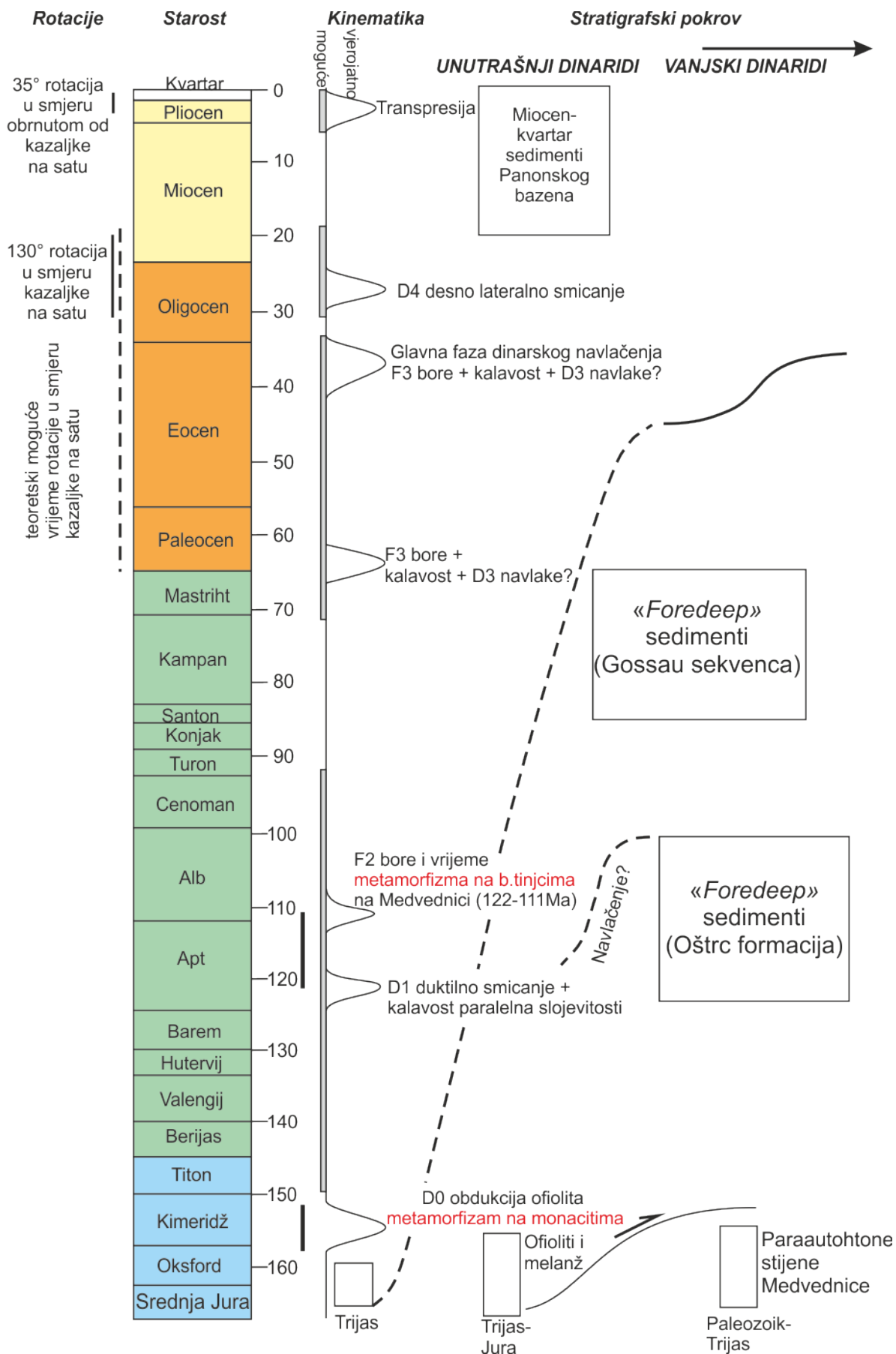


**Slika 5.3.** Dijagram „Probability Density Plot“ za mjerene monacite iz uzorka ST-6.

Na temelju dosadašnjih zaključaka i podataka iz literature (**Tomljenović, 2002; i dr. 2008; Belak, 2005; van Gelder i dr. 2015** i reference u spomenutim radovima) u istraživanim stijenama zabilježeno je nekoliko deformacijskih događaja. U radu su dokumentirane dvije faze metamornog puta na uzorku kloritoidnog škriljavca i korelirane s deformacijskim fazama iz **Tomljenović i dr. (2008)**:

- faza D0 za koju se pretpostavlja da odgovara obdukciji ofiolita na kontinentalnu granicu Adrije, i koja je zabilježena na zrnima monacita ( $153 \pm 6,9$  Ma)
- faza D1 očituje se u milonitnim strukturama koje su opisali **Tomljenović (2002)**, **Tomljenović i dr. (2008)** i **van Gelder i dr. (2015)**, koje su povezali sa vremenom maksimalnih uvijeta metamorfizma, koje na temelju K-Ar mjerenja na bijelim tinjcima odgovara prijelazu donje u gornju kredu (122,8 Ma – 115,5 Ma; **Belak, i dr. 1995a**).

U ovom radu su deformacije koje su stvorile milonitne strukture s penetrativnom lineacijom i C'-tipom smičnih struktura (S1) pripisane D0 deformacijskom događaju, dok bi se D1 događaju pripisao retrogradni metamorfizam zabilježen na bijelim tinjcima i temperaturnom zapisu klorita. Na temelju rečenog se može zaključiti da je D0 faza zapravo bila faza maksimalnih uvijeta metamorfizma, dok je D1 faza retrogradna faza metamorfizma (**Slika 5.4**).

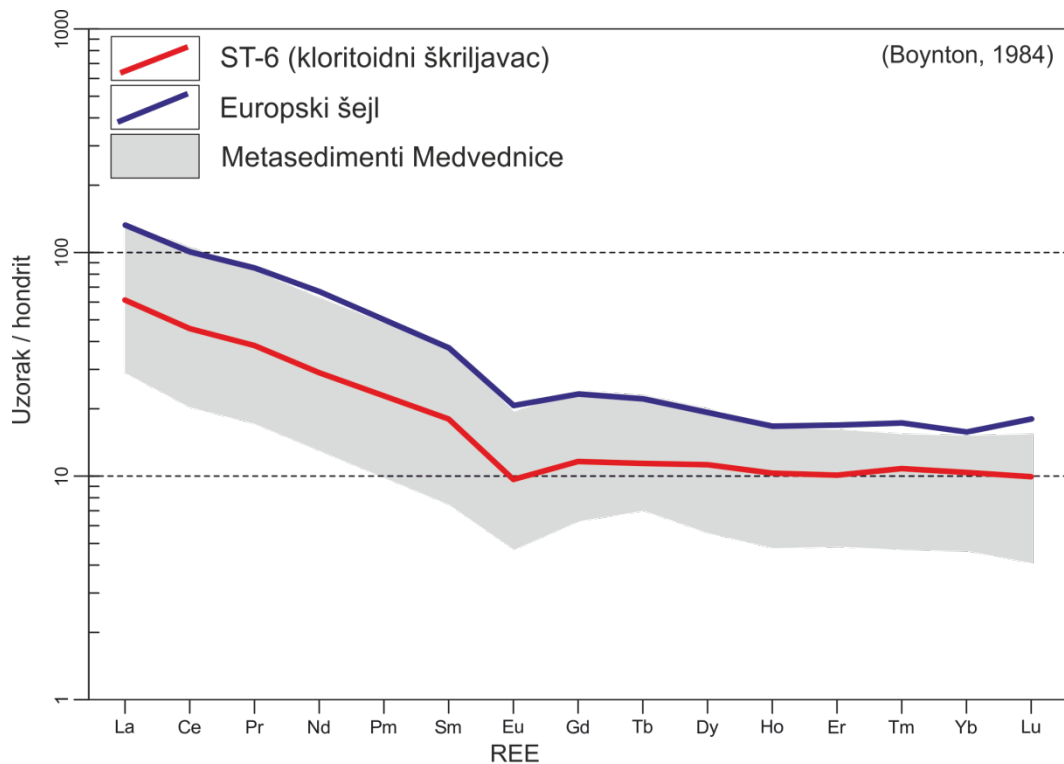


Slika 5.4. Shematski, kronološki prikaz zbivanja glavnih deformacijskih faza na Medvednici (Preuzeto i modificirano iz Tomljenović i dr., 2008).

## 5.2. PROTOLITNE STIJENE

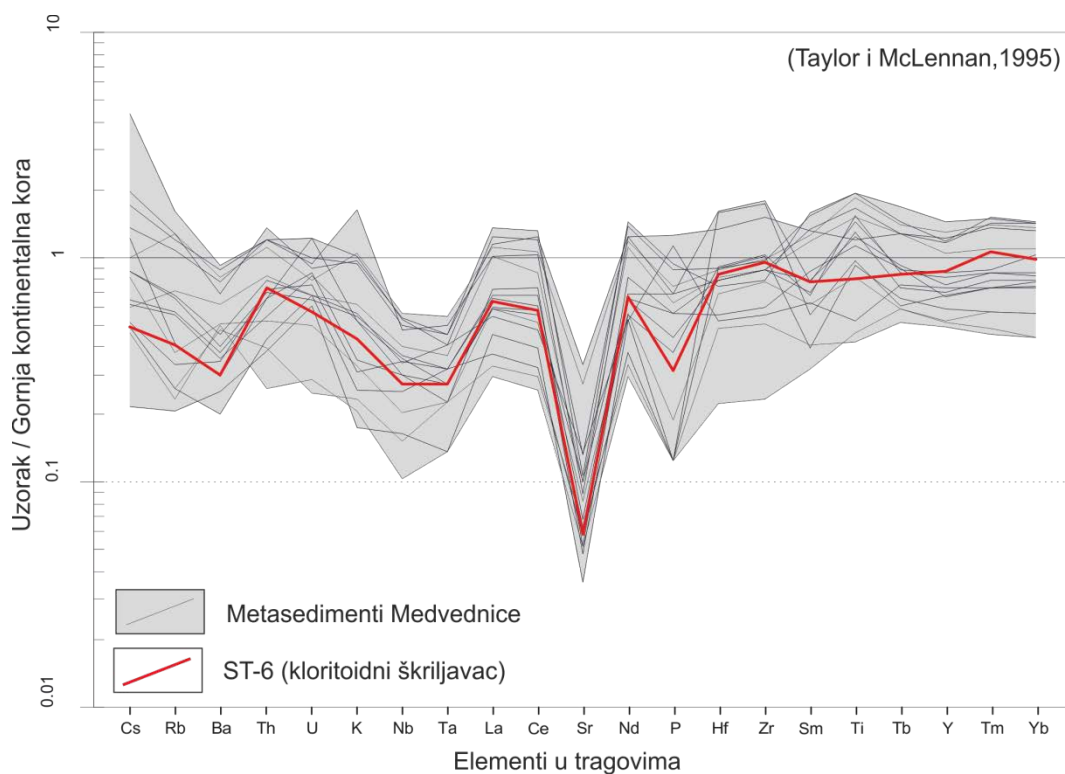
U metasedimentima zbog metamorfizma nije moguće dobiti realan uvid u stvaran modalni sastav protolitnih sedimenata. Iz petrografskih opažanja može se tek reći da su protoliti metasedimentnih stijena Medvednice u manjoj mjeri psefiti, zatim psamiti i peliti, s ponekim proslojcima rožnjaka i vulkanoklastičnog materijala te naslaga vapnenaca (Belak, 2005).

Iz dijagrama raspodjele elemenata rijetkih zemalja svih analiziranih uzoraka (Slika 5.5) vidljivo je da istraživane stijene imaju povišene sadržaje lakših elemenata u odnosu na hondrit (Boynton, 1984) te da svi uzorci imaju negativnu europijevu anomaliju. Također je vidljivo da istraživane stijene imaju prosječan trend raspodjele REE, vrlo sličan europskom šejlu (Haskin i Haskin, 1966).



Slika 5.5. Dijagram raspodjele REE prikazana kao normalizirane vrijednosti na hondrit (Boynton, 1984), za sve istraživane uzorke.

Na dijagramu raspodjele koncentracija elemenata u tragovima (Slika 5.6) vidljivo je kako većina uzoraka prati isti trend te svi analizirani uzorci imaju negativnu Sr anomaliju. S obzirom da su trendovi uzoraka vrlo slični i da se radi o metamorfoziranim uzorcima, vrlo je vjerojatno da potječu od istog ili sličnog protolitnog izvora. Neki od uzoraka također imaju negativne anomalije elemenata Cs, Sr, K, Rb i Ba koji spadaju u skupinu mobilnih elemenata, (engl. *low field strength elements*), što je moguće uzrokovano prisutnošću fluida tijekom određene faze metamorfizma.



**Slika 5.6.** Dijagram koncentracije elemenata u tragovima za sve istraživane uzorke, normalizirane na gornju kontinentalnu koru (Taylor i McLennan, 1995). Prikazani su svi istraživani uzorci.

Stupanj trošenosti može se izraziti pomoću CIA indeksa (engl. *Chemical Index of Alteration*) (Nesbitt i Young, 1982) koji je definiran kao omjer  $Al_2O_3 / (Al_2O_3 + *CaO + Na_2O + K_2O) * 100$  (\*CaO se odnosi na molarni sadržaj CaO u silikatima). CIA je mjera koja opisuje do kojeg stupnja su se feldspati izmjenili u aluminozne gline koje sadrže manje Ca, Na i K u odnosu na neizmijenjeni protolit/izvor. Omjer se kreće u rasponu vrijednosti od 40 do 100, pri čemu vrijednosti od 45 do 55 označavaju netrošeni materijal, umjereno trošeni su u rasponu od 70 do 75, dok vrijednosti iznad 75 označavaju intenzivno trošene sedimente. Proučavani metasedimenti imaju raspon od 72,96 do 87,28 sa srednjom vrijednosti od 79,96. To ih svrstava na granicu između srednje trošenih do intenzivno trošenih sedimenata (**Tablica 5.1**).

Zrelost sedimenta može se iskazati i kroz indeks varijabilnosti sastava, ICV (engl. *Index of Compositional Variability*) (Cox i dr., 1995). ICV se izražava:  $(Al_2O_3 + K_2O + Na_2O + CaO + MgO + MnO + TiO_2) / Al_2O_3$  iz čega se vidi da je ICV mjera brojnosti aluminijske komponente u odnosu na ostale glavne kemijske konstituyente stijene, isključivši  $SiO_2$ . Silikatne stijene bez minerala glina sadrže manje  $Al_2O_3$ . ICV ima tendenciju da bude što veći u stijenama koje sadrže piroksene i amfibole, dok je u sedimentima stabilnijih faza, poput alkalijskih feldspata, znatno niži. Nadalje, ICV se smanjuje prema montmorilonitnoj grupi minerala glina, a najniži je u kaolinitnoj skupini minerala glina (**Cox i**

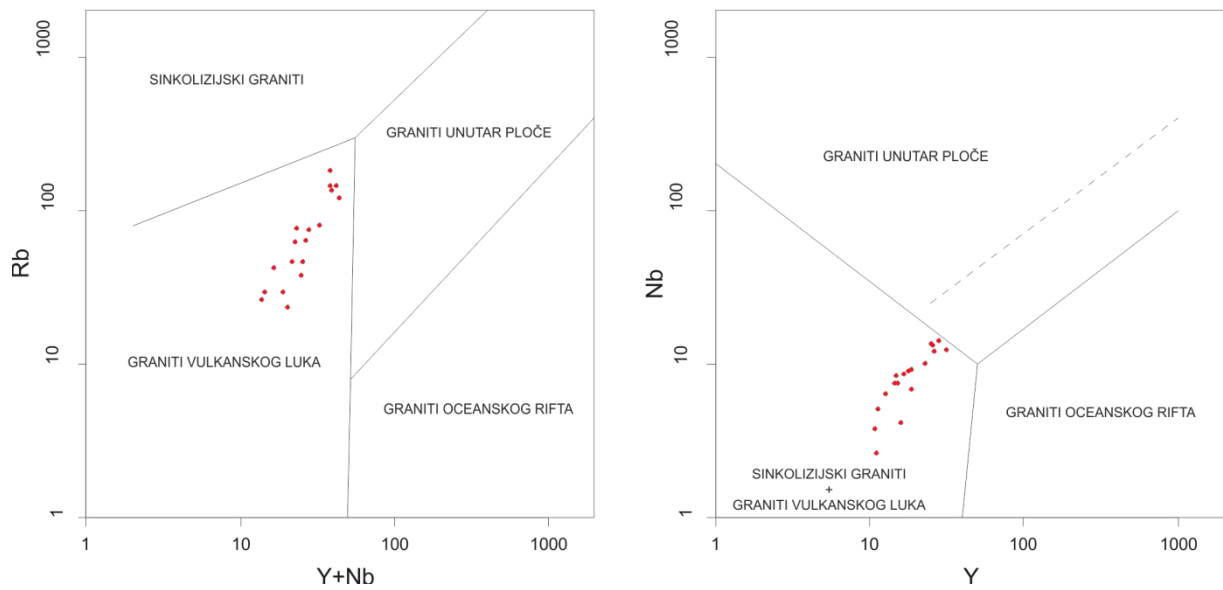
**dr., 1995**). Kompozicijski nezrele sedimente nalazimo na tektonski aktivnim mjestima i tipični su za prvi ciklus taloženja, a nalazimo ih na stabilnim kratonima gdje je aktivno recikliranje sedimenta. Također ih možemo naći i na mjestima gdje je prvi ciklus trošenja intenzivan (**Cox i dr., 1995**). Metasedimenti Medvednice imaju raspon ICV indeksa od 0,50 do 1,63 a prosječna vrijednost iznosi 0,84 što spada u zreli tip sedimenta (**Tablica 5.1**). S obzirom da su trošenost sedimenta i zrelost povezani, može se reći da su metasedimenti Medvednice protolitno bili srednje do intenzivno trošeni, zreli sedimenti.

**Tablica 5.1.** Vrijednosti CIA i ICV indeksa za istraživane uzorke metasedimenata Medvednice. CIA- stupanj trošenosti, ICV- indeks varijabilnosti sastava.

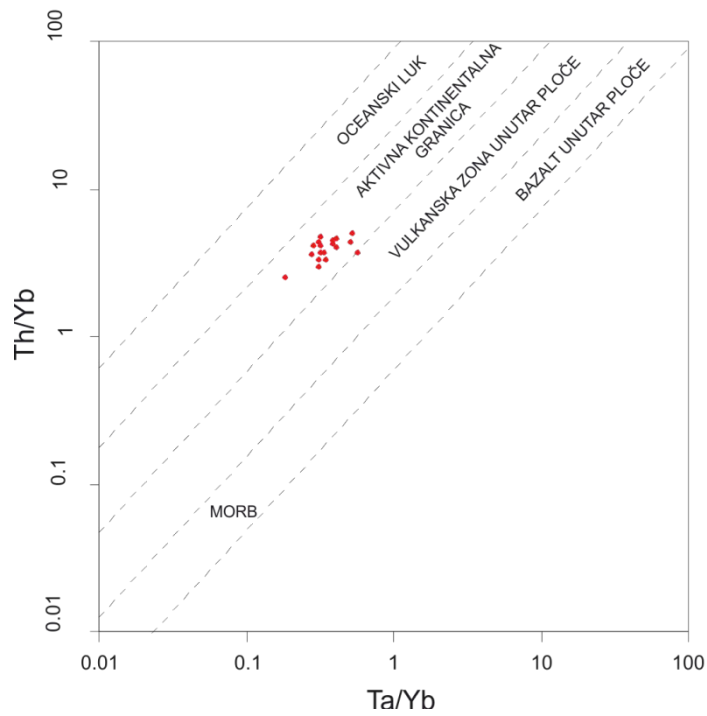
Uzorak	CIA	ICV
ST-1	77,68	1,50
ST-2	74,96	1,58
ST-4	83,68	1,33
ST-5	78,46	
ST-6	84,34	1,28
RT-1/B	78,39	1,48
RT-2	80,03	1,52
RT-3	75,84	1,52
ST-10	72,97	
SP-I/6	78,76	1,44
SP-I/14	87,29	1,91
PC-1A	77,53	1,47
PC-2	80,10	1,40
BL-1	82,44	1,36
BR-1	79,87	
BR-2		
BR-3	87,12	1,29
BR-4		

Prema tektonskoj diskriminaciji ovisnoj o udjelima  $Rb/(Y+Nb)$ ;  $Nb/Y$ ;  $Rb/(Ta+Yb)$  te  $Ta/Yb$  (**Pearce i dr., 1984**), sastav metasedimenata Medvednice odgovara sastavu granita vulkanskog luka (**Slika 5.7**). Po faznom i po geokemijskom sastavu metasedimenti savršeno odgovaraju granitu kao predprotolitnoj stijeni koja je dala velik udio u sedimentu, a samim time i vjerojatno velik udio detritnih cirkona pripada tom izvoru (engl. *proto-source*). U geotektonskoj klasifikaciji, prema ovisnosti  $Th/Yb$  i  $Ta/Yb$ ;  $Th/Ta$ ;  $(Th/Hf)/(Ta/Hf)$  i  $(Th/Ta)/Yb$  (**Schandl i Gorton, 2002**) metasedimenti Medvednice spadaju u zonu aktivne kontinentalne granice (**Slika 5.8**).



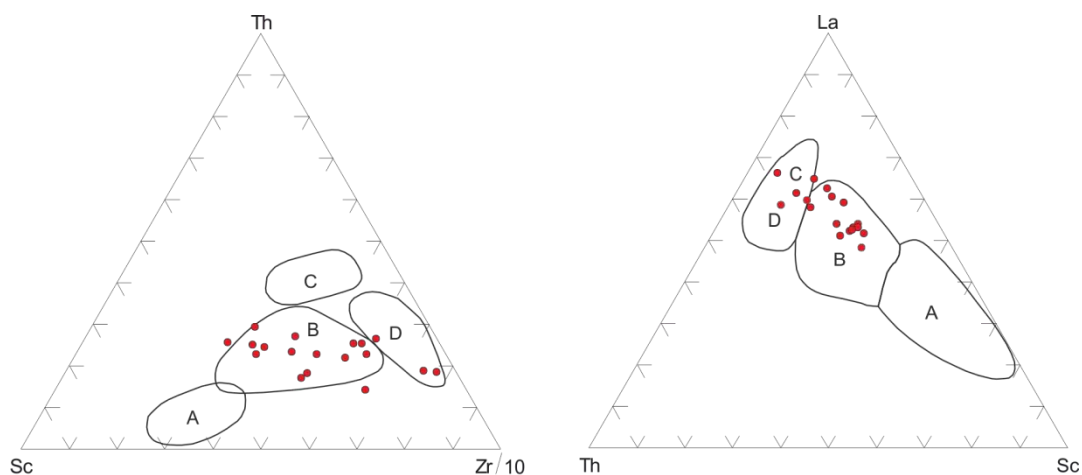


**Slika 5.7. Dijagram tektonske diskriminacije granita za metasedimente Medvednice prema Pearce i dr. (1984).**



**Slika 5.8. Dijagram tektonske klasifikacije vulkanskih stijena za metasedimente Medvednice, prema Schandl i Gorton (2002).**

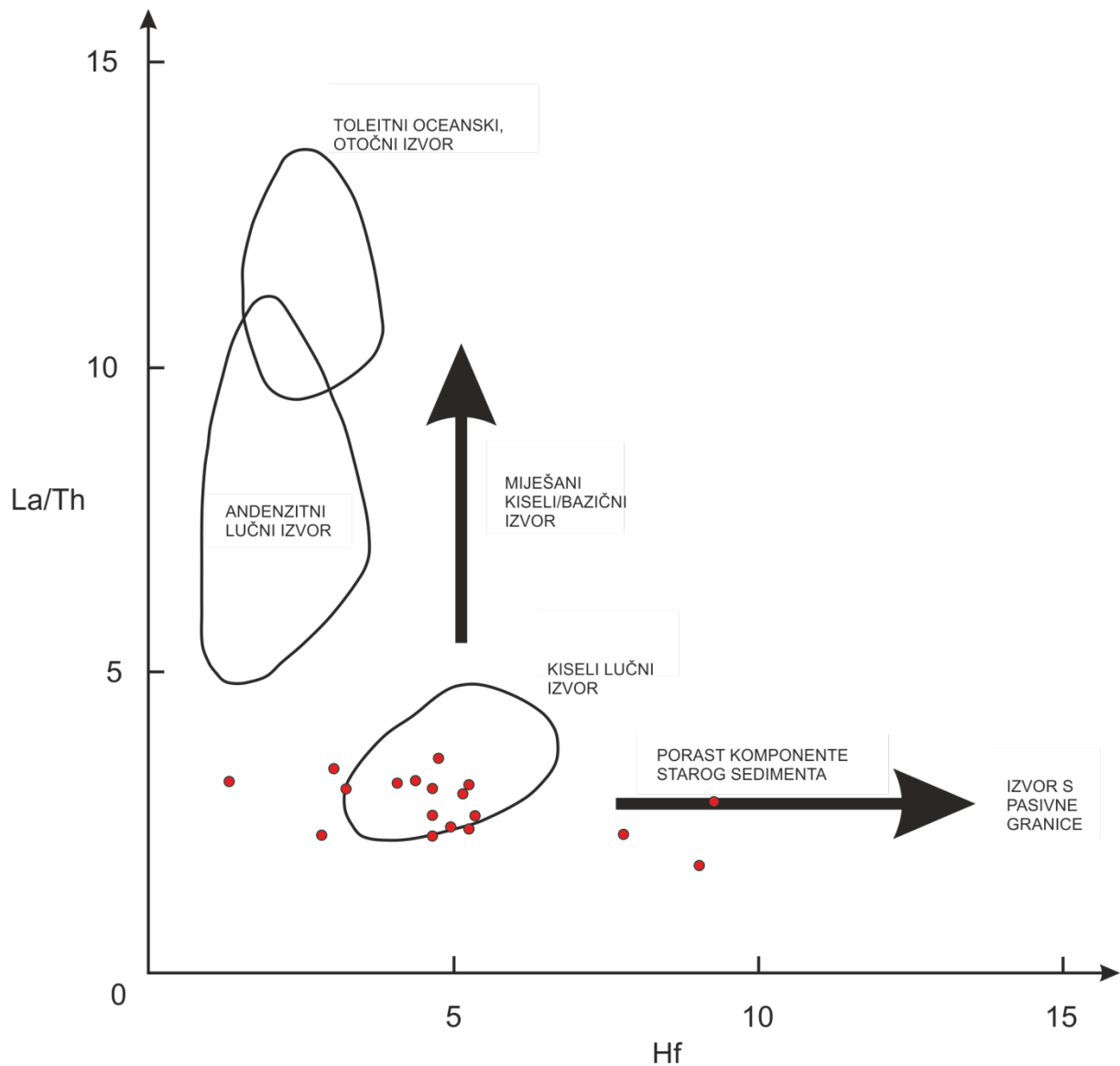
Na dijagramu La-Th-Sc, Th-Sc-Zr/10 (Bhatia i Crook, 1986) većina podataka pada u polje kontinentalnog otočnog luka (Slika 5.9).



A- oceanski otočni luk, B- kontinentalni otočni luk, C- aktivna kontinentalna granica, D- pasivna granica (prema Bathia i Crook, 1986)

**Slika 5.9. Lijevo: dijagram Th-Sc-Zr/10 za uzorke metasedimenata Medvednice. Desno; La-Th-Sc dijagram za metasedimente Medvednice (prema Bhatia i Crook, 1986).**

Omjer La/Th može biti koristan indikator bazičnosti/kiselosti izvorišnih stijena, a Hf je dobar indikator stupnja recikliranosti. Tijekom recikliranja, tj. opetovanog trošenja sedimenta, sediment se obogaćuje inkompatibilnim elementima (npr. Hf), a što je više Hf u sedimentu, to je sediment više recikliran (tj. stariji) (Floyd i Laveridge, 1987). Uzorci ST-1, ST-5 i ST-10 imaju povišene vrijednosti Hf (Slika 5.10) što upućuje da je tijekom taloženja u jedinici Stari potok bilo i donosa recikliranog materijala, dok ostali uzorci padaju u polje kiselih izvora bez izrazitijih naznaka recikliranih izvora sedimenta (Slika 5.10) (Floyd i Laveridge, 1987). Najnižu koncentraciju Hf-a ima uzorak BR-2 (jedinica Stari potok) koji ujedno ima i najvišu koncentraciju SiO<sub>2</sub> (91,50 težinskih postotaka, Tablica 4.4). Svi uzorci padaju u polje kiselih lučnih izvora sedimenta (Floyd i Laveridge, 1987) što je i u skladu s cijelostijenskim podacima, petrografskim opažanjima i ostalim diskriminacijskim dijagramima: Rb/(Y+Nb), Nb/Y, Rb/(Ta+Yb) te Ta/Yb (Pearce i dr., 1984); Th/Yb i Ta/Yb, Th/Ta, (Th/Hf)/(Ta/Hf) i (Th/Ta)/Yb (Schandl i Gorton, 2002) i Th-Sc-Zr/10, La-Th-Sc (Bhatia i Crook, 1986).

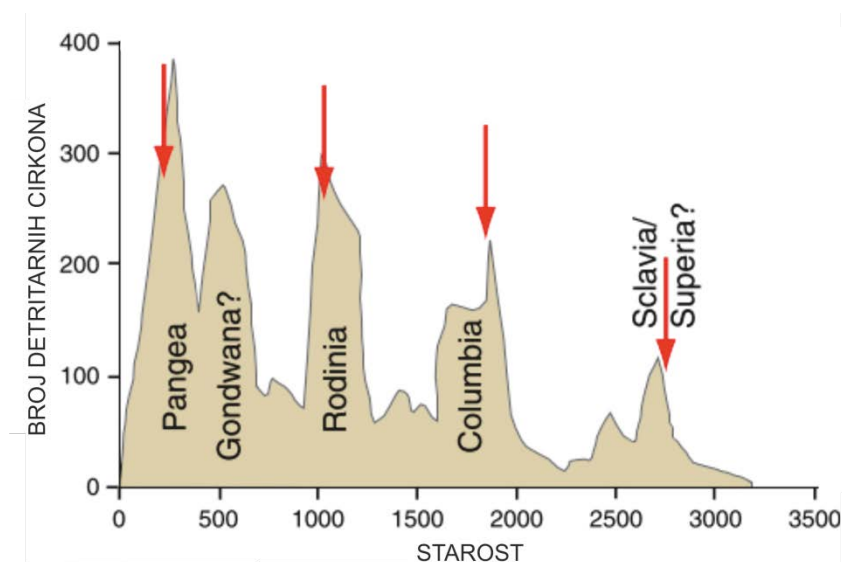


Slika 5.10. Dijagram La/Th-Hf za istraživane metasedimente Medvednice, prema Floyd i Laveridge, (1987).

