

## UTVRĐIVANJE PORIJEKLA ANKLAVA I GNAJSA PAPUKA NA OSNOVU SADRŽAJA MIKROELEMENTATA

*S 1 tabelom u tekstu*

Problematika rada sastojala se od primjene elemenata u tragovima kao jednog od načina, koji u koordinaciji sa petrografskim istraživanjima može poslužiti kao važan kriterij za određivanje da li je neka metamorfna stijena nastala iz eruptivnog ili sedimentnog materijala.

### UVOD

Često puta nije moguće utvrđivanje porijekla metamorfnih stijena primjenom uobičajenih petrografskih metoda. Zbog toga se posljednjih godina pribjegava geokemijskim metodama tj. određivanju tragova nekih elemenata, na osnovu čega se može zaključiti, da li je npr. neki amfibolit ili gnajs nastao iz eruptiva ili iz sedimenta.

Geokemijski pristup rješavanju problema geneze provjerio je, između ostalih i A. V. Milovskij (1964) određujući količinu kroma, nikla i vanadija u orto- i paragnajsima i amfibolitima za koje je prethodno sa sigurnošću utvrđeno njihovo porijeklo. Kod toga je pretpostavio, da je pri procesu metamorfizma sadržaj mikroelemenata u tim stijenama ostao više-manje sačuvan. Njegove su analize pokazale da prosječni sadržaj kroma u paragnajsu, iznosi  $5,1 \times 10^{-3}\%$ , vanadija  $9 \times 10^{-3}\%$  i nikla  $2 \times 10^{-3}\%$ . Za razliku tome u ispitanim ortognajsima prosječni sadržaj kroma je  $1,1 \times 10^{-3}\%$ , a prisustvo nikla i vanadija se u većini slučajeva nije moglo ni konstatirati.

Cilj ovog rada sastojao se u tome, da se utvrdi porijeklo anklava u granitskim stijenama Papuka, što redovnim petrografskim putem nije bilo moguće riješiti, te da se izvrši korelacija rezultata geokemijskih istraživanja s rezultatima petrografskih istraživanja ortognajsa i paragnajsa Papuka.

Podaci Milovskog prihvaćeni su samo donekle kao »standard«, jer su dati u apsolutnim vrijednostima bez osvrta na geokemijsko ponašanje nikla, kroma i vanadija.

Da se na osnovu podataka o sadržaju nikla, kroma i vanadija dobije što sigurniji kriterij za razlikovanje ortognajsa i paragnajsa Papuka, potrebno je poznavati koncentracije tih elemenata u magmi; zbog toga su analizirani i neki tipovi granita. Kod izračunavanja raspodjele Ni, Cr i V u odnosu na Fe, Mg i Al uzeta su u obzir dosadašnja saznanja o geokemijskom ciklusu Ni, Cr i V.

Za analizu su odabrane slijedeće stijene koje je prethodno petrografski istražio M. V r a g o v i ć (1965).

*Granitne stijene.* Analizirane stijene ove skupine pripadaju kvarcdioritima iz Velike Sjenokoše i potoka Krajčinovice, granodioritu iz Duboke Rijeke i adamelitu iz potoka Slobošćine.

*Gnajs.* M. V r a g o v i ć je podijelio gnajse u paragnajse i migmatitske gnajse. Od paragnajsa analizirani su dvotinjčasti gnajs iz Krajčinovice i biotitski gnajsi iz Macutari potoka i potoka Slobošćine.

Od ortognajsa odabrani su za analizu dva ortognajsa iz Brzaje i mikroklin-porfiroblastični gnajs iz Krajčinovice.

*Anklave.* Stijene ove skupine pojavljuju se u obliku manjih tijela u granitima i gnajsima. Prema mineralnom i kemijskom sastavu odgovaraju dioritu, monzonitu, kvarcdioritu i amfibolitu.

#### ANALITIČKI POSTUPAK

Koncentracije nikla, kroma i vanadija određivane su polarografskom metodom. Kod analize sadržaja kroma i vanadija stijena je razorena natrijevim karbonatom, talina izlužena destiliranom vodom, otopina nadopunjena na određeni volumen, a alikvotni dio polarografiran uz dodatak osnovnog elektrolita  $1 \text{ M NH}_4\text{OH} + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ .

