

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO–MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

IVA LIHTER

GENEZA STIJENA NISKOG STUPNJA METAMORFIZMA ZAPADNOG PAPUKA

Diplomski rad

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO–MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

IVA LIHTER

GENEZA STIJENA NISKOG STUPNJA METAMORFIZMA ZAPADNOG PAPUKA

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

Zagreb, 2015.

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

ZAHVALE

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

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

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

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

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

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

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

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

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

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno–matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

GENEZA STIJENA NISKOG STUPNJA METAMORFIZMA ZAPADNOG PAPUKA

IVA LIHTER

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

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

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

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

Jezik izvornika: hrvatski

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

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

Neposredni voditelj: dr. sc. Zorica Petrincec

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

dr. sc. Darko Tibljaš, red. prof.

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

Datum diplomskog ispita: 27. veljače, 2015.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Master Thesis

GENESIS OF LOW-GRADE METAMORPHIC ROCKS FROM WESTERN PAPUK

IVA LIHTER

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

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

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

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

Original in: Croatian

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

Supervisor: Dražen Balen, PhD, Full Professor

Co-supervisor: Zorica Petrinc, PhD

Reviewers: Dražen Balen, PhD, Full Professor

Darko Tibljaš, PhD, Full Professor

Blanka Cvetko Tešović, PhD, Associate Professor

Date of defense: 27th February, 2015

SADRŽAJ

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

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

Kratice minerala (Whitney & Evans, 2010)

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

ppm - mg/kg

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1. UVOD

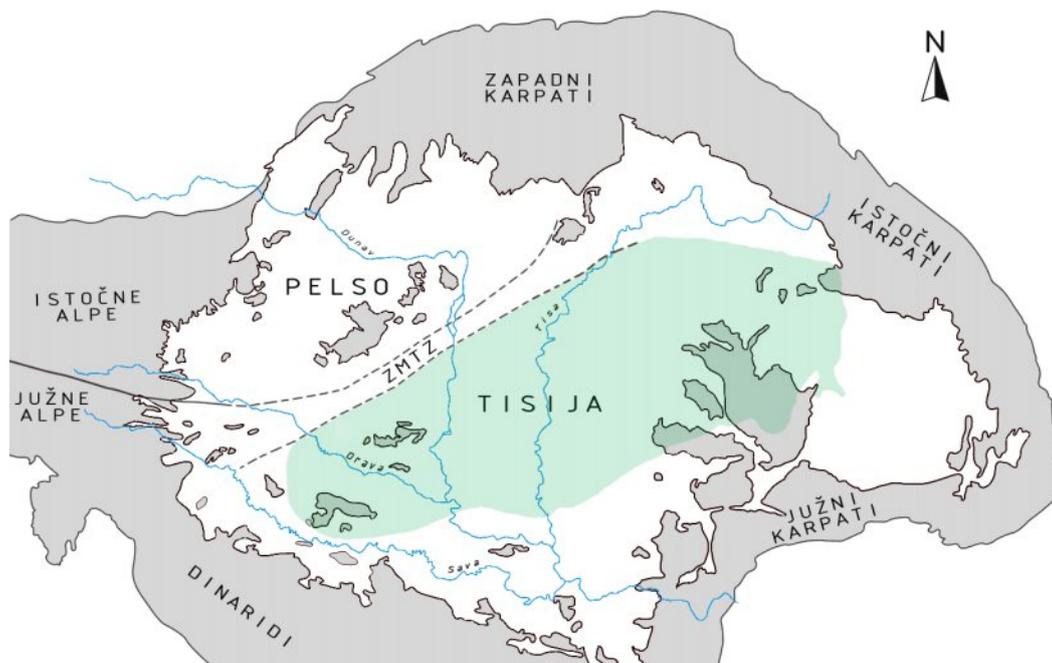
Prethodna istraživanja Papuka, ali i cijelog kompleksa slavonskog gorja, dovela su do uvida u geotektonsku i metamorfnu kompleksnost tog područja. Iako postoje opsežni radovi o problematici slavonskog gorja, mnogi problemi su još uvijek nerazjašnjeni. Primjenom novijih geoloških metoda, čak i na ranije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

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

1.1. Regionalna geotektonika

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

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



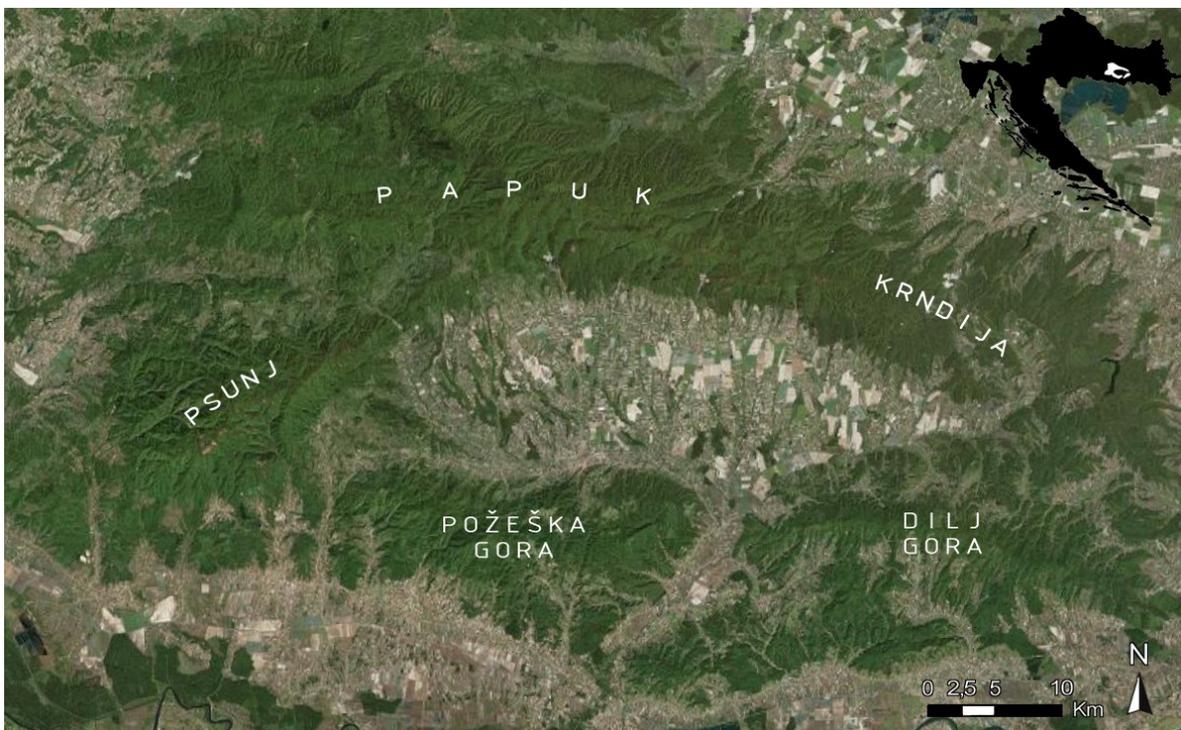
Slika 1.1. Pojednostavljena geotektonska karta Panonskog bazena i okolnih struktura (Preuzeto i izmijenjeno iz: Dolton, 2006 i Márton et al., 2012).

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

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

1.2. Geografski smještaj i geologija istraživanog područja

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



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

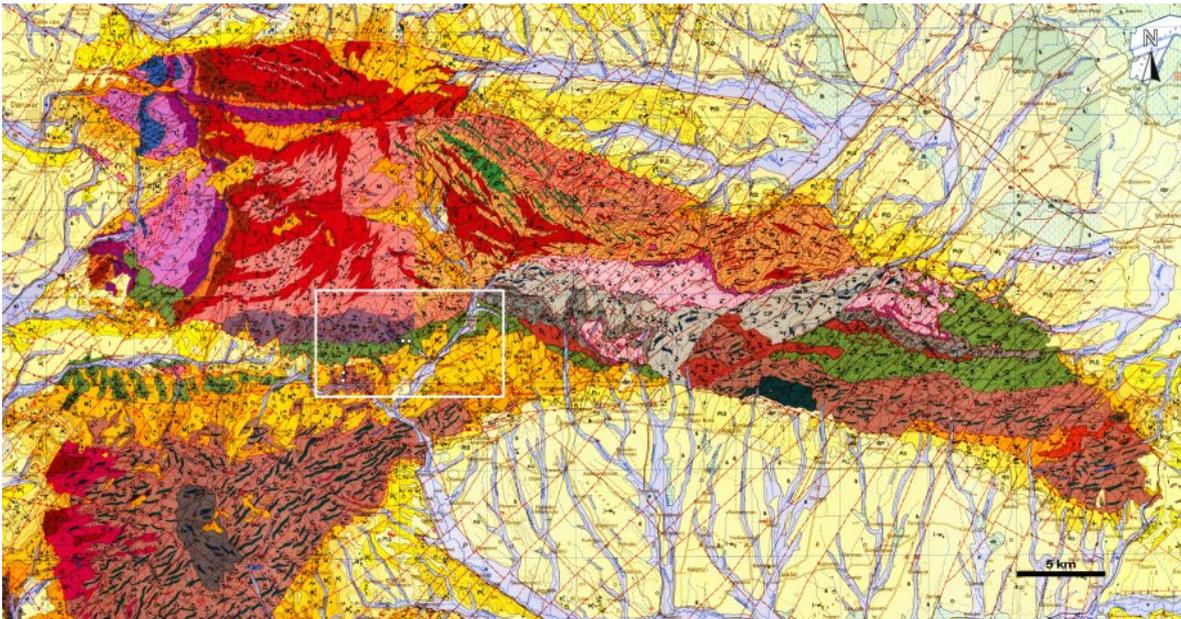
Općenito, Južnotisijski megablock karakteriziraju paleozojske formacije preko kojih transgresivno leže mezozojske formacije. Paleozojske formacije obuhvaćaju stijene vrlo niskog, niskog i srednjeg stupnja metamorfizma, granitoide te migmatite. Mezozojske formacije su znatno manje rasprostranjene i predstavljene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

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

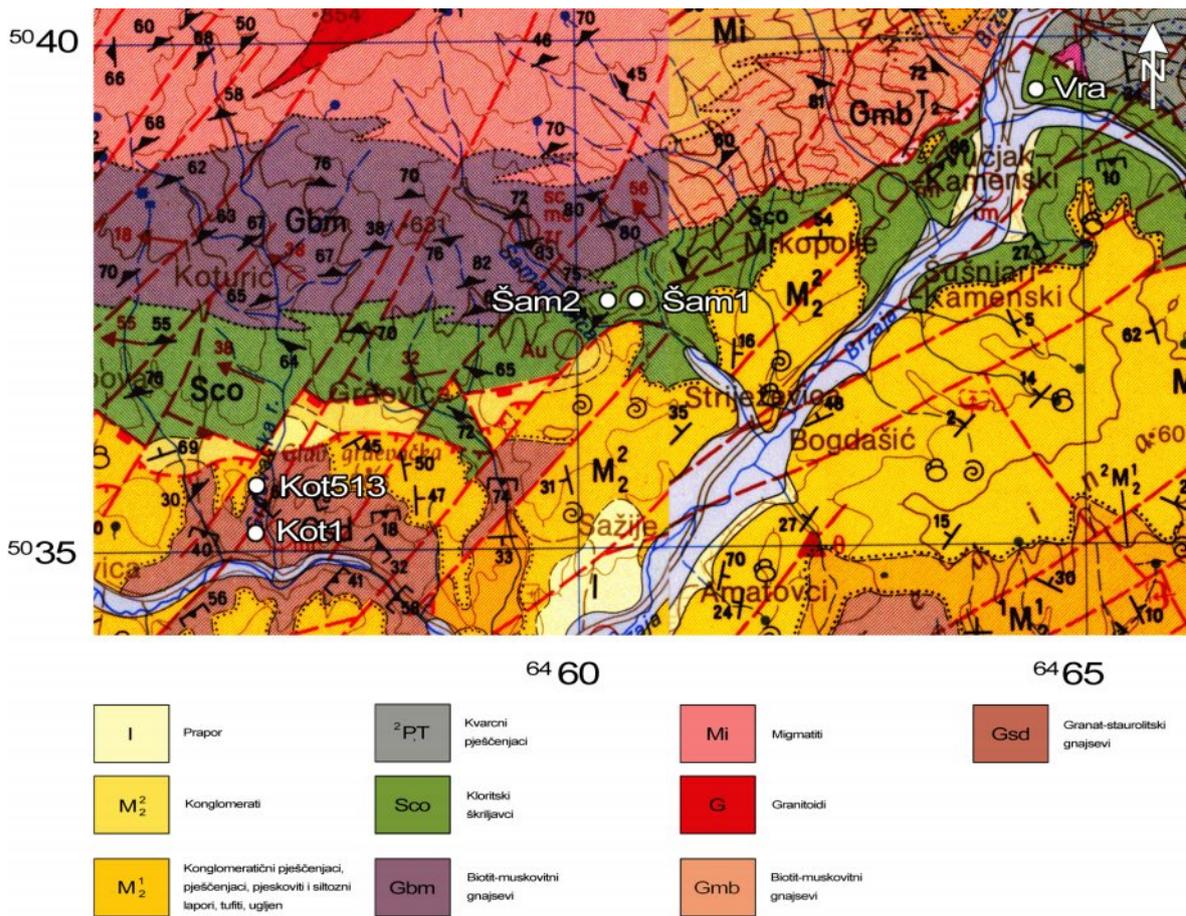
Jamičić (1983) je napravio podjelu na tri kompleksa: Kutjevačka serija (Psunjski metamorni kompleks), Jankovačka serija (Papučki metamorni kompleks) i Radlovačka serija. Jankovačkoj seriji pridodao je migmatitske gnajseve, granite, pegmatitske žile i paragnajseve, Kutjevačkoj granitoidne i metamorfne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

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

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



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



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

2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

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

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

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

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

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

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

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

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

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

hercinskom orogenezom.