Iz navedenog se može zaključiti da su istraživane stijene nastale iz srednje do intenzivno trošenih zrelih sedimenata, porijeklom iz većinom predprotolitnih granitoidnih stijena vulkanskog luka. Protolitni sedimenti su taloženi u području aktivne kontinentalne granice, na prostoru kontinentalnog otočnog luka.

### 5.2.1. IZVORIŠNE STIJENE CIRKONA JEDINICE STARI POTOK

Epizodnost orogenetskih ciklusa je u literaturi mnogo puta potvrđena (Wilson i dr. 1960; Condie i dr. 2009; Meert, 2012; Hawkesworth i dr., 2010; Nance i Murphy, 2013; 2014; Condie, 2014; Schulmann, 2014), što ujedno i potkrepljuje teoriju epizodnosti razvoja kontinentalne kore (Hawkesworth i dr., 2010; Nance i dr., 2014; Schulmann i dr., 2014). Spomenuta teorija nalazi uporište u zapisu starosti detritnih cirkona iz stijena kontinentalne kore. Često metasedimentne klastične stijene sadrže detritne cirkone reciklirane iz starijih orogenetskih ciklusa (Slika 5.11). Orogenetski ciklusi su zabilježeni u populacijama detritarnih cirkona diljem svijeta (Hawkesworth i dr., 2010; Voice, 2010; Nance i Murphy, 2013; Nance i dr. 2014; Condie, 2014; Zlatkin i dr., 2017; Chelle-Michou i dr., 2017), pa tako i u obrađenom uzorku kloritoidnog škriljavca s Medvednice (ST-6, jedinica Stari potok).



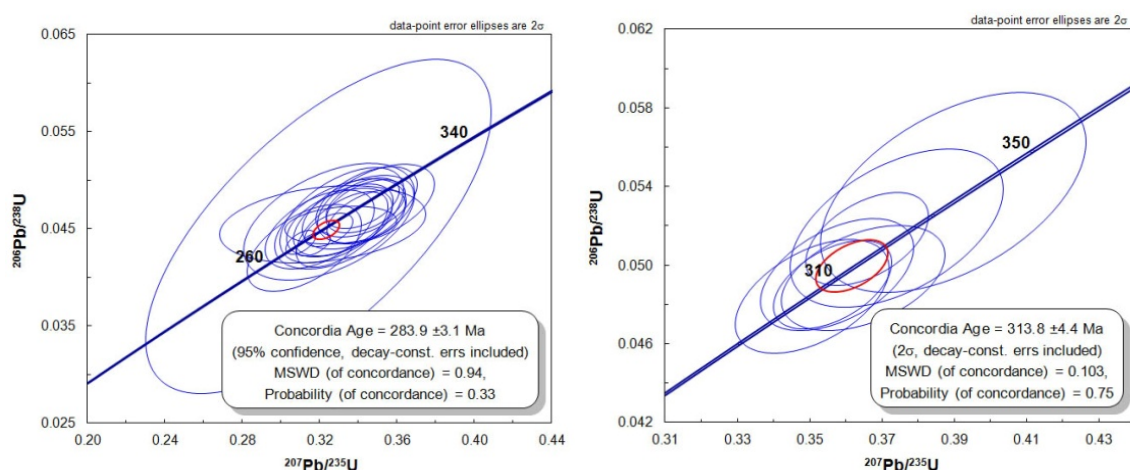
Slika 5.11. Dijagram usporedbe orogenih ciklusa zabilježenih u populacijama detritarnih cirkona (radeno na skupu od preko 7000 cirkona). Preuzeto iz: Nance i dr. 2014; Meert, 2012. Crvene strelice pokazuju vremena značajnijih orogenetskih ciklusa.

U daljnjem razmatranju, nizove rezultata mjerenja cirkona koji daju razumnu i konkordantnu starost nazivat će se podgrupom, s najmanje tri mjerenja cirkona s preklapanjem rezultata unutar  $2\sigma$  vjerojatnosti/nesigurnosti. Nasuprot tome, grupe cirkona označavat će jednu ili više podgrupa cirkona, koje zajedno spadaju u isti geološki formacijski događaj (npr. orogenetski ciklus, magmatski ili metamorfni događaj). Rezultati analize cirkona su grupirani u šest starosnih grupa i devet starosnih podgrupa. Zabilježene starosti detritnih cirkona iz kloritoidnog škriljavca Medvednice (uzorak ST-6, jedinica Stari potok) su:

- prva starosna grupa sastoji se od dvije podgrupe: 1.1 ( $283,9 \pm 3,1$  Ma) i 1.2 ( $313,8 \pm 4,4$  Ma), druga starosna grupa ima dvije podgrupe: 2.1 ( $448,6 \pm 4,3$

Ma) i 2.2 ( $488,3 \pm 5,4$  Ma). Treća, četvrta i peta grupa sastoje se od po jedne podgrupe i to 3.1 ( $572,6 \pm 10$  Ma), 4.1 ( $669,4 \pm 6,7$  Ma), 5.1 ( $768 \pm 28$  Ma). Šesta grupa sastoji se od dvije podgrupe 6.1 ( $900 \pm 28$  Ma) i 6.2 ( $1021 \pm 16$  Ma) (**Tablica 4.11**).

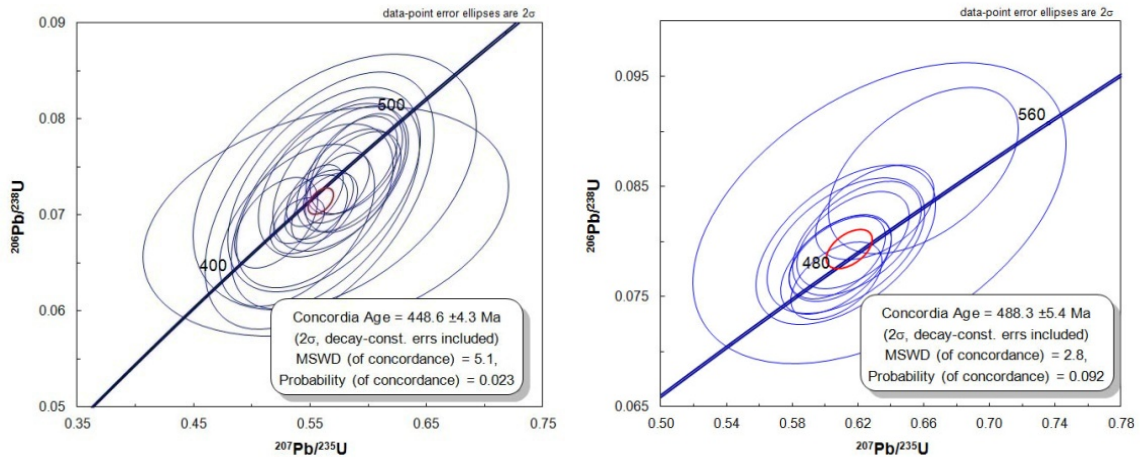
Prva, najmlađa starosna grupa (**Slika 5.12**) označava maksimalno vrijeme taloženja protolitniog sedimenta. Omjer  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  za ovu grupu veći je od 0,1, (od 0,17 do 2,06, 27 mjerenja od toga su dva s izrazito povišenim vrijednostima; 1,29 i 2,09 **Tablica 4.11**) što bi cirkone iz te grupe prema **Williams i dr. (1996)**, **Hoskin i Schalteger (2003)**, **Rubatto (2002)** i **Rubatto i dr. (2009)**, genetski opredijelilo u grupu detritnih cirkona magmatskog porijekla. Prema **Spencer i dr. (2016)**, starosti grupe cirkona porijeklom iz magmatskih sistema vrlo često su karakterizirane rasponom starosti od 10 do 50 Ma.



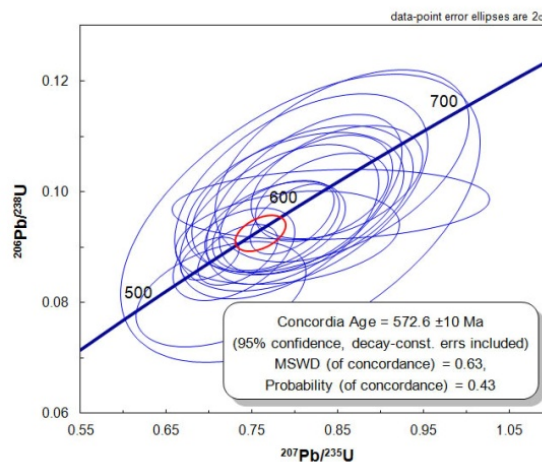
**Slika 5.12.** Dijagram konkordantnih vrijednosti najmlađe podgrupe cirkona (lijevo). Dijagram druge podgrupe konkordantnih vrijednosti najmlađe grupe cirkona (desno). Uzorak kloritoidnog škriljavca, ST-6. Na dijagramu su plavim elipsama prikazane vrijednosti starosti pojedinih cirkona (ili njihovih zona), crvena elipsa označava konkordantnu vrijednost. Plava linija na dijagramu predstavlja liniju konkordancije, dimenzije elipse određene su  $2\sigma$  pogreškom pojedinog mjerenja.

U drugoj starosnoj podgrupi (2.1 i 2.2) (**Slika 5.13**) raspon omjera  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  kreće se od 0,04 do 0,43 (31 mjerenje). Od toga 8 mjerenja ima omjer  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  manji od 0,1 čemu je moguć uzrok izvođenje mjerenja na rubu zrna cirkona, koji je moguće metamorfnog postanka.

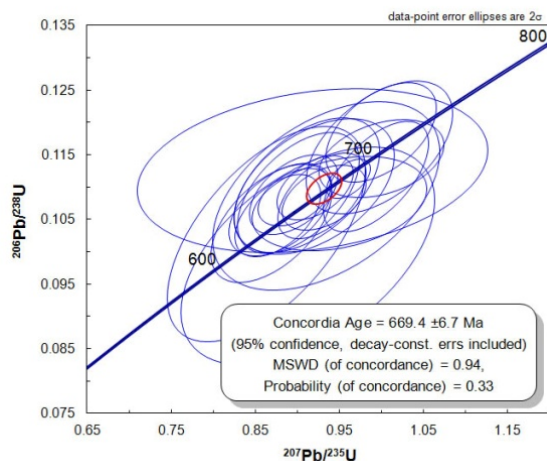
Treća podgrupa, 3.1 (**Slika 5.14**) ima raspon  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  od 0,09 do 0,95 (19 mjerenja), a četvrta 4.1 (**Slika 5.15**), od 0,18 do 1,02 (21 mjerenje) (**Tablica 4.11**). Peta grupa ima (**Slika 5.16**) omjer  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  od 0,08 do 0,28 (4 mjerenja) (**Tablica 4.11**). Šesta starosna grupa cirkona sastoji se od dvije skupine s omjerima  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  od 0,11 do 1,11 (od 14 mjerenja) (**Tablica 4.11**, **Slika 5.17**).



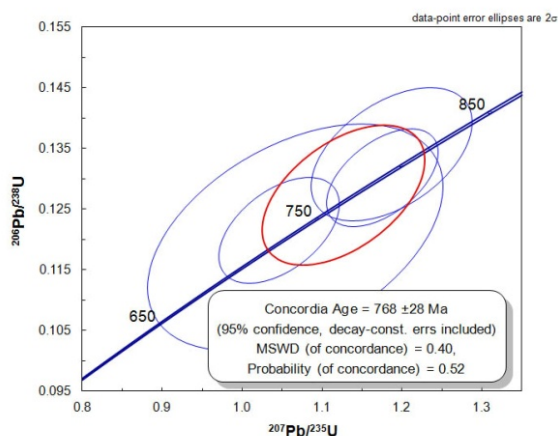
Slika 5.13. Dijagram konkordantnih vrijednosti prve podgrupe cirkona iz druge starosne grupe (2.1)(lijevo). Dijagram druge podgrupe konkordantnih vrijednosti iz druge grupe cirkona (2.2) (desno). Uzorak kloritoidnog škriljavca, ST-6. Na dijagramu su plavim elipsama prikazane vrijednosti starosti pojedinih cirkona (ili njihovih zona), crvena elipsa označava konkordantnu vrijednost. Plava linija na dijagramu predstavlja liniju konkordancije, dimenzije elipse određene su 2 $\sigma$  pogreškom pojedinog mjerenja.



Slika 5.14. Dijagram s konkordantnim vrijednostima treće grupe cirkona (3.1). Uzorak kloritoidnog škriljavca, ST-6. Na dijagramu su plavim elipsama prikazane vrijednosti starosti pojedinih cirkona (ili njihovih zona), crvena elipsa označava konkordantnu vrijednost. Plava linija na dijagramu predstavlja liniju konkordancije, dimenzije elipse određene su 2 $\sigma$  pogreškom pojedinog mjerenja.

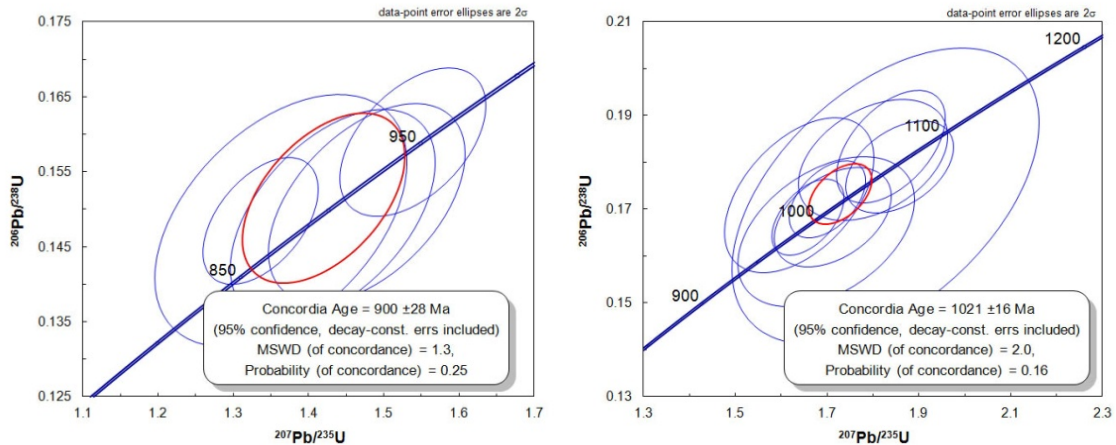


Slika 5.15. Dijagram s konkordantnim vrijednostima četvrte grupe cirkona (4.1). Na dijagramu su plavim elipsama prikazane vrijednosti starosti pojedinih cirkona (ili njihovih zona), crvena elipsa označava konkordantnu vrijednost. Plava linija na dijagramu predstavlja liniju konkordancije, dimenzije elipse određene su  $2\sigma$  pogreškom pojedinog mjerenja.



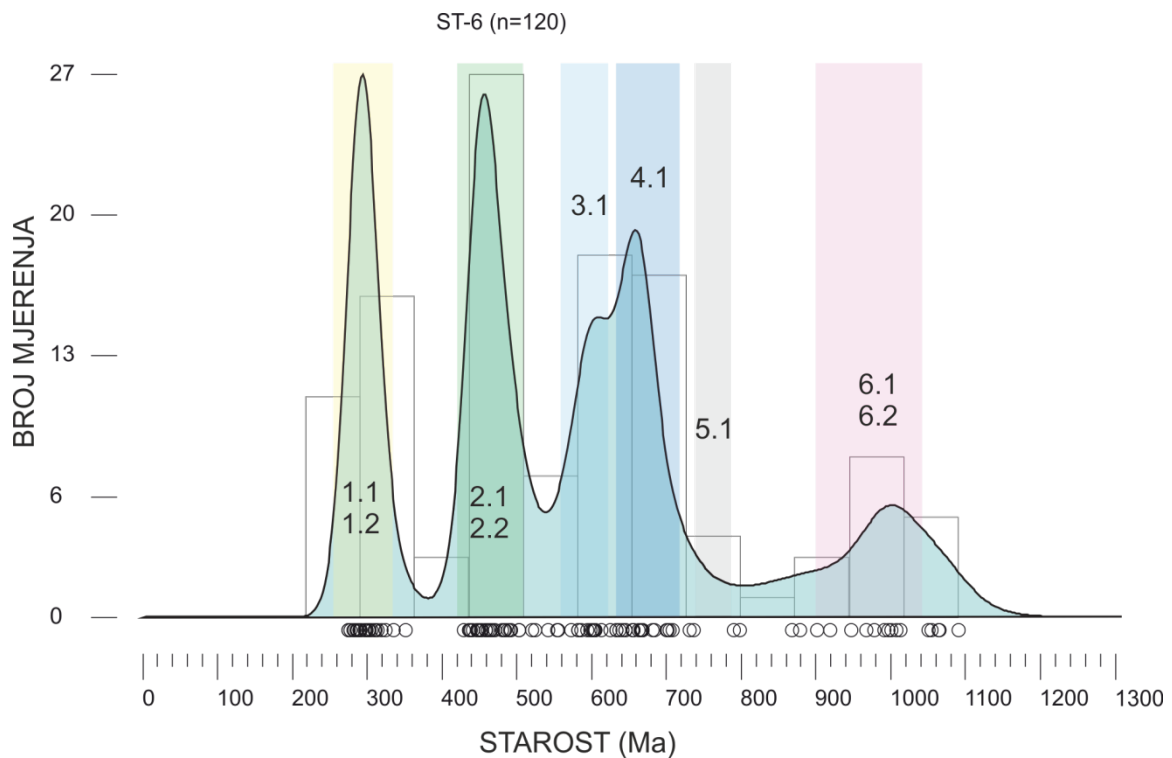
Slika 5.16. Dijagram s konkordantnim vrijednostima pete grupe cirkona (5.1). Uzorak kloritoidnog škriljavca, ST-6. Na dijagramu su plavim elipsama prikazane vrijednosti starosti pojedinih cirkona (ili njihovih zona), crvena elipsa označava konkordantnu vrijednost. Plava linija na dijagramu predstavlja liniju konkordancije, dimenzije elipse određene su  $2\sigma$  pogreškom pojedinog mjerenja.





**Slika 5.17.** Dijagram konkordantnih vrijednosti prve podgrupe cirkona iz šeste starosne grupe (6.1)(lijevo). Dijagram druge podgrupe konkordantnih vrijednosti iz šeste grupe cirkona (6.2) (desno). Uzorak kloritoidnog škriljavca, ST-6. Na dijagramu su plavim elipsama prikazane vrijednosti starosti pojedinih cirkona (ili njihovih zona), crvena elipsa označava konkordantnu vrijednost. Plava linija na dijagramu predstavlja liniju konkordancije, dimenzije elipse određene su  $2\sigma$  pogreškom pojedinog mjerenja.

Iz dobivenih rezultata mjerenja detritarnih cirkona napravljen je i dijagram „*Kernel Density Estimation*“ (Vermeesch, 2012) koji je pregledniji oblik dijagrama vjerojatnosti gustoće (engl. *Probability density plot*) (Slika 5.18). Iz dijagrama se vidi velika podudarnost s interpretiranim starosnim grupama i podgrupama.

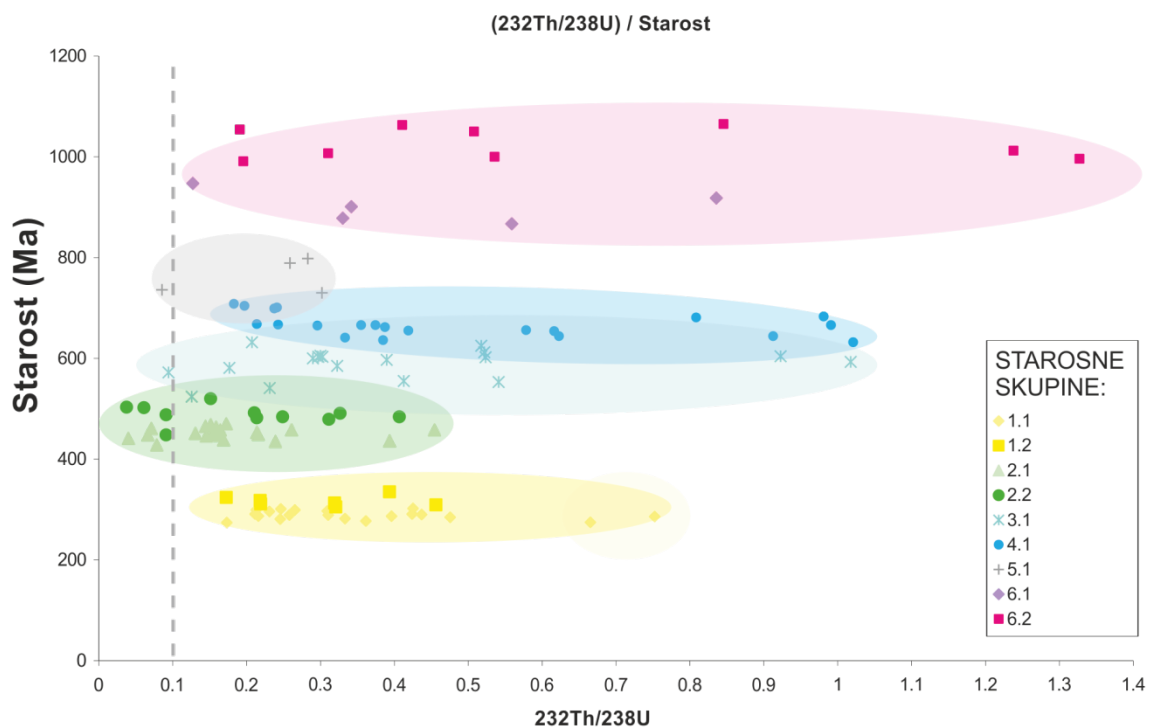


**Slika 5.18.** Dijagram vjerojatnosti gustoće starosti cirkona mjerene na uzorku ST-6 (jedinica Stari potok)(engl. *Kernel density estimation diagram*).

Omjer  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  može ukazivati koji cirkoni (ili dijelovi cirkona) su magmatskog, a koji metamorfnog porijekla; vrijednosti manje od 0,1 sugeriraju metamorfnu porijeklo cirkona, dok su više vrijednosti tipičnije za cirkone magmatskih protolita (**Rubatto, 2002; Hoskin i Schalteger, 2003; Rubatto i dr., 2009**). Izrazito povišene vrijednosti omjera  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  u odnosu na ostatak grupe ili podgrupe detritnih cirkona prema **Kelly i Harley (2005)**, uzrokovane su rekristalizacijom ruba cirkona ili je omjer zabilježen u alteriranim jezgrama cirkona (**Slika 5.19, Slika 5.20**).

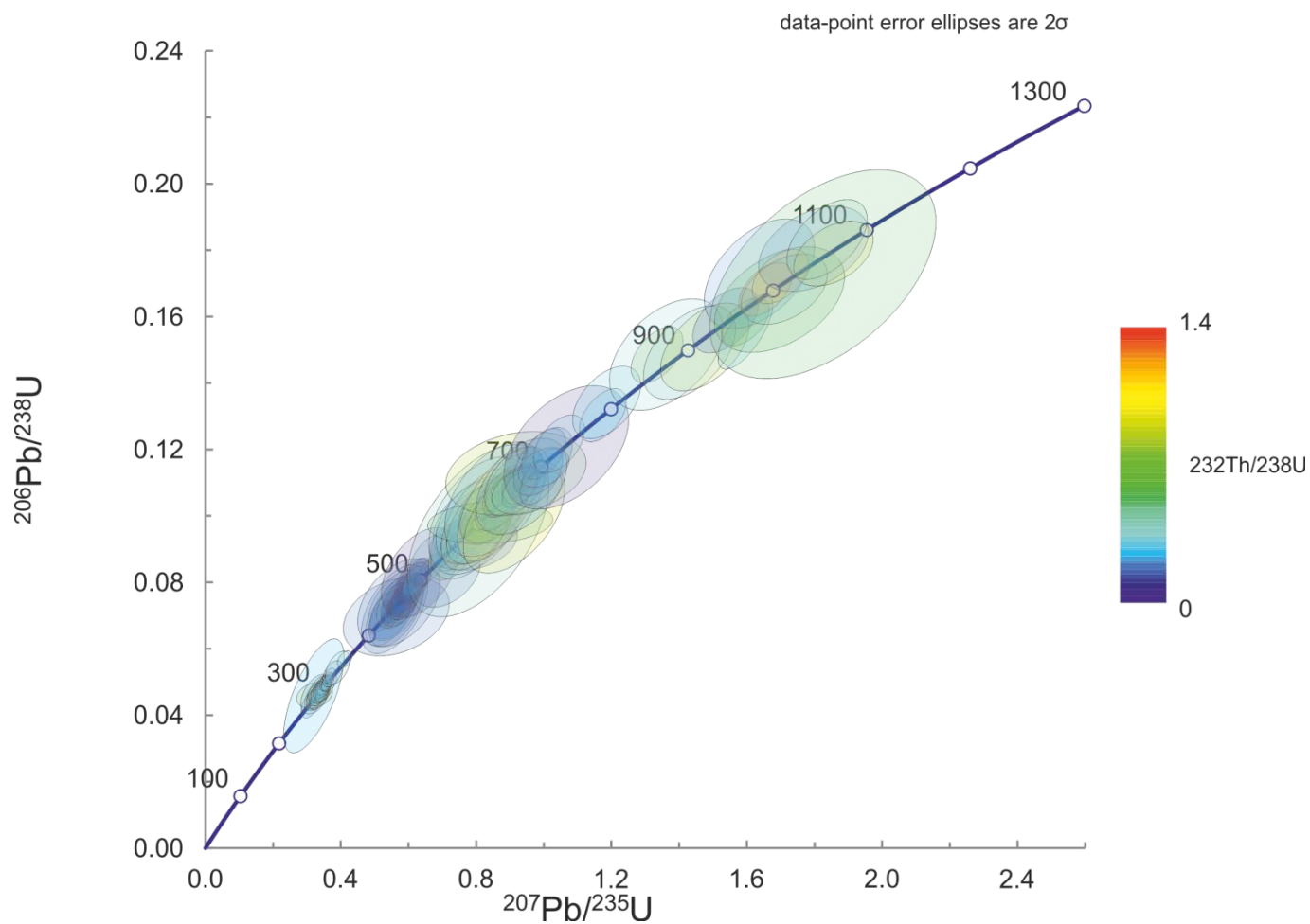
Vrijednosti omjera  $^{232}\text{Th}$  i  $^{238}\text{U}$  su korigirane u odnosu na razliku u brzini radioaktivnog raspada  $^{232}\text{Th}$  i  $^{238}\text{U}$  (**Klötzli i dr., 2014**) (**Tablica 4.11**). Iz dijagrama se može pretpostaviti da dio cirkona druge starosne grupe ima metamorfnu porijeklo ( $\text{Th}/\text{U} < 0,1$ ), što bi moglo značiti da imaju porijeklo iz predprotolitne stijene metamorfnog postanka, za razliku od ostalih cirkona koji imaju magmatsko porijeklo. Pregledom starosti i morfologije cirkona nije zapažena značajnija korelacija među zrnima (*sensu* **Pupin, 1980; Corfu, 2003**). Uočena je podudarnost unutrašnje građe cirkona s mjerenim omjerom ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) i starosti. Pokazalo se da je rub mjerenog cirkona metamorfnog porijekla ( $(^{232}\text{Th}/^{238}\text{U})/\text{starost} < 0,1$ ), dok je mjerena jezgra na istom cirkonu magmatskog porijekla ( $(^{232}\text{Th}/^{238}\text{U})/\text{starost} > 0,1$ ) (**Slika 5.21**) (**Hoskin i Schalteger, 2003; Rubatto i dr., 2009; Rubatto, 2002**).

Ostali podatci zbog nepreciznosti i nemogućnosti ablacije laserskom zrakom promjera manjeg od 10  $\mu\text{m}$  vjerojatno su zahvatili djelove cirkona mješanog sastava, ruba i jezgre ili su pak dijelovi djelomično rekristaliziranog ruba (**Kelly i Harley, 2005**). Usprkos tome, zapaženo je da dio mjerenih cirkona iz starosne grupe 2 (podgrupe 2.1 i 2.2) imaju vrijednosti omjera ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ )/starost manje od 0,1 na temelju čega se može pretpostaviti da su metamorfnog porijekla. Imajući u vidu da je raspon srednjih vrijednosti starosti starosne grupe 2 od  $448,6 \pm 4,3$  Ma do  $488,3 \pm 5,4$  Ma, što je u ovakvom mjerilu relativno kratko razdoblje, za pretpostviti je da se tijekom tog vremena odvijao metamorfni proces pri kojem su nastajali cirkoni ove grupe.