Probe za određivanje nikla razorene su smjesom fluorovodične i sumporne kiseline. Nikal je taložer dimetilgliksimom ( $\text{pH} = 8 - 10$ ), talog je ekstrahiran kloroformom, i ponovno preveden u vodenu otopinu, koja je uz dodatak kalijevog rodanida polarografirana.

Podaci dobijeni analizom mikroelemenata (Ni, Cr i V) unijeti su u tabelu koja uz to sadrži i podatke za makroelemente (Fe, Al i Mg), izračunate iz kemijskih analiza (M. V r a g o v i ć 1965), te klarke svih šest elemenata za razne geokemijske sredine (A. P. V i n o g r a d o v, cit. prema A. A. S a u k o v u, 1966).

Da bi se dobila orijentaciona predodžba o raspodjeli Ni, Cr i V u magmatskoj i sedimentnoj geokemijskoj sredini korištena su, kako je

Analitičari: Mikroelemenata: V. Marci  
makroelemenata: M. Vragović

TABELA  
Klarki

		Mikro elementi (ppm)						Makro elementi (%)						Odnosi mikro × 1000/makroelement			
		V	Cr	Ni	Al	Mg	Fe	V/Al	V/Fe	V/Fe <sup>+3</sup>	Cr/Fe	Cr/Al	Ni/Mg	Ni/Fe			
Bazične		200	200	160	8.76	4.5	8.56	2.2	2.3		2.3	2.2	3.5	1.9			
Neutralne		100	50	55	8.85	2.18	8.85	1.2	1.1		0.5	0.5	2.5	0.6			
Kisele		40	10	8	7.7	0.56	2.7	0.5	1.4		0.4	0.3	1.4	0.3			
Sedimentne		130	110	95	10.45	1.34	3.33	1.2	3.8		3.2	1.0	7.0	2.8			
<b>Anklave</b>																	
Krajčinovica	biotit granatski kvarcdiorit	50	11	41	10.05	1.46	3.74	0.5	1.3	15.1	0.3	0.1	2.8	1.1			
Brzaja	amfibol biotitski diorit	42	3	65	10.36	3.09	5.68	0.4	0.7	9.1	0.1	0.02	2.1	1.1			
Rajčevica	monzonit	35	51	—	8.22	4.04	4.42	0.4	0.7	3.7	1.1	0.6	0	0			
Brzaja	granatski amfibolit	54	19	8													
<b>Granitne stijene</b>																	
Krajčinovica	leukokratski kvarcdiorit	—	—	—													
Duboka Rijeka	granodiorit	—	9	—	8.45	0.80	2.60	0	0	0	0.3	0.1	0	0			
Velika Sjenokoša	amfibol biotitski kvarcdiorit	—	28	—	9.31	2.31	3.20	0	0	0	0.3	0.3	0	0			
Sloboština	adamelit	20	7	—	7.64	0.26	1.18	0.3	1.7	3.1	0.6	0.1	0	0			
<b>Gnajs i orto</b>																	
Krajčinovica	mikroklin-porfiroblastični gnajs	25	10	21	6.27	0.14	1.20	0.4	2.0	8.6	0.8	0.2	1.5	0.2			
Brzaja	ortognajs	3	3	—	6.78	0.1	1.1	0.04	0.2	1.8	0.3	0.04	0	0			
Brzaja		29	9														
<b>para</b>																	
Krajčinovica	dvotinčasti gnajs	70	18	—	9.27	1.1	2.53	0.8	2.7	3.9	0.7	0.2	0	0			
Macutan	gnajs	50	8														
Sloboština	"	78	9														

Marci: Porijeklo anklava i gnajsa Papuka

već u uvodu naglašeno, dosadašnja istraživanja o geokemiji tih elemenata. Tako se znade da je geokemija vanadija zbog njegovih kristalokemijskih svojstava vezana na trovaljano željezo u ranijim stadijima kristalizacije magme, pa prema tome odnos V/Fe opada od bazičnih do kiselih eruptivnih stijena. Nikal se prema svojim svojstvima tokom kristalizacije magme ugrađuje u minerale koji sadrže magnezij i dvovaljano željezo. Krom (III) je po veličini ionskog radijusa blizak aluminiju i trovaljanom željezu, ali je njegova najveća koncentracija u stijenama najranijeg kristalizacijskog stadija, koje su bogate magnezijem.