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

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

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

3. ANALITIČKE METODE

Na uzorcima stijena provedene su optičke metode, masena i emisijska spektrometrija, analiza elektronskom mikroskopom na mineralima te klasična termobarometrija i modeliranje stabilnosti mineralnih zajednica pomoću Perple_X software-a.

3.1. Optičke metode

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

3.2. Geokemijske metode

3.2.1. Metode s induktivno spregnutom plazmom (ICP)

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

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

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

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

Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP–MS)

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

Emisijska spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP–ES)

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

3.2.2. Analiza elektronskom mikrosondom (EMPA)

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

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

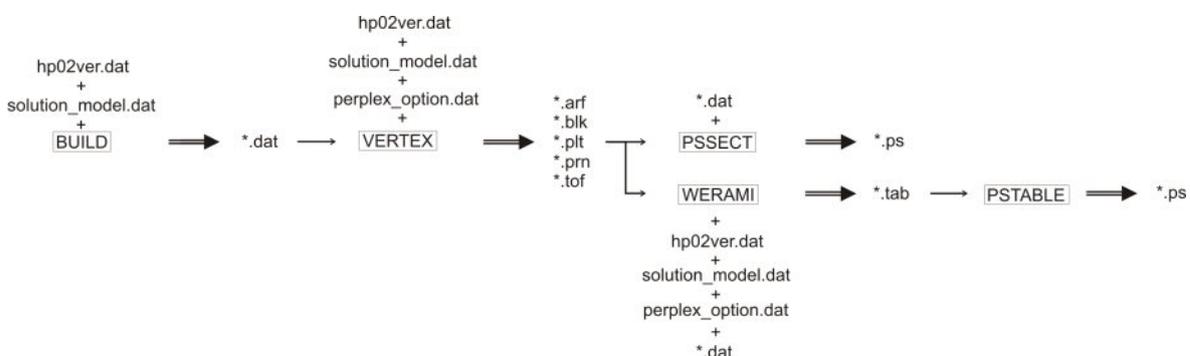
3.3. Geotermobarometrija

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

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

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

Slijed korištenja Perple_X potprograma prikazani su na Sl. 3.1.

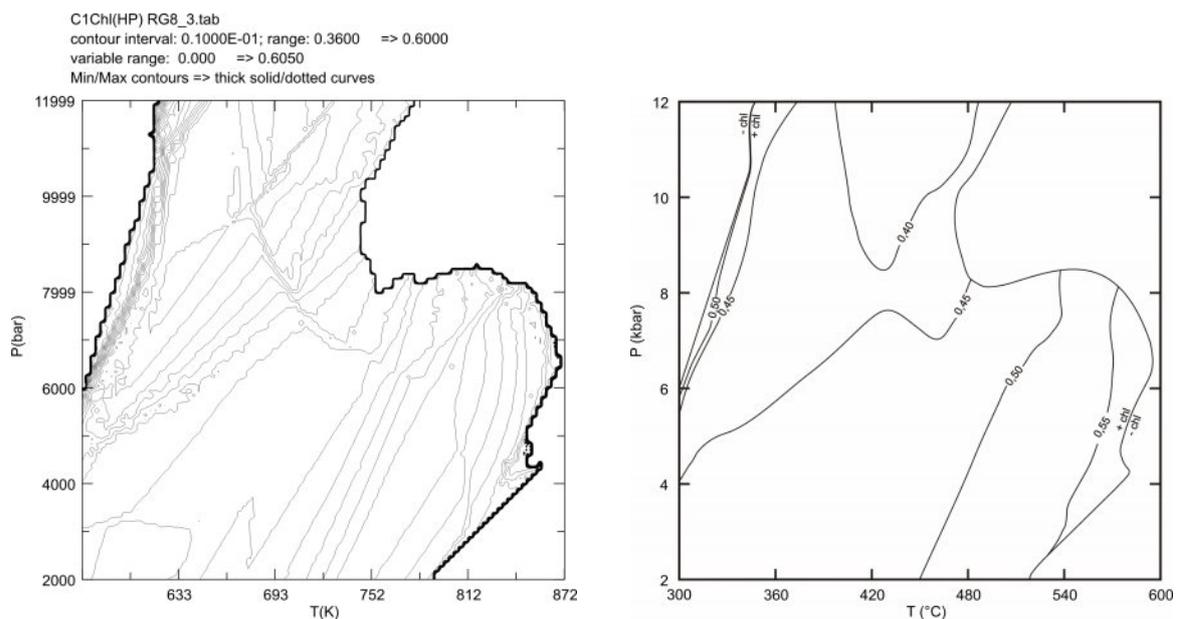


Slika 3.1. Pojednostavljen prikaz slijeda u izradi pseudopresjeka.

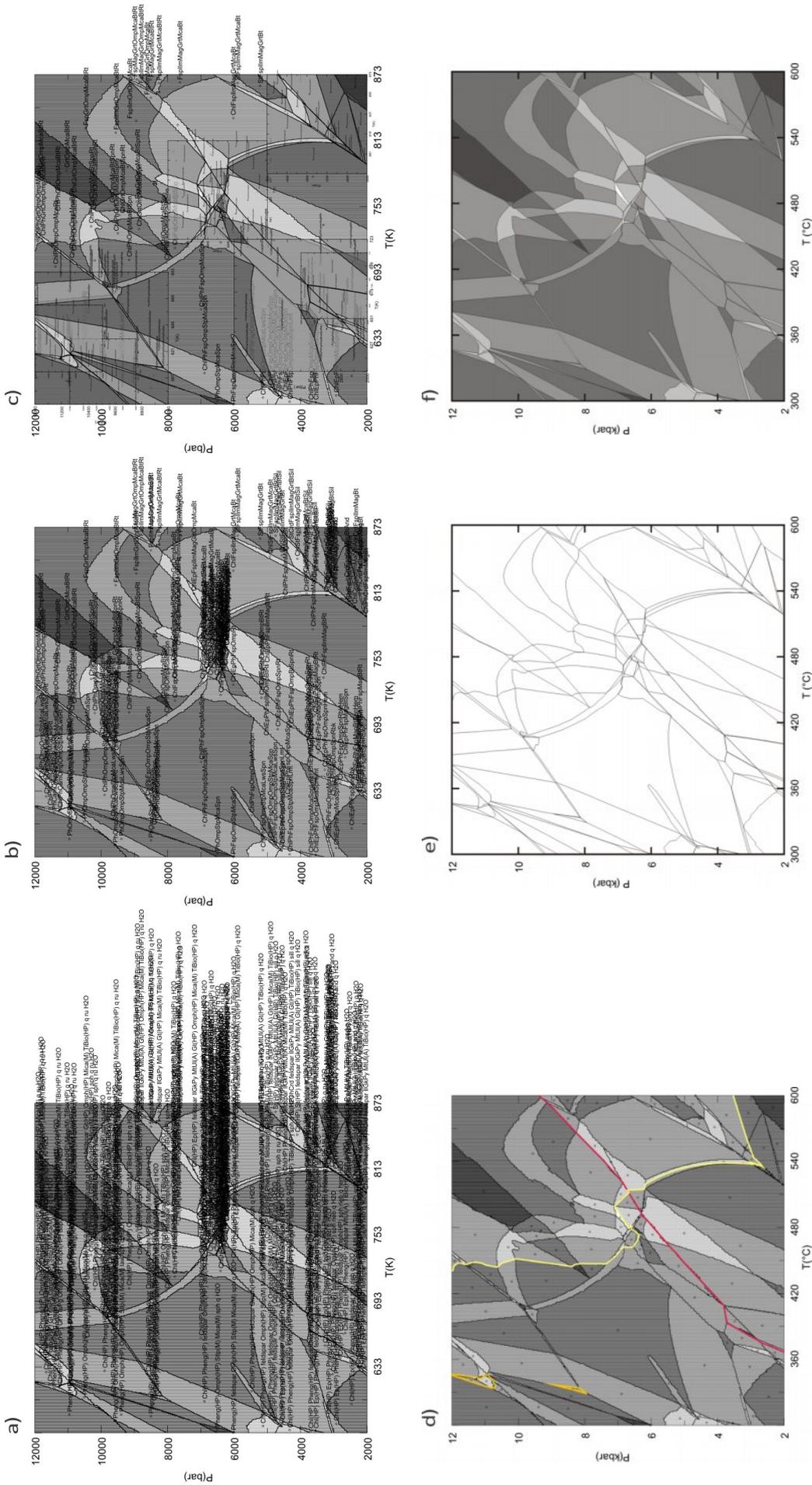
Prvi korak je pokretanje potprograma BUILD (Prilog 1) koji na temelju odabranih termodinamičkih varijabli (komponente sustava, raspon tlakova i temperatura, cjelokupni sastav stijene, faze ...) stvara datoteku *.dat (Prilog 2) potrebnu za daljnje faze izračuna. Idući korak je pokretanje potprograma VERTEX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

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

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



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



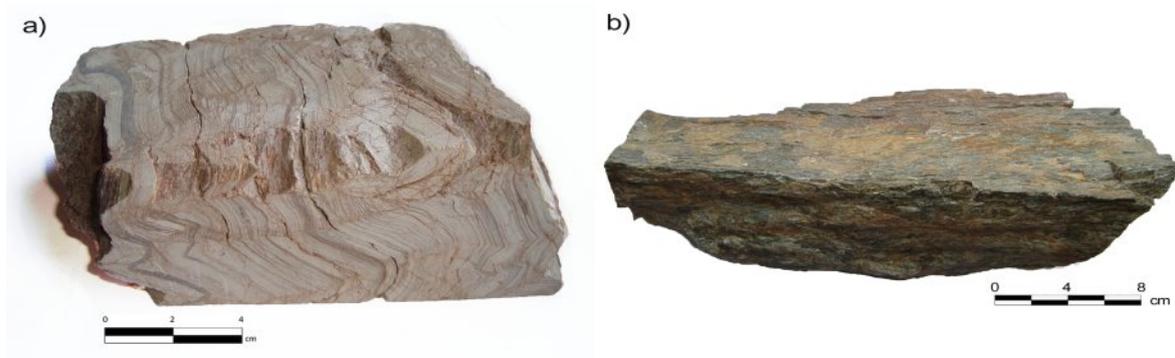
Slika 3.3. a) "Originalni" pseudopresjek – produkt PSSECT potprograma. b) Kratice faza skraćene su i prilagođene radi poboljšanja preglednosti. c) Za lakše određivanje parageneza i granice sitnijih područja rade se pseudopresjeci manjih P–T raspona i stavljaju na odgovarajuće pozicije preko već postojećeg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

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

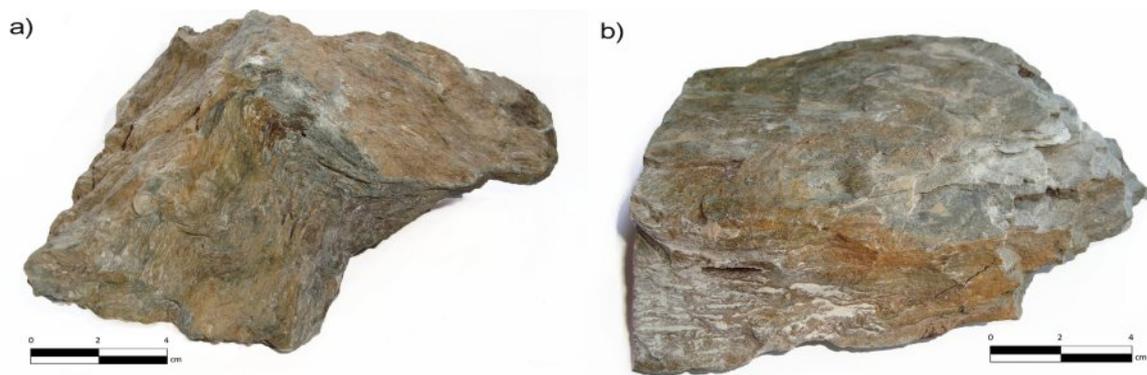
4. REZULTATI

4.1. Makroskopski opis uzoraka

Svi prikupljeni uzorci su vrlo sličnih karakteristika. Uzorak Vranovo (Sl. 4.1a) je bež–bijelega boje. Tekstura stijene je vidljivo folirana i borana (na ispiljenoj strani). Uzorci Šamanovica1 i 2 (Sl. 4.1b), Koturić1 (Sl. 4.2a) te Koturić513 (Sl. 4.2b) su listićave strukture i škrljave teksture. Boja stijena je tamnosiva s limonitnim prevlakama i vidljivim svilenkastim odsjajem. Kod uzorka Koturić1 može se uočiti boranost stijene.



