

MIHOVIL VRAGOVIC i VERA MARCI

KARBONATIZIRANI SERPENTINITI IZ DUBOKIH BUŠOTINA KRAJ SELA LEPAVINE

S 2 slike i 2 tabele u tekstu i 3 table u prilogu

Ispod glinovito karbonatnih jako limonitiziranih sedimenata u dubokim bušotinama Lp-5 i Lp-6 nalazi se serpentinit poremećen tektonskim pokretima i naknadno metasomatski izmijenjen. Nisko temperaturne otopine nosile su CO₂ i Ca ione i metasomatski izmijenile serpentinit u karbonatno-silicijsku stijenu listvernit.

UVOD

Prilikom istraživanja u svrhu otkrivanja naftnih ležišta kod sela Lepavine, nedaleko od Koprivnice (oko 65 km zračne linije sjeveroistočno od Zagreba) na dubini od 635,2–648,3 m bušotine Lp-6 nabušeni su manje-više karbonatizirani serpentiniti.

Nije nam poznato, koje stijene leže neposredno na karbonatiziranim serpentinitima, jer nedostaje oko 15 metara jezgre bušotine. Iznad serpentinita na dubini 621 m bušotine Lp-6 nalazi se ljubičastosmeđi glinovito-karbonatno-silicijski sediment bogat limonitom u kojem se nalaze fragmenti dolomita, čerta i izmijenjenog serpentinita, te gnijezda kvarca. Tu i tamo u stijeni se nalazi poneki fragment mikrokлина, kvarca i poneki listić muskovita. Jedan metar iznad te stijene je slabo škriljava glina crvenosmeđe boje u kojoj se također zapažaju fragmenti izmijenjenog serpentinita.

Primjerci tih stijena kao i uzorak jako karbonatiziranog serpentinita iz 772. m jezgre bušotine Lp-5 bili su predmet naših istraživanja. Te dvije bušotine su međusobno udaljene oko 1,5 km.

Za uzorke zahvaljujemo službi istraživanja INA – pogon »Naftaplin« Zagreb.

STRUKTURE I TEKSTURE KARBONATIZIRANIH SERPENTINITA IZ BUŠOTINE Lp-6 i Lp-5

Iz bušotine Lp-6 optički je analizirano 10 uzoraka karbonatiziranih stijena, koji su uzeti po svakom dužnom metru jezgre od dubine 635,2 do

648,3 m. Ti su uzorci iz razmaka od deset metara numerirani odozgo prema dolje sa 1, 2, 3, itd. m. Iz jezgre Lp-5 analiziran je samo uzorak sa 772 m.

Karbonizacija serpentinita s dubinom opada izuzev uzorka na 7 m. Najmanje karbonatizirani serpentiniti imaju masivnu teksturu. Makro-fragmenti tamnozelenog do žućkasto zelenog serpentinita povezani su brojnim i neravnim neorijentiranim žilama karbonata i hrizotilskog azbesta (tabla I, slika 1).

Pomoću mikroskopa može se vidjeti tipična mrežasta struktura serpentinita u kojoj brojne i neravne žilice vlaknatog serpentina, orijentiranog okomito na stijenke tih žilica odjeljuju područja u kojima se nalaze reorijentirani listići i vlakna serpentina (tabla I, slika 2). Takva područja su u prolaznom svjetlu prozirnija. Česta su veća polja serpentina s jasnom paralelnom orijentacijom vlakana u odnosu na nekadašnju formu bastitiziranog piroksena. Mjestimice se u serpentinitu nalaze relikti limonitiziranog piktita (tabla II, slika 3).

U slabo karbonatiziranom serpentinitu može se vidjeti da je karbonatizacija počela duž pukotina koje su nastale kataklazom. Od tih pukotina karbonatizacija se postepeno širi duž neravnih žilica vlaknatog serpentina. Mjestimice se u serpentinu mrežaste strukture nalaze veća ili manja međusobno odvojena zrna karbonata veličine od nekoliko do stotinjak mikrona.

U žilicama hrizotilskog serpentina karbonatizacija napreduje paralelno vlaknima cijepajući žilice na fragmente razne veličine. Karbonatizacija u serpentinu bastitnog tipa vrši se duž pukotina ili pak paralelno vlaknima. Karbonatizaciju redovito prate žile i gnijezda kvarca, kalcedona, opala i limonita.