U sedimentnim stijenama vanadij i krom prate željezo i aluminij, a nikal magnezij.

Na osnovu toga izračunati su odnosi klarka elemenata u tragovima prema klarkima elemenata nosioca (mikro/makro) za najvažnije tipove eruptivnih stijena i sedimente, što je poslužilo kao ključ za rješavanje porijekla anklava i gnajsa.

Odnosi Cr/Fe, V/Fe postavljeni su prema klarku ukupnog Fe što se može tolerirati kod kiselih i sedimentnih stijena, koje sadrže manje količine fero željeza. Međutim kod anklava je omjer  $Fe_2O_3 : FeO$  čak 1 : 10, što daje neobično mali odnos vanadija i kroma prema ukupnom željezu, pa je zbog toga u anklavama izračunat i odnos prema feri željezu.

Ovako postavljeni odnosi mikro/makro element mogu se primijeniti na područja, gdje se odvijala kristalizacija magme unutar nekog kristalizacijskog basena.

Dosadašnja petrografska istraživanja Papuka upućuju nas na mogućnost, da je kod formiranja cjelokupnog kompleksa stijena, a posebno kod postanka metamorfnih članova, važnu ulogu odigrala migracija elemenata. Migracija elemenata na Papuku je vezana za procese granitizacije anklava i migmatizaciju gnajsa. Moglo bi se prema tome očekivati, da će se zbog migracionih procesa poremetiti ishodni odnosi mikro/makro element, međutim, ako se kod ovog razmatranja podsjetimo na činjenicu da je mobilna komponenta kiseli diferencijat, koji sadrži neznatnu koncentraciju Ni, Cr i V, može se pretpostaviti da mobilnom komponentom nije povećana prvobitna koncentracija ovih mikroelemenata.

Porijeklo ovakove mobilne komponente može biti dvojako; kao rezultat magmatske diferencijacije, ili kao posljedica parcijalnog taljenja stijena.

Ako se radilo o magmatskom diferencijatu, niska koncentracija je uzrokovana time što Ni, Cr i V ulaze u sastav prvih produkata kristalizacije magme, to znači da će kiseli diferencijat, kao konačni produkt ovih procesa biti osiromašen tim elementima. To su pokazala i detaljna istraživanja provedena na istraživanju diferencijacije Skaergaard-

ske intruzije (W. L. McIntire, 1963, Wagner & Mitchell, 1951).

Ukoliko je mobilna faza nastala kao posljedica parcijalnog taljenja stijena, sadržaj će biti mali, jer parcijalnom taljenju podležu minerali, čiji je sadržaj na tim elementima nizak.

Konačni rezultat u oba slučaja je mobilni kiseli diferencijat osiromašen na V, Cr i Ni pa zbog toga i bez većeg učinka na koncentraciju ovih elemenata u anklavama i gnajsima. Što se tiče makro elemenata procesi granitizacije u većim razmjerima mogli bi povećati dovodom materijala izvana koncentraciju aluminijsa a umanjiti željezo i magnezij.

#### DISKUSIJA I ZAKLJUČCI

Polazeći od ovih pretpostavki i sumirajući terenska i laboratorijska istraživanja, mogu se izvući slijedeći zaključci o porijeklu anklava i gnajsa:

1. *Anklave*. Po kemijskom i mineralnom sastavu pripadaju raznim tipovima stijena.

Granat-biotitski kvarcdiorit iz Krajčinovice javlja se u obliku leće uložene u migmatiziranom gnajsu. Zbog difuznog kontakta prema gnajsu može se zaključiti na procese granitizacije. Ovo je veoma važno u daljnjem zaključivanju, jer bi se prema sadržaju makro elemenata (Mg, Fe i Al) moglo zaključiti da je stijena sedimentnog porijekla, zbog odličnog slaganja sa klarkima u sedimentima. Proces granitizacije (difuzni kontakt) može povećati koncentraciju aluminijsa, a smanjiti magnezij i željezo, kako je već ranije pretpostavljeno. Da se radilo o sedimentnoj stijeni zbog granitizacije aluminijsa bi morao biti mnogo više a magnezij i željezo manje koncentracije u poređenju sa klarkima, međutim, ovdje je obrnuto, zato je mnogo vjerojatnije, da je stijena eruptivnog porijekla iz skupine neutralnih stijena. To se još bolje slaže, ako se uspoređuju odnosi mikro/makro elemenata i pri tome vodi računa da su granitizacijom smanjeni odnosi mikro elemenata prema aluminijsu, a povećani prema željezu ( $Fe^{+3}$ ).