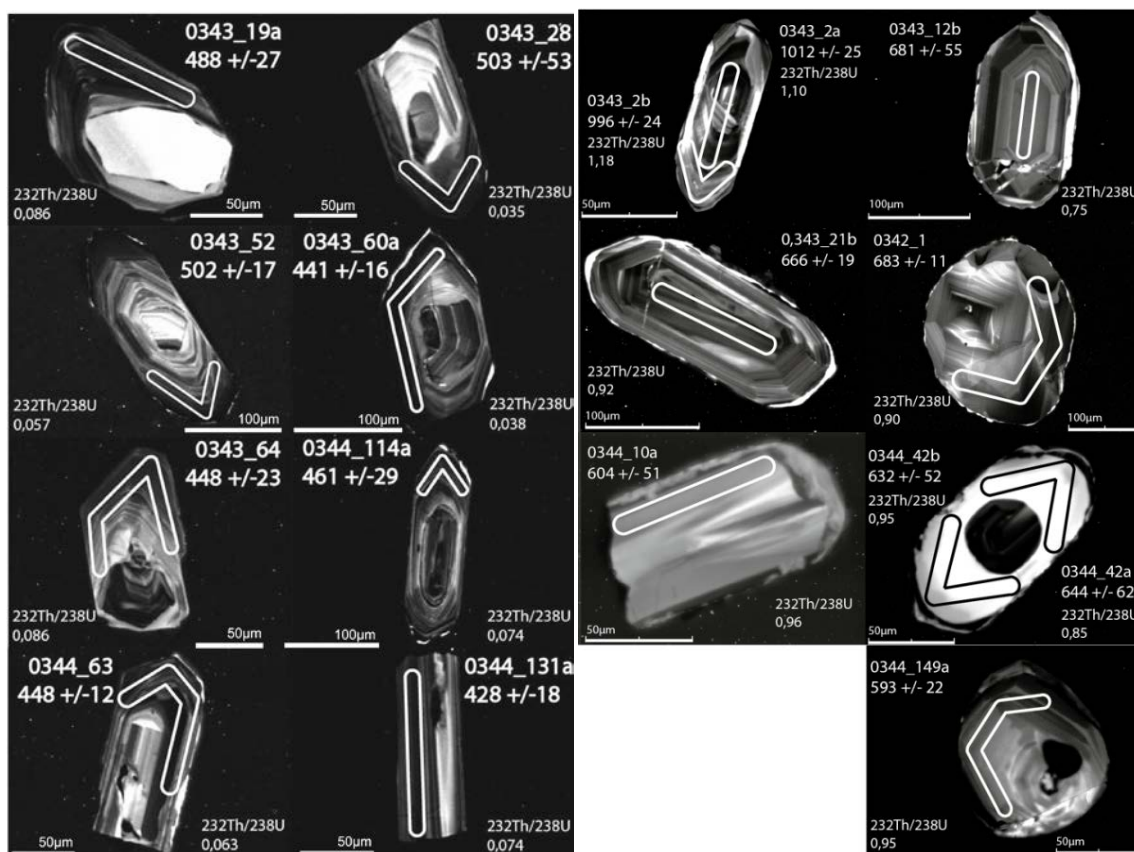


**Slika 5.19.** Dijagram korigirane vrijednosti  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  u odnosu na starost cirkona. U legendi su označene starosne podgrupe cirkona.

Na slici 5.20 prikazane su konkordantne vrijednosti starosti cirkona iz uzorka ST-6, dimenzije elipse na dijagramu odgovaraju mjerenoj pogrešci mjerenja ( $2\sigma$ ), a raspon boja elipsi ovisan je o omjeru  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ . Crvenom bojom naznačena su mjerenja koja imaju vrijednosti omjera  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  većeg od jedan, dok su omjeri manji od 0,1 modri. Na dijagramu se može primijetiti da u drugoj starosnoj grupi cirkona prednjači modra boja više no u ostalim područjima dijagrama.



Slika 5.20. Dijagram linije konkordije s pripadajućim starostima mjerenih detritnih cirkona, iz uzorka ST-6. Na dijagramu raspon boja je određen prema vrijednosti omjera  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ , a dimenzije elipse određene su  $2\sigma$  pogreškom pojedinog mjerenja.



Slika 5.21. Cirkoni snimani pod SEM- CL detektorom, s naznačenim zonama uzorkovanja i s pripadajućim starostima (u Ma) i omjerima  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ . Lijevo su prikazana zrna na kojima su mjereni metamorfni rubovi zrna ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U} < 0.1$ ). Desna slika, mjerenja alteriranih dijelova zrna i jezgri koji imaju visok  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ .

Prema Stampfli i Borel (2002) u vrijeme gornjeg paleozoika odvijalo se zatvaranje Paleotetis oceana. Starost tog događaja odgovara i starosti najmlađe podgrupe (1.1) istraživanih detritnih cirkona magmatskog porijekla (283 Ma, kloritoidni škriljavac, jedinica Stari potok). U južnoeuropskim terenima to je vrijeme odvijanja Variscijske orogeneze, koju karakterizira recikliranje lokalnih magmatskih terena, ekstenzija i transkurentna tektonika te razvoj lokaliziranih sedimentnih bazena (Schulmann i dr., 2014). Može se zaključiti da je maksimalno vrijeme taloženja protolitnog sedimenta istraživanih stijena mlađe od starosti najmlađe skupine detritnih magmatskih cirkona. To dovodi do zaključka da je taloženje protolitnih stijena kloritoidnog škriljavca moglo početi najranije krajem donjeg perma.

Druga starosna grupa cirkona (448 Ma i 488 Ma) vremenski je istodobna s kambrijsko-ordovicijskim riftnim događajem, koji je zabilježen na Iberijskim terenima (Montero i dr., 2009). U zapisu detritnih cirkona važnu ulogu mogu imati megaerupcije (Gutiérrez-Alonso i dr., 2016), kao što je to u slučaju „*Ollo de Sapo*“ vulkanskog događaja koji je trajao od 490 do 465 Ma (Montero i dr., 2009; Talavera i dr., 2013) s maksimumom na otprilike 477 Ma zabilježenim na detritnim cirkonima (Gutiérrez-Alonso i dr., 2016).

Detritni cirkoni mogu biti istaloženi na udaljenosti većoj od 850 km od svog izvora kao što je to zabilježeno na primjeru australskog pustinjskog pijeska (**Pell i dr., 1997**).

Porijeklo grupe 3.1 (572 Ma) i 4.1 (669 Ma) može se vezati uz produkte avalonsko kadozijske orogeneze, na području sjeverne granice Gondwanskih terena (**Neubauer, 2002; Linneman i dr., 2007; Balen i dr., 2015b; Zlatkin i dr., 2017**).

Starosna grupa cirkona 5.1 ( $768 \pm 28$  Ma) ima starosne ekvivalente u Florina zoni (zona na koju naliježe Pelagonijska zona, zajedno spadaju u Helenide), gdje je zabilježena starost cirkona iz sredine neoproterozoika (oko 699 Ma – 713 Ma  $\pm 18$  Ma) u ortognajsu (**Anders i dr., 2006**). Isti autori opisuju pojavu detritnih cirkona neoproterozojskog doba (oko 700 Ma), a povezuju ih s južnoameričkim podrijetlom s ruba Gondwane (Avalonski tereni) (**Zlatkin i dr., 2014; Anders i dr., 2006**). Ista dobna raspodjela starosti cirkona zabilježena je u granitima, u nastavku zone prema sjeveru, na Baba Mt. u Makedoniji (**Zlatkin i dr., 2014; Katerinopoulos, 2008**).

Starosne podgrupe cirkona 6.1 i 6.2 (900-1021 Ma) ukazuju na mogućnost da je jedna grupa detritnih cirkona nastala uslijed magmatske aktivnosti povezane s formiranjem superkontinenta Rodinije (**Nance i dr., 2013; Nance i dr., 2014; Meert, 2012; Hawkesworth i dr., 2010**). Smatra se da su neke od istočnih mediteranskih regija odvojene s različitih mjesta sjevernoafričke granice Gondwane (**Zlatkin i dr., 2014**, i reference u radu). Isti autori smatraju da je varisciska podloga Pelagonijske zone (Unutrašnji Helenidi) izdignuta metamorfna podloga u kojoj se nalaze Varisciski granitoidi stari oko 300 Ma (**Zlatkin i dr., 2014; Anders i dr., 2006; Anders i dr., 2007**).

### 5.3. INTERPRETACIJA EVOLUCIJE ISTRAŽIVANIH METASEDIMENATA

Iz podataka analize cirkona, najmlađa skupina cirkona ( $283,9 \pm 3,1$  Ma) koja je na temelju omjera  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  magmatskog porijekla, predstavlja maksimalno vrijeme taloženja te se može pretpostaviti da je nakon formiranja cirkona potrebno vrijeme da se počne odvijati ekshumacija stijena u kojima je formiran. Također, kada stijene dođu na površinu, potrebno je vrijeme da se erodiraju i istalože novi sediment. Vrijeme taloženja istraživanih stijena se može potvrditi podacima fosilnog sadržaja (**Đurdanović, 1973; Belak, 2005**), a vrijeme proteklo od nastajanja najmlađe skupine detritarnih cirkona predstavlja okvirno vrijeme koje je potrebno da se stijena ekshumira i potroši, što je vjerojatno vrlo slično vremenu jednog orogenog ciklusa. Na temelju ove pretpostavke, može se potvrditi maksimalno vrijeme taloženja ovih stijena određeno fosilnim sadržajem, a može se i pretpostaviti koliko je vremena bilo potrebno da se cirkoni i stijene u kojima su rasli ekshumiraju i istalože. Protolitne stijene istraživanih metasedimenata taložile su se kroz razdoblje gornjeg permian-donjeg trijasa kada se dešava zatvaranje oceana Paleotetisa (**Stampfli, i dr., 2002**). Izvorišni sedimenti uglavnom su bili srednje do intenzivno trošeni, zreli sedimenti. Taloženje sedimenta prema geokemijskoj interpretaciji ( $\text{Rb}/(\text{Y}+\text{Nb})$ ,  $\text{Nb}/\text{Y}$ ,  $\text{Rb}/(\text{Ta}+\text{Yb})$  te  $\text{Ta}/\text{Yb}$  (**Pearce i dr., 1984**);  $\text{Th}/\text{Yb}$  i  $\text{Ta}/\text{Yb}$ ,  $\text{Th}/\text{Ta}$ ,  $(\text{Th}/\text{Hf})/(\text{Ta}/\text{Hf})$  i  $(\text{Th}/\text{Ta})/\text{Yb}$  (**Schandl i Gorton, 2002**) i  $\text{Th}-\text{Sc}-\text{Zr}/10$ ,  $\text{La}-\text{Th}-\text{Sc}$  (**Bhatia i Crook, 1986**) odvijalo se u području aktivne kontinentalne granice, na prostoru kontinentalnog otočnog luka. Sedimenti su nastali iz većinom predprotolitnih granita vulkanskog luka, s tim da su neki od uzoraka pokazali i naslijeđenu sedimentnu komponentu (prinos iz mogućeg predprotolitnog sedimentnog tijela). Prema podacima mjerenja detritnih cirkona, uz spomenute zaključke može se pretpostaviti da jedna ili nekoliko starosnih grupa cirkona porijeklom pripada recikliranom sedimentu, tj. sedimentu koji je već prošao kroz jedan ili više orogenetskih ciklusa.

Istraživane stijene su u vrijeme gornje jure (153 Ma) metamorfozirane do facijesa zelenih škriljavaca, a potom su tijekom krede zabilježile dio retrogradnog metamorfnog puta (na bijelim tinjcima i kloritima). Ekshumacija ovih stijena odvijala se kroz dvije faze, prva je bila tijekom gornje krede a druga u vrijeme neogena (**van Gelder i dr. 2015**).



## 6. ZAKLJUČAK

Metasedimentne stijene Medvednice sadrže zapis polifazne metamorfne prošlosti. Ovim istraživanjem došlo se do sljedećih zaključaka:

- Na temelju petrografskih analiza na uzorcima metasedimenata litostratigrafskih jedinica Stari potok, Risnjak, Vila Rebar i Slani potok, utvrđena je metamorfna mineralna asocijacija koju čine kvarc, bijeli tinjac, klorit,  $\pm$  albit,  $\pm$  biotit,  $\pm$  kloritoid,  $\pm$  turmalin,  $\pm$  monacit,  $\pm$  ksenotim,  $\pm$  apatit. Sačuvani akcesorni detritarni minerali su cirkon i rutil. Mineralna asocijacija ukazuje na niski stupanj metamorfizma unutar facijesa zelenih škriljavaca.

- Geokemijski podaci ukazuju da su protoliti istraživanih metasedimentnih stijena uglavnom bili zreli sedimenti, srednje do intenzivno trošeni, taloženi u području aktivne kontinentalne granice, na prostoru kontinentalnog otočnog luka. Protolitne stijene su, prema geokemijskim podacima, nastale taloženjem iz pretežno granitoidnog tipa stijena ugrađenih u vulkanski luk. Neki od uzoraka sadrže i relikte metasedimentnih litoklasta, što ukazuje da su protolitne stijene sadržavale i ostatke prijašnjih sedimentnih ili metasedimentnih stijena.

- Vrijeme metamorfizma istraživanih stijena od  $153 \text{ Ma} \pm 6,9 \text{ Ma}$  izmjereno na monacitima metamorfnog porijekla iz uzorka kloritoidnog škriljavca (ST-6) predstavlja fazu najvišeg stupnja progradnog metamorfizma istraživanih stijena. Nakon te faze uslijedila je retrogradna metamorfna faza čija je starost raspona  $115,5 \text{ Ma} \pm 4,4 \text{ Ma}$  do  $122,8 \text{ Ma} \pm 4,7 \text{ Ma}$  kojeg su utvrdili **Belak i dr. (1995a)** K-Ar metodom na bijelim tinjcima iz istih stijena.

- Iz analize detritnih cirkona zabilježeno je šest starosnih grupa čije se starosti preklapaju s vremenima globalnih orogenetskih događaja, na temelju čega možemo zaključiti da je dio njih vjerojatno recikliranog porijekla.

- Na temelju omjera izotopa torija i urana opaženi su metamorfni prirasti cirkona na starijim jezgrama cirkona, što ukazuje da je najmanje jedna skupina cirkona prošla minimalno dvije faze rasta.

- Litostratigrafske jedinice Stari potok, Tusti breg i Vila Rebar taložene su u vremenskom rasponu od gornjeg perma do trijasa, što je potvrđeno najmlađom skupinom detritarnih cirkona ( $283,9 \pm 3,1 \text{ Ma}$ ) i fosilnim sadržajem (**Đurđanović, 1973; Belak, 2005**).

- Metamorfizam istraživanih stijena (izmjeren na monacitu) u regionalno geološkom pogledu, vjerojatno je uzrokovan zatvaranjem Tethys oceana i posljedičnim subdukcijskim i obdukcijskim procesima između Adrije i Euroazijske ploče.

## 7. PROŠIRENI SAŽETAK

Medvednica je smještena u Zagorje-Mid-Transdanubijskoj zoni, području gdje se susreću tri tektonske granice: Periadriatski lineament, linija Zagreb-Zemplin i Vardarska zona. Metasedimentne stijene Medvednice pripadaju maleozojsko-mezozojskom metamorfnom kompleksu, unutar kojeg su prepoznate litostratigrafske jedinice Sljeme, Stara pila, Adolfovac, Vila Rebar, Tusti Breg, Stari potok, Slani potok, Risnjak i Vidovec. Sklop metasedimentnih stijena heterogena je skupina stijena koje su prošle kroz više deformacijskih faza, a njihovo istraživanje u sklopu ove doktorske disertacije odvijalo se na već poznatim lokalitetima preuzetima iz prijašnjih istraživanja. Istraživanje je rađeno na metasedimentnim stijenama litostratigrafskih jedinica Stari potok, Slani potok, Risnjak i Vila Rebar.

Istraživanje metasedimentnih stijena niskometamornog paleozojsko-mezozojskog kompleksa Medvednice obuhvatilo je analizu mineralnog sastava, geokemijskog sadržaja te analize omjera sadržaja izotopa U-Th-Pb akcesornih minerala cirkona i monacita. Spomenute analize korištene su u interpretaciji geodinamske evolucije istraživanih stijena, uključujući informacije o metamorfizmu, taloženju i karakterizaciji protolita. Pomoću starosti detritnih cirkona prepoznato je više orogenetskih događaja.

Mineralni sastav određivan je opažanjem petrografskih preparata polarizacijskim mikroskopom te pomoću XRD-a i SEM-EDS-a. Na petrografskim preparatima određene su glavne mineralne faze te mikrostrukturna obilježja. Akcesorne mineralne faze koje se ne mogu vidjeti na petrografskim preparatima niti zabilježiti pomoću XRD-a identificirane su pomoću elektronskog mikroskopa uz analizu EDS detektorom. Geokemijske analize napravljene su na cijelostjenskom sastavu 18 uzoraka, pomoću ICP-MS-a i ICP-AES-a. Interpretacijom geokemijskih podataka dobivene su informacije o sastavu protolitnog sedimenta te tektonskom okolišu koji je uvjetovao nastanak sedimenta. Posebna pažnja prilikom istraživanja usmjerena je na kloritoidne škriljavce jedinice Stari potok, pri čijoj analizi je uz spomenute analitičke metode korištena i analiza elektronskom mikroskomom za određivanje kemijskog sastava klorita, kloritoida, muskovita (fengita) i monacita. LA-ICP-MC-MS je korišten s ciljem analize starosti detritnih cirkona metodom U-Th-Pb. Dijagram pseudopresjeka izrađen je programskim paketom PERPLE\_X na temelju sastava MnNCKFMASHTO, a pomoću istog programa napravljen je i dijagram s izopletama XMg u kloritu i kloritoidu te XSi u fengitu. Prilikom istraživanja korišteni su geotermometri klorita i parova klorit-kloritoid, a za geobarometrijske izračune korišten je fengitni geobarometar.

Dobiveni rezultati petrografskih analiza upućuju da su uzorci metamorfozirani unutar nižeg facijesa zelenih škriljavaca. Na svim uzorcima zapažena je S1 folijacija. Akcesorne mineralne faze su cirkon, apatit, rutil i turmalin. Neki od uzoraka sadrže i relikte litoklasta, što ukazuje da su protolitne stijene sadržavale i ostatke prijašnjih sedimentnih ili metasedimentnih stijena. Rezultati cijelostijenske kemijske analize ukazuju na visoke težinske udjele  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  te  $\text{Al}_2\text{O}_3$  te niske udjele  $\text{MgO}$  i  $\text{CaO}$ . Indeks varijabilnosti sastava (ICV od 72,96 do 87,28) i kemijski indeks alteracije (CIA od 0,50 do 1,63) ukazuju da su protolitni sedimenti bili srednje do intenzivno trošeni zreli sedimenti. Raspodjela REE normalizirana na hondrit pokazuje povišene vrijednosti LREE u odnosu na HREE, a Eu anomalija je slabo izražena. Iz trokomponentnih dijagrama, La–Th–Sc i Th–Sc–Zr/10 pretpostavljeno je da taložni okoliš protolitnog sedimenta odgovara području kontinentalnog luka. Vrijednosti omjera (La/Th) i Hf upućuju kako su izvorišne stijene istraživanih metasedimenata bile derivirane iz granitoidnih stijena vulkanskog luka.

Na temelju dobivenih podataka i geotermometrijskih izračuna, ograničen je temperaturni metamorfni maksimum na oko 450 °C, dok su tlačni maksimumi ograničeni na oko 10 kbar. Vrijeme metamorfizma istraživanih stijena određeno je mjerenjem izotopnog sastava U–Th–Pb na 30 zrna monacita iz kloritoidnog škriljavca (ST-6), a srednja vrijednost provedenih analiza iznosi 153 Ma ± 6,9 Ma. Pretpostavlja se da je to faza najvišeg stupnja progradnog metamorfizma istraživanih stijena. Nakon te faze uslijedila je retrogradna metamorfna faza čija je starost raspona 115,5 Ma ± 4,4 Ma do 122,8 Ma ± 4,7 Ma što je utvrđeno u prijašnjim radovima, K–Ar metodom na bijelim tinjcima iz istih stijena.

Analizom detritnih cirkona zabilježeno je šest starosnih grupa i devet podgrupa. Najmlađa je podgrupa (283,9 ± 3,1 Ma), na što ukazuju omjeri  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ , magmatskog je porijekla i predstavlja maksimalno vrijeme taloženja protolitnog sedimenta. Informacije o starosti detritnih cirkona iz metasedimenata Medvednice omogućit će korelaciju izvorišta medvedničkih metasedimenata s regionalnim i globalnim detritnim zajednicama cirkona.

Ovaj rad pridonio je novim spoznajama o istraživanim metasedimentnim stijenama, prvenstveno geokemijskim istraživanjima orijentiranim na karakterizaciju protolitnog sedimenta i njegovog taloženja, datiranjem metamorfizma pomoću izotopnog sastava monacita i modeliranjem metamorfnog puta pomoću geotermometara i geobarometara. Značaj rada je i u definiranju maksimalnog vremena taloženja protolitnog sedimenta pomoću zajednice najmlađih detritnih cirkona magmatskog porijekla i istraživanju porijekla populacije detritnih cirkona. U literaturi postoji velik broj istraživanih zajednica detritnih cirkona na temelju kojih se mogu korelirati njihova izvorišta.

Sedimenti litostratigrafskih jedinica Stari potok i Vila Rebar taloženi su u vremenskom rasponu od gornjeg Perma do Trijasa, što je potvrđeno najmlađom skupinom detritarnih cirkona ( $283,9 \pm 3,1$  Ma) i fosilnim sadržajem iz prijašnjih radova.

Metamorfizam istraživanih stijena (izmjeren na monacitu) u regionalno geološkom pogledu, vjerojatno je uzrokovan zatvaranjem Tethys oceana i posljedičnim subdukcijskim i obdukcijskim procesima između Adrije i Euroazijske ploče.

## 8. EXTENDED ABSTRACT

Medvednica is located in the area of Zagorje-Mid-Transdanubian zone, where three tectonic borders meet: the Periadria lineament, the Zagreb-Zemplin line and the Vardar zone. Metasedimentary rocks from Medvednica belong to the Paleozoic-Mesozoic metamorphic complex, within which lithostratigraphic units Sljeme, Stara pila, Adolfovac, Vila Rebar, Tusti Breg, Stari potok, Slani potok, Risnjak and Vidovec are recognized. Investigation of these heterogeneous metasedimentary rocks, that belong to the lithostratigraphic units of Stari potok, Slani potok, Risnjak and Vila Rebar and have undergone several deformational phases, was carried out within this dissertation and took place on the well-known sites/outcrops.

This study of the metasedimentary rocks of the low-metamorphic Palaeozoic-Mesozoic complex of Medvednica included the analysis of the mineral composition, geochemical content and the analysis of the U-Th-Pb isotope ratio in the accessory minerals zircon and monazite. These analyses were made in order to interpret geodynamic evolution of the investigated rocks, including information regarding timing of metamorphism, deposition and protolite characterization. Several orogenic events have been recognized based on the age of detrital zircons.

Mineral composition was determined by petrography (observation of petrographic thin sections by polarization microscopy), as well as by XRD and SEM-EDS analysis. The main mineral phases and microstructural features were determined on petrographic thin sections. The accessory mineral phases that cannot be seen on the petrographic thin sections nor can be recorded using XRD were identified by an electron microprobe with the EDS analysis. Geochemical analyses were made on the whole rock composition of 18 samples, using ICP-MS and ICP-AES. Interpretation of geochemical data provided information regarding composition of the protolite sediments and the tectonic environment that caused sediment formation. Special attention was given to the chloritoid schist of the unit Stari potok, whose analysis also included an electron microprobe in order to determine the chemical composition of chlorite, chloritoid, muscovite and monazite. LA-ICP-MC-MS was used to determine the age of detrital zircons by U-Th-Pb method. The pseudosection diagram was created using PERPLE\_X program package, based on the MnNCKFMASHTO composition. Within the same program, a diagram of the XMg isopleths in chlorite and chloritoid and XSi in fengite was made. For this purpose, chlorite and chlorite – chloritoid pair geothermometers combined with phengite geobarometer were used.

Results of the petrographic analysis indicate that the studied samples were metamorphosed within the lower greenschist facies. All samples are characterized by S1 foliation. The accessory mineral phases include zircon, apatite, rutile and tourmaline. Some of the samples also contain lithoclast relicts, indicating that the protolite rocks also contained the remains of older sedimentary or metasedimentary rocks. The results of the whole rock chemical analysis indicate high levels of SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and low levels of MgO and CaO. The composition variability index (ICV of 72.96 to 87.28) and the chemical index of alteration (CIA from 0.50 to 1.63) indicate high maturity and medium to intensive weathering of protolite sediments. The distribution of REE normalized to hondrit shows the elevated values of LREE relative to HREE. Low values of Eu anomaly are also recorded. Three-component concentration diagrams La-Th-Sc and Th-Sc-Zr/10 suggest recycled continental arc nature of these metasediments, while ratio of (La/Th) and Hf values indicate that the source rocks of the investigated metasediments were granitoid rocks of the volcanic arc.

Based on the obtained data and the geothermometric calculations, the temperature of peak metamorphic event is limited to about 450 ° C, while the pressure maximum is limited to about 8.2 kbar. The time of metamorphism of the studied rocks was determined by measuring the isotopic composition of U-Th-Pb on 30 monazite grains from chloritoid schist sample (ST-6) and the mean value of conducted analysis was 153 Ma ± 6.9 Ma. It is assumed that this is the stage of the highest degree of prograde metamorphism of the studied rocks. After this phase, a retrograde metamorphic phase with an age range of 115.5 Ma ± 4.4 Ma to 122.8 Ma ± 4.7 Ma was observed, which confirmed previous K-Ar analysis of white micas from the same rocks.

Six age groups and nine age subgroups were recorded based on detrital zircon analysis. The youngest subgroup (283.9 ± 3.1 Ma), as indicated by the ratios of <sup>232</sup>Th / <sup>238</sup>U, is of magmatic origin and represents a maximum precipitation time of the protolite sediment. The information on the age of detrital zircons from the metasedimentary rocks of Medvednica will enable its correlation with the regional and global detrital zircon communities. This thesis contributed new knowledge of investigated metasedimentary rocks, primarily in terms of geochemical research that was focused on the characterization of the protolite sediments and its depositional environment, metamorphisms dating using the monazite isotope composition and modeling of metamorphic path using geothermometers and geobarometers. Significance of this work also lies in defining the maximum time of sediment deposition of the protolite sediments using the data of the youngest detrital zircons of magmatic origin and in the study of the origin of detrital zircons. The data from the literature suggest that there is a large



number of detrital zircon investigation based on which their sources can be correlated. The sediments of the lithostratigraphic units Stari potok and Vila Rebar were deposited in the time range from the upper Permian to Triassic, which was confirmed by the youngest group of detrital zircons ( $283.9 \pm 3.1$  Ma) and the fossil content determination from literature.

The metamorphism of the studied rocks (measured on monazite) in the regional geological viewpoint is probably caused by the closure of the Tethys ocean and the consequent subduction and obduction processes between Adria and the Eurasian plate.

## 9. LITERATURA

- Andersen, T. (2005): Detrital zircons as tracers of sedimentary provenance: Limiting conditions from statistics and numerical simulation. *Chemical Geology*, 216, 249–270.
- Anders, B., Reischmann, T., Kostopoulos, D., Poller, U. (2006): The oldest rocks of Greece: first evidence for a Precambrian terrane within the Pelagonian Zone. *Geol. Mag. Lond.*, 143 (1), 41–58.
- Anders, B., Reischmann, T., Kostopoulos, D. (2007): Zircon geochronology of basement rocks from the Pelagonian Zone, Greece: constraints on the pre-Alpine evolution of the westernmost Internal Hellenides. *Int. J. Earth Sci.*, 96, 639–661.
- Babić, Lj., Zupanić, J. (1983): Paleogene clastic formations in northern Dalmatia. In *Contributions to Sedimentology of some Carbonate and Clastic Units of the Coastal Dinarides. Excursion Guidebook, International Association of Sedimentologists 4th Regional Meeting, Split*, 37–61.
- Babić, Lj., Gušić, I., Devidé-Nedéla, D. (1973): Senonian breccias and overlying deposits on Mt. Medvednica (northern Croatia). *Geološki vjesnik*, 25, 11–27.
- Babić, Lj., Zupanić, J., Crnjaković, M. (1979): Prepoznavanje dviju jedinica unutar klastita s ofiolitima Ivanscice i uloga magmatskog pojasa i aklivnog kontinentalnog ruba pri njihovom postanku. *Zbornik radova 4. godišnjeg znanstvenog skupa Sekcije za geokemiju: JAZU*, 115–124.
- Babić, Lj., Hochuli, P.A., Zupanić, J. (2002): The Jurassic ophiolitic mélangé in the NE Dinarides: Dating, internal structure and geotectonic implications. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 95, 263–275.
- Balen, D., Horváth, P., Finger, F., Starijaš, B. (2013): Phase equilibrium, geothermobarometric and xenotime age dating constrains 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.*, 102(4), 1091–1109.
- Balen, D., Brlek, M., Ilijanić, N., Jerković, I., Kurečić, T., Mišur, I., Stolić, J. (2015a): Morfologija cirkona - primjena u geološkim istraživanjima. *Suvremena kristalografija u Hrvatskoj – Zagreb: HAZU*, 123–134.
- Balen, D., Massone, H.J., Petrincec, Z. (2015b): 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, 211–228.
- Barić, Lj., Tajder, M. (1967): Mikrofiziografija petrogenih minerala. *Školska knjiga*, 235.
- Basch, O. (1983a): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Ivanić-Grad L33-81.- *Geološki zavod, Zagreb - Savezni geološki institut, Beograd*, 66.

- Basch, O. (1983b): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za list Ivanić-Grad - Geološki zavod, Zagreb, Savezni geološki institut, Beograd, 81.
- Belak, M. (2005): Metamorfne stijene plavih i zelenih škriljavaca na Medvednici. Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 295.
- Belak, M., Pamić, J., Kolar-Jurkovšek, T., Peckay, Z., Karan, D. (1995a): Alpinski regionalnometamorfni kompleks Medvednice (sjeverozapadna Hrvatska). Hrvatski geološki institut, 1. Hrv. Geol. kongres, Zb. Rad. 1, 67–70.
- Belak, M., Sremac, J., Crnko, J., Kolar-Jurkovšek, T. (1995b): Paleozojske stijene niskog stupnja metamorfizma na jugoistočnoj strani Medvednice (sjeverozapadna Hrvatska). Hrvatski geološki institut, 1. Hrv. Geol. kongres, Zb. Rad. 1, 71–74.
- Belak, M., Tibljaš, D. (1998): Discovery of blueschists in the Medvednica Mountain (Northern Croatia) and their significance for the interpretation of the geotectonic evolution of the area. *Geologia Croatica*, 51(1), 27–32.
- Benisek, A., Finger, F. (1993): Factors controlling the development of prism faces in granite zircons: a microprobe study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 114(4), 441–451.
- Bhatia, M.R., Crook, K.A.W. (1986): Trace element characteristics of greywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 92, 181–193.
- Black, L.P., Gulson, B.L., (1978): The age of the Mud Tank carbonatite, Strangways Range, Northern Territory. *BMR Journal of Australian Geology and Geophysics*. 3, 227–232.
- Bourdelle, F., Cathelineau, M. (2015): Low-temperature chlorite geothermometry: a graphical representation based on a T–R<sub>2</sub>–Si diagram. *European Journal of Mineralogy*, 27(5), 617–626.
- Bourdelle, F., Parra, T., Chopin, C., Beyssac, O. (2013): A new chlorite geothermometer for diagenetic to low-grade metamorphic conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165(4), 723–735.
- Boynton, W.V. (1984): Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. U: Rare earth element geochemistry (ur. Henderson, P.). Elsevier, Amsterdam, 63–114.
- Caddick, M.J., Thompson, A.B. (2008): Quantifying the tectono-metamorphic evolution of pelitic rocks from a wide range of tectonic settings: mineral composition in equilibrium. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156, 177–195.
- Cathelineau, M., (1988): Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Miner.*, 23(4), 471–485.
- Cathelineau, M., Nieva, D. (1985): A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres geothermal system (Mexico). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91, 235–244.