U jako karbonatiziranom serpentinitu karbonatizacija je gotovo posve zahvatila dijelove s mrežastom strukturom, a manje bastit i hrizotil. Nepravilne i bubrežaste nakupine karbonata sačinjavaju pretežni dio stijene (tabla II, slika 4). U takvim uzorcima količina kvarca, kalcedona i opala je povećana. Kvarc tvori žile i nepravilne nakupine. Ponekad su mu zrna izdužena paralelno žilama. Odlikuje se izrazitim undulatornim potamnjenjima. Kalcedon se pojavljuje u obliku žila, nepravilnih i bubrežastih gnijezda u kojima često ima lepezasto-fibroznju strukturu.

U pojedinim jako karbonatiziranim uzorcima serpentinita zapaža se i prekrystalizacija sitnozrnastog karbonata u granoblaste veličine do 3 mm. U nekim žilama nalazi se vretenasti krupnokristalasti karbonat (magnezit) čija zrna su orijentirana okomito na stijenke žila (tabla II slika 3., tabla III slika 5).

Uzorci jako karbonatiziranog serpentinita također su zadržali masivnu teksturu i brečastu strukturu karakterističnu za serpentinite. Stijena gledana u cjelini daje dojam breče u kojoj fragmente čine sitno do srednjezrnasti

agregat karbonata s nepravilnim gnijezdima kvarca i kalcedona te brojnim zelenim gnijezdima (ostaci serpentina) koja se pretežno sastoje od minerala iz grupe montmorilonita, magnezita i dolomita. Vezivo čine žile ispunjene srednje do krupnozrnastim karbonatom i kvarcom (tabla III slika 6).

RENDGENSKA I KEMIJSKA ISTRAŽIVANJA

Radi detaljnije identifikacije mineralnog sastava, D. Slovenec¹ je izvršio je rendgensku analizu dva uzorka. Snimanje uzoraka izvršeno je filmskom metodom u Debye-Scherrerovoj kameri promjera 114,83 mm firme Philips i Guinier – de Wolffovoj kameri firme Enraf-Nonius uz Cu α zračenje. Jedan uzorak je slabo karbonatizirani serpentinit- a drugi gotovo potpuno karbonatizirani serpentinit iz najvišeg nivoa jezgre bušotine Lp-6.

U slabo karbonatiziranom serpentinitu utvrđeno je da se bijele žile sastoje iz magnezita i malo dolomita. Serpentinu koja se sastoji iz hrizotila pokušalo se izdvojiti mehaničkim putem i otapanjem karbonatne komponente u kiselinama različitog normaliteta, no pri tom nisu dobiveni zadovoljavajući rezultati. Radi toga varijetet hrizotila nije bilo moguće utvrditi. Uz hrizotil u smjesi su određene i manje količine kvarca, dolomita i magnezita.

U jako karbonatiziranom serpentinitu leukokraska frakcija sastoji se iz magnezita, dolomita i kvarca, dok se separirana gnijezda zelene boje sastoje pretežno od minerala iz grupe montmorilonita, dolomita i manje količine minerala iz grupe tinjaca.

Za raspoznavanje magnezita i dolomita korištena je metoda bojenja. Zbog korelacije svaki uzorak je obojen reagensima alizarin red-S i titan yellow (S. Warner, 1962; G. M. Friedman, 1959). Rezultati dobiveni bojenjem pokazali su da su žile slabo karbonatiziranog serpentinita ispunjene uglavnom magnezitom. U višim nivoima, gdje prevladavaju jako karbonatizirani serpentiniti, dolomita ima sve više. U posve karbonatiziranim serpentinitima karbonat je uglavnom dolomit.

Kemijski su analizirani uzorci slabo karbonatiziranog, jače i jako karbonatiziranog serpentinita iz jezgre Lp-6, te jako karbonatiziranog serpentinita iz jezgre Lp-5. Rezultati kemijskih analiza nalaze se u tabeli 1.