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



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

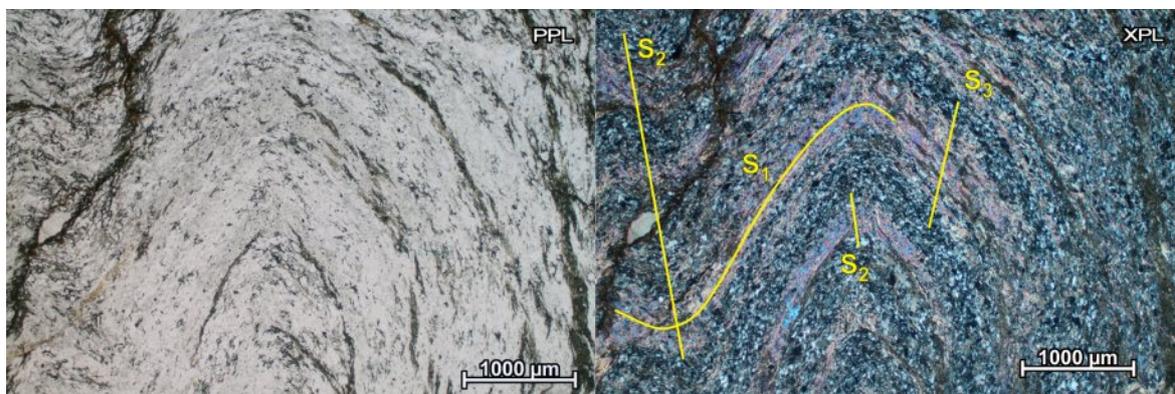
4.2. Mikrostrukturne značajke uzoraka

Vranovo

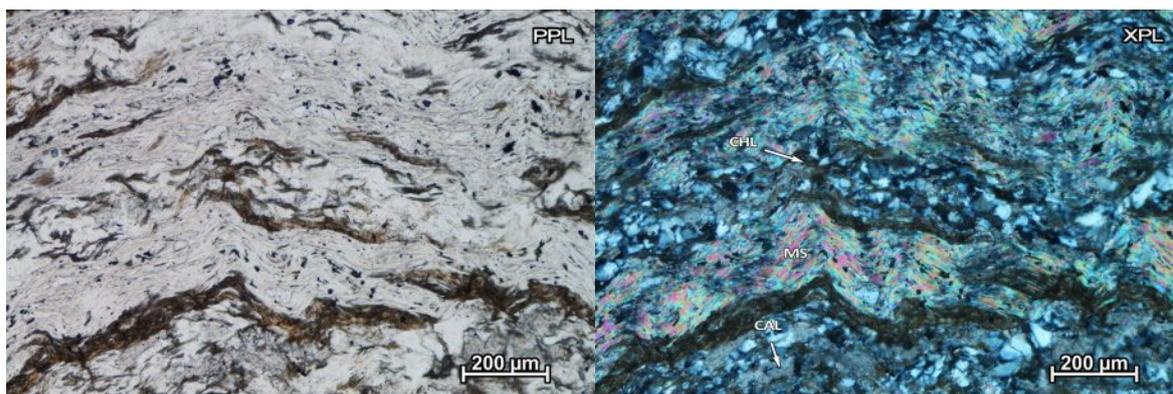
Tekstura stijene je škriljava. Mineralni sastav uzorka: muskovit (~25 vol.%), kvarc (~20 vol.%), kalcit (~20 vol.%), klorit (~15 vol.%), plagioklasi (~10 vol.%), opáki minerali (~5 vol.%) i turmalin (~5 vol.%).

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

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

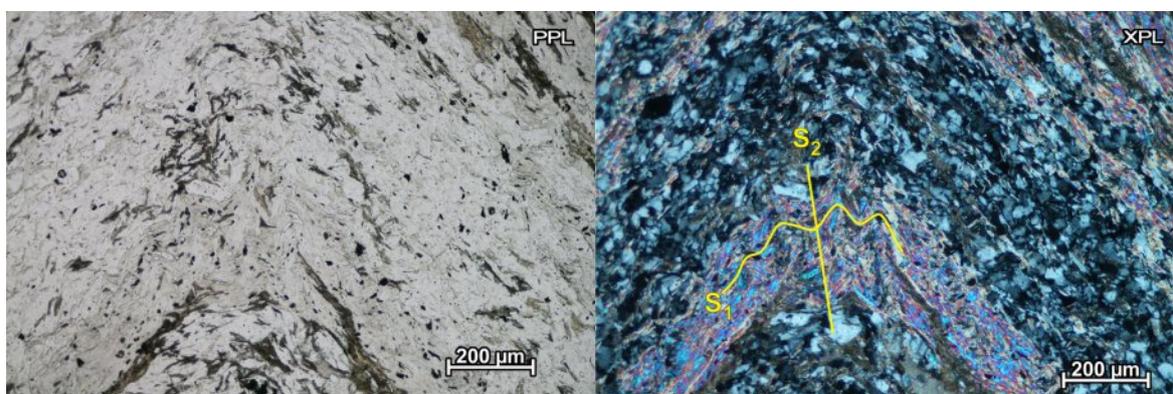


Slika 4.3. Folijacije S_1 , S_2 i S_3 u uzorku Vranovo. Folijacija S_1 definirana je dvjema domenama.



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

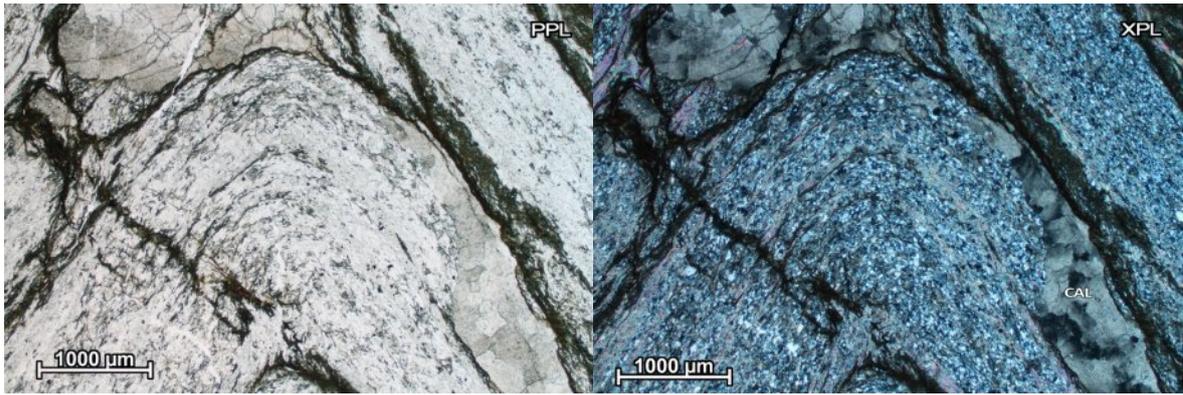
Naknadnim deformacijama došlo je do boranja dviju domena i nastanka folijacije S_2 koja je vidljiva i unutar domene (1) muskovit–klorita, i to u području najveće zakrivljenosti gdje se manifestira kao mikrobora s krenulacijskim klivažem (Sl. 4.5). Treća definirana folijacija S_3 vidljiva je u krilima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



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

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

Na temelju svih karakteristika stijena je određena kao kloritni škriljavac.

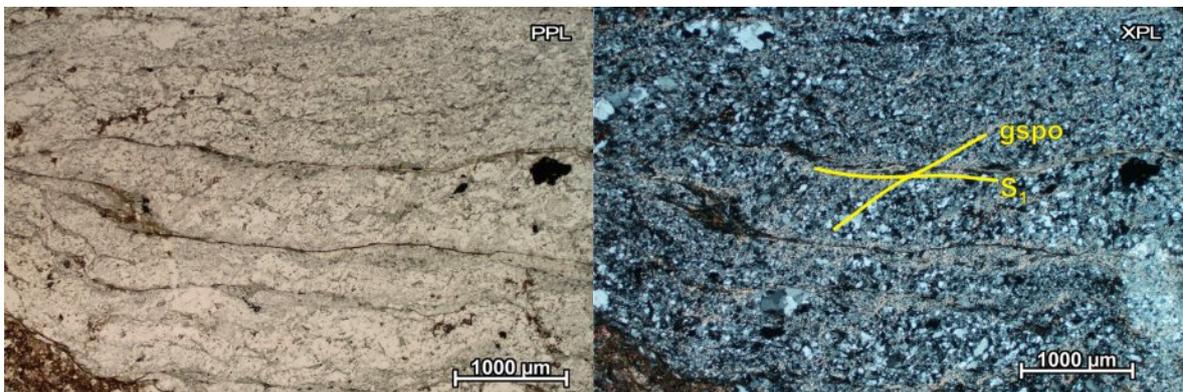


Slika 4.6. Agregati većih kalcita smješteni uz proslojke organske tvari.

Šamanovica 1

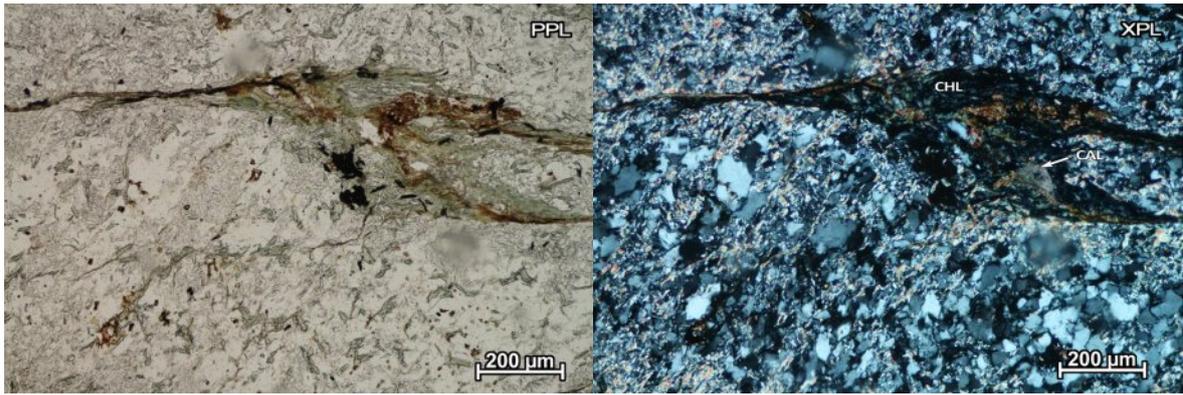
Tekstura stijene je škriljava. Mineralni sastav uzorka: klorit (~25 vol.%), kvarc (~25 vol.%), plagioklasi (~20 vol.%), muskovit (~15 vol.%), kalcit (~10 vol.%) i opaki minerali (~5 vol.%).

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

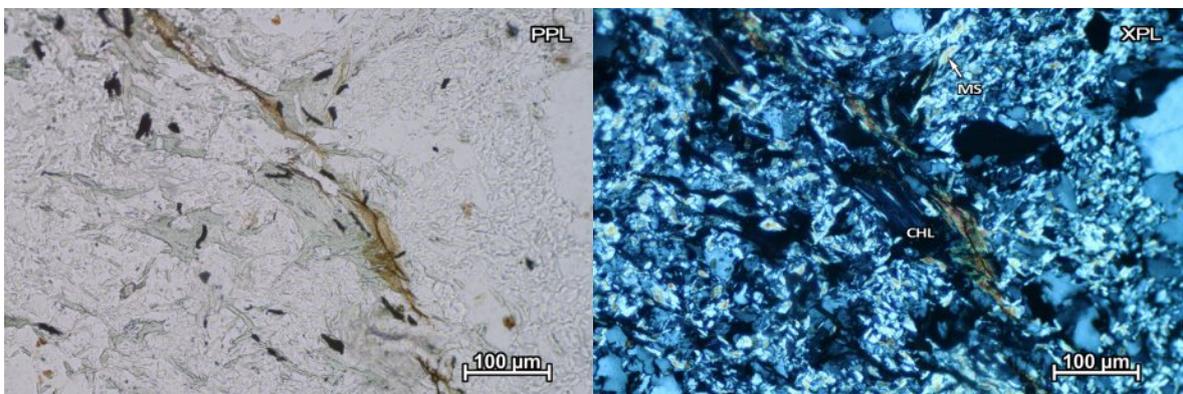


Slika 4.7. Folijacija S_1 definirana dvjema domenama i vidljiva preferirana orijentacija zrna unutar domene mikrolitona.

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



Slika 4.8. Nakupina vlaknastog anomalno plavog klorita.



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

U domenama mikrolitona dominiraju zrna kvarca i plagioklasa s nešto nižim koncentracijama sitnozrnato muskovita i klorita. Zrna su preferirane orijentacije i oblika te tvore slabije vidljivu folijaciju (GSPO, eng. *grain shaped preferred orientation*) pod kutem položenu u odnosu na folijaciju S_1 (Sl. 4.7).

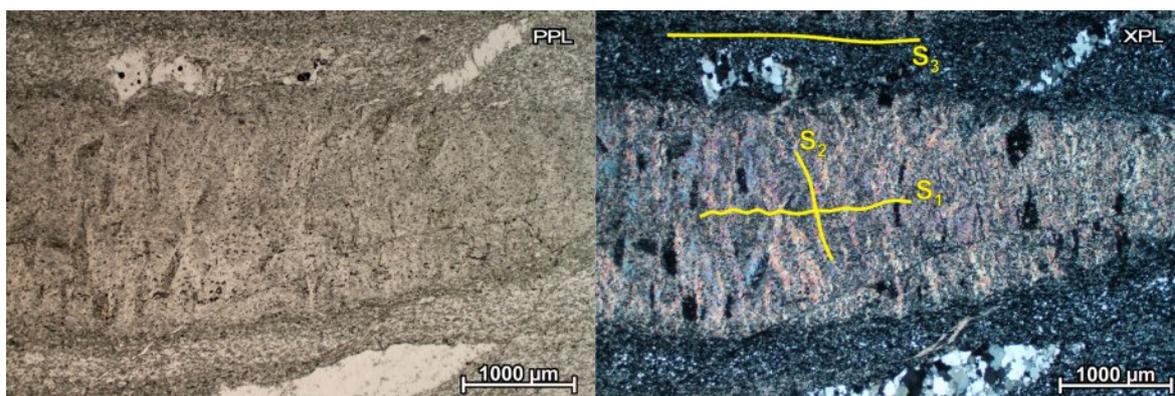
U uzorcima su prisutna i veća zrna kvarca unduloznog potamnjenja i s deformacijskim lamelama te su najčešće formirani u agregate okružene kloritima. Na granicama zrna kvarca može se primijetiti "*bulging*" rekristalizacija. Opáki minerali prisutni su unutar obje domene najčešće kao manja, alotriomorfna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

Na temelju svih karakteristika stijena je određena kao kloritni škriljavac.