- Celle-Michou, C., Laurent, O., Moyen, J.F., Block, S., Paquette, J.L., Couzinié, S., Gardien, V., Vanderhaeghe, O., Villaros, A., Zeh, A. (2017): Pre-Cadomian to late-Variscan odyssey of the eastern Massif Central, France: Formation of the West European crust in a nutshell. *Gondwana Res.* doi:10.1016/j.gr.2017.02.01
- Coggon, R., Holland, T.J.B. (2002): Mixing properties of phengitic micas and revised garnet-phengite thermobarometers. *Journal of Metamorphic Geology*, 20(7), 683–696.
- Condie, K.C. (2014): Growth of continental crust: a balance between preservation and recycling. *Mineralogical Magazine*, 78, 623–637.
- Condie, K.C., Belousova, E., Griffin, W.L., Sircombe, K.N. (2009): Granitoid events in space and time: Constraints from igneous and detrital zircon age spectra. *Gondwana Research*, 15, 228–242.
- Connolly, J.A.D. (2005): Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation. *Earth and planetary science letters*, 236, 524–541.
- Connolly, J.A.D., Petrini, K. (2002): An automated strategy for calculation of phase diagram sections and retrieval of rock properties as a function of physical conditions (0.4 Mb). *Journal of Metamorphic Geology*, 20, 697–708.
- Corfu, F., Hanchar, J.M., Hoskin, P.W.O., Kinny, P. (2003): Atlas of Zircon textures. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 469–500.
- Cox, R., Lowe, D.R., Cullers, R.L., (1995): The influence of sediment recycling and basement composition of evolution of mudrock geochemistry in the southwestern United States: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 2919–2940.
- Crnjaković, M. (1979): Sedimentation of transgressive Senonian in Southern Mt. Medvednica. *Geološki vjesnik*, 32, 81–95.
- Crnković, B. (1963): Petrografija i petrogeneza magmatita sjeverne strane Medvednice. *Geološki vjesnik*, 16, 63–159.
- Csontos, L., Nagymarosy, A. (1998): The Mid-Hungarian line: a zone of repeated tectonic inversions. *Tectonophysics*, 297(1), 51–71.
- Csontos, L., Vörös, A. (2004): Mesozoic plate tectonic reconstruction of the Carpathian region. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 210(1), 1–56.
- Csontos, L., Magyari, Á., Van Vliet-Lanoë, B., Musitz, B. (2005): Neotectonics of the Somogy hills (Part II): Evidence from seismic sections. *Tectonophysics*, 410(1), 63–80.
- Cullers, R.L. (1994): The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones, and sandstones of Pennsylvanian-Permian age from uplifted continental blocks in Colorado to platform sediment in Kansas, USA, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 4955–4972.

- Cullers, R.L. (2000): The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age, Colorado, USA: implications for provenance and metamorphic studies. *Lithos*, 51, 181–203.
- Cullers, R.L. (2002): Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA. *Chemical Geology*, 191, 305–327.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. (1997): *Rock-forming minerals*. Geological Society.
- de Capitani C., Petrakakis K. (2010): The computation of equilibrium assemblage diagrams with Theriak/Domino software. *American Mineralogist*, 95, 1006–1016.
- Dimitrijević, M.N., Dimitrijević, M.D. (1987): *The Turbiditic Basins of Serbia*, Serbian Academy of Sciences and Arts Department of Natural & Mathematical Sciences, Belgrade, 324.
- Dimitrijević, M.D., Mijović-Pilić, D., Mijović-Pilić, D. (1997): *Geology of Yugoslavia*. Geoinstitute. Beograd, 187.
- Dodson, M.H., Compston, W., Williams, I.S., Wilson, J.F. (1988): A search for ancient detrital zircons in Zimbabwean sediments. *Journal of the Geological Society of London*, 145, 977–983.
- Đurđanović, Ž. (1973): O paleozoiku i trijasi Medvednice (Zagrebačke gore) i područja Dvora na Uni na temelju konodonata. *Geološki vjesnik*, 25, 29–49.
- Ebner, F., Vozárová, A., Kovács, S., Kräutner, H.G., Krstić, B., Szederkenyi, T., Jamičić, D., Balen, D., Belak, M., Trajanova, M., (2008): Devonian – Carboniferous pre-flysch and flysch environments in the Circum Pannonian Region. *Geol. Carpathica*, 59, 159–195.
- Faure, G., Mensing T.M. (1986): *Isotopes, principles and applications*. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 3, 897.
- Fedo, C.M., Sircombe, K.N., Rainbird, R.H. (2003): Detrital zircon analysis of the sedimentary record. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53(1), 277–303.
- Finch, R.J., Hanchar, J.M. (2003): Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 53(1), 1–25.
- Fleming, E.H.Jr., Ghioroso, A., Cunningham (1952): The Specific Alpha-Activities and Half-Lives of  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ , and  $^{236}\text{U}$ . *Physical Review*, 88, 415.
- Floyd, P.A., Leveridge, B.E. (1987): Tectonic environment of the Devonian Gramscatho basin, south Cornwall: framework mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones. *Journal of the Geological Society of London*, 144, 531–542.
- Fodor, L., Jelen, B., Márton, E., Skaberne, D., Čar, J., Vrabc, M. (1998): Miocene-Pliocene tectonic evolution of the Slovenian Periadriatic fault: Implications for Alpine-Carpathian extrusion models. *Tectonics*, 17(5), 690–709.

- Foetterle, F., (1861/62): Geologischen karten von Kroatien. Jahrbuch der k.k. geologischen Reichsanstalt, Wien, 19861/2, 123.
- Gorjanović-Kramberger, D. (1908): Geologijska prijedlogna karta i tumač geologijske karte Zagreb. Izdanje geol. Povj., 5, Zagreb, 75.
- Goncalves, P., Williams, M.L., Jercinovic M.J. (2005): Electron-microprobe age mapping of monazite. *American Mineralogist*, 90, 578–585.
- Gutiérrez-Alonso, G., Gutiérrez-Marco, J.C., Fernández-Suárez, J., Bernárdez, E., Corfu, F., (2016): Was there a super-eruption on the Gondwanan coast 477 Ma ago? *Tectonophysics*, 681, 85–94.
- Haas, J., Péro, C. (2004): Mesozoic evolution of the Tisza Mega-unit. *International Journal of Earth Sciences*, 93(2), 297–313.
- Haas, J., Mioč, P., Pamić, J., Tomljenović, B., Árkai, P., Bérczi-Makk, A., Rálich-Felgenhauer, E. (2000): Complex structural pattern of the Alpine–Dinaridic–Pannonian triple junction. *International Journal of Earth Sciences*, 89(2), 377–389.
- Halamić, J. (1998): Litostratigrafska karakterizacija jurskih i krednih sedimenata s ofiolitima Medvednice, Kalnika i Ivanšćice. Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 188.
- Haskin, M.A., Haskin, L.A. (1966): Rare earths in European shales; a redetermination. *Science*, 154, 507–509.
- Hawkesworth, C.J., Dhuime, B., Pietranik, A.B., Cawood, P.A., Kemp, A.I.S., Storey, C.D. (2010): The generation and evolution of the continental crust. *Journal of the Geological Society*, 167(2), 229–248.
- Hay, D.C., Dempster, T.J., Lee, M.R., Brown, D.J. (2010): Anatomy of a low temperature zircon outgrowth. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 159, 81–92.
- Horváth, F., Musitz, B., Balazs, A., Vegh, A., Uhrin, A., Nador A., Koroknai, B., Pap, N., Toth, T., Worum, G. (2015): Evolution of the Pannonian basin and its geothermal resources, *Geothermics*, 53, 328–352.
- Hoskin, P.W., Schaltegger, U. (2003): The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 53(1), 27–62.
- Inoue, A., Meunier, A., Patrier-Mas, P., Rigault, C., Beaufort, D., Vieillard, P. (2009): Application of chemical geothermometry to low-temperature trioctahedral chlorites. *Clays and Clay Minerals*, 57(3), 371–382.
- Jamičić, D. (1995): Tektonski događaji u južnom dijelu Panonskog područja (sjeverna Hrvatska): pregled i interpretacija. 1. Hrvatski geološki kongres - Zagreb: Institut za geološka istraživanja, 215–218.
- Jamičić, D. (2000): Structural deformations in metamorphic rocks of Mt Medvednica (Croatia). *Natura Croatica*, 9(4), 275–296.

- Jamičić, D. (2004): The “Orešje” Laramian Structure in the NE part of Medvednica Mt.(Croatia). *Geologia Croatica*, 57(1), 87–93.
- Janoušek, V., Farrow, C.M., Erban, V. (2006): Interpretation of whole-rock geochemical data in igneous geochemistry: introducing Geochemical Data Toolkit (GCDkit). *Journal of Petrology*, 47(6), 1255–1259.
- Judik, K., Árkai, P., Horváth, P., Dobosi, G., Tibljaš, D., Balen, D., Tomljenović, B., Pamić, J. (2004): Diagenesis and low-temperature metamorphism of Mt. Medvednica, Croatia: mineral assemblages and phyllosilicate characteristic. *Acta Geologica Hungarica*, 47(2-3), 151–176.
- Judik, K., Belogh, K., Tibljaš, D., Árkai, P. (2006): New age data on the low-temperature regional metamorphism of Mt. Medvednica (Croatia). *Acta Geologica Hungarica*, 49(9), 207–221.
- Judik, K., Rantitsch, G., Rainer, T.M., Árkai, P., Tomljenović, B. (2008): Alpine metamorphism of organic matter in metasedimentary rocks from Mt. Medvednica (Croatia). *Swiss Journal of Geosciences*, 101, 605–616.
- Karamata, S. (2006): The geological development of the Balkan Peninsula related to the approach, collision and compression of Gondwanan and Eurasian units. *Geological Society, London, Special Publications*, 260(1), 155–178.
- Katerinopoulos, A. (2008): Neoproterozoic and Variscan SHRIMP ages for zircons from the Baba Mountain granitic complex, basement of the Hellenides Alpine orogenic belt. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 184 (3), 269–283.
- Kelly, N.M., Harley, S.L. (2005): An integrated microtextural and chemical approach to zircon geochronology: Refining the Archaean history of the Napier Complex, east Antarctica. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149, 57–84.
- Kerrick, R., King, R. (1993): Hydrothermal zircon and baddeleyite in Val-d’Or Archean mesothermal gold deposits: characteristics, compositions, and fluid-inclusion properties, with implications for timing of primary gold mineralization. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 30, 2334–2351.
- Kišpatić, M. (1918): Die Eruptivgesteine und kristallinische Schiefer des Agramer Gebirges. *Glasnik Hrvatskog prirodoslovnog društva, Zagreb*, 30.
- Klötzli, U.S., Buda, G., Skiöld, T. (2004): Zircon typology, geochronology and whole rock Sr-Nd isotope systematics of the Mécsek Mountain granitoids in the Tisia Terrane (Hungary). *Mineralogy and Petrology*, 81, 113–134.
- Klötzli, S.U., Sinigoi, S., Quick, J.E., Demarchi, G., Tassinari, C.C.G., Sato, K., Günes, Z. (2014): Duration of igneous activity in the Sesia Magmatic System and implications for high-temperature metamorphism in the Ivrea-Verbano deep crust. *Lithos*, 206/207, 19–33.
- Kovarnik, A.F., Adams, N.I.Jr. (1938): The Disintegration Constant of Thorium and the Branching Ratio of Thorium C, *Phys. Rev.*, 54, 413.



- Lanari, P., Wagner, T., Vidal, O. (2014): A thermodynamic model for di-trioctahedral chlorite from experimental and natural data in the system MgO-FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O: Applications to P-T sections and geothermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167, 1–19. doi:10.1007/s00410-014-0968-8
- Linnemann, U., Gerdes, A., Drost, K., Buschmann, B. (2007): The continuum between Cadomian orogenesis and opening of the Rheic Ocean: constraints from LA-ICP-MS U–Pb zircon dating and analysis of plate–tectonic setting, Saxo-Thuringian zone, northeastern Bohemian Massif, Germany. U Linnemann, U., Nance, D.R., Kraft, P., Zulauf, G. (ur.), *The evolution of the Rheic Ocean: from Avalonian–Cadomian active margin to Alleghenian–Variscan collision*. Geological Society of America Special Papers, 423, 61–96.
- Ludwig, K.R. (2003): *Isoplot 3.00 – a user’s manual*. Berkeley Geochronology Center special publication.
- Ludwig K.R. (2008): *User’s manual for Isoplot 3.70: a geochronological toolkit for Microsoft® Excel*. Berkeley Geochronology Center Special Publication No 4, USA, 76.
- Lugović, B., Šegvić, B., Altherr, R. (2006): Petrology, geochemistry and tectonic significance of the orthogreenschists from the SW Zagorje-Mid-Transdanubian Zone (Medvednica Mts, Croatia). *Ofioliti*, 31(1), 39–50.
- Lugović, B., Slovenec, D., Halamić, J., Altherr, R. (2007): Petrology, geochemistry and tectonic significance of Mesozoic ultramafic rocks from the Zagorje-Mid-Transdanubian Zone in Croatia. *Geologica Carpathica*, 58(6), 511–530.
- † Lugović, B., Slovenec, D., Schuster, R., H Schwarz, W., & Horvat, M. (2015): Petrology, geochemistry and tectono-magmatic affinity of gabbroic olistoliths from the ophiolite mélangé in the NW Dinaric-Vardar ophiolite zone (Mts. Kalnik and Ivanščica, North Croatia). *Geologia Croatica*, 68(1), 25-49.
- Marić, L. (1959): Mineralne facije u metamorfnim stijjenama Medvednice (Zagrebačke gore). *Geološki vjesnik*, 12, 205–218.
- Marinčić, S., Šparica, M., Pavelić, D., Benić, J., (1995): Sedimenti gornjeg senona u dolini potoka Vrapčaka. *Geološki vodič Medvednice*. – Zagreb: Institut za geološka istraživanja i INA-Industrija nafte d.d., 51–52.
- Márton, E., Pavelić, D., Tomljenović, B., Avanić, R., Pamić, J., Márton, P. (2002): In the wake of a counterclockwise rotating Adriatic microplate: Neogene paleomagnetic results from northern Croatia. *Int. J. Earth Sci.*, 91, 514–523.
- Márton, E., Jelen, B., Tomljenović, B., Pavelić, D., Poljak, M., Márton, P., Avanić, R., Pamić, J. (2006): Late Neogene counterclockwise rotation in the SW part of the Pannonian Basin. *Geologica Carpathica*, 57, 41–46.
- Massonne, H.J. (2014): Wealth of P–T–t information in medium-high grade metapelites: example from the Jubrique Unit of the Betic Cordillera, S Spain. *Lithos*, 208–209, 137–157.

- Massonne, H.J., Schreyer, W. (1985): Phengite barometry in assemblages with kyanite, Mg-rich silicates, and a SiO<sub>2</sub> phase. *Terra Cognita*, 5:432.
- Massonne, H.J., Schreyer, W. (1986): High-pressure syntheses and X-ray properties of white micas in the system K<sub>2</sub>O—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O. *Neues Jahrbuch für Mineralogie (Abhandlungen)*, 153, 177–215.
- Massonne, H.J., Schreyer, W. (1987): Phengite barometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, phlogopite and quartz. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 96, 212–224.
- Massonne, H.J., Schreyer, W. (1989): Stability field of the high- pressure assemblage talc + phengite and two new phengite barometers. *European Journal of Mineralogy*, 1, 391–410.
- Matthews, A. (1976): Magnetite formation by the reduction of hematite with iron under hydrothermal condition. *American mineralogist*, 61, 927–932.
- McLennan, S.M. (2001): Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2(4), 1021–1024.
- McNaughton, N.J., Rasmussen, B., Fletcher, I.R. (1999): SHRIMP uranium-lead dating of diagenetic xenotime in siliciclastic sedimentary rocks. *Science*, 285(5424), 78–80.
- Meert, J.G., (2012): What's in a name? The Columbia (Paleopangaea/Nuna) supercontinent. *Gondwana Research*, 21, 987–993.
- Miholić, S. (1953): Određivanje geološke starost kamenja radioaktivnim metodama. *Rad Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti*, 292, 33–55.
- Mioč, P. (1997): Tectonic Structures Along the Periadriatic Lineament in Slovenia. *Geologia Croatica*, 50(2), 251–260.
- Montel, J., Foret, S., Veschambre, M., Nicollet, C., Provost, A. (1996): Electron microprobe dating of monazite, *Chemical Geology*, 131, 37–53.
- Montero, P., Talavera, C., Bea, F., Lodeiro, F.G., Whitehouse, M.J. (2009): Zircon geochronology of the Ollo de Sapo formation and the age of the Cambro–Ordovician rifting in Iberia. *Journal of Geology*, 117, 174–191.
- Mulch, A., Cosca, M.A., Handy, M.R. (2002): In-situ UV-laser <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar geochronology of a micaceous mylonite : an example of defect-enhanced argon loss. *Contrib Mineral Petrol*, 142, 738–752.
- Mutić, R., Dmitrović, R. (1991): Akcesorni glaukofan u miocenskim naslagama Hrvatskog Zagorja, Samoborske gore, Medvednice i Dilj gore (Hrvatska). *Geološki vjesnik*, 44, 89–119.
- Nance, R.D., Murphy, J.B. (2013): Origins of the supercontinent cycle. *Geoscience Frontiers*, 4(4), 439–448.

- Nance, R.D., Murphy, J.B., Santosh, M. (2014): The supercontinent cycle: A retrospective essay: *Gondwana Research*, 25, 4–29.
- Nasdala, L., Hofmeister, W., Norberg, N., Martinson, J.M., Corfu, F., Dörr, W., Karno, S.L., Kennedy, A.K., Kronz, A., Reiners, P.W., i dr. (2008): Zircon M257-A homogeneous natural reference material for the ion microprobe U-Pb analysis of zircon. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 32, 247–265.
- Nedela-Devidé, D. (1951/53): Nalazi globotrunkana u Medvednici, Zrinskoj gori, Boki Kotorskoj i okolici Budve. *Geološki vjesnik*, 5–7.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M. (1982): Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299, 715–717.
- Neubauer, F. (2002): Evolution of late Neoproterozoic to early Paleozoic tectonic elements in Central and Southeast European Alpine mountain belts: review and synthesis. *Tectonophysics*, 352, 87–103.
- Neubauer, F., Hoinkes, G., Sassi, F.P., Handler, R., Hock, V., Koller, F., Frank, W. (1999): Pre-Alpine metamorphism of the eastern Alps. *Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen*, 79(1), 41–62.
- Pamić, J. (1984): Triassic magmatism of the Dinarides in Yugoslavia. *Tectonophysics*, 109(3-4), 273281–277307.
- Pamić, J. (1985/86): Petrološko-geokemijske karakteristike ortogrinšista Zagrebačke gore u Hrvatskoj. *Geologija–Razprave in poročila Ljubljana, Ljubljana*, 28/29, 239–254.
- Pamić, J. (1997a): Vulkanske stijene Savsko-dravskog međurječja i Baranje. – Posebno izdanje časopisa *Nafta*, Zagreb, 192.
- Pamić, J. (1997b): The northwesternmost outcrops of the Dinaridic ophiolites: a case study of Mt. Kalnik (North Croatia). *Acta Geologica Hungarica*, 40(1), 37–56.
- Pamić, J., Tomljenović, B. (1998): Basic geological data from the Croatian part of the Zagorje-Mid-Transdanubian zone. *Acta Geologica Hungarica*, 41(4), 389–400.
- Pamić, J., Kovács, S., Vozar, J. (2002): The Internal Dinaridic fragments into the collage of the South Pannonian Basin. *Geologia Carpathica*, 53, 9–11.
- PANalytical (2008): X'Pert HighScorePlus, version 2.2d (2.2.4), Almelo, Nizozemska.
- Pavelić, D. (2001): Tectonostratigraphic model for the North Croatian and North Bosnian sector of the Miocene Pannonian Basin system. *Basin Research*, 13(3), 359–376.
- Pavelić, D., Sarkotić-Šlat, M., Belak, M., Jerinić, G. (1995): Senonski crveni slojevi. *Geološki vodič Medvednice*. Institut za geološka istraživanja; INA-Industrija nafte dd., 76–77.
- Pearce, J.A., Harris, N.B.W., Tindle, A.G. (1984): Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*, 25, 956–983.

- Passchier, C.W., Trouw, R.A.J. (2005): *Microtectonics*, Heidelberg, Springer-Verlag Berlin 366.
- Pell, S.D., Williams, I.S., Chivas, A.R. (1997): The use of protolith zircon-age fingerprints in determining the protosource areas for some Australian dune sands. *Sedimentary Geology*, 109, 233–260.
- Perchuk, L.L. (1989): Intercorrelation of Fe-Mg geothermometers using the Nernst law. *Geokhimiya*, 611-622.
- Pouchou, J.L., Pichoir, F. (1984): A new model for quantitative analysis: Part I. Application to the analysis of homogeneous samples. *LaRecherche Aerospatiale*, 3, 13–38.
- Pouchou, J.L., Pichoir, F. (1985): 'PAP' q,(pZ) procedure for improved quantitative microanalysis. *Microbeam Analysis*, 104–160.
- Pouchou, J.L., Pichoir, F. (1991): Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolumes applying the model "PAP", u: K.F.J. Heinrich and D.E. Newbury (ur.) *Electron Probe Quantitation*, Plenum, New York, 31–75.
- Pourteau, A., Bousquet, R., Vidal, O., Plunder, A., Duesterhoeft, E., Candan, O., Oberhänsli, R. (2014): Multistage growth of Fe–Mg–carpholite and Fe–Mg–chloritoid, from field evidence to thermodynamic modelling. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 168, 1–25.
- Powell, R. (1978): *Equilibrium thermodynamics in Petrology. An introduction*, London, Harper & Row., xii + 284.
- Powell, R., Evans, J.A., (1983): A new geobarometer for the assemblage biotite—muscovite—chlorite—quartz. *Journal of Metamorphic Geology*, 1, 331–336
- Powell, R. Holland T.J.B., Worley, B. (1998): Calculating phase diagrams involving solid solutions via non-linear equations, with examples using THERMOCALC. *Journal of Metamorphic Geology*, 16, 577–588.
- Pupin, J.P. (1980): Zircon and Granite Petrology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 73, 207–220.
- Pupin, J.P., Turco, G. (1972): Le zircon accessoire en géothermométrie. *CR Acad. Sci. Paris*, 274(2), 212–214.
- Rasmussen, B. (2005): Radiometric dating of sedimentary rocks: the application of diagenetic xenotime geochronology, *Earth-Science Reviews*, 68, 197–243.
- Rollinson H.R. (1993): *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*, Longman, UK., 352.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E., Webb, J.S. (1979): *Geochemistry in mineral exploration*. Academic Press, London, 657.
- Rubatto, D. (2002): Zircon trace element geochemistry: partitioning with garnet and the link between U–Pb ages and metamorphism. *Chemical geology*, 184, 123–138.

- Rubatto, D., Hermann, J., Berger, A. (2009): Protracted fluid-induced melting during Barrovian metamorphism in the Central Alps. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 158(6), 703–722.
- Rubin, J.N., Henry, C.D., Price, J.G. (1989): Hydrothermal zircons and zircon overgrowths, Sierra Blanca Peaks, Texas. *American Mineralogist*, 74(7-8), 865–869.
- Rubin, J.N., Henry, C.D., Price, J.G. (1993): The mobility of zirconium and other “immobile” elements during hydrothermal alteration. *Chemical Geology*, 110(1-3), 29–47.
- Saftić, B., Velić, J., Sztano, O., Juhasz, G., Ivković, Ž. (2003): Tertiary subsurface facies, source rocks and hydrocarbon reservoirs in the SW part of the Pannonian Basin (northern Croatia and south-western Hungary). *Geologia Croatica*, 56(1), 101–122.
- Schandl, E.S., Gorton, M.P. (2002): Application of high field strength elements to discriminate tectonic settings in VMS environments. *Economic Geology*, 97, 629–642.
- Schmid, S.M., Bernoulli, D., Fügenschuh, B., Matenco, L., Schefer, S., Schuster, R., Tischler, M., Ustaszewski, K. (2008): The Alpine–Carpathian–Dinaridic orogenic system: correlation and evolution of tectonic units. *Swiss Journal of Geoscience*, 101, 139–183
- Schmid, S.M., Bernoulli, D., Fügenschuh, B., Georgiev, N., Kounov, A., Matenco, L., Oberhänsli, R., Pleuger, J., Schefer, S., Ustaszewski, K., van Hinsbergen, D. (2016): Map of the Tectonic units of the Alpine collision zone between Eastern Alps and Western Turkey. <https://www.researchgate.net/publication/292606123>
- Schulmann, K., Martínez Catalan, J.R., Lardeaux, J.M., Janoušek, V., Oggiano, G. (2014): The Variscan Orogeny: Extent, Timescale and the Formation of the European Crust. Geological Society, London, Special Publications, 405.
- Sircombe, K.N. (2000): Quantitative comparison of geochronological data using multivariate analysis: a provenance study example from Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 1593–1619.
- Sláma, J., Košler, J., Condon, D.J., Crowley, J.L., Gerdes, A., Hanchar, J.M., Horstwood, M.S.A., Morris, G.A., Nasdala, L., Norberg, N., Schaltegger, U., Schoene, B., Tubrett, M.N., Whitehouse, M.J. (2008): Plešovice zircon—a new natural reference material for U–Pb and Hf isotopic microanalysis, *Chemical Geology*, 249, 1–35.
- Smith, H.A., Giletti, B.J. (1997): Lead diffusion in monazite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 1047–1055.
- Spear, F.S. (1993): *Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths*. Mineralogical Society of America, Monograph, Washington, 799.
- Spencer, C.J., Kirkland, C.L., Taylor, R.J.M., (2016): Strategies towards statistically robust interpretations of in situ U–Pb zircon geochronology, *Geoscience Frontiers*, 7/4, 581–589.
- Sremac, J., Mihajlović-Pavlović, M. (1983): Graptolites of Mt. Medvednica. *Rad Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti. Prirodne znanosti*, 404, 65–68.

- Stampfli, G.M., Borel, G.D. (2002): A plate tectonic model for the Paleozoic and Mesozoic constrained by dynamic plate boundaries and restored synthetic oceanic isochrons. *Earth and Planetary Science Letters*, 196(1), 17–33.
- Sturm, R. (1999): Factors controlling the pyramidal growth of zircon: new results. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 11, 494–504.
- Sturm, R. (2010): Morphology and growth trends of accessory zircons from various granitoids of the South-western Bohemian Massif (Moldanubicum, Austria). *Chemie der Erde-Geochemistry*, 70(2), 185–196.
- Sturm, R. (2014): A software tool to evaluate crystal types and morphological developments of accessory zircon. *Computers & Geosciences*, 69, 33–40.
- Szederkényi, T., Haas, J., Nagymarosy, A., Hámor, G. (2012): Geology and history of evolution of the Tisza mega-unit. *Geology of Hungary*, Springer Berlin Heidelberg, 103–148.
- Šikić, K. (ur.) (1995): *Geološki vodič Medvednice*. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, 199.
- Šikić, K., Basch, O., Šimunić, A. (1978): Osnovna geološka karta SFRJ, list Zagreb 1:100.000 L 33-80. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, Savezni geološki zavod Beograd.
- Šikić, K., Basch, O., Šimunić, A. (1979): Tumač osnovne geološke karte SFRJ 1:100.000 L 33-80, list Zagreb - Institut za geološka istraživanja, Zagreb, Savezni geološki zavod Beograd, 75.
- Šimunić, A., Pikija, M., Hećimović, I. (1981): Tumač osnovne geološke karte SFRJ 1:100.000, L 33-69, list Varaždin - Institut za geološka istraživanja, Zagreb, Savezni geološki zavod Beograd, 69.
- Šimunić, A., Pikija, M., Hećimović, I. (1982): Osnovna geološka karta SFRJ, list Varaždin 1:100 000 L 33-69. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.
- Talavera, C., Montero, P., Bea, F., Gonzalez Lodeiro, F., Whitehouse, M. (2013): U–Pb Zircon geochronology of the Cambro–Ordovician metagranites and metavolcanic rocks of central and NW Iberia. *International Journal of Earth Sciences*, 102(1), 1–23.
- Tari, V., Pamić, J. (1998): Geodynamic evolution of the northern Dinarides and the southern part of the Pannonian Basin, *Tectonophysics*, 297(1–4), 269–281.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M. (1995): The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33(2), 241–265.
- Tomljenović, B. (2002): *Strukturne značajke Medvednice i Samoborskog gorja*. Disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 208 str.