Kemijske analize slabo karbonatiziranih serpentinita na 6. i 8. metru istraživanih razmaka bušotine Lp-6 ne pokazuju bitne razlike u kemizmu. Uzorak iz 8. metra sadrži malo više CaO. Jače izmijenjeni serpentinit iz 7. metra pokazuje u odnosu na prethodna dva uzorka veći sadržaj MgO, CaO i gubitka žarenjem. Radikalne promjene kemijskog sastava zapažene su kod jako izmijenjenog serpentinita bušotine Lp-5 i Lp-6 na 2. istraživanom metru. Promjene se odnose na gotovo sve elemente.

¹ Kolegi D. Slovencu najljepše se zahvaljujemo.

Tabela 1

	slabo karbonizirani serp.		jače karbonizirani serp.	jako karbonatizirani serp.	
	6. m	8. m		2. m Lp-6	2. m Lp-5
	Lp-6		7. m Lp-6		
SiO ₂	36,59	37,05	37,65	28,80	20,46
Al ₂ O ₃	—	1,95	—	1,17	—
F ₂ O ₃	2,31	3,52	1,65	1,30	0,82
FeO	4,47	2,17	4,61	3,29	3,82
MnO	0,07	0,08	0,09	0,26	0,19
MgO	28,87	26,11	21,24	19,00	17,05
CaO	0,90	2,85	4,13	13,80	20,24
gub. žar.	24,42	23,81	28,33	32,08	35,88
H ₂ O—	1,28	1,48	0,89	0,29	0,34
Cr ₂ O ₃	0,26	0,24	0,19	—	0,26
V ₂ O ₅	0,12	0,18	0,41	0,09	0,59
NiO	0,29	0,47	0,27	0,12	—
Suma	99,58	99,91	99,47	100,30	99,65

Ako se postoci makroelemenata preračunaju po kisikovoj metodi (T. Barth 1948), dobiju se vrijednosti koje prikazuje tabela 2.

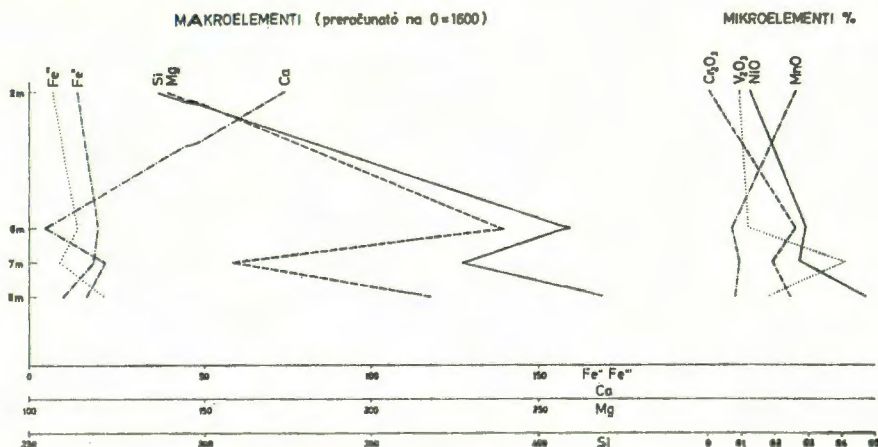
Koristeći vrijednosti iz tabele 2 i postotke mikroelemenata iz tabele 1 konstruirani su dijagrami 1 i 2.

U dijagramu 1 (sl. 1) mogu se pratiti migracije makro i mikroelemenata u uzorcima jezgre bušotine Lp-6, u toku metasomatskih procesa na različiti-

Tabela 2

	Si	Al	Fe ⁺³	Fe ⁺²	Mg	Ca
slabo karbonatiziran serpentinit 6. m.	408	—	14	20	240	5
slabo karbonatiziran serpentinit 8. m.	418	19	22	10	219	17
jače karbonatiziran serpentinit 7. m.	378	—	9	19	158	22
jako karbonatiziran serpentinit 2. m.	288	9	7	14	141	74
jako karbonatiziran serpentinit 2. m. Lp-5	198	—	4	15	122	105