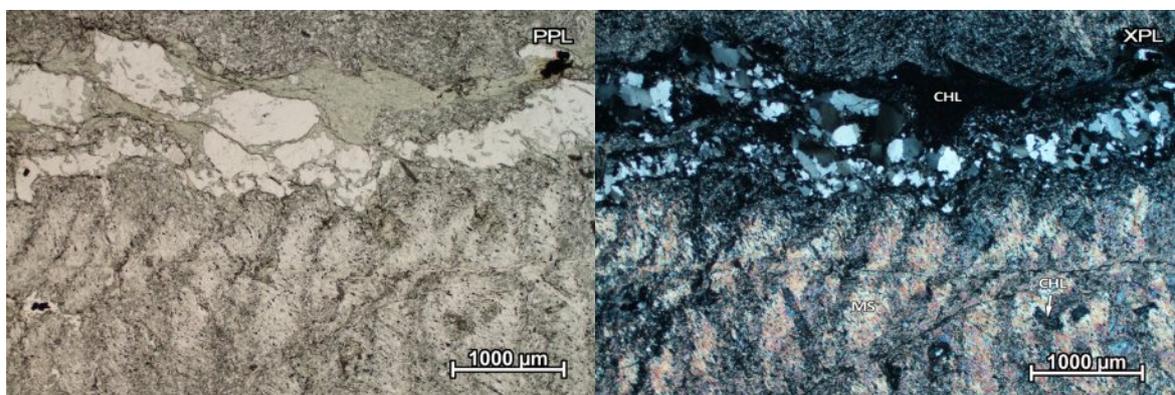
Šamanovica 2

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

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



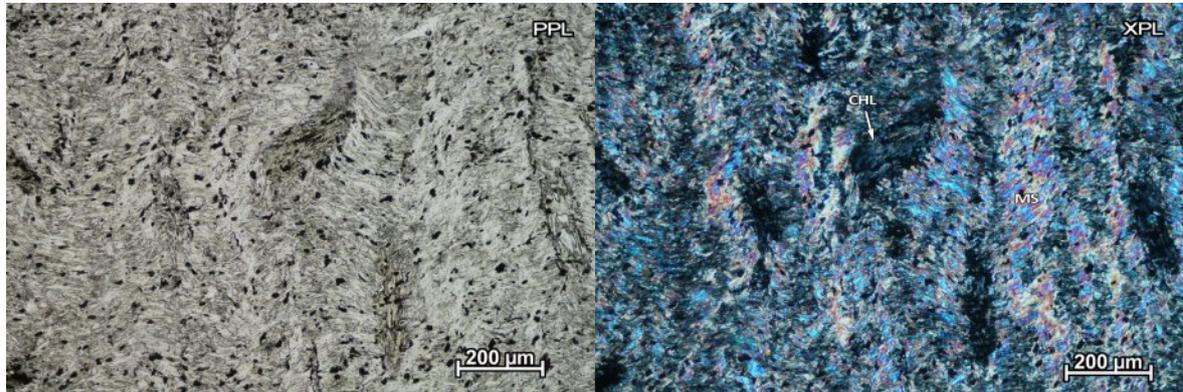
Slika 4.10. Folijacije S_1 , S_2 i S_3 definirane u uzorku Šamanovica 2.



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

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

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

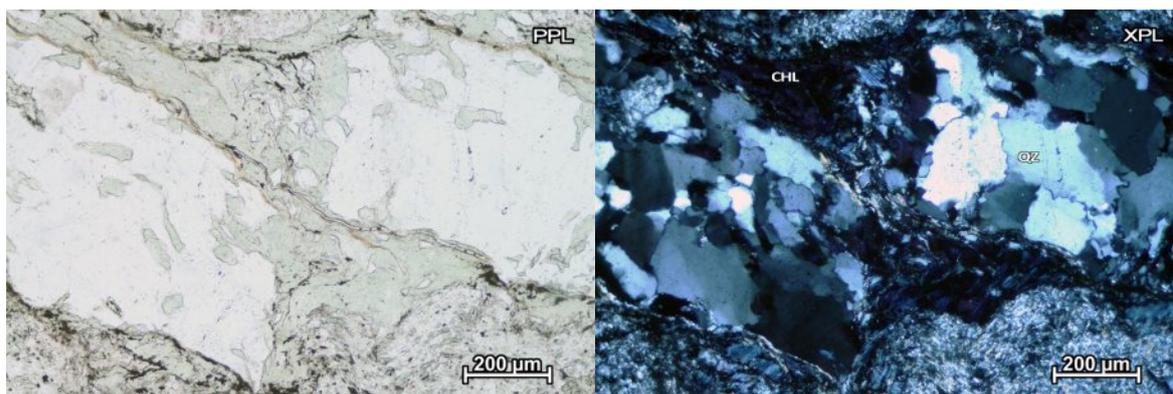


Slika 4.12. Porfiroblasti klorita unutar krenulacijskog klivaža domene (1) muskovit–klorita.

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

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

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

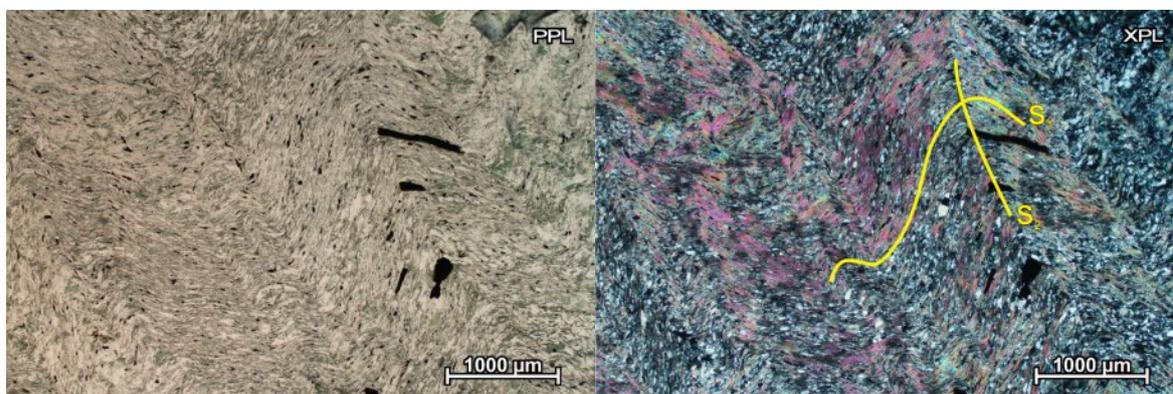


Slika 4.13. Domena s prevladavajućim agregatima kvarca okruženih plavo–ljubičastim anomalnim bojama klorita.

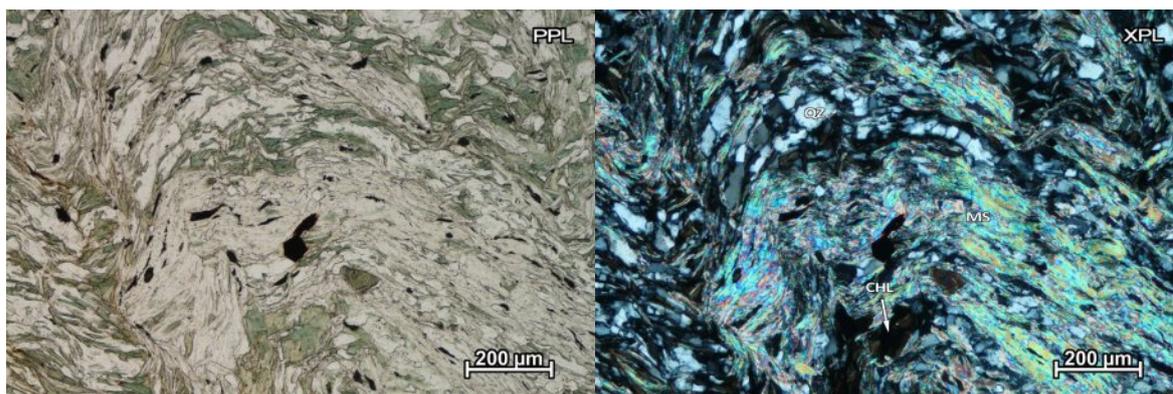
Koturić 1

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

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

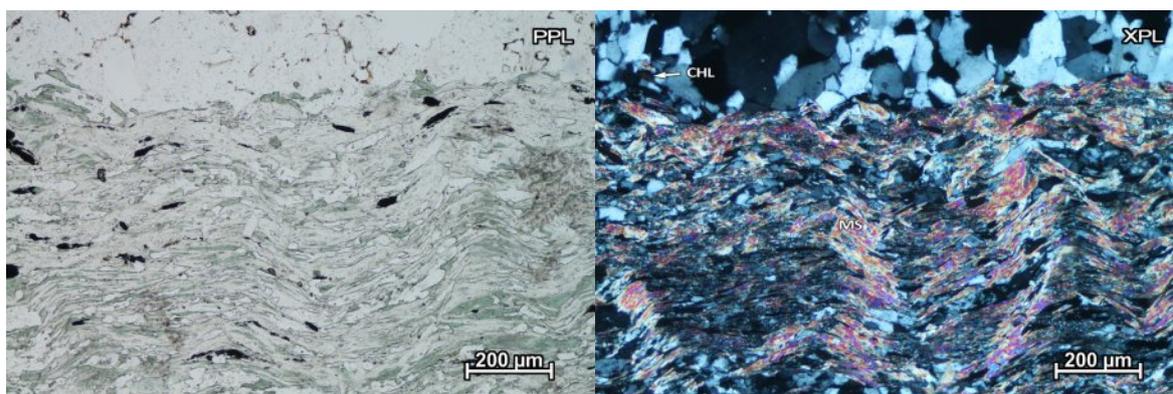


Slika 4.14. Folijacije S_1 i S_2 vidljive u uzorku Koturić 1.



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

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



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

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

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

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

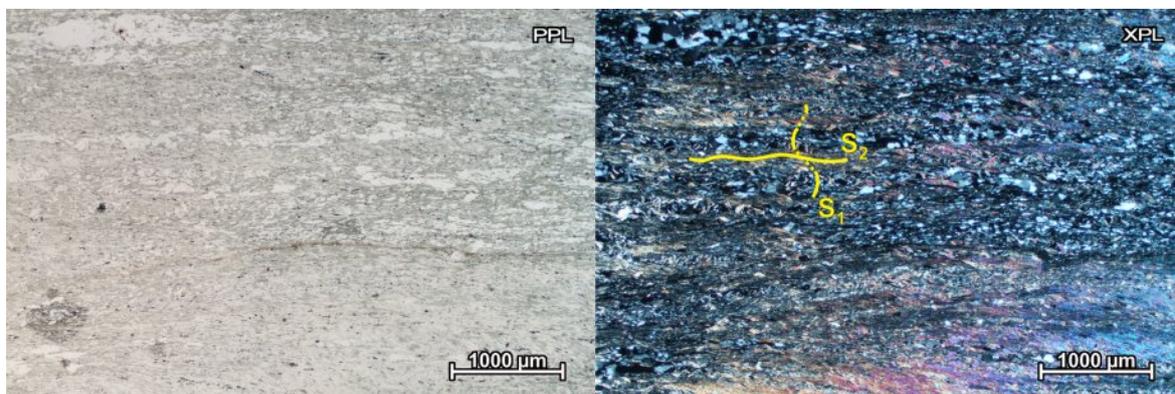
Na temelju svih karakteristika stijena je određena kao kloritni škriljavac.

Koturić 513

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

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

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

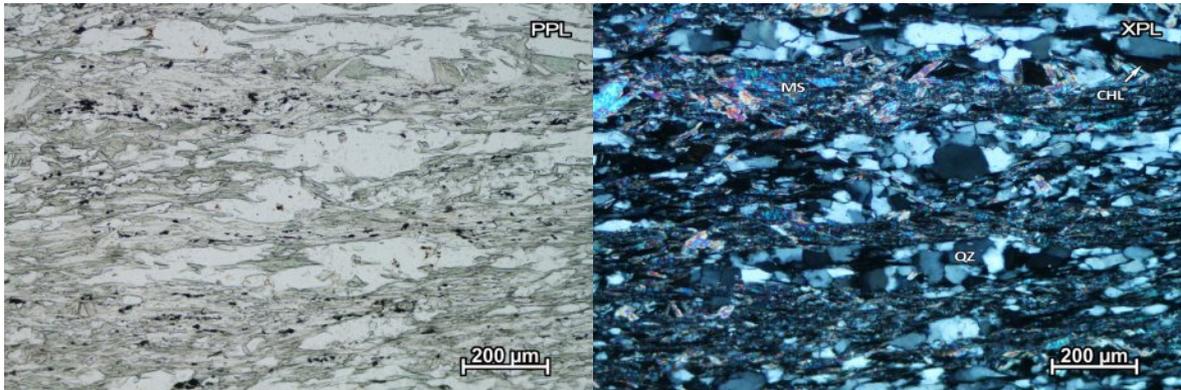


Slika 4.17. Starija folijacija S_1 koju tvore krenulacije i mlađa S_2 koju definiraju dvije domene minerala.