- Tomljenović, B., Csontos, L. (2001): Neogene-quaternary structures in the border zone between Alps, Dinarides and Pannonian Basin (Hrvatsko zagorje and Karlovac Basins, Croatia). *International Journal of Earth Sciences*, 90(3), 560–578.
- Tomljenović, B., Laszlo, C., Matej, S. (2000): Neogene structural development in the border zone between Alps, Dinarides and Pannonian Basin (NW Croatia). *Pancardi - Zagreb: Hrvatsko geološko društvo*, 128–129
- Tomljenović, B., Csontos, L., Márton, E., Márton, P. (2008): Tectonic evolution of the northwestern Internal Dinarides as constrained by structures and rotation of Medvednica Mountains, North Croatia. *Geological Society, London, Special Publications*, 298, 145–167.
- Ustaszewski, K., Kounov, A., Schmid, S.M., Schaltegger, U., Krenn, E., Frank, W., Fügenschuh, B. (2010): Evolution of the Adria-Europe plate boundary in the northern Dinarides: From continent-continent collision to back-arc extension. *Tectonics*, 29(6).
- van Gelder, I.E., Matenco, L., Willingshofer, E., Tomljenović, B., Andriessen, P.A.M., Ducea, M.N., Gruić, A. (2015): The tectonic evolution of a critical segment of the Dinarides-Alps connection: Kinematic and geochronological inferences from the Medvednica Mountains, NE Croatia. *Tectonics*, 34(9), 1952–1978.
- Vavra, G. (1993): A guide to quantitative morphology of accessory zircon. *Chemical Geology*, 110(1-3), 15–28.
- Vermeesch, P. (2004): How many grains are needed for a provenance study? *Earth and Planetary Science Letters*, 224(3-2), 441–451.
- Vermeesch, P. (2012): On the visualisation of detrital age distributions. *Chemical Geology*, 312-313, 190–194.
- Vernon, R.H. (2004): *A practical guide to rock microstructure*. Cambridge University Press, 594.
- Vernon R.H., Clarke G.L. (2008): *Principles of metamorphic Petrology*. Cambridge University Press, 478.
- Vidal, O., Parra, T. (2000): Exhumation paths of high-pressure metapelites obtained from local equilibria for chlorite-phengite assemblages. *Geological Journal*, 35, 139–161.
- Vidal, O., Goffé, B., Bousquet, R., Parra, T. (1999): Calibration and testing of an empirical chloritoid-chlorite Mg-Fe exchange thermometer and thermodynamic data for daphnite. *Journal of Metamorphic Geology*, 17, 25–39.
- Vidal, O., Parra, T., Trotet, F. (2001): A thermodynamic model for Fe-Mg aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages in the 100 to 600 °C, 1 to 25 kb range. *American Journal of Science*, 301(6), 557–592.
- Voice, P. (2010): *The Global Detrital Zircon Database: Quantifying the Timing and Rate of Crustal Growth*. Dissertation submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 273.



- Vragović, M., Majer, V. (1979): Prilozi za poznavanje metamorfnih stijena Zagrebačke gore, Moslavačke gore i Papuka (Hrvatska, Jugoslavija). *Geološki vjesnik*, 31.
- Vukotinović, Lj. (1873): Trećegorje u okolini zagrebačkoj. – *Rad Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti, Zagreb*, 23, 1–17.
- Wendt, I., Carl, C. (1991): The statistical distribution of the mean squared weighted deviation. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 86(4), 275–285.
- Wiedenbeck, M., Alle, P., Corfu, F., Griffin, W.L., Meier, M., Oberli, F., von Quadt, A., Roddick, J.C., Spiegel, W., (1995): Three natural zircon standards for U–Th–Pb, Lu–Hf, trace element and REE analyses. *Geostandards Newsletter*, 19, 1–23.
- Williams, I.S., Buick, I.S., Cartwright, I. (1996): An extended episode of early Mesoproterozoic metamorphic fluid flow in the Reynolds Range, central Australia. *Journal of Metamorphic Geology*, 14(1), 29–47.
- Wilson, A.F., Compston, W., Jeffery, P.M., Riley, G.H. (1960): Radiometric ages from the Precambrian rocks in Australia. *Journal of the Geological Society of Australia*, 6, 179–195.
- Winkler, H.G. (1979): *Graphical Representation of Metamorphic Mineral Parageneses. U: Petrogenesis of Metamorphic Rocks*, Springer, New York, 31–54.
- Winter, J.D. (2010): *Principles of Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice Hall, 702.
- Zang, W., Fyfe, W.S. (1995): Chloritization of the hydrothermally altered bedrock at the Igarapé Bahia gold deposit, Carajás, Brazil. *Mineralium Deposita*, 30(1), 30–38.
- Zlatkin, O., Avigad, D., Gerdes, A. (2014): Peri-Amazonian provenance of the Proto-Pelagonian basement (Greece), from zircon U-Pb geochronology and Lu–Hf isotopic geochemistry. *Lithos*, 184, 379–392.
- Zlatkin, O., Avigad, D., Gerdes, A. (2017): The Pelagonian terrane of Greece in the peri-Gondwanan mosaic of the Eastern Mediterranean: implications for the geological evolution of Avalonia. *Precambrian Research*. doi: 10.1016/j.precamres.2017.01.005
- Yang, L. (2009): Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS: a review. *Mass Spectrometry Reviews*, 28, 990–1011.

## 10. PRILOZI

### 10.1. PRILOG 1

#### RENDGENOGRAMI UZORKA ST-6

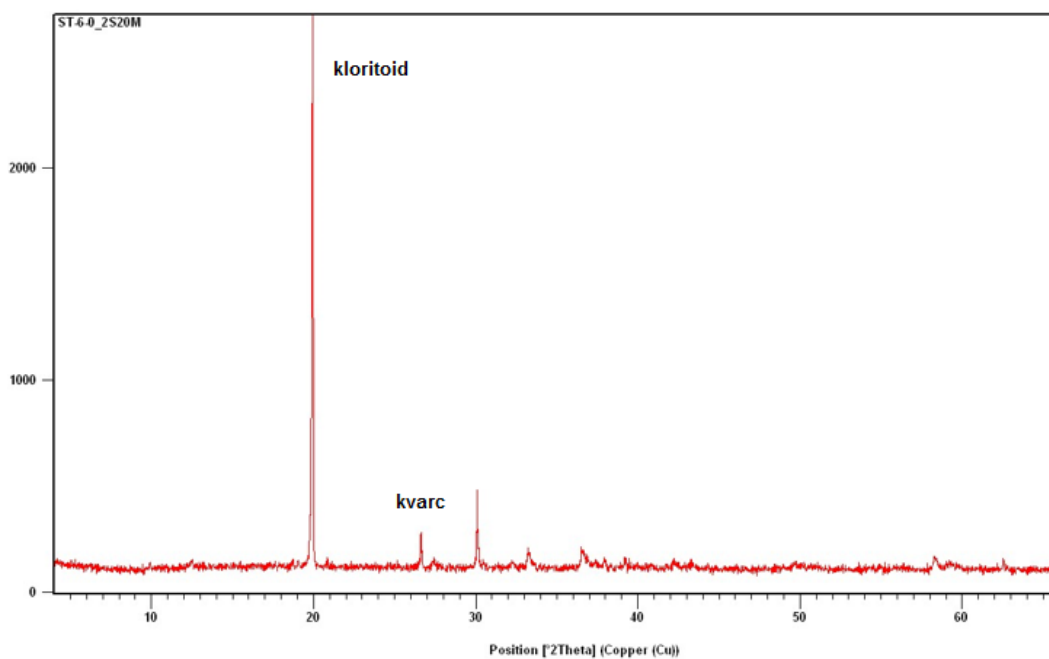
ANALIZA: ST-6-0\_2S20M

MAGNETIČNA FRAKCIJA, JAKOST STRUJE 0.2 A, POSTRANI NAGIB 20°

Detektirane mineralne faze, položaji njihovih maksimuma s pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [°2θ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
12,50	7,0787	1	
19,92	4,4567	100	kloritoid
26,63	3,3480	7	kvarc
30,09	2,9702	14	kloritoid
32,25	2,7762	1	kloritoid
33,25	2,6944	3	bixbyit
36,57	2,4572	3	kvarc; kloritoid
42,19	2,1419	1	kvarc; kloritoid
58,33	1,5819	2	kloritoid
62,49	1,4851	0	

Rendgenogram analize: ST-6-0\_2S20M.



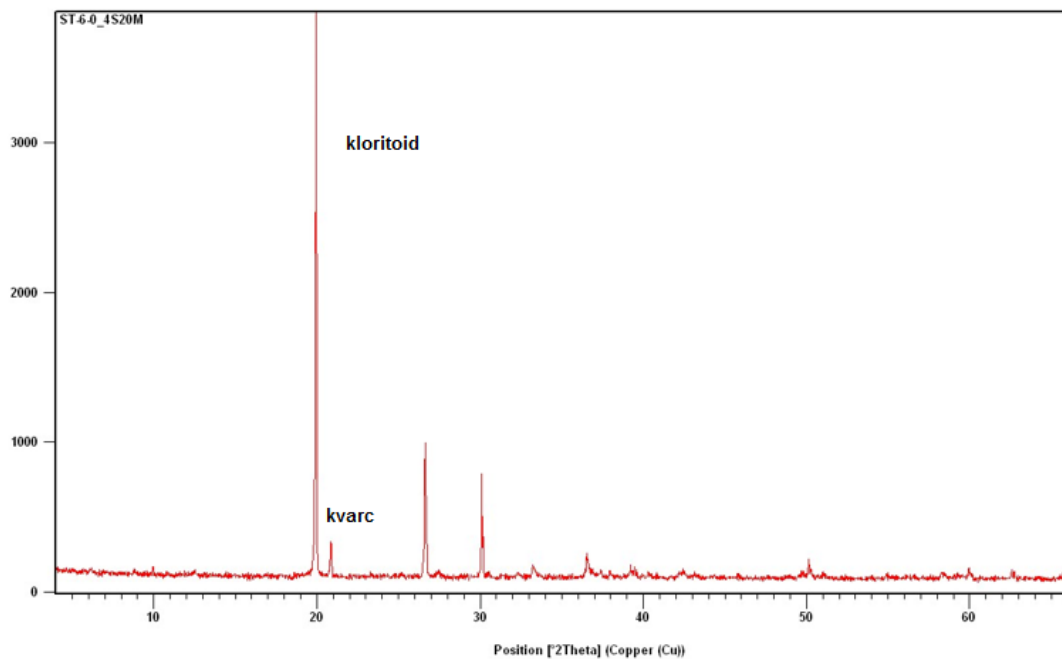
ANALIZA: **ST-6-0\_4S20M**

MAGNETIČNA FRAKCIJA, JAKOST STRUJE 0.4 A, POSTRANI NAGIB 20°

Detektirane mineralne faze, položaji njihovih maksimuma s pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [°2θ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
0,15	14,3742	2	
8,82	10,0214	2	illit
9,97	8,8760	1	kloritoid
12,49	7,0858	1	klorit
19,93	4,4542	100	kloritoid; kloritoid; illit
20,86	4,2581	6	kvarc
26,63	3,3470	23	kvarc; illit
27,45	3,2494	1	kloritoid
30,09	2,9673	19	kloritoid; kloritoid; illit
30,17	2,9668	9	
32,34	2,7659	1	kloritoid; kloritoid
33,22	2,6946	2	kloritoid
36,54	2,4573	3	kvarc; kloritoid; kloritoid; illit
37,41	2,4022	1	kloritoid; klorit
37,97	2,3678	0	kloritoid; kloritoid
39,35	2,2881	1	kvarc; kloritoid; kloritoid
42,35	2,1326	1	kvarc; kloritoid; kloritoid
50,17	1,8169	2	kvarc
58,37	1,5797	1	kloritoid; kloritoid
59,96	1,5415	1	kvarc; kloritoid; klorit
62,57	1,4834	2	kloritoid

Rendgenogram uzorka **ST-6-0\_4S20M**.



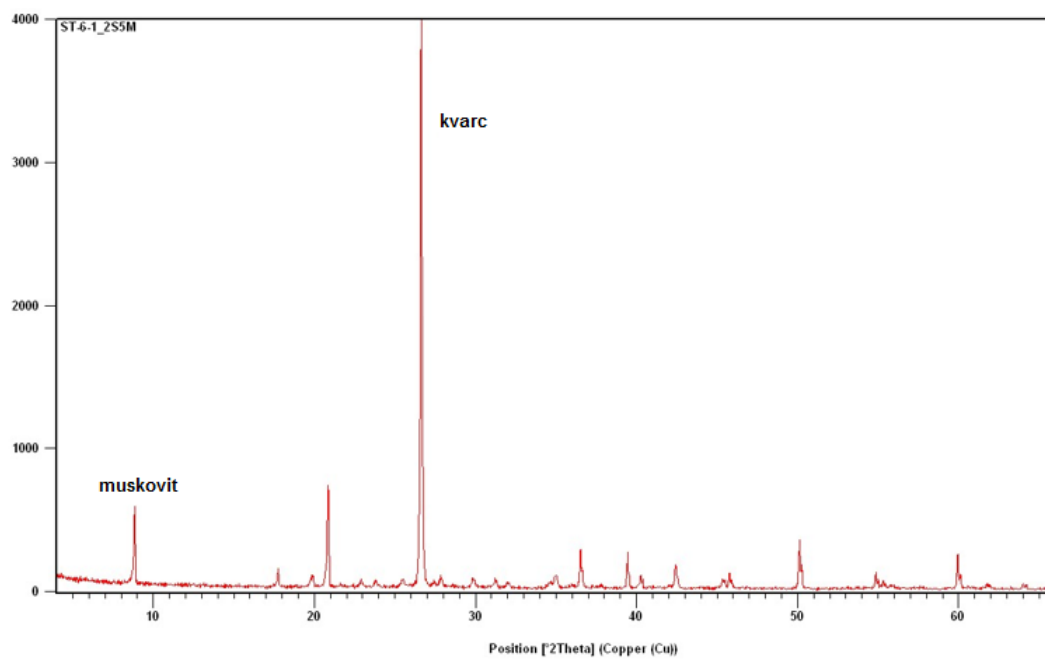
ANALIZA: ST-6-1\_2S5M

MAGNETIČNA FRAKCIJA, JAKOST STRUJE 1.2 A, POSTRANI NAGIB 5°

Detektirane mineralne faze, položaji njihovih maksimuma s pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [°2θ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
8,86	9,9817	13	muskovit
17,75	4,9961	3	muskovit
19,92	4,4569	2	muskovit
20,85	4,2601	18	kvarc
22,90	3,8829	1	muskovit
23,80	3,7394	1	muskovit
25,53	3,4891	1	muskovit
26,6	3,3477	100	kvarc; muskovit
27,87	3,2017	1	muskovit
29,82	2,9960	2	muskovit
31,27	2,8608	1	muskovit
32,03	2,7947	1	muskovit
34,66	2,5881	1	muskovit
34,96	2,5666	2	muskovit
35,97	2,4966	0	muskovit
36,53	2,4597	7	kvarc; muskovit
37,75	2,3830	0	muskovit
39,45	2,2843	5	kvarc
40,27	2,2395	2	kvarc; muskovit
42,44	2,1297	4	kvarc; muskovit
45,40	1,9976	1	muskovit
45,78	1,9819	2	kvarc; muskovit
50,13	1,8181	9	kvarc; muskovit
50,27	1,8181	4	
54,85	1,6723	2	kvarc; muskovit
55,35	1,6586	1	kvarc; muskovit
55,82	1,6455	0	muskovit
59,94	1,5418	6	kvarc
60,09	1,5422	2	muskovit
61,79	1,5003	1	muskovit
64,01	1,4534	1	kvarc

Rendgenogram uzorka **ST-6-1\_2S5M**.



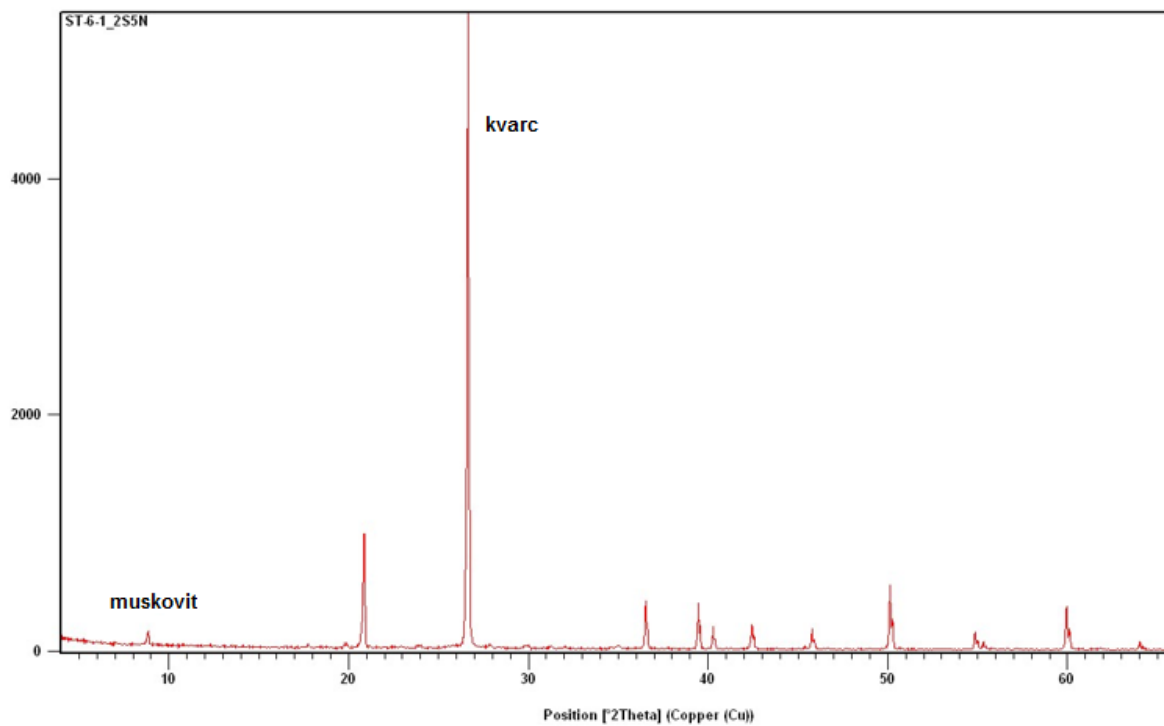
ANALIZA: ST-6-1\_2S5N

NEMAGNETIČNA FRAKCIJA, JAKOST STRUJE 1.2 A, POSTRANI NAGIB 5°

Detektirane mineralne faze, položaji njihovih maksimuma s pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [°2θ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
8,87	9,974	2	muskovit; muskovit
17,74	4,9993	1	muskovit; muskovit
19,85	4,4719	0	muskovit; muskovit
20,86	4,2587	18	kvarc; muskovit
23,88	3,7271	0	albit; muskovit
26,64	3,3438	100	kvarc; muskovit; albit; muskovit
26,72	3,3423	42	
27,87	3,1990	0	albit; muskovit
29,95	2,9807	0	muskovit
31,22	2,8629	0	muskovit
32,02	2,7931	0	muskovit
35,0	2,5614	0	muskovit; muskovit
36,54	2,4575	7	kvarc; muskovit; muskovit
36,65	2,4563	3	kvarc; muskovit
39,46	2,2818	7	kvarc
39,57	2,2811	4	
40,29	2,2367	3	kvarc; muskovit
42,45	2,1279	4	kvarc; muskovit; muskovit
42,56	2,1276	2	
45,79	1,9799	3	kvarc; muskovit
50,14	1,8180	10	kvarc; muskovit
50,28	1,8178	4	kvarc; muskovit
54,87	1,6718	3	kvarc; muskovit
55,31	1,6596	1	kvarc; muskovit
59,95	1,5418	7	kvarc
60,13	1,5415	3	kvarc
61,72	1,5017	0	muskovit
64,02	1,4532	1	kvarc

Rendgenogram uzorka **ST-6-1\_2S5N**.



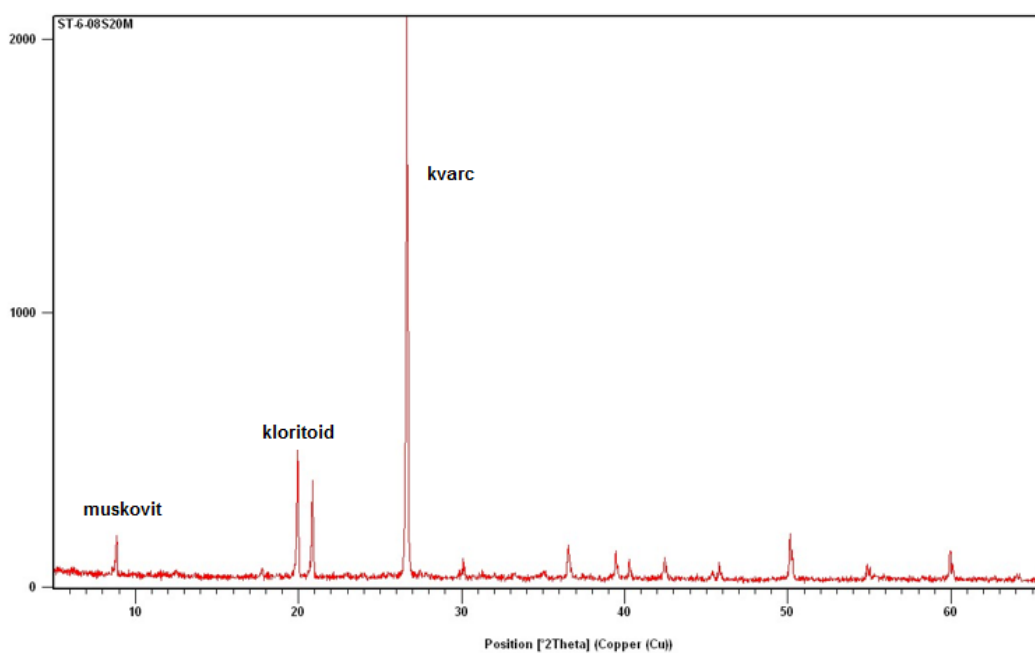
ANALIZA: **ST-6-08S20M**

MAGNETIČNA FRAKCIJA, JAKOST STRUJE 0.8 A, POSTRANI NAGIB 20°

Detektirane mineralne faze, položaji njihovih maksimuma s pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [°2θ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
8,87	9,9729	7	muskovit
17,74	4,9990	1	muskovit
19,94	4,4526	24	muskovit; kloritoid
20,86	4,2588	17	kvarc
26,64	3,3458	100	kvarc
30,12	2,9673	2	kloritoid
31,25	2,8620	0	muskovit
33,26	2,6941	2	kloritoid
34,87	2,5728	1	muskovit; kloritoid
36,54	2,4589	6	kvarc; kloritoid
39,46	2,2815	5	kvarc
40,28	2,2389	3	kvarc
42,44	2,1301	3	kvarc; muskovit; kloritoid
45,39	1,9980	1	muskovit
45,79	1,9817	3	kvarc
50,14	1,8193	8	kvarc
54,86	1,6736	3	kvarc; kloritoid
59,98	1,5424	5	kvarc; kloritoid
64,08	1,4519	1	kvarc

Rendgenogram uzorka **ST-6-08S20M**.





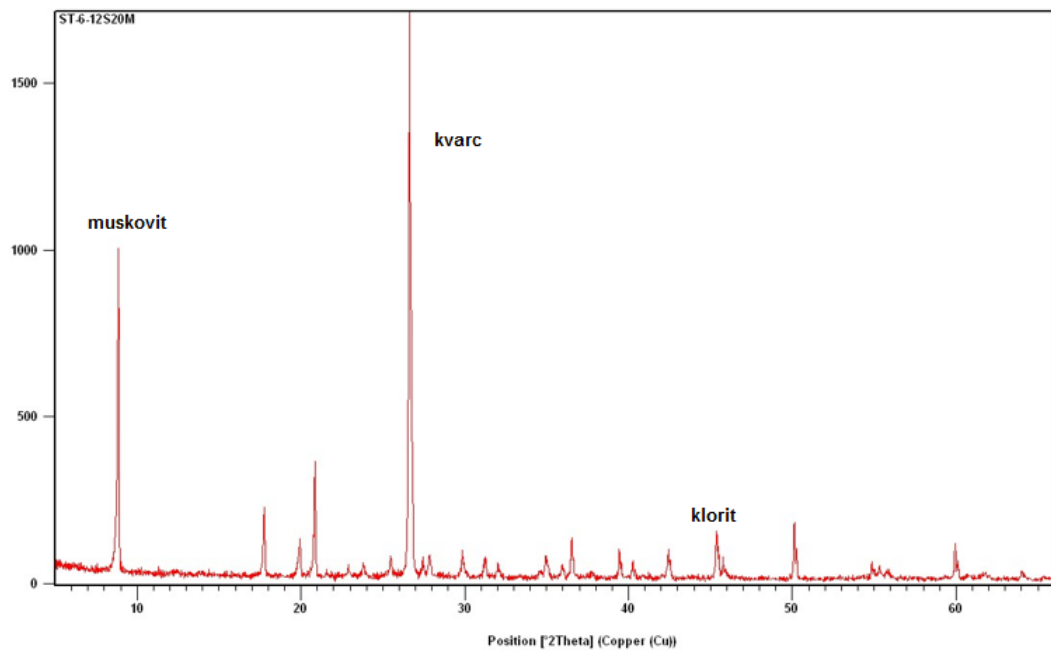
ANALIZA: **ST-6-12S20M**

MAGNETIČNA FRAKCIJA, JAKOST STRUJE 1.2 A, POSTRANI NAGIB 20°

Detektirane mineralne faze, položaji njihovih maksimuma s pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [°2θ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
8,86	9,9832	57	muskovit
17,76	4,9937	12	muskovit
19,94	4,4532	6	muskovit; klorit
20,85	4,2601	20	kvarc
22,91	3,8813	2	muskovit; klorit
23,80	3,7385	2	muskovit
25,49	3,4952	3	muskovit
26,63	3,3475	3	kvarc; muskovit
27,45	3,2489	3	
27,84	3,2048	3	muskovit
29,85	2,9929	4	muskovit; klorit
31,24	2,8635	3	muskovit
32,04	2,7934	2	muskovit
34,99	2,5643	3	muskovit
35,99	2,4954	1	klorit
36,52	2,4603	6	kvarc; klorit
37,76	2,3827	1	muskovit; klorit
39,45	2,2843	5	kvarc; muskovit; klorit
40,27	2,2397	3	kvarc
42,43	2,1306	4	kvarc; muskovit
45,37	1,9988	7	klorit
45,77	1,9823	3	kvarc; klorit
50,13	1,8182	10	kvarc
50,27	1,8182	5	
54,85	1,6724	2	kvarc; klorit
55,33	1,6591	3	kvarc; klorit
55,88	1,6441	0	klorit
59,95	1,5417	6	kvarc; klorit
60,76	1,5231	0	klorit
61,84	1,4991	1	muskovit; klorit
64,01	1,4534	1	kvarc; klorit

# Rendgenogram uzorka ST-6-12S20M.



## 10.2. PRILOG 2

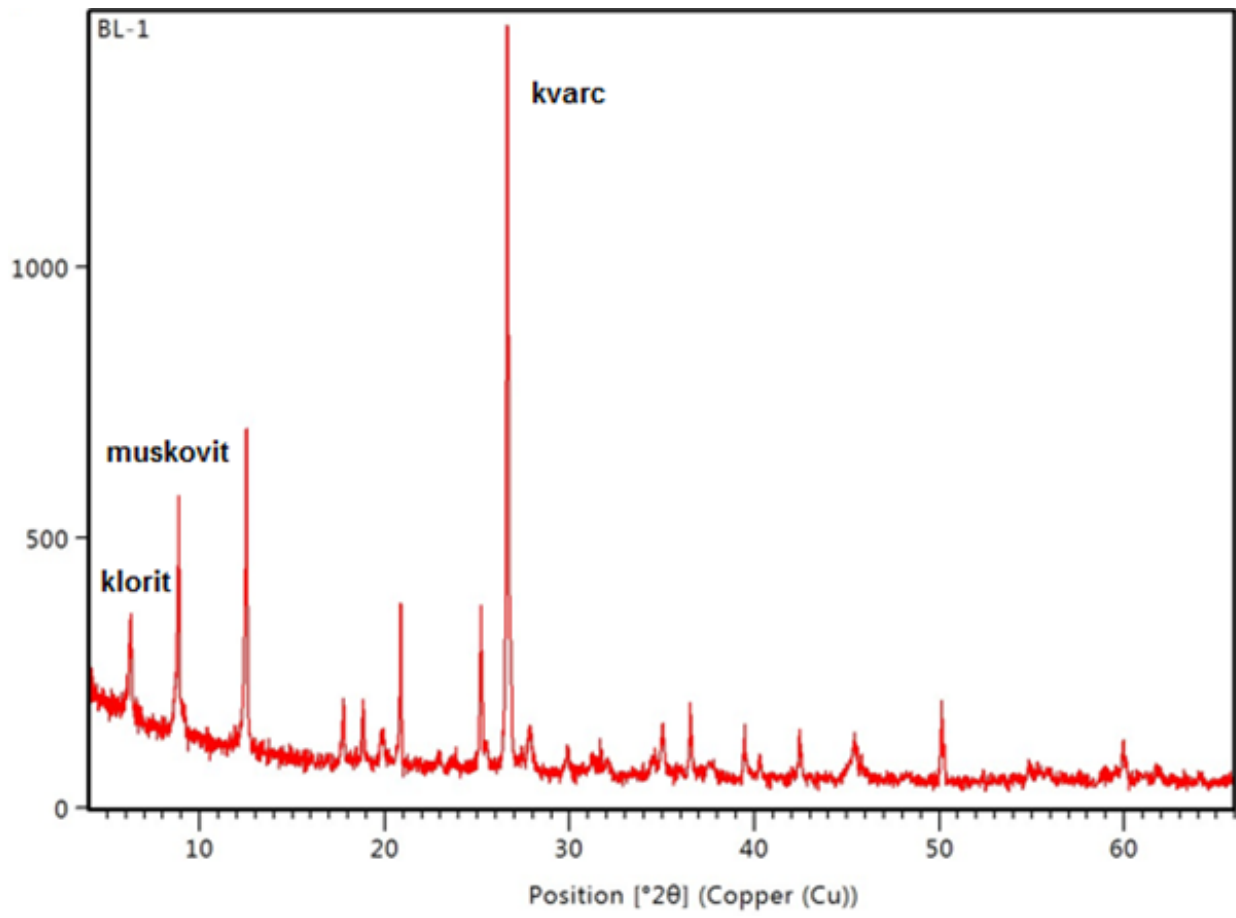
### RENDGENOGRAMI ISTRAŽIVANIH UZORKA

#### Uzorak BL-1

Tablica s detektiranim mineralnim fazama, položajima njihovih maksimuma i pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [ $2\theta$ ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
6,25	14,1433	13	klorit
8,87	9,9696	32	muskovit
12,54	7,0593	43	klorit
17,77	4,9922	8	muskovit
18,84	4,7107	8	klorit
19,87	4,4687	4	muskovit
20,86	4,2587	21	kvarc,
22,95	3,8724	45	muskovit
23,79	3,7375	43	muskovit
25,21	3,5327	22	klorit
25,50	3,4902	37	muskovit
26,64	3,3462	100	kvarc, muskovit
27,85	3,2035	5	muskovit
29,90	2,9881	3	muskovit
31,26	2,8595	3	muskovit
31,67	2,8254	2	klorit
34,63	2,5880	4	muskovit
35,01	2,5630	6	muskovit
36,53	2,4598	10	kvarc, muskovit
37,62	2,3910	2	muskovit
39,46	2,2838	6	kvarc,
40,30	2,2379	3	kvarc, muskovit
42,45	2,1295	6	kvarc, muskovit
45,43	1,9963	6	muskovit
45,83	1,9783	3	kvarc, muskovit
50,14	1,8193	11	kvarc,
54,86	1,6722	3	kvarc, muskovit
55,36	1,6582	3	kvarc, muskovit
55,83	1,6453	3	muskovit
59,94	1,5432	5	kvarc,
61,88	1,4994	2	muskovit