DIJAGRAM BR. 1



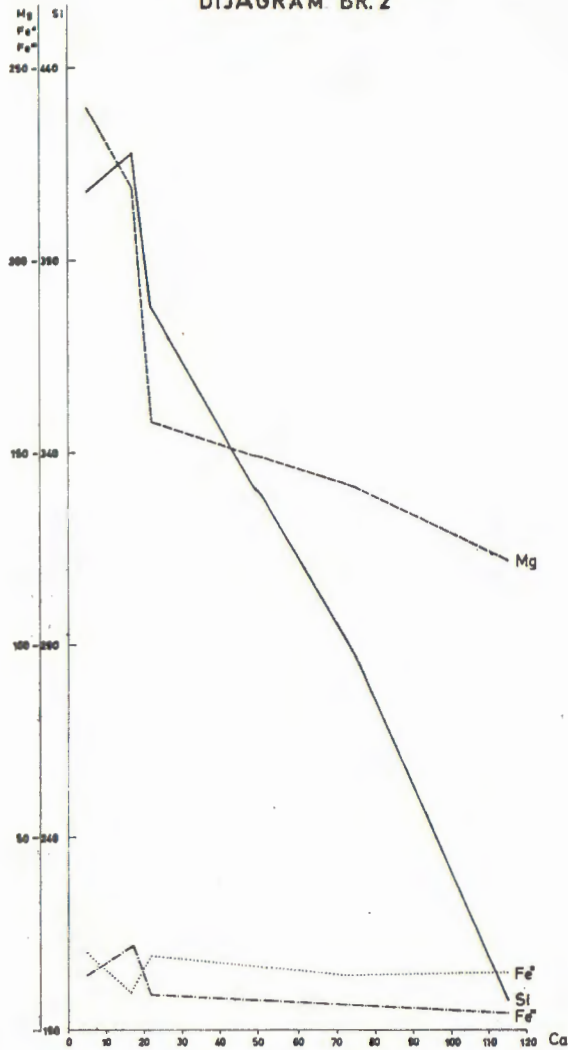
čitim nivoima. Svako povećanje koncentracije Ca, prati smanjivanje koncentracije Si i Mg. Sadržaj Ni, Cr i Mn također pokazuje pravilnost. Slično kao kod makroelemenata povećanje Ca uzrokuje manji sadržaj Ni i Cr, a povećava se koncentracija Mn. Za vanadij nije zapažena nikakva pravilnost. To ponašanje mikroelemenata je u skladu s njihovim geokemijskim svojstvima, jer se Ni i Cr koncentriraju u mineralima serpentinita, dok se Mn vjerojatno dijadohijski veže za karbonate, pa u procesu migracije prati Mg i Ca.

GENETSKA RAZMATRANJA

Mineralna parageniza karbonatiziranih serpentinita zastupljena je pretežno karbonatima, pa se može pretpostaviti da se radilo o procesima metasomatskog karaktera. Metasomatozu su vršile otopine koje su nosile CO₂ i prodirale sistemom pukotina mijenjajući serpentinit. Proces počinje kristalizacijom karbonatnih minerala po širim pukotinama, postepeno se širi kroz sve sitnije pukotine i zahvaća cijelu stijenu. Voda i mobilni CO₂ reagiraju sa serpentinom, koji se uslijed nestabilnosti raspada, Mg s CO₂ stvara magnezit, kremična kiselina se izlučuje djelomično kao opal, a djelomično se formiraju zrna kvarca. Željezo iz serpentina vjerojatno se veže u magnezit (brojnerit), dolomit (ankerit?) siderit ili limonit.

Mada se utjecaj ovih otopina može zapaziti u svim analiziranim uzorcima serpentinita bušotine Lp-6, učestalost karbonata nije u svim jednaka. U uzorcima iz dubljih nivoa bušotine prevladava magnezit, a u uzorcima iz viših nivoa dolomit. Karakteristično je da proces karbonatizacije postepeno slabi što se dublje ulazi u serpentinit. Pravilnost ovog procesa poremećena

DIJAGRAM BR. 2



je na 7 .metru, gdje se unutar slabo karbonatiziranog serpentinita nalazi jače karbonatizirani serpentinit. To se može objasniti povećanim dovodom metasomatskih otopina nekim jače izraženim sistemom pukotina – rasjedom.