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

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

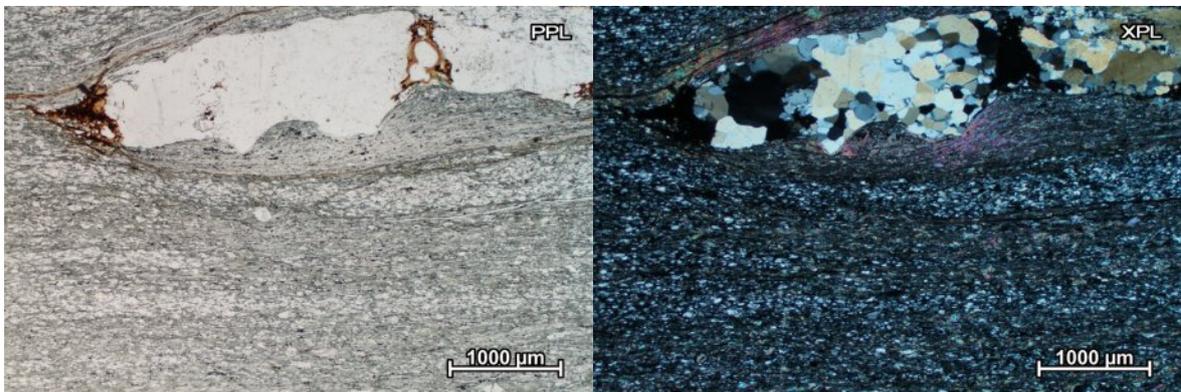
oblikom zrna, kao i trake kvarca s granicama podzrna okomitim na izduženje traka (Sl. 4.18).



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

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

Na temelju svih karakteristika stijena je određena kao kloritni škriljavac.



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

4.3. Geokemijski rezultati

4.3.1. Geokemija stijene

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

Tablica 4.1. Rezultati kemijske analize stijena.

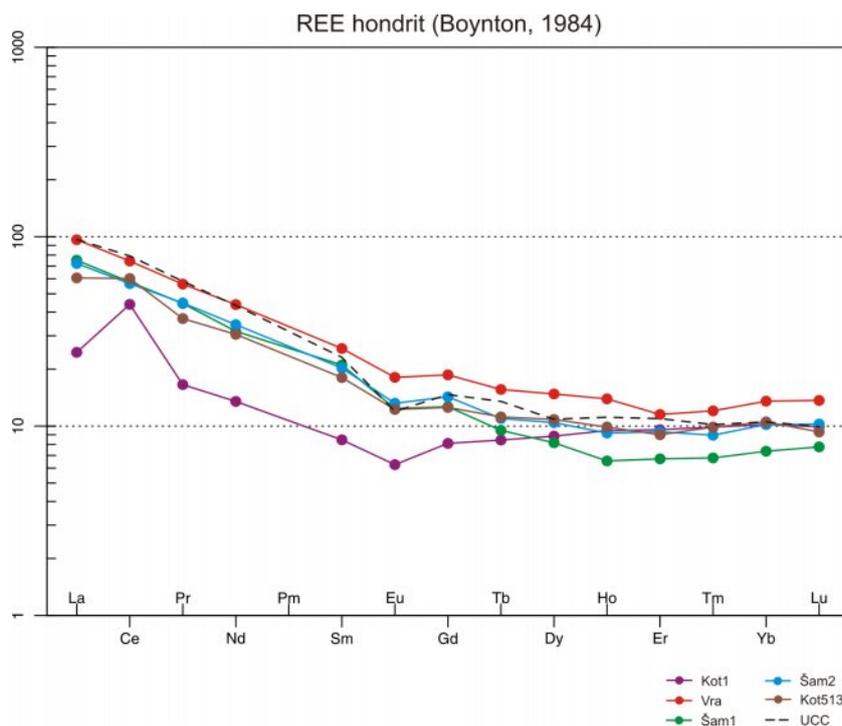
	Vra	Kot1	Šam1	Šam2	Kot513	UCC ^a
(wt. %)						
SiO ₂	60,81	61,45	70,81	62,18	61,48	66,00
TiO ₂	0,91	0,79	0,55	0,76	0,85	0,68
Al ₂ O ₃	19,01	17,67	11,90	15,95	17,98	15,20
Fe ₂ O ₃	6,82	6,48	4,78	7,12	6,88	5,03
MnO	0,08	0,06	0,14	0,12	0,07	0,08
MgO	0,44	3,31	2,14	2,85	3,18	2,20
CaO	0,16	0,24	1,76	2,00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

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

^a McLennan, 2001 ^b ppb

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

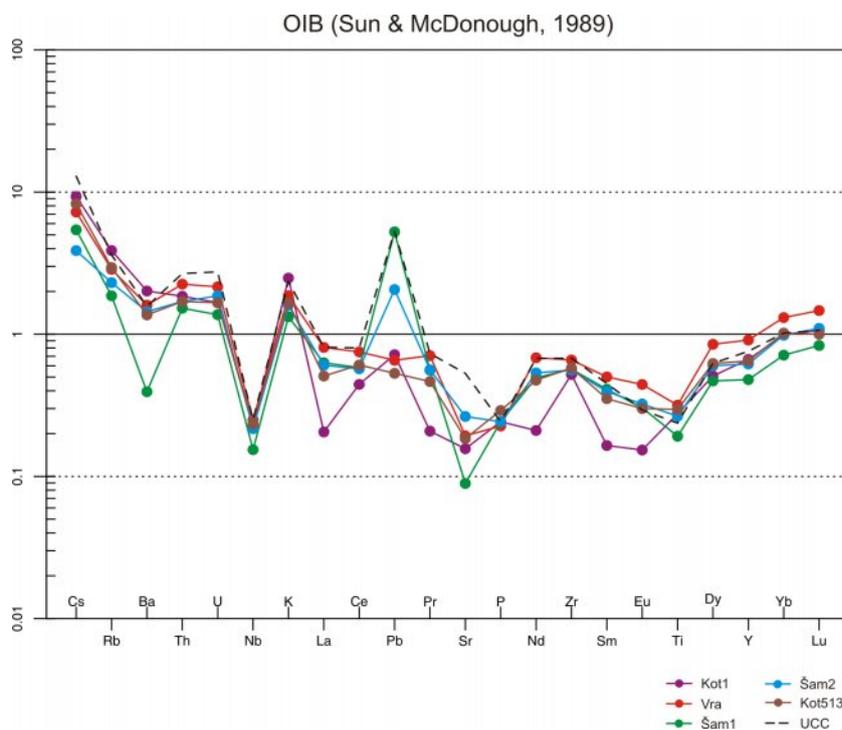
Na dijagramu elemenata iz skupine lantanida (REE) normaliziranih na hondrit vidljiva je povišena koncentracija LREE u odnosu na HREE kod svih uzoraka (Sl. 4.20). Malo niže koncentracije LREE ima uzorak Kot1, čija krivulja HREE jedina raste smanjenjem ionskog radijusa elemenata. U svim uzorcima prisutna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



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

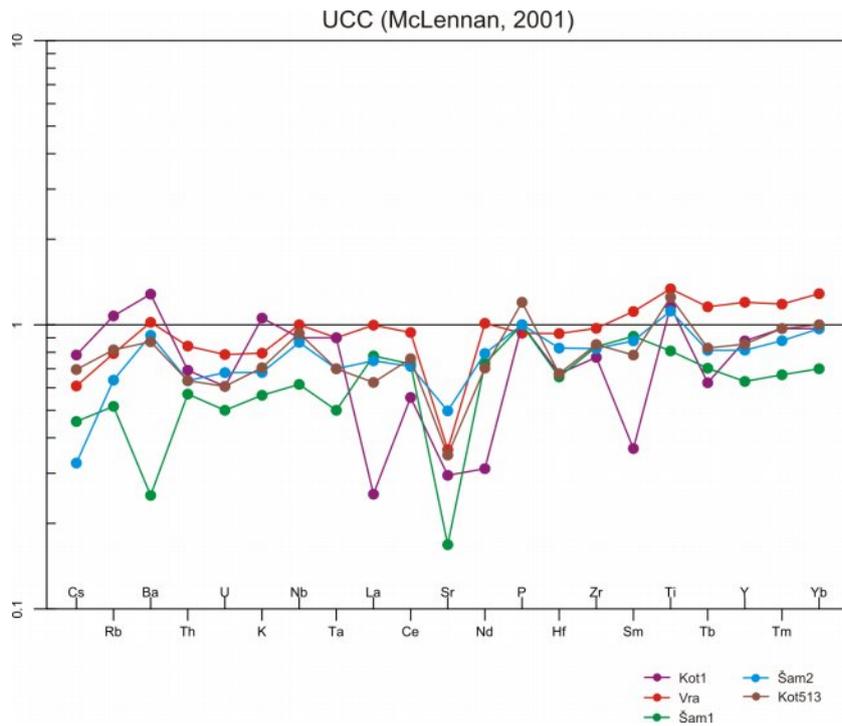
Na dijagramu elemenata normaliziranih na OIB vidljivo je da svi uzorci imaju negativnu Ba anomaliju, Šam1 najizraženiju i jedinu nižu od vrijednosti OIB-a (Sl. 4.21). Negativna Nb anomalija prisutna je kod svih uzoraka i značajno je niža u odnosu na OIB. Koncentracije La i Ce su niže od vrijednosti OIB-a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

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



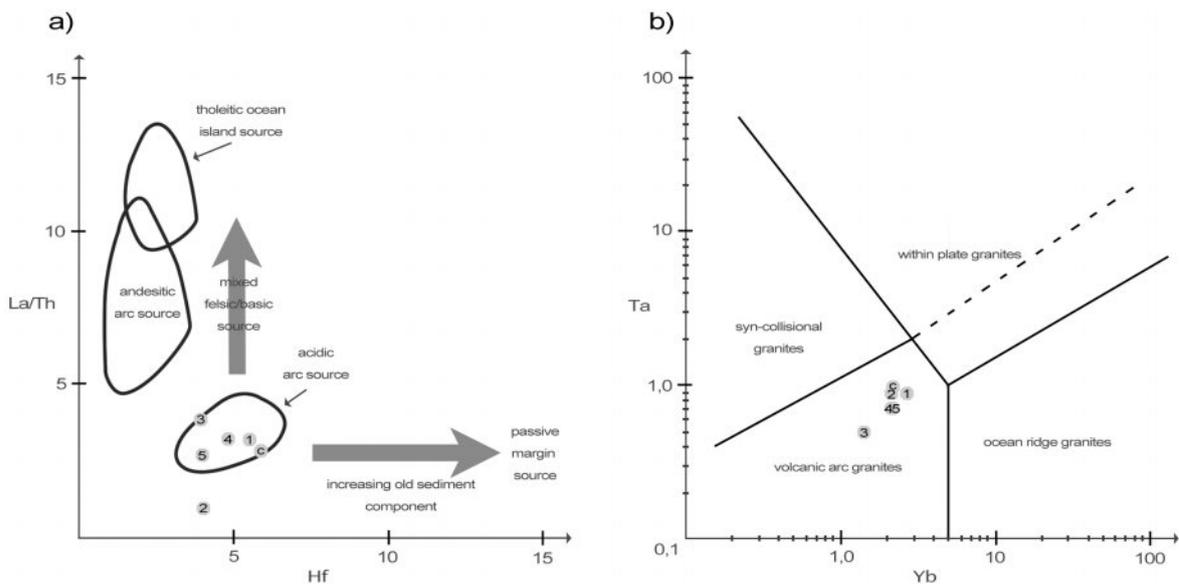
Slika 4.21. Dijagram elemenata uzoraka normaliziranih na OIB (Sun & McDonough, 1989).

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



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

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

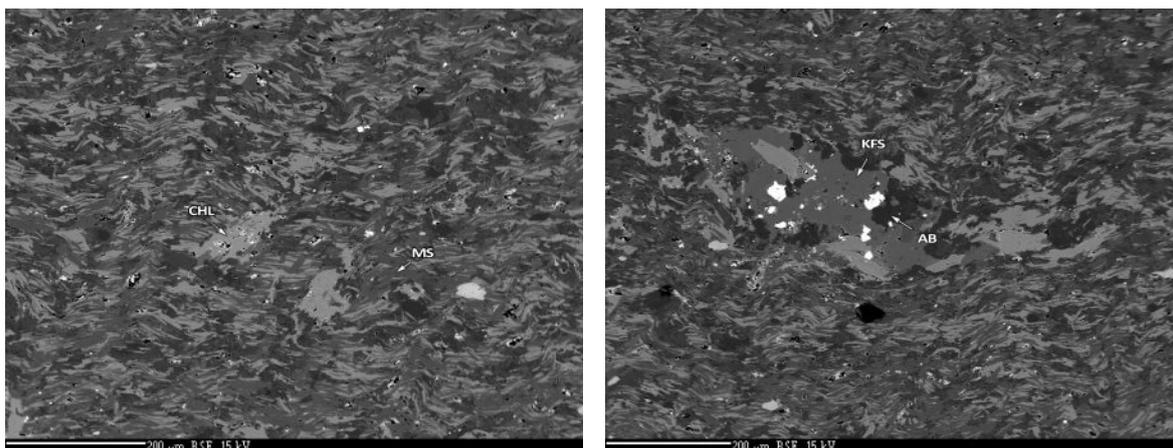


Slika 4.23. Diskriminacijski dijagram a) La/Th–Hf (Floyd & Leveridge, 1987) i b) Ta–Yb (Pearce et al., 1984).

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

4.3.2. Mineralna geokemija

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



Slika 4.24. BSE slike uzorka Šam2.

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

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

Tablica 4.2. Rezultati kemijske analize klorita.