### Rendgenogram preparata uzorka BL-1.

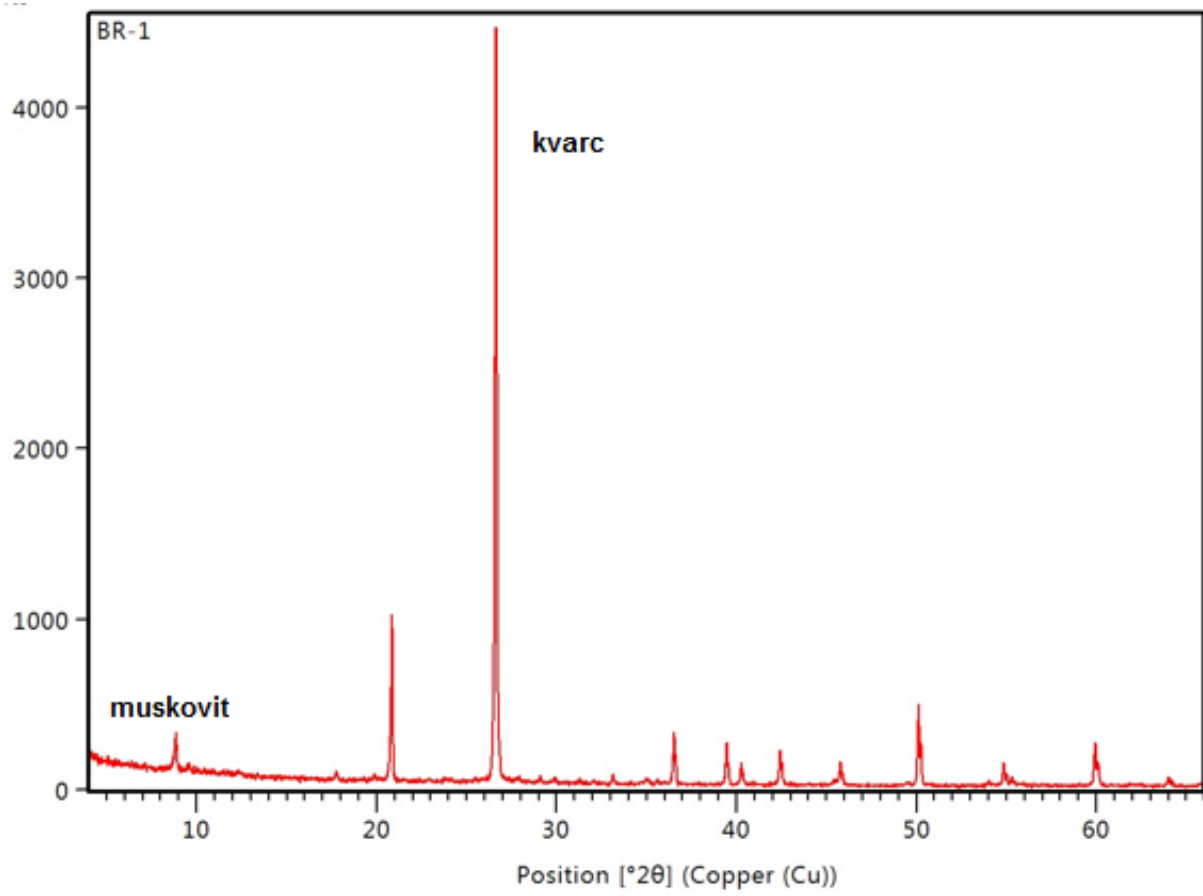


## Uzorak BR-1

Tablica s detektiranim mineralnim fazama, položajima njihovih maksimuma i pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [ $2\theta$ ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
8,88	9,9668	4,83	muskovit
9,57	9,2417	1	pirofililit
17,78	4,9874	1	muskovit
19,89	4,4630	0	muskovit, pirofililit
20,86	4,2592	22	kvarc, pirofililit
24,00	3,7077	0	muskovit, hematit
26,63	3,3445	100	kvarc, pirofililit
26,71	3,3430	44	kvarc
29,11	3,0653	1	pirofililit
29,91	2,9851	1	muskovit
31,30	2,8559	0	muskovit
33,14	2,7010	1	kvarc, hematit
35,05	2,5581	1	muskovit, pirofililit
35,60	2,5120	0	hematit
36,54	2,4570	6	kvarc
39,46	2,2820	5	kvarc
40,26	2,2381	2	kvarc
42,44	2,1284	4	kvarc, muskovit
45,79	1,9801	3	kvarc
50,13	1,8183	11	kvarc
50,27	1,8182	5	
54,85	1,6723	2	kvarc
55,28	1,6603	1	kvarc
59,94	1,5419	6	kvarc
60,12	1,5417	3	
64,04	1,4529	1	kvarc, hematit

### Rendgenogram preparata uzorka BR-1.

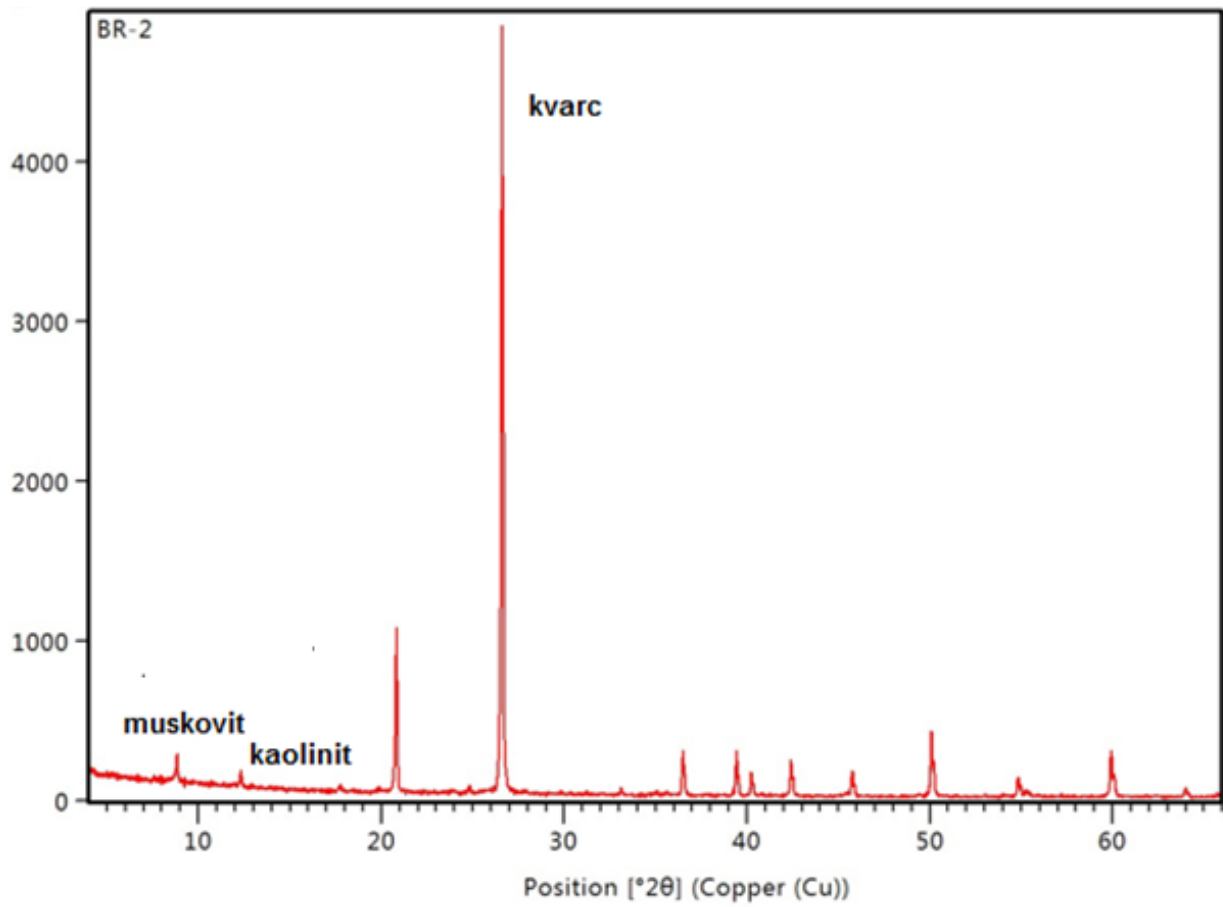


## Uzorak BR-2

Tablica s detektiranim mineralnim fazama, položajima njihovih maksimuma i pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [°2 $\theta$ ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
8,85	9,9958	4	muskovit
12,34	7,1757	2	kaolinit
17,75	4,9981	1	muskovit
19,89	4,4610	7	kaolinit
20,84	4,2635	22	kvarc
24,83	3,5852	0,76	kaolinit
26,61	3,3495	100	kvarc, kaolinit
33,12	2,7049	1	kvarc, hematit
35,04	2,5589	1	kaolinit, muskovit
35,59	2,5204	1	hematit
36,51	2,4609	6	kvarc
39,44	2,2850	6	kvarc
40,25	2,2407	3	kvarc
42,42	2,1307	5	kvarc
45,77	1,9826	3	kvarc
50,11	1,8188	8	kvarc
50,25	1,8188	4	
54,06	1,6950	1	hematit
54,86	1,6722	3	kvarc
55,29	1,6601	1	kvarc
59,94	1,5421	6	kvarc
60,13	1,5415	2	
63,99	1,4538	1	kvarc, hematit

### Rendgenogram preparata uzorka BR-2.



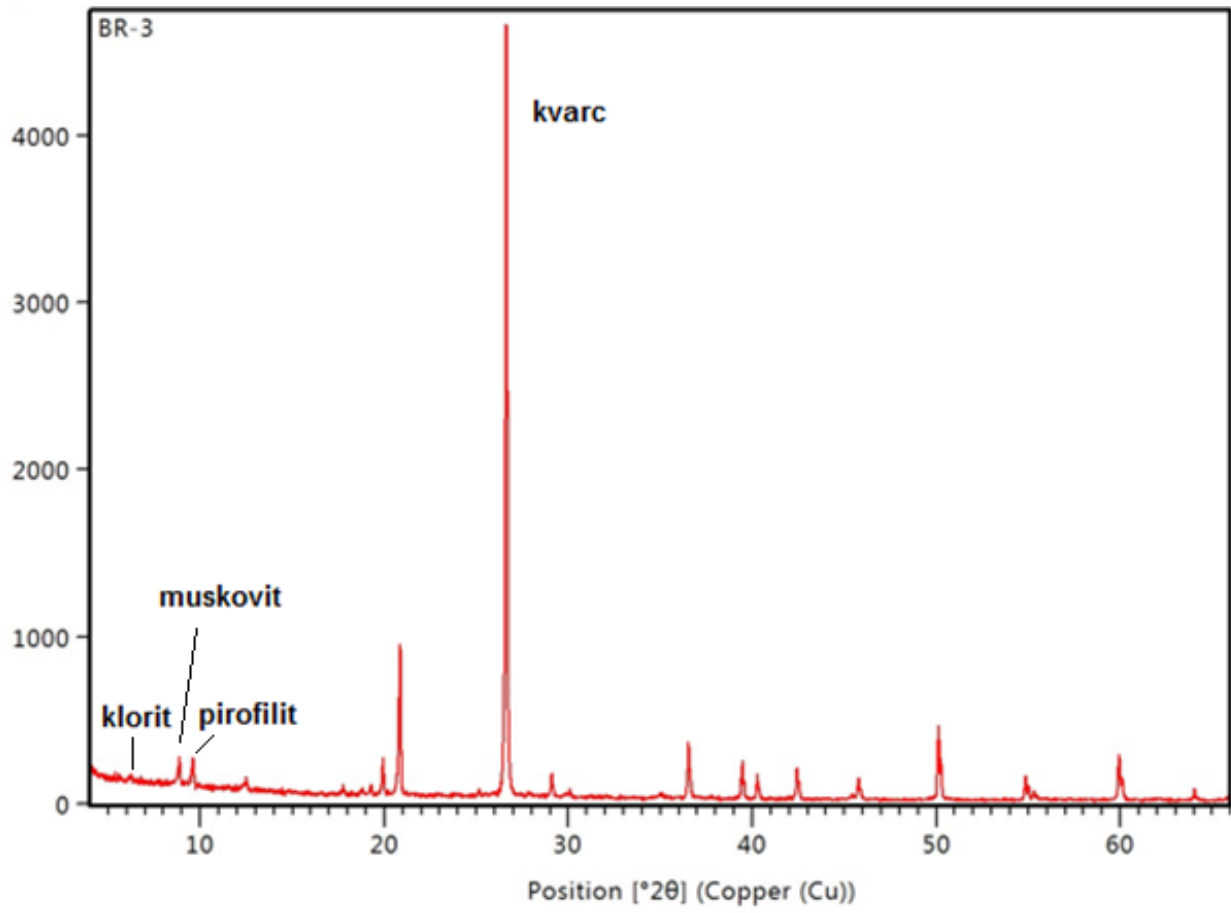


### Uzorak BR-3

Tablica s detektiranim mineralnim fazama, položajima njihovih maksimuma i pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [ $2\theta$ ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
6,23	14,1698	1	klorit
8,88	9,9610	4	muskovit
9,62	9,1938	4	pirofililit
12,51	7,0731	1	klorit
17,79	4,9860	1	muskovit
18,79	4,7235	1	klorit
19,32	4,5944	1	pirofililit
19,94	4,4526	5	pirofililit
20,86	4,2590	20	kvarc, pirofililit
25,16	3,5394	1	klorit
26,64	3,3444	100	kvarc, pirofililit
26,72	3,3423	45	
29,11	3,0648	3	kalцит, pirofililit
30,00	2,9764	1	muskovit
35,07	2,5566	1	muskovit, klorit, pirofililit
36,54	2,4570	7	kvarc, klorit
39,46	2,2818	4	kvarc, kalцит
39,57	2,2815	2	
40,28	2,2370	3	kvarc
42,43	2,1285	4	kvarc
45,45	1,9942	1	muskovit
45,77	1,9809	2	kvarc
50,14	1,8180	10	kvarc, klorit
50,26	1,8183	5	
54,87	1,6718	3	kvarc
55,02	1,6717	2	
55,33	1,6592	1	kvarc, klorit
59,95	1,5419	6	kvarc
60,12	1,5417	3	
62,08	1,4940	0	pirofililit
64,04	1,4529	2	kvarc, kalцит

**Rendgenogram preparata uzorka BR-3.**

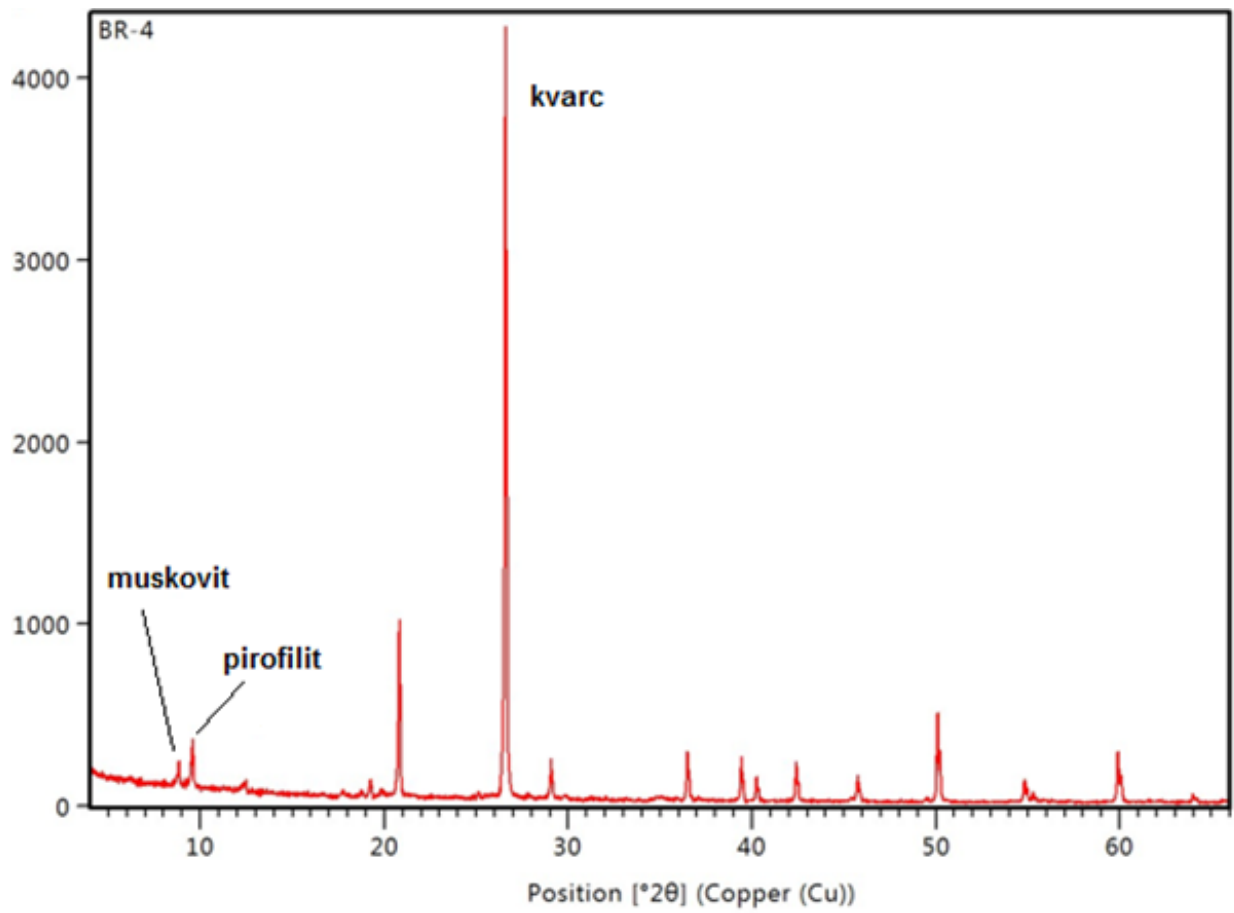


## Uzorak BR-4

Tablica s detektiranim mineralnim fazama, položajima njihovih maksimuma i pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [ $2\theta$ ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
6,20	14,2506	0	klorit
8,85	9,9969	3	muskovit
9,59	9,2182	6	pirofilit
12,44	7,1168	1	klorit
17,76	4,9944	1	muskovit
18,78	4,7224	1	klorit
19,28	4,6046	2	pirofilit
19,86	4,4711	1	muskovit, pirofilit
20,83	4,2651	23	kvarc, pirofilit
25,13	3,5441	1	klorit
26,61	3,3506	100	kvarc, pirofilit
29,10	3,0689	5	kalcit, pirofilit
29,87	2,9910	0	muskovit
34,95	2,5673	0	muskovit, pirofilit
36,50	2,4620	6	kvarc
39,43	2,2853	6	kvarc, kalcit
40,25	2,2408	3	kvarc
42,42	2,1308	5	kvarc
45,39	1,9963	1	muskovit
45,76	1,9828	3	kvarc
49,49	1,8417	0	pirofilit
50,12	1,8188	12	kvarc
50,24	1,8191	6	
54,85	1,6725	3	kvarc
55,28	1,6605	1	kvarc
59,93	1,5423	6	kvarc
60,09	1,5424	3	
63,98	1,4540	1	kvarc, kalcit

### Rendgenogram preparata uzorka BR-4.

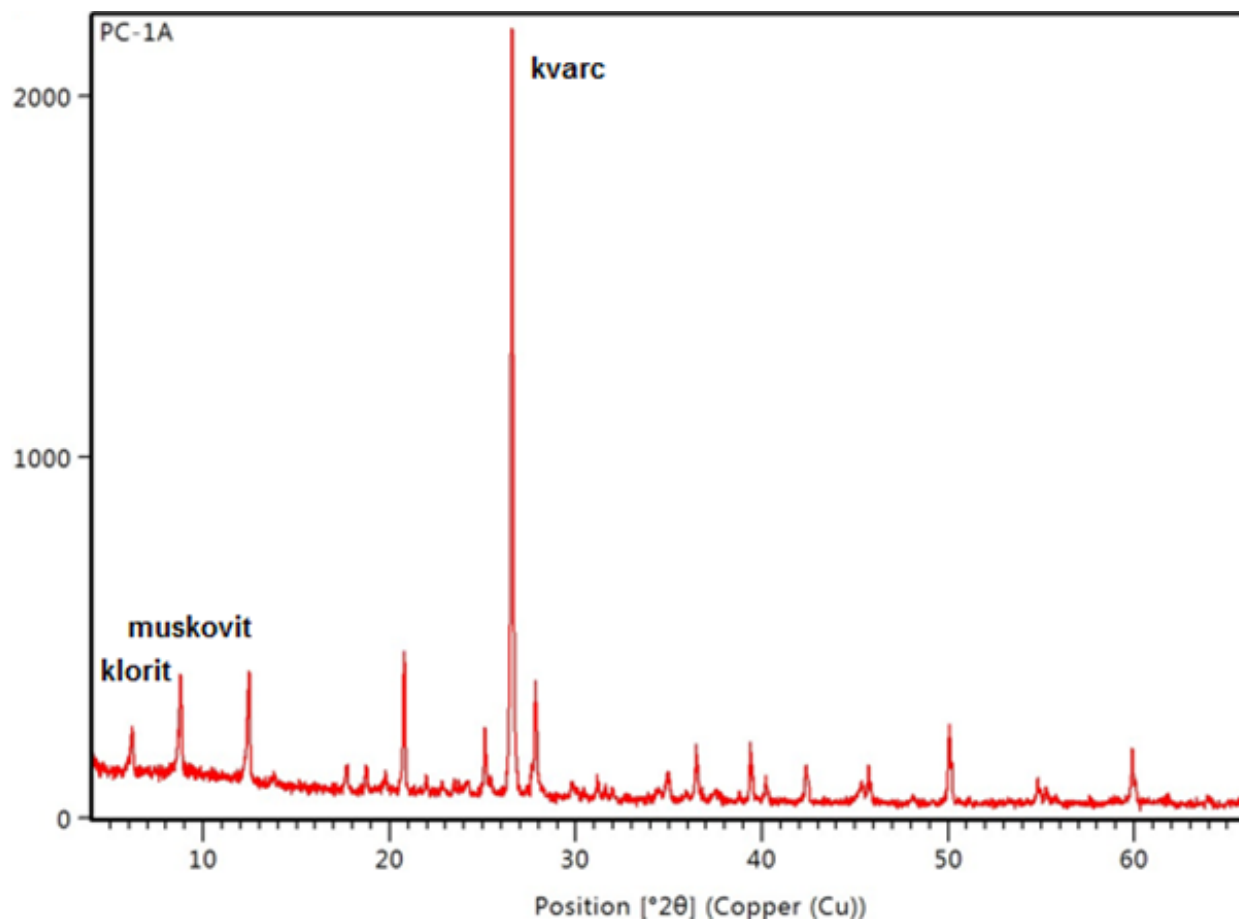


## Uzorak PC-1A

Tablica s detektiranim mineralnim fazama, položajima njihovih maksimuma i pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [°2 $\theta$ ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
6,18	14,2942	6	klorit
8,78	10,0678	13	muskovit
12,47	7,0991	14	klorit
13,78	6,4286	1	albit
17,71	5,0073	3	muskovit
18,77	4,7278	3	klorit
19,78	4,4880	2	muskovit
20,80	4,2704	18	kvarc, muskovit
21,99	4,0419	2	albit
22,90	3,8842	1	muskovit
23,50	3,7832	3	albit
24,20	3,6781	2	albit
25,13	3,5432	9	klorit
25,43	3,4995	3	muskovit, albit
26,58	3,3537	100	kvarc, muskovit
27,85	3,2040	15	muskovit, albit
29,88	2,9905	1	muskovit
30,45	2,9332	2	albit
31,19	2,8676	2	muskovit, albit
31,60	2,8316	1	klorit
31,97	2,7972	2	muskovit, albit
34,42	2,6033	2	muskovit
34,99	2,5646	3	muskovit, albit
35,94	2,4967	1	muskovit, albit
36,48	2,4634	7	kvarc, muskovit, albit
37,54	2,3957	1	muskovit, albit
38,80	2,3189	1	muskovit, albit
39,38	2,2880	7	kvarc, albit
40,20	2,2431	3	kvarc, muskovit
42,36	2,1336	5	kvarc, muskovit, albit
45,38	1,9984	2	muskovit, albit
45,77	1,9826	3	kvarc, muskovit, albit
48,11	1,8914	1	muskovit, albit
50,07	1,8203	10	kvarc, muskovit, albit
54,81	1,6750	3	kvarc, muskovit
55,28	1,6619	2	kvarc, muskovit
55,77	1,6470	1	muskovit
59,01	1,5640	1	
59,88	1,5447	7	kvarc, muskovit
61,79	1,5003	1	muskovit
64,02	1,4544	1	kvarc, muskovit

### Rendgenogram preparata uzorka PC-1A.

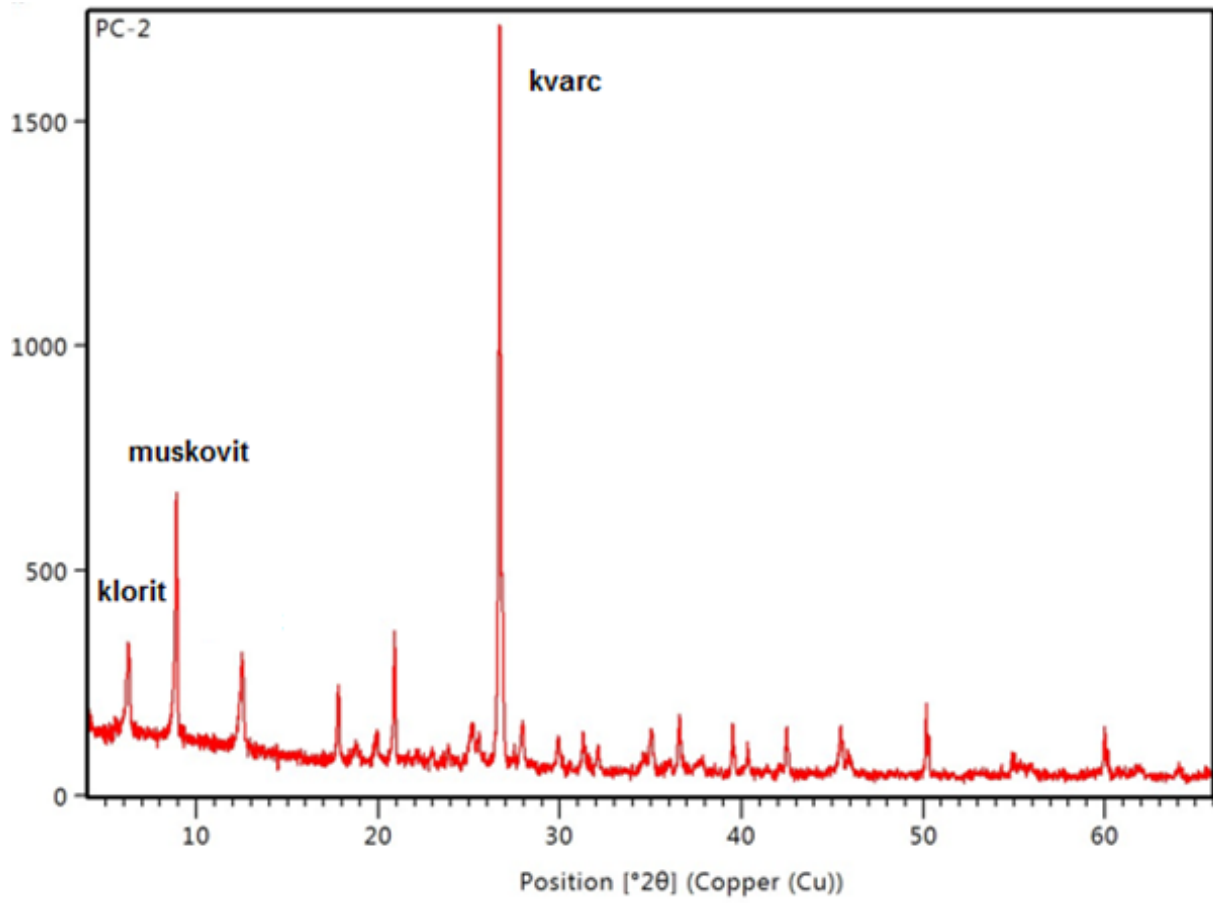


## Uzorak PC-2

Tablica s detektiranim mineralnim fazama, položajima njihovih maksimuma i pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [°2 $\theta$ ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
6,30	14,0382	12	klorit
8,92	9,9151	32	muskovit
12,53	7,0637	12	klorit
17,84	4,9718	8	muskovit
18,79	4,7227	2	klorit
19,92	4,4580	4	muskovit
20,90	4,2499	18	kvarc, muskovit
21,68	4,0963	1	muskovit, plagioklas
22,18	4,0047	2	
22,99	3,8656	2	muskovit, plagioklas
23,60	3,7665	2	plagioklas
23,87	3,7273	2	muskovit, plagioklas
25,20	3,5336	6	klorit
25,55	3,4863	4	muskovit, plagioklas
26,69	3,3404	100	kvarc, muskovit
27,50	3,2410	3	plagioklas
27,94	3,1930	6	muskovit, plagioklas
29,93	2,9859	4	muskovit, plagioklas
30,57	2,9224	1	plagioklas
31,31	2,8573	4	muskovit, plagioklas
32,09	2,7897	2	muskovit, plagioklas
34,61	2,5896	2	muskovit
35,07	2,5591	5	muskovit
36,09	2,4869	2	muskovit
36,58	2,4563	8	kvarc, muskovit, plagioklas
37,74	2,3840	2	muskovit
39,51	2,2810	6	kvarc, plagioklas
40,33	2,2365	4	kvarc, muskovit, plagioklas
42,47	2,1284	6	kvarc, muskovit, plagioklas
45,48	1,9944	7	muskovit, plagioklas
50,18	1,8166	10	kvarc, muskovit, plagioklas
50,33	1,8161	5	
54,90	1,6710	2	kvarc, muskovit, plagioklas
55,31	1,6597	2	kvarc, muskovit, plagioklas
55,92	1,6430	2	muskovit, plagioklas
59,99	1,5409	6	kvarc, plagioklas
61,91	1,4976	1	plagioklas
64,06	1,4524	1	kvarc, plagioklas