Razmatranja oko ostalih analiziranih anklava također pokazuju da su stijene eruptivnog porijekla, međutim, za razliku od prethodne anklave, amfibol-biotitski diorit iz Brzaje ima oštar kontakt prema susjednoj stijeni, i prema tome nema vidljivih tragova intenzivne granitizacije i veće mobilnosti elemenata. Prema sadržaju makro i mikro elemenata kao i njihovom odnosu može se zaključiti na eruptivno porijeklo.

Prema tome anklave iz Brzaje i Krajčinovice mogu se smatrati granitiziranim bazičnim stijenama, što je u skladu i s petrografskim istraživanjima.

Anklava u potoku Rajčevica uložena je u granodioritu, ali njen kontakt prema granodioritu nije vidljiv, zbog pokrivenosti terena. Pojava metasomatskih kristala kalijskih feldspata znači mobilizaciju alkalnih fluida, čime se može objasniti neobičan omjer alkalija ( $K > Na$ ). Stijena je bogata magnezijem, ali unatoč tome ne sadrži nikal. Što se tiče kroma on je u ovoj stijeni relativno visok u odnosu na ostale analizirane stijene. Zbog neobičnih kemijskih karakteristika bilo ju je već petrografski teško klasificirati (M. V r a g o v i ć, 1965). Uzevši u obzir podatke mikro i makro analize može se konstatirati da se radi o stijeni eruptivnog porijekla iz skupine neutralnih stijena, koja je bila izložena izvjesnoj kalijskoj metasomatozi. O genezi ove stijene M. V r a g o v i ć je dao dvije pretpostavke na temelju petrografskih istraživanja tj. vezao je genezu ove stijene za kristalizaciju u visokotemperaturnoj okolini u neohlađenom granodioritu ili za granitizaciju iz nekog metabazita.

Kako stijena ne sadrži nikal, a to je karakteristika i ostalih eruptivnih stijena sa ovog terena, pa čak i takove koja ima više magnezija kao amfibol-biotitski kvarcdiorit iz Velike Sjenokoše, to je vjerojatnija prva pretpostavka, što znači da je stijena nastala kao raniji diferencijal granodioritske magme, a kasnijem stadiju izložena kalijskoj metasomatozi. Da se radilo o granitiziranoj bazičnoj stijeni, kao kod prethodnih dviju anklava morala bi sadržavati nikal.

2. *Gnajs i graniti.* Na Papuku su zastupani i orto i para gnajsi. Kao pogodan način određivanja porijekla gnajsa može se koristiti odnos mikro/makro element, ako se pri tome kombiniraju terenska i laboratorijska istraživanja. Slično kao kod anklava načinjena je korelacija analitičkih podataka sa izračunatim teoretskim odnosima. Da bi taj kriterij bio što sigurniji načinjene su i analize glavnih tipova granitnih stijena, pa se time dobio odnos u granitnoj magmi Papuka.

*Granitne stijene* sadrže koncentracije mikro elemenata u skladu sa dosadašnjim istraživanjima o obilnosti tih elemenata u kiselim eruptivnim stijenama, što se može usporediti prema klarku u tabeli. To znači da nema nekog većeg obogaćenja na spomenutim elementima, dapače analize su pokazale, da stijene bez obzira kojem tipu pripadaju (kvarcdiorit, adamelit ili granodiorit) ne sadrže nikla, a vanadij je određen jedino u leukokraskom adamelitu iz Slobošine. Što se tiče kroma njegova koncentracija ovisi o količini željeza i magnezija, pa zbog toga adamelit iz Slobošine sadrži najveću koncentraciju kroma.

*Gnajs.* Analizirana su oba tipa gnajsa. Gnajsi iz Brzaje i porfiroblastični gnajs iz Krajčinovice imaju veoma mali sadržaj vanadija i kroma pa se zbog toga može zaključiti da su porijeklom vezani za kisele eruptivne stijene, dakle ih možemo smatrati ortognajsima, što je u skladu i sa petrografskim istraživanjima. Ako se u tabeli uspoređuju analitički podaci sa izračunatim odnosima tragova elemenata prema glavnim ele-

mentima kao V/Fe, V/Al, Cr/Fe i Cr/Al, može se vidjeti da su ti odnosi u ortognajsima čak i niži od teoretskih u kiselim eruptivnim stijenama, što potpuno isključuje sedimentno porijeklo.