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

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

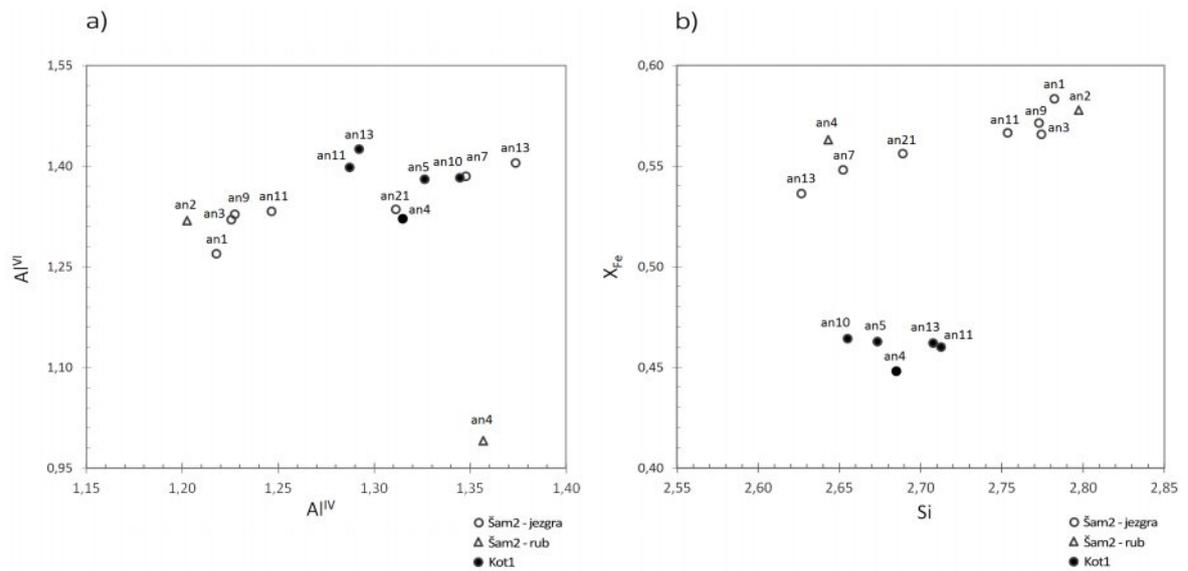
* Kationi normalizirani prema strukturnoj formuli s 14 atoma kisika

^R Rub zrna.

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

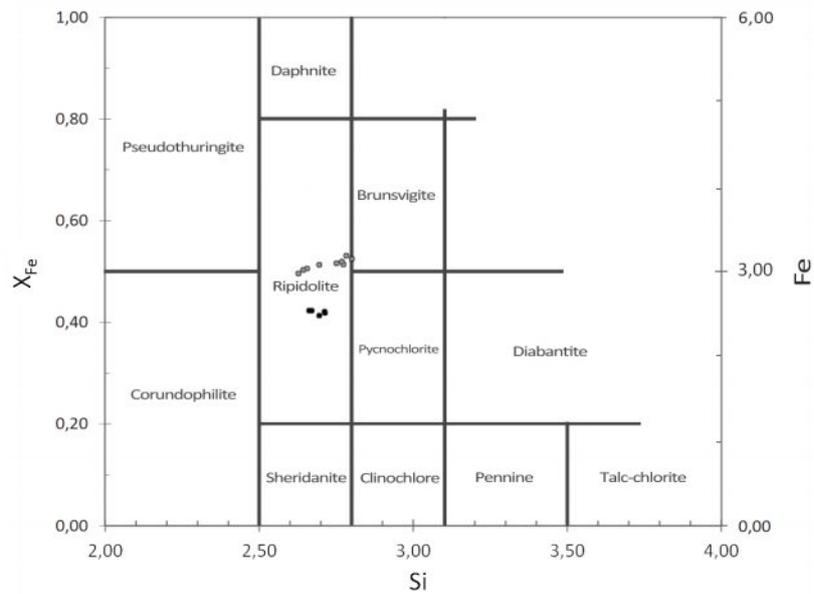
Računski dobiven broj Al u tetraedarskom i oktaedarskom položaju u kloritima unesen je na korelacijski dijagram (Sl. 4.25a). Sadržaji Al^{IV} i Al^{VI} se mogu međusobno korelirati zbog Tschermakove zamjene Al^{IV} sa Si^{IV} te Al^{VI} s kationima u oktaedarskom okruženju. Raspon sadržaja Al^{IV} iznosi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

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



Slika 4.25. Korelacijski dijagrami a) Al^{IV} – Al^{VI} i b) Si – X_{Fe} analiziranih klorita.

Klorite je moguće klasificirati prema dijagramu temeljenom na sadržaju Si , Fe i udjela X_{Fe} (Hey, 1954) iz kojega proizlazi da svi analizirani kloriti pripadaju ripidolitima (Sl. 4.26).



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

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

Tablica 4.3. Rezultati kemijske analize muskovita.

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

* Kationi normalizirani prema strukturalnoj formuli s 22 atoma kisika;

^a Kationi normalizirani prema strukturalnoj formuli s 11 atoma kisika (fengit)

Tablica 4.4. Rezultati kemijske analize muskovita.

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

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

* Kationi normalizirani prema strukturalnoj formuli s 22 atoma kisika;

^a Kationi normalizirani prema strukturalnoj formuli s 11 atoma kisika (fengit)

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

Tablica 4.5. Rezultati kemijske analize feldspata.

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

* Kationi normalizirani prema strukturalnoj formuli s 8 atoma kisika.

X_{Ca}=Ca/(Ca+Na); X_{An}=Ca/(Ca+K+Na);

X_{Ab}=Na/(Ca+K+Na); X_{Or}=K/(Ca+K+Na).

4.4. Termobarometrijski rezultati

Geotermobarometrijska analiza napravljena je na uzorku Šamanovica 2. Za konstrukciju P–T pseudopresjeka i izopleta korišten je program Perple_X. Na temelju mineralnih značajki stijene odabran je sustav komponenti MnO - Na₂O - CaO - K₂O - FeO - MgO - Al₂O₃ - SiO₂ - H₂O - TiO₂ - O₂ (MnNCKFMASHTO) s rasponom tlaka 2–12 kbara i temperature 300–600°C (Sl. 4.27).

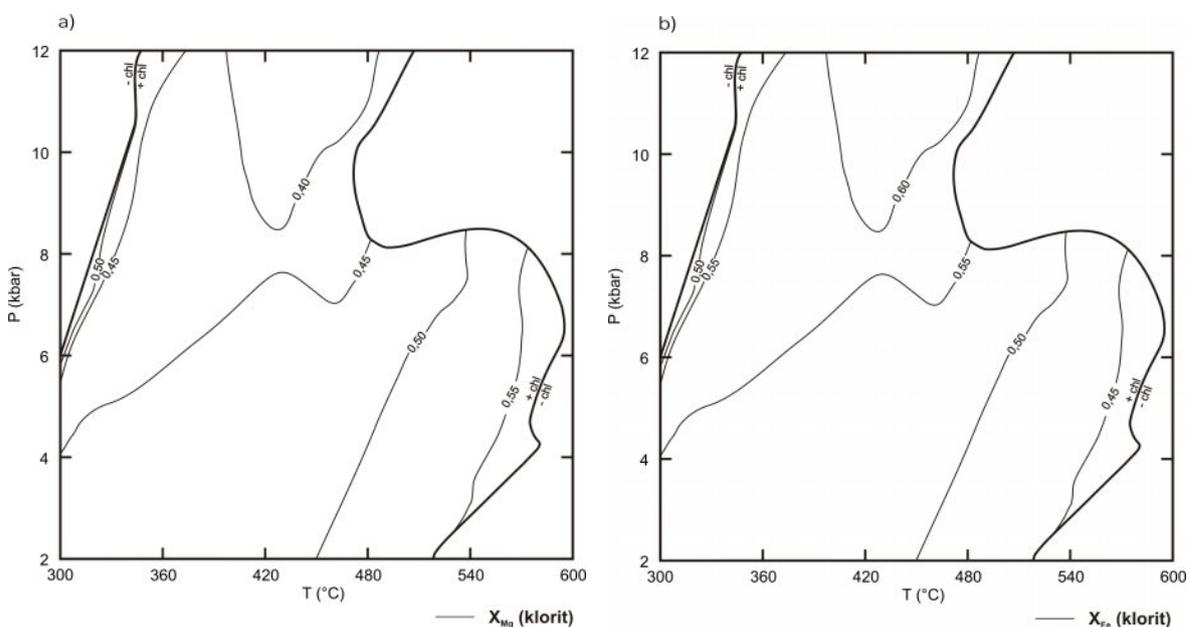
Pseudopresjek je konstruiran na temelju koncentracija glavnih elemenata (+ 6 wt.% H₂O) (Tab. 4.1) te su dobivene sljedeće faze: andaluzit, biotit, epidot, feldspati, fengit, granat, hematit, ilmenit, klinoamfibol, klorit, kordijerit, kvarc, laumontit, lawsonit, magnetit, omfacit, paragonit, riebeckit, rutil, sfen, sillimanit, staurolit, stilpnomelan i H₂O. Kvarc i H₂O su prisutni u svim poljima, stoga nisu navedeni unutar samog pseudopresjeka. Manja polja nisu definirana. Broj stupnjeva slobode svakog polja određen je nijansama sive boje (najtamnija boja – najveći, najsvjetlija – najmanji broj stupnjeva slobode). Najniže varijantno polje (tj. polje s najmanjim brojem stupnjeva slobode) sadrži 11 faza (uključujući kvarc i H₂O), dok najviše varijantno sadrži njih 7.

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

Tablica 4.6. Raspon izopleta dobivenih Perple_X-om.

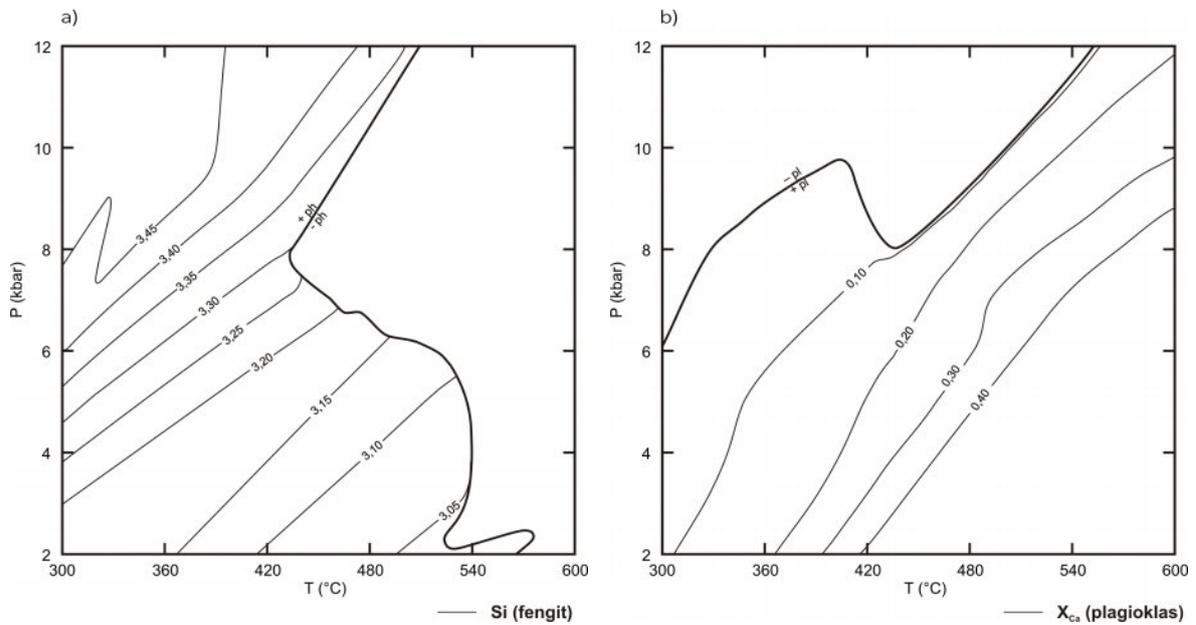
	chl		ph	pl
	X_{Mg}	X_{Fe}	Si	X_{Ca}
MIN	0,37	0,39	3,04	0,00
MAX	0,61	0,63	3,48	0,45

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



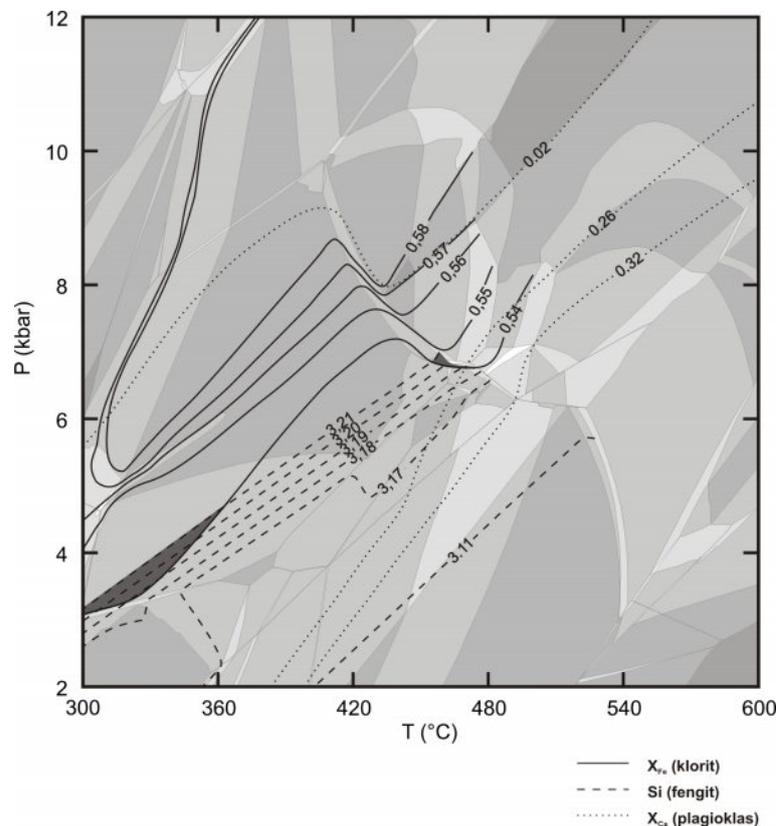
Slika 4.28. Izoplete udjela a) Mg i b) Fe u kloritu za uzorak Šam2.