**Rendgenogram preparata uzorka PC-2.**



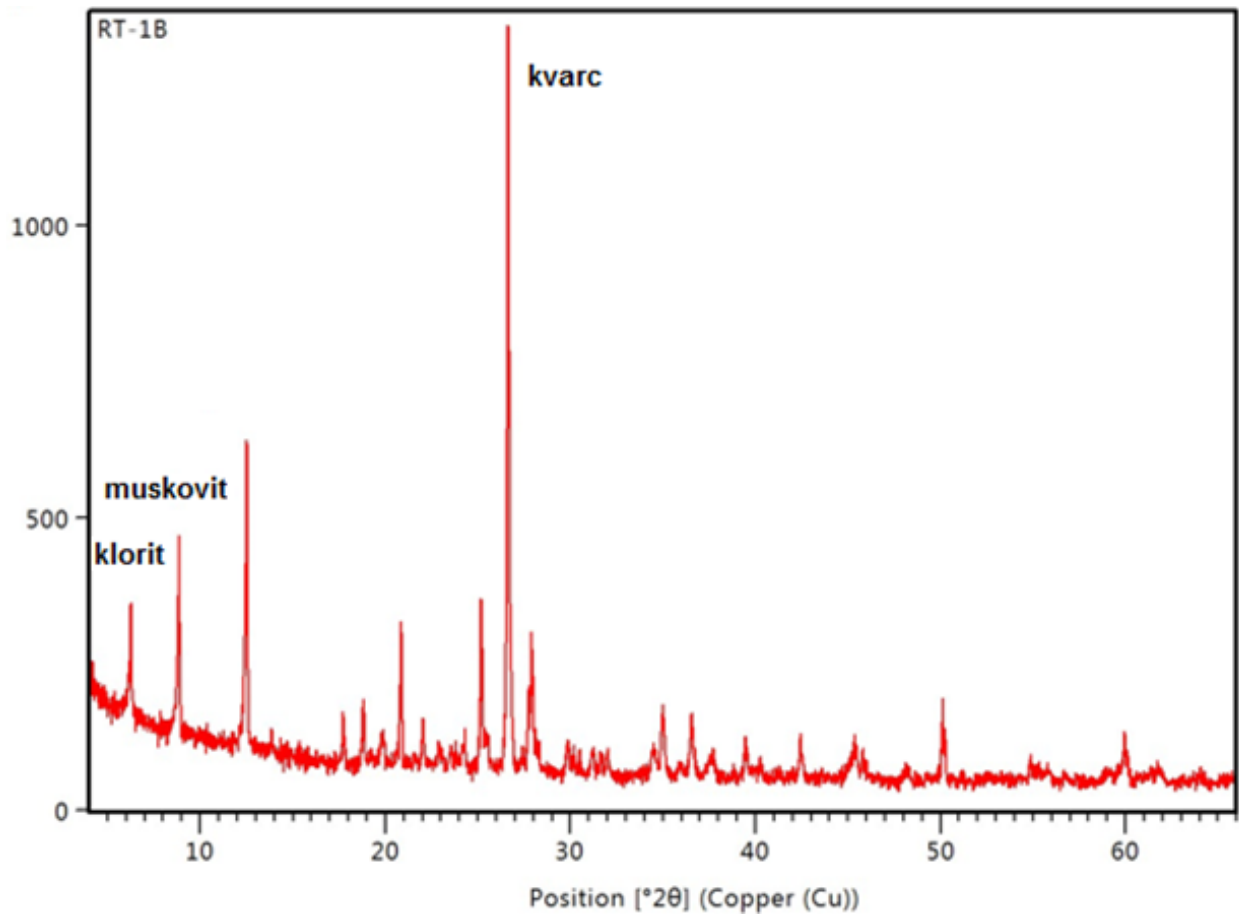


## Uzorak RT-1B

Tablica s detektiranim mineralnim fazama, položajima njihovih maksimuma i pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [°2 $\theta$ ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
6,27	14,0971	15	klorit
8,87	9,9744	25	muskovit
12,54	7,0603	40	klorit
13,93	6,3542	2	albit, albit/plagioklas
17,75	4,9967	6	muskovit
18,83	4,7121	9	klorit
19,87	4,4676	4	muskovit, albit/plagioklas
20,86	4,2588	20	kvarc
22,05	4,0311	7	albit, albit/plagioklas
22,87	3,8862	4	muskovit, albit/plagioklas
23,53	3,7784	3	albit, albit/plagioklas
23,84	3,7297	5	muskovit
24,26	3,6686	4	albit, albit/plagioklas
25,19	3,5355	24	klorit, albit/plagioklas
26,64	3,3466	100	kvarc, albit, muskovit
27,42	3,2502	4	albit/plagioklas
27,91	3,1963	19	albit, muskovit, albit/plagioklas
29,92	2,9861	3	muskovit, albit/plagioklas
30,23	2,9541	4	albit, albit/plagioklas
30,50	2,9282	4	albit, albit/plagioklas
31,27	2,8607	3	albit, muskovit, albit/plagioklas
31,71	2,8195	3	klorit, albit/plagioklas
32,01	2,7957	3	albit, muskovit
34,49	2,6007	4	klorit
35,01	2,5627	9	klorit, albit, muskovit
36,55	2,4588	8	kvarc, klorit, albit, albit/plagioklas
37,66	2,3886	2	klorit, albit, albit/plagioklas
39,45	2,2844	5	kvarc, albit, albit/plagioklas
40,30	2,2382	2	kvarc, albit/plagioklas
42,44	2,1301	6	kvarc, albit, albit/plagioklas
45,41	1,9975	5	albit, muskovit, albit/plagioklas
45,84	1,9779	5	kvarc, albit, albit/plagioklas
48,18	1,8889	2	klorit, albit, albit/plagioklas
50,12	1,8185	10	kvarc, klorit, albit, albit/plagioklas
50,27	1,8180	6	
54,86	1,6721	3	kvarc, albit, albit/plagioklas
55,32	1,6593	3	kvarc, klorit, albit/plagioklas
55,79	1,6465	3	albit
59,96	1,5416	7	kvarc, albit, albit/plagioklas
61,68	1,5025	2	albit, albit/plagioklas
64,02	1,4531	1	kvarc, albit, albit/plagioklas

**Rendgenogram preparata uzorka RT-1B.**

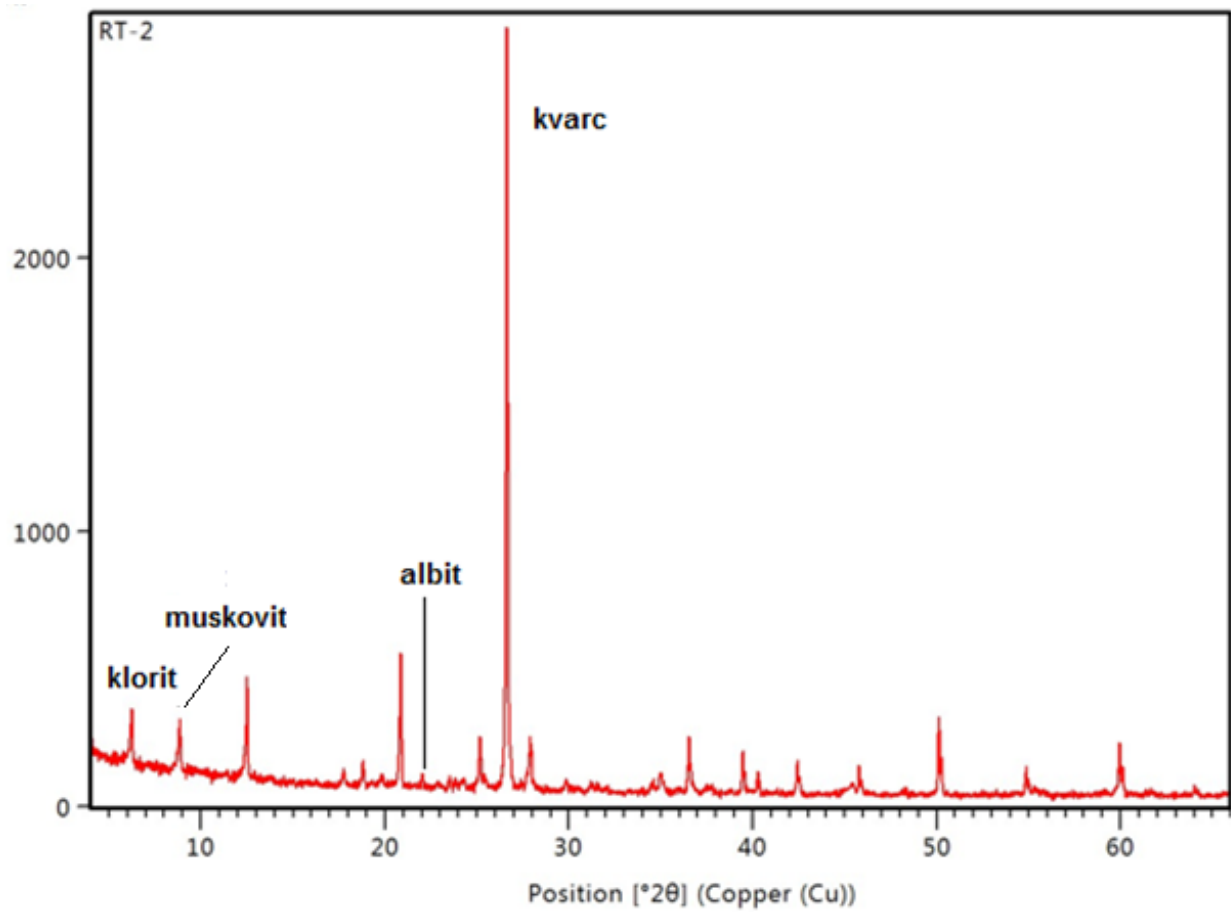


## Uzorak RT-2

Tablica s detektiranim mineralnim fazama, položajima njihovih maksimuma i pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [°2 $\theta$ ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
6,26	14,1223	7	klorit
8,87	9,9677	7	muskovit
12,51	7,0739	13	klorit
17,77	4,9913	2	muskovit
18,82	4,7150	3	klorit
19,84	4,4758	1	muskovit
20,87	4,2571	18	kvarc
22,06	4,0302	2	albit
22,89	3,8823	1	muskovit
23,52	3,7818	1	albit
23,85	3,7276	2	muskovit
24,30	3,6595	2	albit
25,19	3,5362	7	klorit
26,64	3,3435	100	kvarc, muskovit, albit
26,72	3,3422	43	
27,93	3,1920	6	muskovit, albit
29,86	2,9900	1	muskovit
31,49	2,8389	1	klorit, albit
34,54	2,5946	1	klorit
34,95	2,5649	2	klorit, muskovit, albit
36,54	2,4571	7	kvarc, klorit, albit
37,66	2,3863	1	klorit, albit
39,46	2,2817	6	kvarc, albit
40,30	2,2363	3	kvarc
42,45	2,1278	4	kvarc, albit
45,42	1,9951	1	muskovit, albit
45,80	1,9795	4	kvarc, albit
50,14	1,8181	10	kvarc, klorit, albit
50,27	1,8179	5	
54,88	1,6717	4	kvarc, albit
59,95	1,5417	7	kvarc, albit
60,12	1,5416	4	
61,67	1,5028	1	albit
64,02	1,4533	1	kvarc, albit

### Rendgenogram preparata uzorka RT-2.

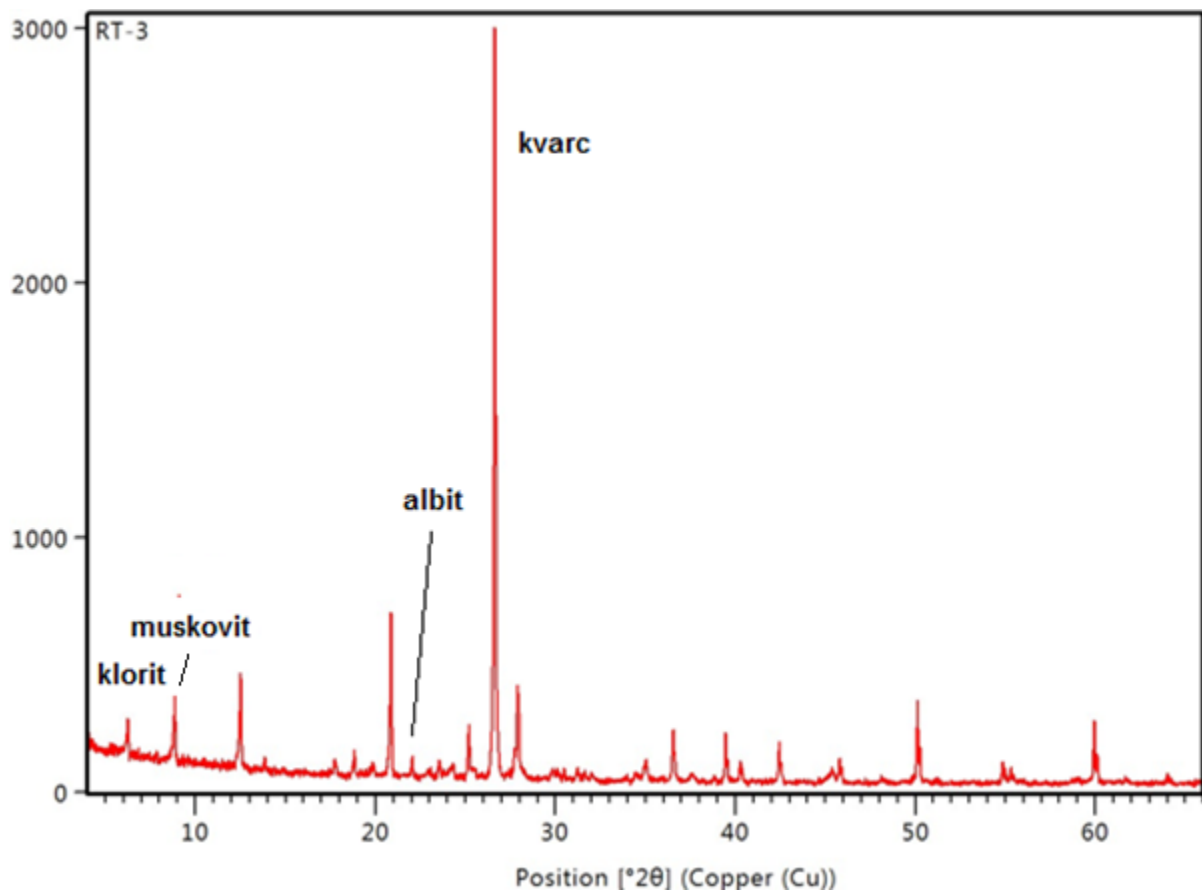


### Uzorak RT-3

Tablica s detektiranim mineralnim fazama, položajima njihovih maksimuma i pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [ $2\theta$ ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
6,27	14,0955	4	klorit
8,87	9,9700	9	muskovit
12,53	7,0639	12	klorit
13,85	6,3926	2	albit
17,75	4,9962	2	muskovit
18,84	4,7106	3	klorit
19,87	4,4694	1	muskovit
20,86	4,2584	21	kvarc
22,05	4,0315	3	albit
23,09	3,8513	1	albit
23,56	3,7763	2	albit
24,30	3,6634	2	albit
25,19	3,5351	7	klorit
26,64	3,3439	100	kvarc, albit, muskovit
26,72	3,3422	43	
27,90	3,1950	13	albit, muskovit
29,85	2,9909	1	muskovit
30,11	2,9658	2	albit
30,49	2,9296	2	albit
31,24	2,8605	2	albit, muskovit
31,63	2,8265	1	klorit, albit
32,03	2,7922	1	albit, muskovit
34,47	2,5999	1	klorit
35,03	2,5594	3	klorit, albit, muskovit
36,54	2,4568	7	kvarc, klorit, albit
37,61	2,3898	1	klorit, albit
39,47	2,2813	6	kvarc, albit
40,29	2,2367	3	kvarc
42,46	2,1274	6	kvarc, albit
45,42	1,9954	2	albit, muskovit
45,80	1,9797	3	kvarc, albit
48,19	1,8868	1	klorit, albit
50,13	1,8181	11	kvarc, klorit, albit
50,28	1,8178	5	
54,86	1,6721	3	kvarc, albit
55,32	1,6593	2	kvarc, klorit
59,96	1,5415	9	kvarc, albit
60,12	1,5417	4	
61,66	1,5030	0	albit
64,08	1,4520	1	kvarc, albit

### Rendgenogram preparata uzorka RT-3.

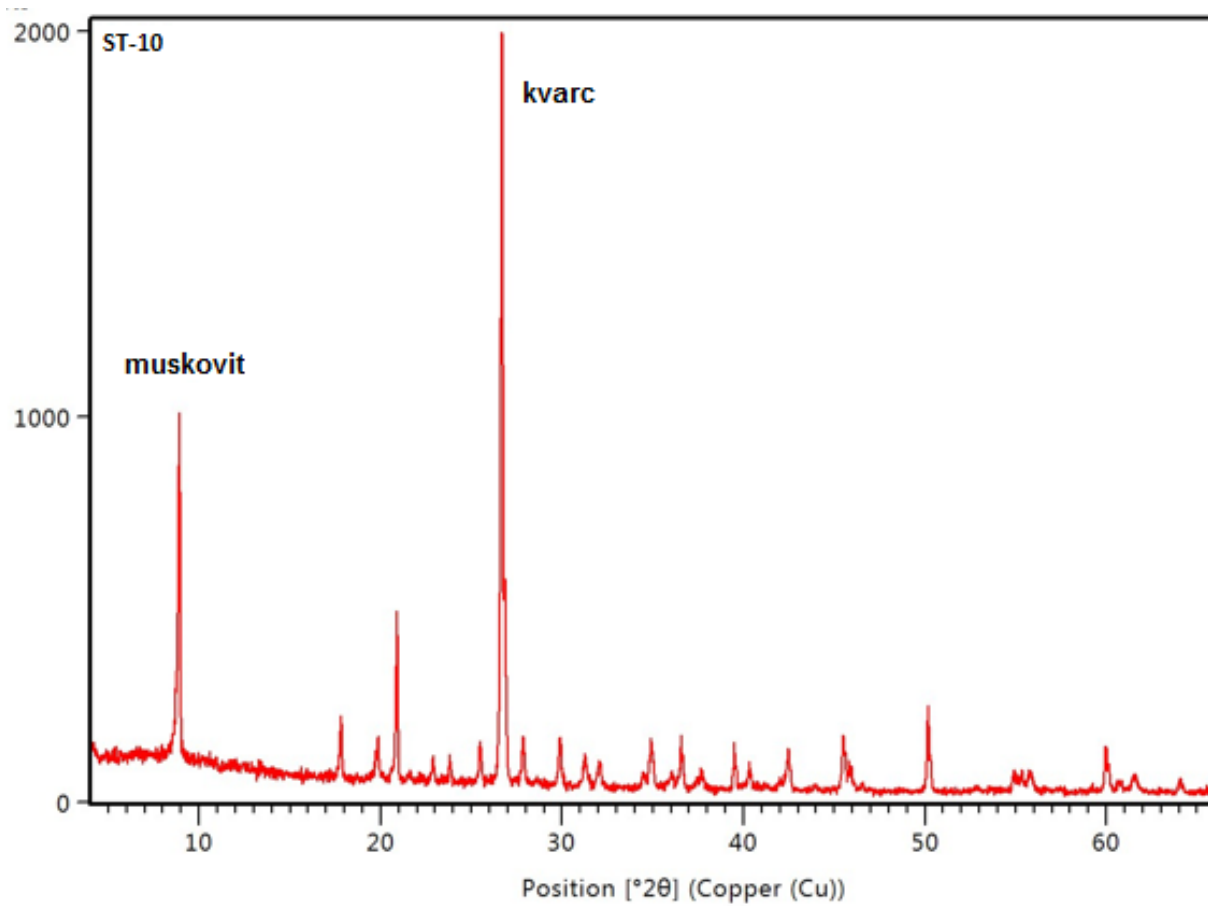


## Uzorak ST-10

Tablica s detektiranim mineralnim fazama, položajima njihovih maksimuma i pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [°2 $\theta$ ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
8,93	9,9022	45	muskovit
17,85	4,9704	8	muskovit
19,88	4,4664	5	muskovit
20,91	4,2475	21	kvarc, muskovit
22,90	3,8838	3	muskovit
23,82	3,7353	3	muskovit
25,50	3,4926	6	muskovit
26,68	3,3414	100	kvarc, muskovit
26,87	3,3181	28	muskovit
27,89	3,1985	6	muskovit
29,90	2,9881	7	muskovit
31,28	2,8594	4	muskovit
32,06	2,7917	4	muskovit
34,51	2,5989	2	muskovit
34,94	2,5681	6	muskovit
36,07	2,4902	2	muskovit
36,57	2,4571	7	kvarc, muskovit
37,72	2,3849	2	muskovit
39,49	2,2820	6	kvarc
40,32	2,2368	4	kvarc, muskovit
42,48	2,1279	6	kvarc, muskovit
45,50	1,9937	7	muskovit
45,85	1,9776	4	kvarc
50,18	1,8181	11	kvarc
54,89	1,6727	2	kvarc, muskovit
55,38	1,6576	3	kvarc
55,78	1,6481	3	muskovit
57,50	1,6016	1	muskovit
59,27	1,5579	1	muskovit
60,01	1,5416	6	kvarc, muskovit
60,64	1,5258	2	muskovit
60,88	1,5204	2	muskovit
61,52	1,5073	2	muskovit
64,05	1,4538	2	kvarc, muskovit

### Rendgenogram preparata uzorka ST-10.



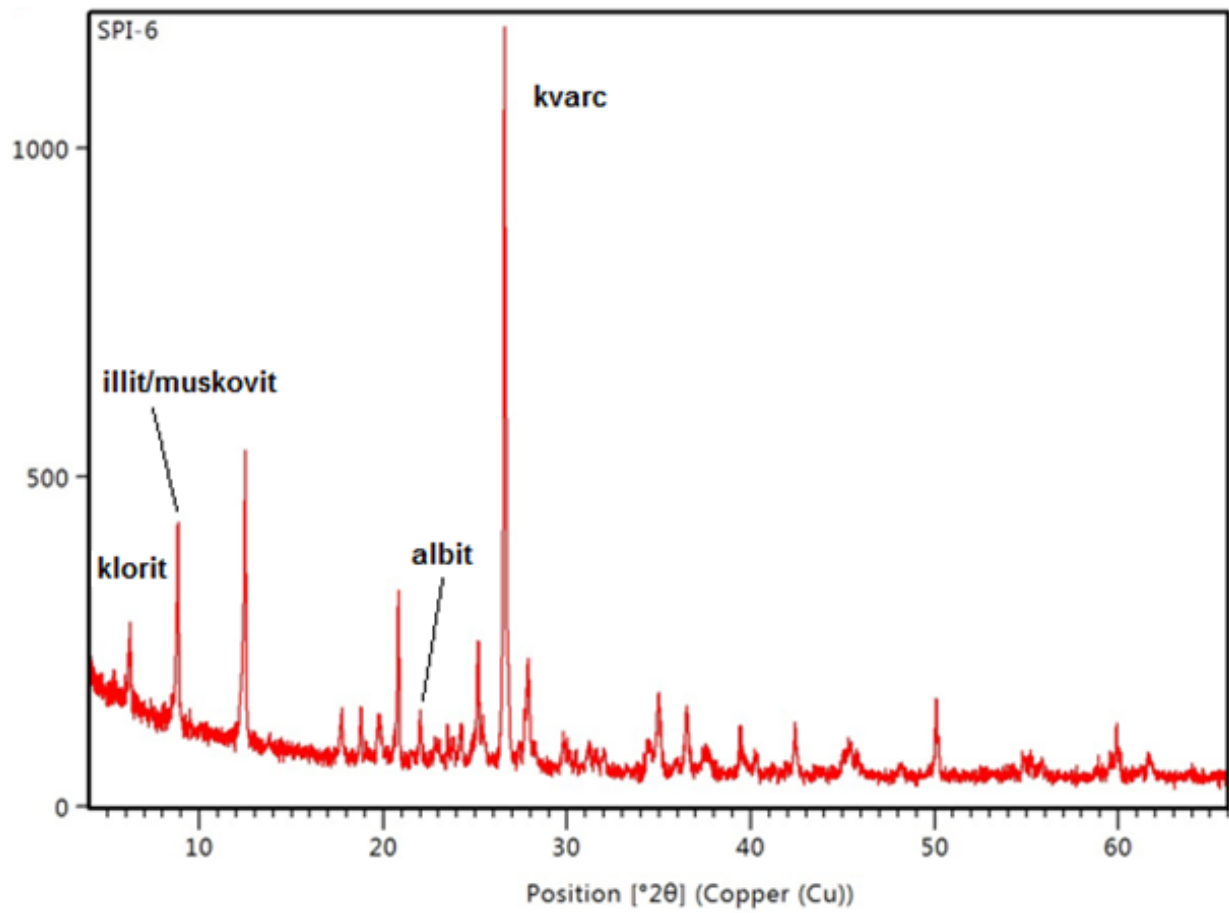


## Uzorak SPI-6

Tablica s detektiranim mineralnim fazama, položajima njihovih maksimuma i pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [°2 $\theta$ ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
6,23	14,1797	10	klorit
8,85	9,9884	25	ilit/muskovit
12,50	7,0816	38	klorit
17,74	5,0010	6	ilit/muskovit
18,81	4,7176	6	klorit
19,79	4,4861	6	ilit/muskovit
20,83	4,2642	23	kvarc
22,00	4,0396	5	albit
22,91	3,8816	2	albit, ilit/muskovit
23,46	3,7887	4	albit
23,86	3,7269	5	ilit/muskovit
24,27	3,6670	5	albit
25,18	3,5363	17	klorit
26,61	3,3504	100	kvarc, albit, ilit/muskovit
27,90	3,1981	14	albit, ilit/muskovit
29,82	2,9966	4	ilit/muskovit
30,42	2,9357	3	albit
31,19	2,8676	3	albit, ilit/muskovit
31,65	2,8250	4	klorit
32,00	2,7972	3	albit, ilit/muskovit
34,43	2,6051	4	klorit
34,98	2,5648	11	klorit, albit, ilit/muskovit
36,50	2,4616	8	kvarc, klorit, albit, ilit/muskovit
37,59	2,3927	3	klorit, albit
39,43	2,2856	6	kvarc, albit
40,29	2,2386	2	kvarc, ilit/muskovit
42,41	2,1316	7	kvarc, albit
45,33	2,0008	4	albit, ilit/muskovit
45,77	1,9806	3	kvarc, albit
48,15	1,8899	1	klorit, albit
50,10	1,8209	9	kvarc, klorit, albit
54,83	1,6744	2	kvarc, albit
55,26	1,6609	3	kvarc, klorit
55,85	1,6447	2	albit
58,93	1,5659	3	klorit, albit
59,56	1,5508	3	klorit, albit
59,91	1,5440	7	kvarc, albit
61,72	1,5029	3	albit, ilit/muskovit
64,01	1,4533	2	kvarc, albit