Što se tiče dvotinjčastog gnajsa iz Krajčinovice, Macutana i Soboštine, oni sadrže dva do tri puta više vanadija, dok kroma imaju tek neznatno više. Kako su makro elementi određeni jedino u dvotinjčastom gnajsu iz Krajčinovice, to su i odnosi mikro/makro element postavljeni samo za tu stijenu. Uspoređuje li se sadržaj makro elemenata (Fe, Mg i Al) u gnajsu iz Krajčinovice sa klarkima u sedimentima, dobije se dobro slaganje, ali kako je sadržaj elemenata u tragovima niži nego se predviđa za paragnajse, to su i postavljeni odnosi niži nego teoretski u sedimentima, ali viši nego bi to odgovaralo kiselim eruptivnim stijenama. Kako su stijene izrazite paralelne tekture i viših odnosa mikro/makro element mogu se smatrati za paragnajse.

Ovom prilikom najljepše se zahvaljujem dr M. Vragoviću na ustupljenim uzorcima za laboratorijsku obradu i korisnim sugestijama. Ujedno zahvaljujem prof. dr M. T a j d e r u i izv. prof. dr S. Š t a v n i č a r u na uloženom trudu oko čitanja teksta.

Primljeno 13. 9. 1967.

Mineraloško-petrografski zavod,  
Prirodoslovno-matem. fakultet,  
Zagreb, Demetrova 1

#### LITERATURA

- Milovskij A. V., (1964): Hrom, vanadij i nikelj v orto i paraparodah. Geohimija 9, Moskva.
- McIntire W. L., (1963): Trace element partition coefficients — a review of theory and applications to geology. Geochim. et Cosmochim. Acta, 27, № 12. London.
- Saukov A. A., (1966): Geohimija. Izdateljstvo »Nauka«, Moskva.
- Wagner L. R. & Mitchell R. L., (1951): The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma — a futher study of the Skaergaard intrusion, East Greenland. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1, № 3. London.
- Vragović M., (1965): Graniti i gnajsi Papuka. Disertacija, Zagreb.
- Vragović M., (1965): Prilog poznavanju petrografskog sastava granitoidnih terena Papuka. Acta Geol. 4 (Prirodosl. istr. JAZU), 34. Zagreb.

#### V. MARCI

##### DETERMINATION OF THE ORIGIN OF XENOLITHS AND GNEISSES FROM PAPUK MOUNTAIN BY USING TRACE ELEMENTS

Nickel, Chromium and Vanadium have wide geochemical significance in the investigations of the origin of metamorphic rocks as gneisses or amphibolites.

An attempt was made by A. V. Milovskij (1964) to determine the concentration of this element in orto and para gneisses and amphibolites.

Similar method was used for exploration of the origin of xenoliths and gneisses from Papuk mountain. For determination rocks previously petrographically examined by M. Vragović were used.

Based on the data of Šaukov (1966) for Clark concentration of major and trace element, their ratio is calculated. Ratio of the trace element to carrier element is defined by their geochemical relationships. In the same way the ratio is calculated in analysed rocks.

If we suppose that concentration of trace element was constant through metamorphic processes, it is possible to make a correlation between theoretical value of sedimentary and magmatic environment and analytical results of gneisses and xenoliths from Papuk. Analytical results and theoretical value are shown tabularly.

Xenoliths represent various type of rocks, of uncertain origin, but the obtained ratio strongly supports the opinion, that xenoliths from Krajčnovica and Brzaja belong to basic rocks metasomatically exchanged by granitization. Ratio of trace elements to carrier in xenolith from Rajčevica indicate that it is formed as first product of crystallization magma, because it was absent from nickel.

Comparing obtained data on gneisses with theoretical value of sedimentary and magmatic environment, fairly good correspondance in ratio micro/macro element between orthogneisses and acid rock from table has been obtained, but ratio for paragneisses is somewhat below theoretical value for sedimentary rocks.

*Received 13th September, 1967.*

*Mineralogical-petrographical  
Institute, Faculty of Sciences,  
Zagreb, Demetrova 1*