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



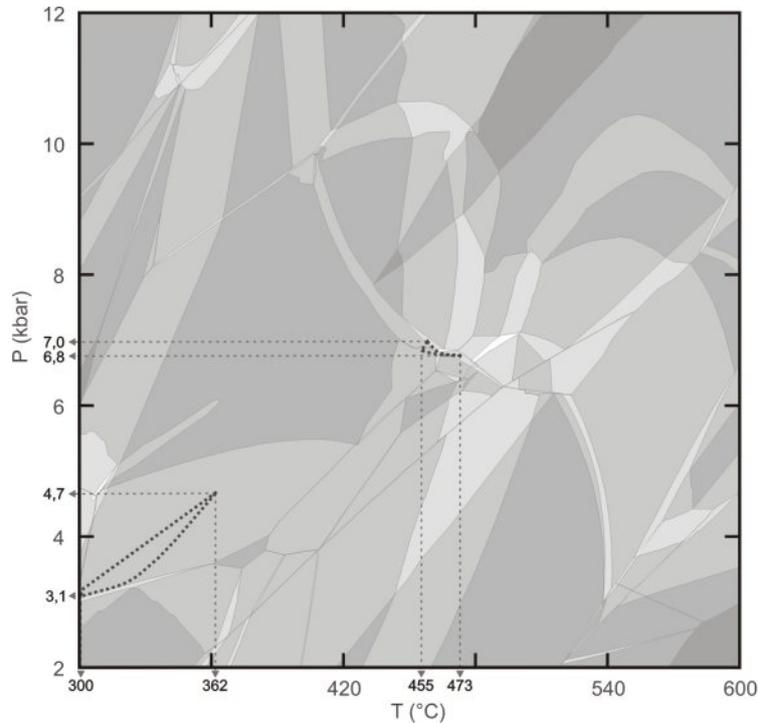
Slika 4.29. Izoplete a) sadržaja Si u fengitu i b) udjela Ca u plagioklasu za uzorak Šam2.

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



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

Oba P–T područja dobivena kombinacijom izopleta X_{Fe} i Si raspona su 300–473°C i 3,1–7,0 kbara (Sl. 4.31). Područje veće površine raspona je 300–362°C i 3,1–4,7 kbara te uključuje faze chl–ep–ph–fsp–omp–mca–spn–qz–H₂O. Područje manje površine raspona je 455–473°C i 6,8–7,0 kbara te uključuje faze chl–ph–fsp–omp–mca–spn–rt–qz–H₂O.



Slika 4.31. Raspon temperatura i tlakova dobivenih područja.

Za određivanje temperatura formiranja klorita korišteno je i pet geotermometara čije se kalibracije prvenstveno zasnivaju na sadržajima Al^{IV} i $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$.

Cathelineau & Nieva (1985):

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

Kranidiotis & MacLean (1987):

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

Cathelineau (1988):

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

Jowett (1991):

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

Zang & Fyfe (1995):

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

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

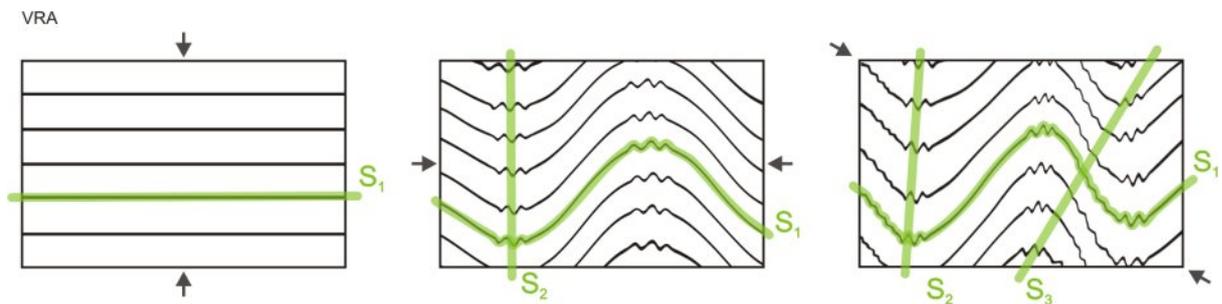
Tablica 4.7. Temperature nastanka klorita dobivene geotermometrima.

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

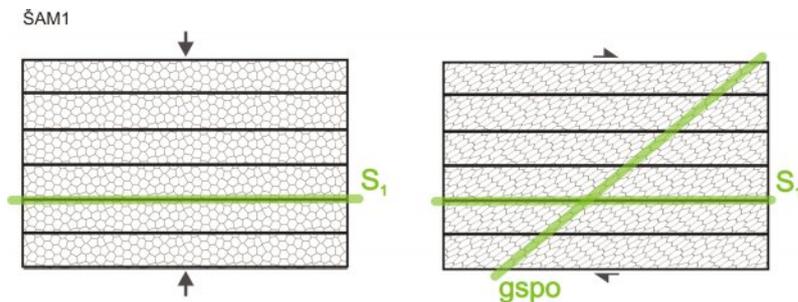
5. RASPRAVA

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

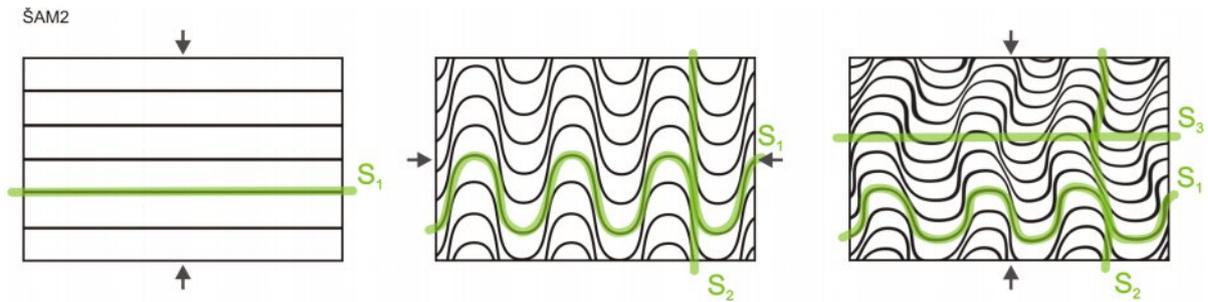
Slijed razvoja uočenih folijacija svakog uzorka prikazan je na Sl. 5.1–5.5. Unatoč tome što se slijedovi smjera naprezanja podudaraju u nekim uzorcima, konačan rezultat deformacije stijene ovisi o stupnju naprezanja, prisutnim mineralima, njihovim koncentracijama i međusobnim odnosima.



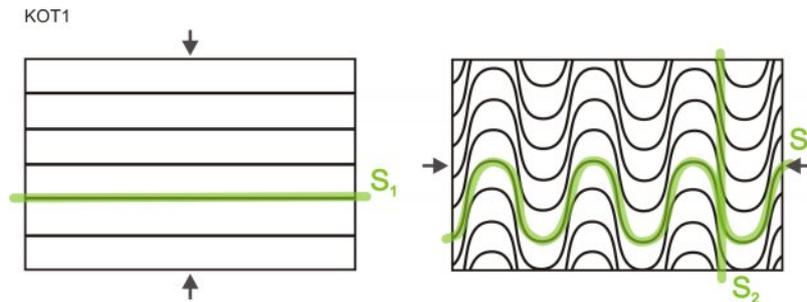
Slika 5.1. Prikaz razvoja triju folijacija u uzorku Vranovo.



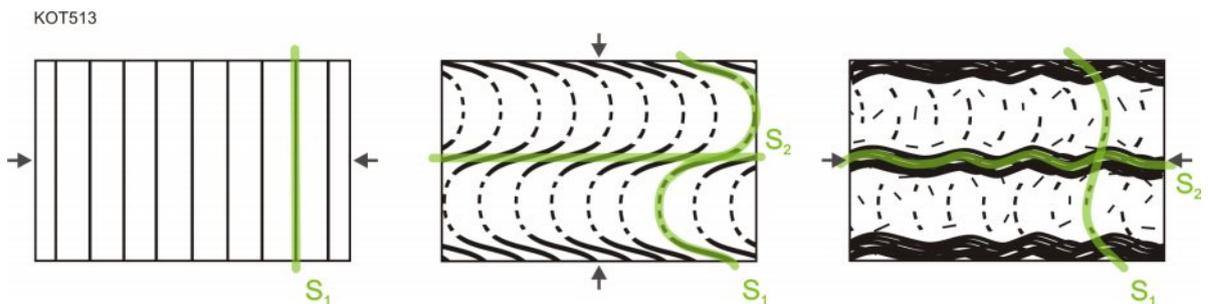
Slika 5.2. Prikaz razvoja folijacije i preferirane orijentacije zrna u uzorku Šamanovica1.



Slika 5.3. Prikaz razvoja triju folijacija u uzorku Šamanovica2.



Slika 5.4. Prikaz razvoja dviju folijacija u uzorku Koturić1.

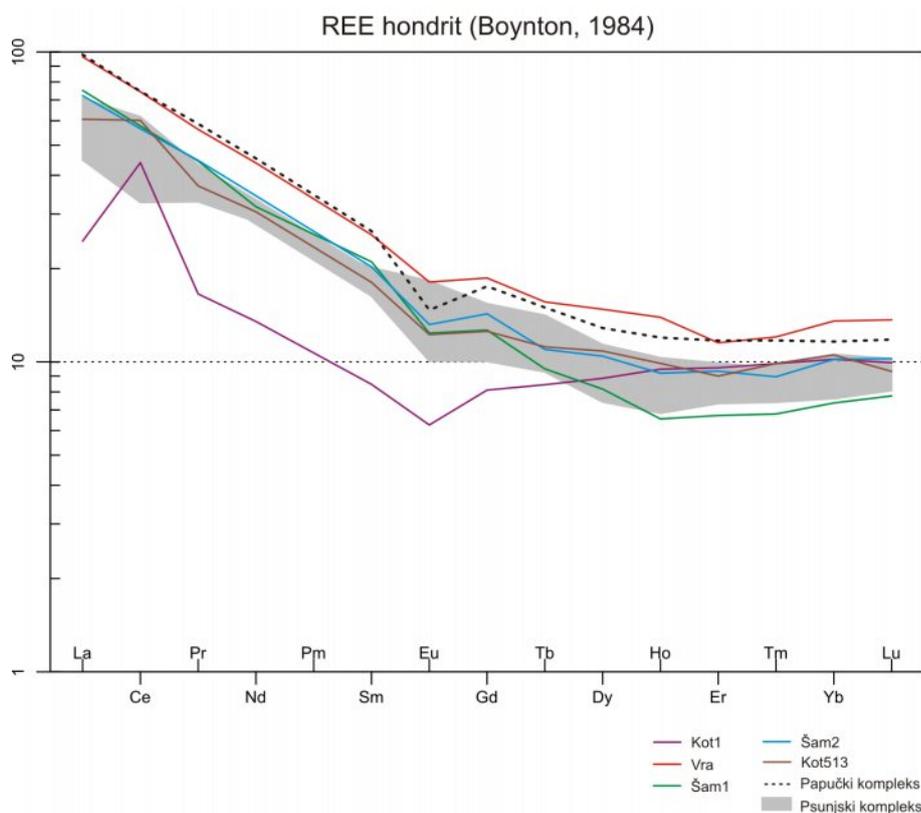


Slika 5.5. Prikaz razvoja dviju folijacija u uzorku Koturić513.

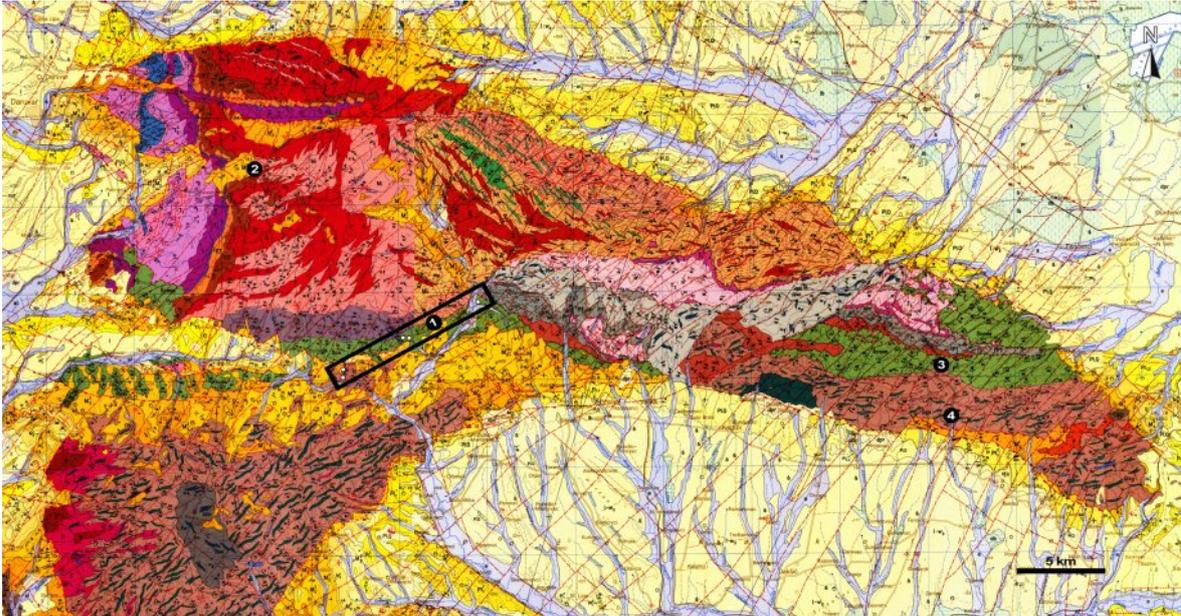
S obzirom na prisutnu negativnu Eu anomaliju i više koncentracije LREE u odnosu na HREE prema dijagramu elemenata iz skupine lantanida normaliziranih na hondrit (Boynnton, 1984), uzorci se podudaraju sa sedimentnim stijenama post–arhajske starosti (McLennan & Taylor, 1980). Uzorak Kot1 sadrži vidljivi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

materijal za istraživane uzorke upada u područje granita vulkanskog luka.