### Rendgenogram preparata uzorka SPI-6.

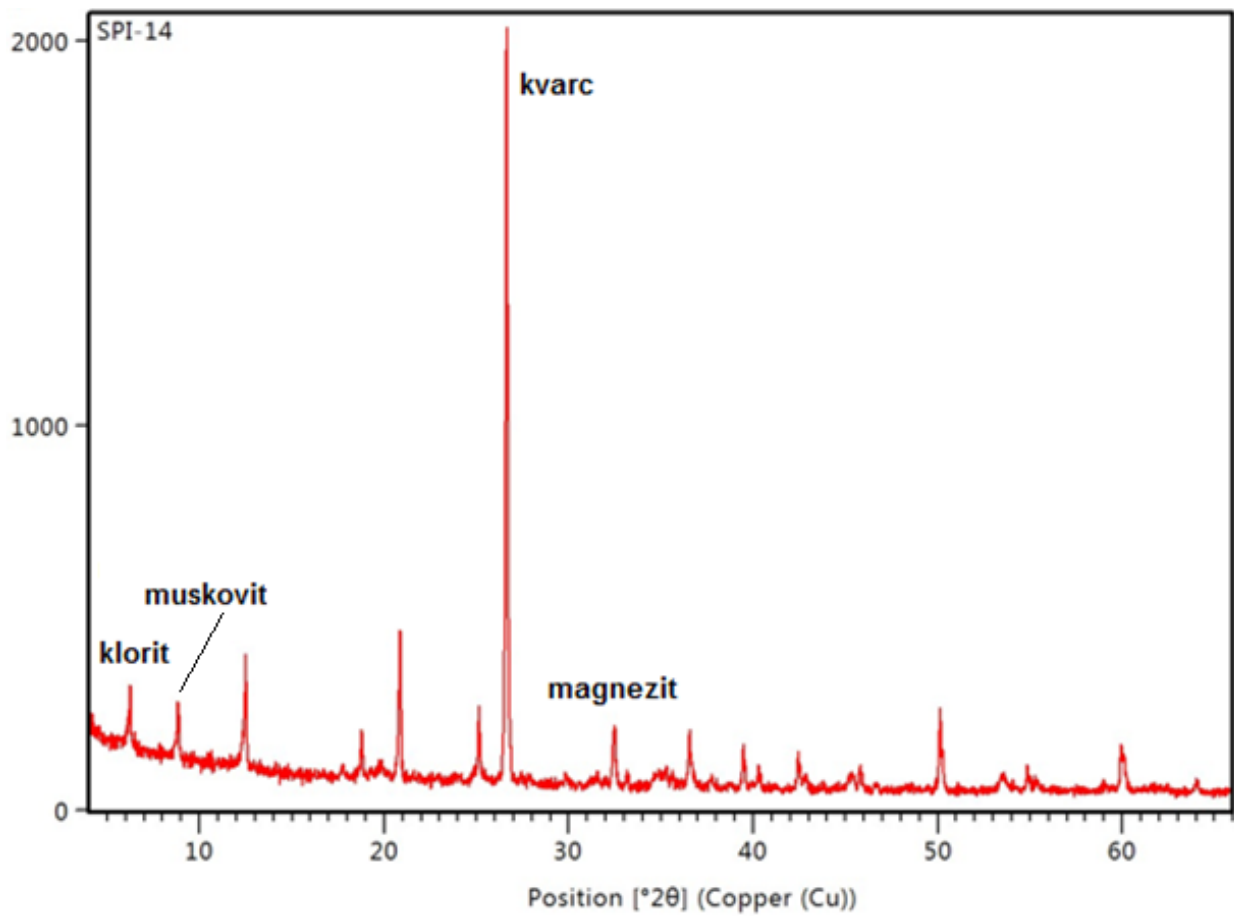


## Uzorak SPI-14

Tablica s detektiranim mineralnim fazama, položajima njihovih maksimuma i pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [ $2\theta$ ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
6,25	14,1323	8	klorit, klorit
8,86	9,9774	7	muskovit
12,51	7,0756	15	klorit, klorit
17,79	4,9857	1	muskovit
18,80	4,7210	6	klorit, klorit
19,83	4,4780	2	muskovit
20,87	4,2561	20	kvarc
25,15	3,5407	8	klorit, magnezit, klorit
26,64	3,3457	100	kvarc, muskovit
29,87	2,9912	1	muskovit
31,63	2,8269	2	klorit, klorit
32,49	2,7557	8	magnezit
33,17	2,7010	2	kvarc
34,84	2,5750	1	muskovit, klorit
35,31	2,5401	3	klorit
35,69	2,5135	2	magnezit
36,55	2,4588	7	kvarc, klorit
37,75	2,3830	1	klorit, klorit
38,73	2,3232	1	magnezit
39,48	2,2826	6	kvarc
40,33	2,2362	2	kvarc
42,45	2,1295	5	kvarc, muskovit
42,82	2,1118	2	magnezit
45,41	1,9975	2	muskovit, klorit
45,82	1,9805	3	kvarc
46,62	1,9484	1	magnezit
50,13	1,8197	11	kvarc, klorit, klorit
53,51	1,7126	2	magnezit
54,89	1,6728	2	kvarc
55,34	1,6588	2	kvarc, klorit, klorit
59,04	1,5633	1	klorit, klorit
59,94	1,5433	6	kvarc, klorit
64,03	1,4543	1	kvarc

**Rendgenogram preparata uzorka SPI-14.**

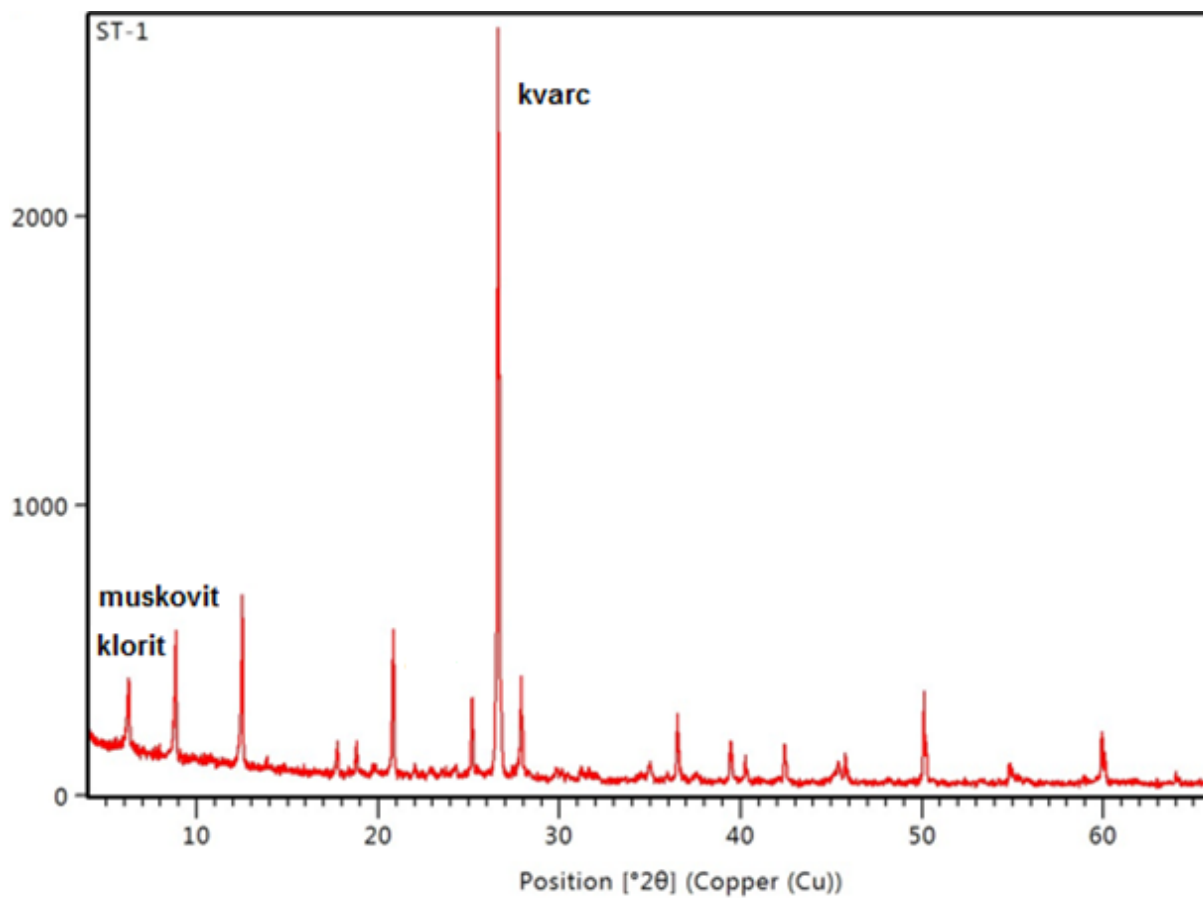


## Uzorak ST-1

Tablica s detektiranim mineralnim fazama, položajima njihovih maksimuma i pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [ $2\theta$ ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
6,24	14,1627	9	klorit
8,85	9,9879	17	muskovit
12,52	7,0695	22	klorit
17,77	4,9922	4	muskovit
18,83	4,7137	4	klorit
19,81	4,4825	1	muskovit
20,84	4,2626	19	kvarc
22,02	4,0359	1	albit
24,27	3,6669	1	albit
25,19	3,5359	10	klorit
26,62	3,3485	100	kvarc, albit
27,90	3,1982	13	muskovit, albit
31,20	2,8664	1	muskovit, albit
31,60	2,8292	2	klorit, albit
32,07	2,7885	1	muskovit, albit
34,50	2,5974	1	klorit
35,00	2,5640	2	klorit, muskovit, albit
35,95	2,4958	1	muskovit, albit
36,53	2,4601	9	kvarc, klorit, albit
37,55	2,3951	1	klorit, albit
39,43	2,2851	5	kvarc, albit
40,28	2,2391	4	kvarc
42,42	2,1308	5	kvarc, muskovit, albit
45,42	1,9968	2	muskovit, albit
45,80	1,9812	2	kvarc, albit
50,13	1,8184	11	kvarc, albit
50,25	1,8187	5	
54,86	1,6720	2	kvarc, albit
55,27	1,6608	1	kvarc, klorit
59,02	1,5638	1	klorit, albit
59,94	1,5420	7	kvarc, albit
60,09	1,5423	4	
64,00	1,4536	1	kvarc, albit

### Rendgenogram preparata uzorka ST-1.

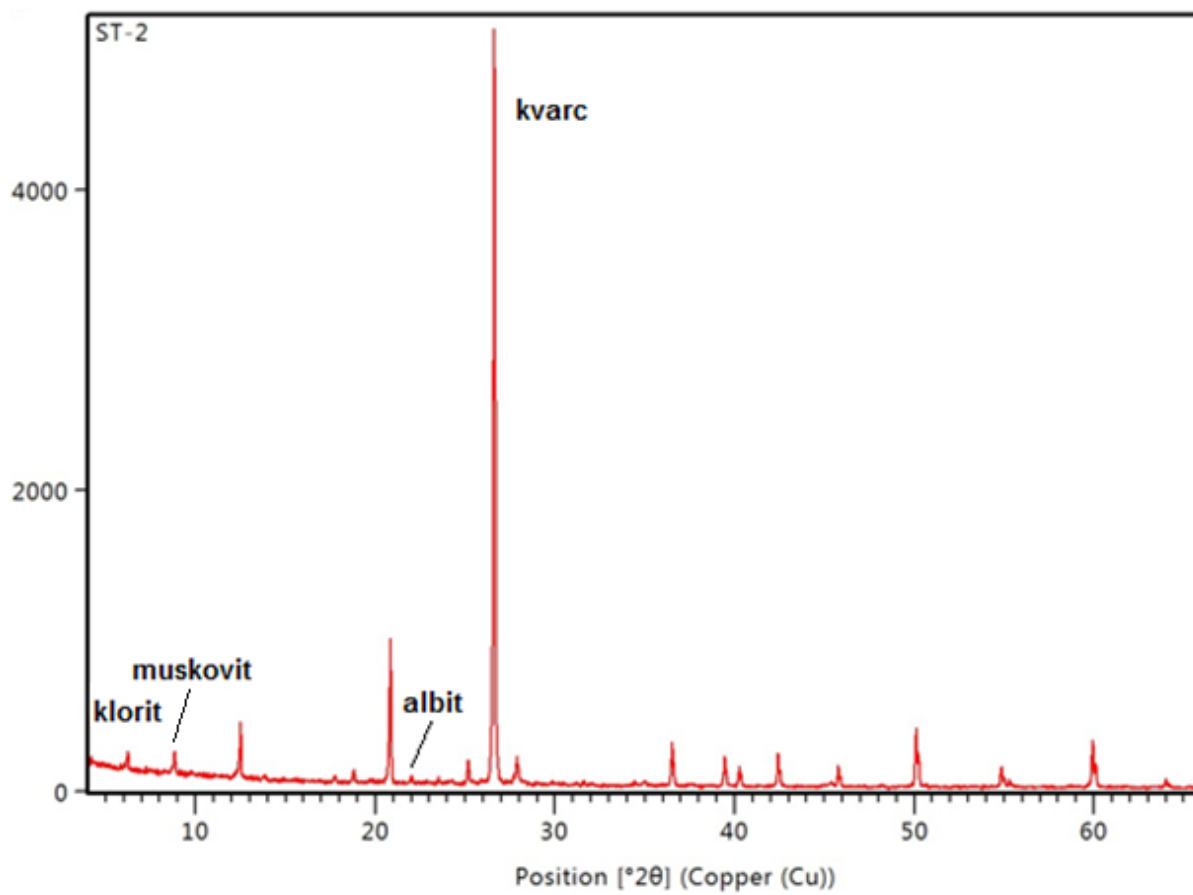


## Uzorak ST-2

Tablica s detektiranim mineralnim fazama, položajima njihovih maksimuma i pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [ $2\theta$ ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
6,24	14,1716	2	klorit
8,86	9,9757	3	muskovit
12,52	7,0718	7	klorit
13,86	6,3873	0	albit
17,77	4,9926	1	muskovit
18,81	4,7168	2	klorit
20,84	4,2617	19	kvarc
22,03	4,0343	1	albit
25,18	3,5368	3	klorit
26,63	3,3451	100	kvarc, albit
26,71	3,3436	44	
27,91	3,1944	3	muskovit, albit
31,61	2,8286	1	klorit
34,49	2,5982	1	klorit
35,01	2,5610	1	klorit, muskovit, albit
36,53	2,4578	6	kvarc, klorit, albit
37,49	2,3969	0	albit
39,45	2,2825	4	kvarc, albit
39,55	2,2823	2	
40,29	2,2368	3	kvarc
42,44	2,1281	4	kvarc, muskovit, albit
45,37	1,9975	1	muskovit, albit
45,78	1,9805	3	kvarc, albit
48,22	1,8858	0	klorit, albit
50,12	1,8187	8	kvarc, albit
50,27	1,8181	4	
54,86	1,6722	3	kvarc, albit
55,32	1,6592	1	kvarc, klorit
59,94	1,5420	6	kvarc, albit
60,11	1,5418	3	
64,00	1,4536	1	kvarc, albit

## Rendgenogram preparata uzorka ST-2.



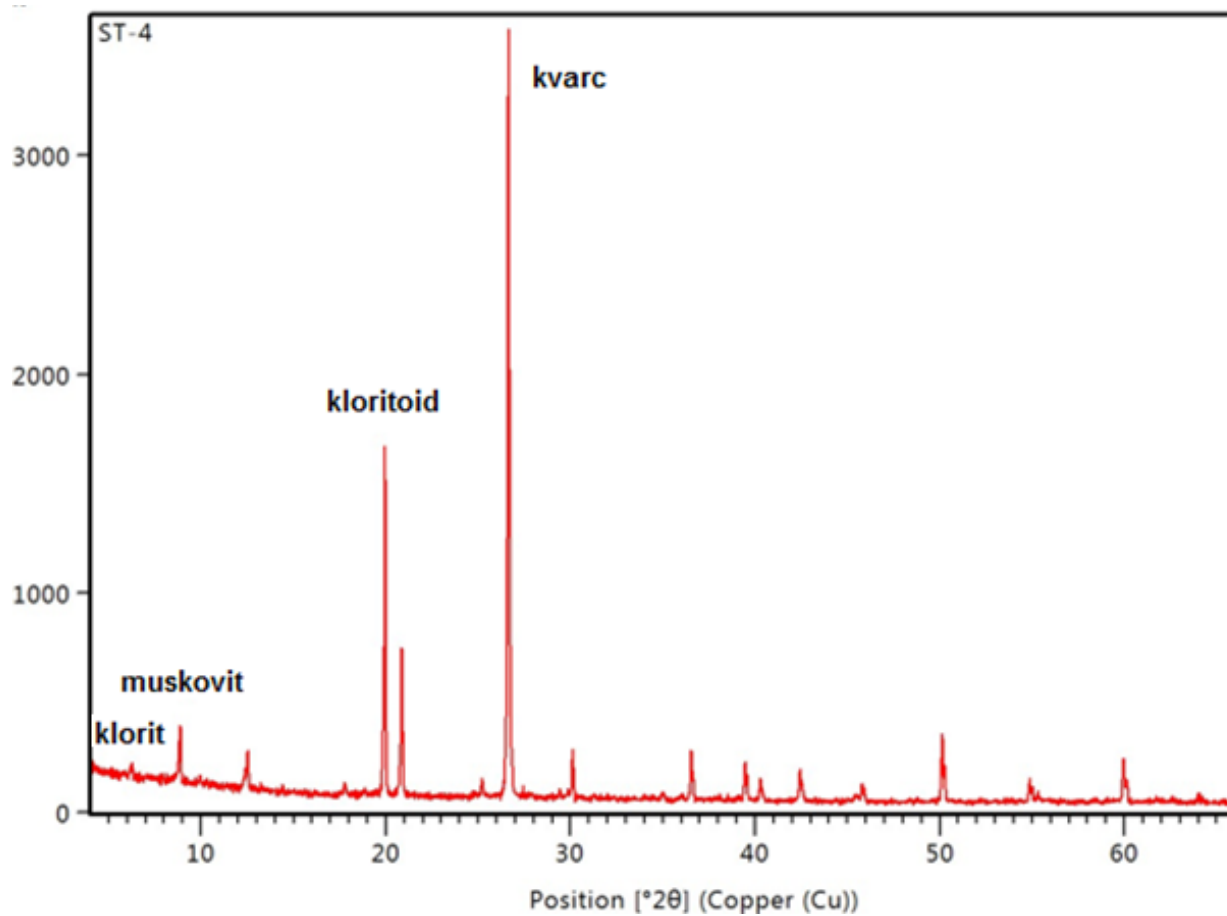


## Uzorak ST-4

Tablica s detektiranim mineralnim fazama, položajima njihovih maksimuma i pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [°2 $\theta$ ]	d-vrijednost [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
6,24	14,1679	1	klorit
8,89	9,9420	7	muskovit
12,55	7,0544	5	klorit
17,78	4,9891	1	muskovit
19,96	4,4493	45	kloritoid
20,87	4,2563	20	kvarc
25,22	3,5313	2	klorit
26,65	3,3450	100	kvarc
30,12	2,9646	6	kalcit, kloritoid
30,20	2,9639	4	
35,03	2,5598	1	kloritoid
36,09	2,4865	1	kalcit
36,55	2,4565	7	kvarc, kloritoid
39,48	2,2808	5	kvarc
40,28	2,2371	3	kvarc
42,45	2,1277	4	kvarc, muskovit, kloritoid
45,47	1,9932	1	muskovit
45,79	1,9798	2	kvarc
50,15	1,8176	9	kvarc
50,28	1,8176	4	
54,89	1,6714	3	kvarc, kloritoid
55,34	1,6588	1	kvarc
59,97	1,5413	5	kvarc, kloritoid
60,13	1,5414	3	
64,02	1,4532	1	kvarc, kloritoid

### Rendgenogram preparata uzorka ST-4.

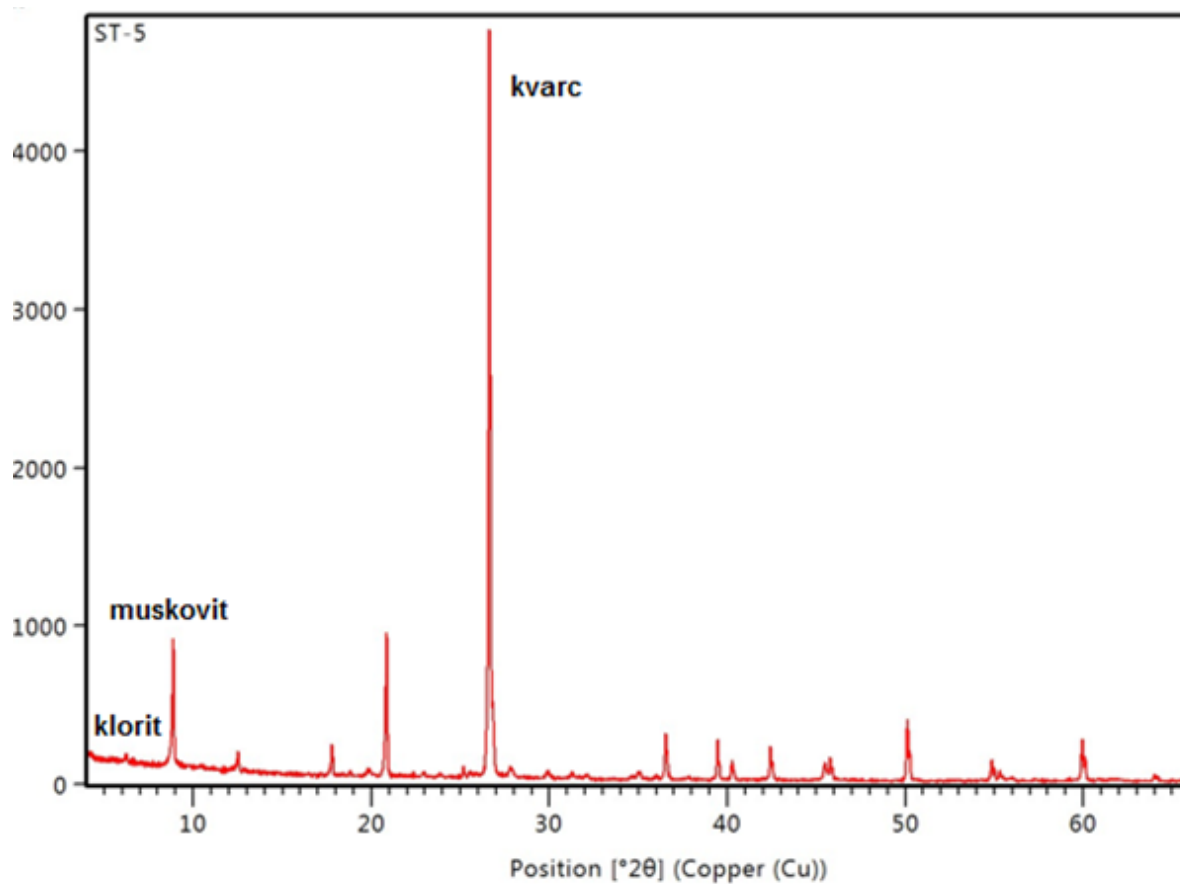


## Uzorak ST-5

Tablica s detektiranim mineralnim fazama, položajima njihovih maksimuma i pripadajućim intenzitetima.

Položaj maksimuma [°2 $\theta$ ]	d-vrijednost [Å]	Re. Int. [%]	Mineral
6,22	14,2040	1	klorit
8,88	9,9545	17	muskovit
12,53	7,0670	2	klorit
17,79	4,9854	4	muskovit
18,80	4,7195	1	klorit
19,92	4,4582	1	muskovit
20,86	4,2593	19	kvarc
22,94	3,8769	1	muskovit
25,18	3,5363	1	klorit
26,64	3,3464	100	kvarc
27,85	3,2040	1	muskovit
29,93	2,9858	1	muskovit
31,29	2,8591	1	muskovit
32,11	2,7876	1	muskovit
34,61	2,5895	0	muskovit, klorit
35,05	2,5602	1	muskovit, klorit
36,05	2,4917	1	muskovit
36,53	2,4599	6	kvarc, muskovit, klorit
37,84	2,3756	1	muskovit
39,46	2,2835	5	kvarc
40,28	2,2391	3	kvarc
42,42	2,1309	4	kvarc, muskovit
45,50	1,9935	2	muskovit
45,81	1,9810	3	kvarc
50,13	1,8183	8	kvarc, klorit
50,27	1,8179	4	
54,88	1,6717	3	kvarc
55,01	1,6721	2	
55,31	1,6596	1	kvarc, muskovit, klorit
55,96	1,6419	1	
59,95	1,5418	5	kvarc
60,11	1,5420	3	
61,87	1,4985	0	
64,01	1,4534	1	kvarc, muskovit

### Rendgenogram preparata uzorka ST-5.



## 11. ŽIVOTOPIS

Ivan Mišur rođen je 24. listopada 1984. godine u Zagrebu. Osnovnu i srednju školu pohađao je u Zagrebu. Nakon završetka opće VIII. gimnazije u Zagrebu, 2003. godine upisuje diplomski studij geologije, smjera mineralogija i petrologija na Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta. Diplomski rad pod nazivom “Petrografske značajke kloritoidnih škriljavaca Medvednice” pod voditeljstvom prof.dr.sc. Dražena Balena i neposrednog voditelja dr.sc. Mirka Belaka, obranio je 21. listopada 2009. godine te stekao naziv **diplomirani inženjer geologije (smjer mineralogija i petrologija)**.

Od 2011. godine zaposlen je na Hrvatskom geološkom institutu kao znanstveni novak na projektu „Osnovna geološka karta Republike Hrvatske 1:50000“. U okviru projekta sudjelovao je u terenskim i kabinetskim istraživanjima magmatskih i metamorfnih stijena Papuka te krednih naslaga Medvednice. Aktivno se služi engleskim jezikom u govoru i pismu. Polje znanstvenog i stručnog interesa su mu magmatske i metamorfne stijene, posebice petrokronologija i geokemija.

Član je Hrvatskog geološkog društva. Dobitnik je stipendije za jednomjesečno znanstveno istraživanje u Beču tijekom 2016. godine. Aktivan je član Speleološkog odsjeka HPD Željezničar iz Zagreba (speleolog) s iskustvom u organizaciji i vođenju istraživanju dubokih jama Dinarskog krša. Član je Hrvatske gorske službe spašavanja, ispit za spašavatelja položio je 2014. godine.

### **Adresa na poslu:**

Ivan Mišur, dipl. inž. geologije

Hrvatski geološki institut

Zavod za geologiju

Sachsova 2

HR-10000 Zagreb

Tel. +385 1 6160-722

E-mail: [imisor@hgi-cgs.hr](mailto:imisor@hgi-cgs.hr)

### **Kućna adresa:**

Fratrovac 20, Zagreb

HR-10000 Zagreb

Mob. +385 95 2346 170

E-mail: [imisor@gmail.com](mailto:imisor@gmail.com)

## **SUDJELOVANJA NA RADIONICAMA I ŠKOLAMA:**

09. – 12.09.2013., Schladming, Austria, 11<sup>th</sup> Workshop of Alpine Geological Studies.

10. – 13.09.2015., Leoben, Austria, MinPet.

23. – 25.09.2015., Osijek, 5 Hrvatski geološki kongres.

26.02.2016., Zagreb, Simpozij doktoranada PMF-a

22 – 23.04.2017., Beč, Austria, Petrochronology: Methods and applications.

## **TEČAJEVI:**

13. – 17.02.2012., Zagreb, PMF, “Klastiti – od uzorka do interpretacije”

19. – 20.12.2013., Zagreb, PMF, “Radionuklidi – alati za praćenje sedimentnih procesa“

17. – 19.03.2014., Zagreb, PMF, “Advanced Geothermobarometry: Modeling pseudosections with Perple\_X”

19. – 30.01.2015., Beč, Austria, University of Vienna, Department of Lithospheric Research – specialization training for zircon separation and preparing mounts for LA-ICP-MS analysis.

2. – 3.03.2015., Beč, Austria, Geologische Bundesanstalt – specialization training on SEM in BSE mode for zircon imaging - preparation for LA-ICP-MS

4. – 6.03.2015., Beč, Austria, University of Vienna, Department of Geological Sciences, specialization training on SEM in CL mode for thin sections imaging as a preparation for microprobe analysis.

11.12.2015., Zagreb Elektronska mikroskopija i difrakcija, RGNF,

03.11. – 03.12.2016., Beč, Austria, University of Vienna, Department of Geological Sciences, awarded with one month research scholarship

## 12. POPIS OBJAVLJENIH RADOVA

### Izvorni znanstveni radovi u CC časopisima:

Brlek, M., Špišić, M., Brčić, V., **Mišur, I.**, Kurečić, T., Miknić, M., Avanić, R., Vrsaljko, D., Slovenec, D. (2016): Mid-Miocene (Badenian) transgression on Mesozoic basement rocks in the Mt. Medvednica area of northern Croatia.- *Facies*, 62/3, 1-21.

Brčić, V., Glumac, B., Fuček, L., Grizelj, A., Horvat, M., Posilović, H., **Mišur, I.**(2017): The Cenomanian-Turonian boundary in the northwestern part of the Adriatic Carbonate Platform (Ćićarija Mtn., Istria, Croatia): Characteristics and implications.- *Facies*, 63/3, 17-20.

### Drugi radovi:

Balen, D., Brlek, M., Ilijanić, N., Jerković, I., Kurečić, T., **Mišur, I.**, Stolić, J. (2015): Morfologija cirkona - primjena u geološkim istraživanjima.- *Suvremena kristalografija u Hrvatskoj / Popović, Stanko (ur.). Zagreb : Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti. 123-134 (predavanje,domaća recenzija,objavljeni rad,znanstveni).*

### Sažeci u zbornicima skupova:

**Mišur, I.**, Belak, M., Balen, D.,(2013): Petrographic features of chloritoid schist from southeastern slopes of Mt. Medvednica, (Zagorje-Mid-Transdanubian zone, Croatia), *Abstracts & Field Guides*, Schuster, Ralf (ur.). Wien : Geologische Bundesanstalt, 66-67.

**Mišur, I.**, Belak, M., Klötzli, U., Balen, D. (2015): Evidence from chloritoid schists for multi-stage metamorphism in the Mt. Medvednica area (Zagorje Mid Transdanubian zone, N Croatia), *Mitteilungen Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, Koller, F. ; Kolitsch, U. ; Tessadri, R. (ur.).Wien, 89-89.

**Mišur, I.**, Belak, M., Balen, D., Klötzli, U. (2015): Metasedimentary rocks from southeastern slopes of Mt. Medvednica, (Zagorje-Mid-Transdanubian zone, Croatia), conclusions from investigation of chloritoid schists, *5. Hrvatski Geološki Kongres, Knjiga Sažetaka*, Horvat, M. ; Wacha, L (ur.). Zagreb: Hrvatski Geološki Institut, 187-188.

**Mišur, I.**, Kurečić, T. (2015): Speleološka ekspedicija Meduza 2015.- *Zbornik sažetaka - Skup speleologa Hrvatske*, Ogulin, 20. - 22. 11. 2015. / Prpić, M., Mihoci, T., Paar, D., Bočić, N. (ur.). Zagreb: Zagrebački speleološki savez, 29-30.

**Mišur, I.**, Belak, M., Balen, D. (2016): Metamorfna evolucija kloritoidnih škriljavaca niskog stupnja metamorfizma na Medvednici, *Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a*, Primožič, I., Hranilović, D. (ur.), Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 64-66.