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



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



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

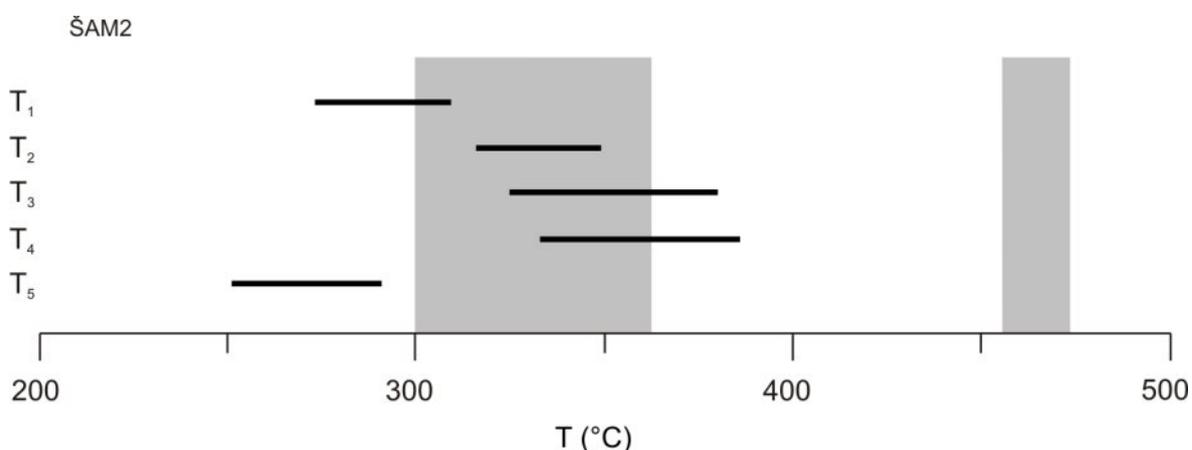
Sadržaj Al^{IV} u kloritu općenito pozitivno korelira s temperaturom, stoga je klorit vrlo često upotrebljiv kao geotermometar (Cathelineau & Nieva, 1985; Kranidiotis & MacLean, 1987; Cathelineau, 1988; Jowett, 1991; Zang & Fyfe, 1995).

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

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

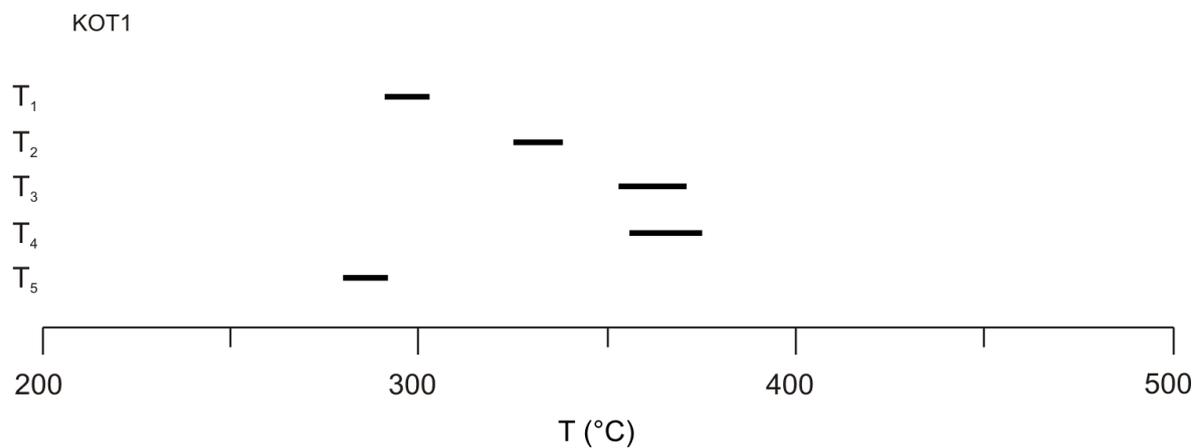
Termobarometrijskim modeliranjem pomoću Perple_X programa dobivena su dva moguća P–T područja nastanka stijena. Jedno područje uključuje raspon 300–362°C i 3,1–7,0 kbara s fazama chl - ep - ph - fsp - omp - mca - spn - qz - H₂O dok drugo uključuje raspon 455–473°C i 6,7–7,0 kbara s fazama chl - ph - fsp - omp - mca - spn - rt - qz - H₂O. Prema dobivenim rasponima temperature i tlaka uzorci stijena pripadaju facijesu zelenih škriljavaca.

Na Sl. 5.8 uspoređene su temperature dobivene kloritnim geotermometrima s P–T područjima dobivenim pomoću Perple_X programa. Temperature iz kloritnih geotermometara za uzorak Šam2 podudaraju se samo s P–T područjem nižeg tlaka i temperature. Geotermometar T₅ pokazuje najniže temperature i jedini ne pokazuje nikakva podudaranja, dok temperature T₂ potpuno upadaju u raspone područja nižeg tlaka i temperature. Temperature uzorka Kot1 podudaraju se s onima iz uzorka Šam2 i upadaju u njihove raspone (Sl. 5.9). Dobivene temperature podudaraju se s temperaturama karakterističnim za niski stupanj metamorfizma.



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

T₁ (Cathelineau & Nieva, 1985), T₂ (Kranidiotis & MacLean, 1987), T₃ (Cathelineau, 1988), T₄ (Jowett, 1991), T₅ (Zang & Fyfe, 1995)



Slika 5.9. Raspon temperatura nastalih klorita dobivenih geotermometrima za uzorak Kot1.
 T₁ (Cathelineau & Nieva, 1985), T₂ (Kranidiotis & MacLean, 1987), T₃ (Cathelineau, 1988), T₄ (Jowett, 1991), T₅ (Zang & Fyfe, 1995)

6. ZAKLJUČAK

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

7. CITIRANA LITERATURA

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

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

- Kranidiotis, P. & MacLean, W.H. (1987): Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 82, 1898–1911.
- Márton, E., Tomljenović, B., Pavelić, D., Pethe, M., Avanić, R. & Jelen, B. (2012): Magnetic fabric of Late Miocene clay-rich sediments from the southern Pannonian basin. *International Journal of Earth Sciences (Geologische Rundschau)*, 101, 879–888.
- McLennan, S.M. (2001): Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems–G³*, 2, doi: 10.1029/2000GC000109.
- McLennan, S.M. & Taylor, S.R. (1980): Geochemical standards for sedimentary rocks: Trace-element data for U.S.G.S. standards SCo-1, MAG-1 and SGR-1. *Chemical Geology*, 29, 333–343.
- Pamić, J. (1999): Kristalina podloga južnih dijelova Panonskog bazena–temeljena na površinskim i bušotinskim podacima. *Nafta*, 50, 291–310.
- Pamić, J. & Lanphere, M. (1991): Hercinske granitne i metamorfne stijene Papuka, Pšunja, Krndije i okolne podloge Panonskog bazena u Slavoniji (sjeverna Hrvatska, Jugoslavija). *Geologija* 34, 81–253.
- Pearce, J.A., Harris, N.B.W. & Tindle, A.G. (1984): Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*, 25, 956–983.
- Raffaelli, P. (1965): Metamorfizam paleozojskih pelitskih škriljavaca u području Ravne gore (Papučko gorje, Slavonija). *Geološki vjesnik*, 18, 61–118.
- Rollinson, H., 1993. *Using Geochemical Data: evaluation, presentation, interpretation*. Longman, London. 352 str.
- Slovenec, D. (1978): Mogućnost korištenja biotita kao indikatora geneze granito – metamorfnih stijena Papuka. *Geološki vjesnik*, 30/2, 351–357.
- Slovenec, D. (1982): Kemijski sastav biotita, granata i amfibola, kao pokazatelj temperature formiranja granito–metamorfnih stijena Papuka. *Geološki vjesnik*, 35, 133–152.

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

Mrežni izvor:

<http://www.arcgis.com>

PRILOZI

Prilog 1. BUILD.exe

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

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

rg8

The problem definition file will be named: rg8.dat
Enter thermodynamic data file name [default = hp02ver.dat]:

Enter the computational option file name [default = perplex_option.dat]:
See: www.perplex.ethz.ch/perplex_options.html

Reading computational options from: perplex_option.dat

The current data base components are:

NA2O MGO AL2O3 SiO2 K2O CAO TIO2 MNO FEO NIO ZRO2 CL2
O2 H2O CO2

Transform them (Y/N)?

n

Calculations with a saturated FLUID (Y/N)?

n

Calculations with saturated components (Y/N)?

n

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

n

Select thermodynamic components from the set:

NA2O MGO AL2O3 SiO2 K2O CAO TIO2 MNO FEO NIO ZRO2 CL2
O2 H2O CO2

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

SiO2
TIO2
AL2O3
FEO
MGO
CAO
NA2O
K2O
MNO
H2O
O2

Select fluid equation of state:

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

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

5

Specify computational mode:

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

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

2

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

n

Select x-axis variable:

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

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

2

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

573

873

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

2000

12000

Specify component amounts by weight (Y/N)?

y

Enter weight amounts of the components:

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

61.272

0.749

15.717

6.315

2.808

1.776

2.897

2.276

0.118

6.001

0.070

Output a print file (Y/N)?

n

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

y

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

n

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

tip
qfm
mthm
zo
h2oL
ab
cumm
grun
ann1
mic

Include solution phases (Y/N)?

y

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

solution_model1.dat

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

Gt (HP)
Opx (HP)
IlGkPy
hCrd
MtU1 (A)
St (HP)
Pheng (HP)
Mica (M)
feldspar
Ep (HP)
Omph (HP)
Carp (M)
Stlp (M)
Sud (M)
GlTrTsPg
Ctd (HP)
TiBio (HP)
Chl (HP)

Enter calculation title:

rg8

Prilog 2. rg8.dat

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

begin thermodynamic component list
SiO2  1  61.2720      0.00000      0.00000      weight amount
TiO2  1  0.74900      0.00000      0.00000      weight amount
Al2O3 1  15.7170      0.00000      0.00000      weight amount
FeO   1  6.31500      0.00000      0.00000      weight amount
MgO   1  2.80800      0.00000      0.00000      weight amount
CaO   1  1.77600      0.00000      0.00000      weight amount
Na2O  1  2.89700      0.00000      0.00000      weight amount
K2O   1  2.27600      0.00000      0.00000      weight amount
MnO   1  0.11800      0.00000      0.00000      weight amount
H2O   1  6.00100      0.00000      0.00000      weight amount
O2    1  0.07000      0.00000      0.00000      weight amount
end thermodynamic component list

begin saturated component list
end saturated component list

begin saturated phase component list
end saturated phase component list

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

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


begin solution phase list

Gt (HP)
Opx (HP)
IlGkPy
hCrd
MtUl (A)
St (HP)
Pheng (HP)
Mica (M)
feldspar
Ep (HP)
Omph (HP)
Carp (M)
Stlp (M)
Sud (M)
GlTrTsPg
Ctd (HP)
TiBio (HP)
Chl (HP)

end solution phase list

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

post 06

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

Prilog 3. VERTEX.exe

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

Reading problem definition from file: rg8.dat

Reading thermodynamic data from file: hp02ver.dat

Reading solution models from file: solution_modell.dat

Writing print output to file: none requested

Writing plot output to file: rg8.plt

Writing bulk composition plot output to file: rg8.blk

Reading computational options from: perplex_option.dat

Writing auto refine summary to file: not requested

Writing pseudocompound glossary to file: not requested

Writing computational option summary to file: not requested

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

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

Total number of pseudocompounds: 27975

** Starting exploratory computational stage **

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

...

Prilog 4. PSSECT.exe

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

Reading computational options from: perplex_option.dat

PostScript will be written to file: rg8.ps

Modify the default plot (y/n)?

n

Prilog 5. WERAMI.exe

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

Reading computational options from: perplex_option.dat

Writing computational option summary to file: not requested

Select operational mode:

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

2

Select properties [enter 0 to finish]:

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

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

8

Enter solution or compound name (left justified):

Ch1(HP)

Compositions are defined as a ratio of the form:

$$\frac{\text{Sum } \{w(i)*n(i), i = 1, c1\}}{\text{Sum } \{w(i)*n(i), i = c2, c3\}}$$

n(j) = mole proportion of component j
w(j) = weighting factor of component j (usually 1)

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

1

Enter component indices and weighting factors for the numerator:

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

5

1

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

Enter zero to use the numerator as a composition.

2

Enter component indices and weighting factors for the denominator:

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

5

1

4

1

The compositional variable is:

1.0 MGO

divided by

1.0 MGO + 1.0 FEO

Change it (y/n)?

n

This composition will be designated: C1Ch1(HP)

Select properties [enter 0 to finish]:

0

Change default variable range (y/n)?

n

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

100

100

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

```
      C1Ch1(HP)
min   0.3665947
max   0.6050197
```

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

Select operational mode:

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

0

Prilog 6. PSTABLE.exe

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

rg8_1

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

n

Select the dependent variable to be contoured:

- 1 - T(K)
- 2 - P(bar)
- 3 - C1Ch1(HP)

3

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

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

n

PostScript will be written to file: rg8_1.ps

Modify the default plot (y/n)?

n

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

Modify default contour interval (y/n)?

Y

Enter min, max and interval for contours:

0.380 0.600 0.020

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

Y