Činjenica da je serpentinit i u bušotini Lp-5 koja je od bušotine Lp-6 udaljena oko 1,5 km. također u površinskom dijelu jako karbonatiziran,

ukazuje da se po serpentinitu nalazi karbonatna kora nastala metasomatozom. Takva karbonatna kora koja s dubinom postepeno prelazi u serpentinit i glinovito-karbonatno-silicijski sedimenti koji leže iznad nje upućuju na zaključak da su metasomatozu mogle izazvati otopine koje su cirkulirale od površine prema dubini. Postepeno opadanje učestalosti dolomita u mineralnom sastavu karbonatiziranog serpentinita idući prema dubini moglo bi se turnačiti dovođenjem kalcijevih i karbonatnih iona iz krovinskih sedimenata, nekog sedimentacionog bazena koji je bio relativno plitak, dovoljno aeriran i u kojem je osnova bio serpentinit. Metasomatska izmjena serpentinita u tom slučaju može se poistovjetiti sa ranim stadijem dijagenetskih procesa.

S. Galović (1958) spominje da se na području Lepavine u bušotini Lp-1 na serpentinitu nalaze pješčenjaci i kvarciti koji su »radi tektonike raspucani«. Impregnaciju nafte u tim stijenama tumači Mac Naughtonovom teorijom dilatacije. Uzmemo li u obzir osnovne principe Mac Naughtonove teorije možemo zaključiti da u bušotini Lp-1 serpentinit nije bio impregniran karbonatima, jer se nalazio na nivou sedimenata impregniranih naftom, dok su serpentiniti Lp-5 i Lp-6 mogli biti impregnirani karbonatima, jer su se nalazili na nivou sedimenata impregniranih vodom koja je nosila CO₂ i kalcijev hidrokarbonat.

Prihvatimo li dakle hipotezu da su descendentne vode nosile CO₂ i ione Ca tada možemo objasniti zašto su viši dijelovi serpentinita bogatiji dolomitom a dublji bogatiji magnezitom. Ion Ca mogao je dolaziti u vodu iz karbonatnih sedimenata koji leže iznad a koji su nabušeni u još nekim bušotinama strukture Lepavina kao podloga mladim tercijskim naslagama kako to spominje V. Kranjec (1972).

Za trošenje serpentinita karakterističan je kriptokristalični magnezit (amorfni magnezit) a ne kristalinični magnezit kakvog nalazimo u serpentinitima bušotine Lp-5 i Lp-6. Stoga bi se kristalinični magnezit bušotina Lp-5 i Lp-6 mogao formirati, ako je otopinama, koje su nosile Ca i CO₂ ione, parcijalni pritisak CO₂ bio približno isti, što znači da je proces metasomatoze bio vrlo spor. Takvi procesi mogli su se zbivati jedino u bazenu gdje se vršila rana dijageneza, aeracija bila relativno slaba, ali ipak dovoljna, da se dio ugljikovodika oksidirao i tako održavao približno konstantni pritisak CO₂.

Uzorci jako karbonatiziranih serpentinita iz bušotine Lp-5 i Lp-6 po mineralnom sastavu, kemizmu, strukturi i teksturi posve odgovaraju stijenama koje se u literaturi nazivaju listvenitima. Genezu listvenita dosadašnji istraživači najčešće dovode u vezu sa metasomatskim izmjenama koje su izazvale ascendentne otopine duž tektonskih zona. Zone pojavljivanja listvenita ponekad mogu biti široke po nekoliko i dugačke do desetak kilometara.

Razmatrajući genezu listvenita ozrenskog ultramafičkog masiva J. Pamić & J. Olujić (1973) dopuštaju mogućnost formiranja endolistvenita kao nastavak autometamornog procesa serpentinizacije.

Bušotine Lp-5 i Lp-6 nalaze se u području gdje se vjerojatno presjecaju velike rasjedne linije od kojih se jedna podudara s dolinom Drave, a druga jugoistočnim padinama Medvednice i Kalnika. Opisujući strukturu Lepavine V. Kranjec (1972) navodi da su u tom području prisutni normalni i reversni rasjedi.

Serpentiniti i serpentinizirani peridotiti te dijabazi Medvednice koje spominju M. Kišpatić (1918) i B. Crnković (1960 i 1963), kao i dijabazi i serpentiniti Kalnika markiraju duboke rasjede duž kojih se vršila obilata magmatska aktivnost. Otopine koje su mogle izazvati serpentinizaciju peridotita a kasnije i karbonitizaciju serpentinita u području Lepavine mogle bi dakle potjecati od te magmatske aktivnosti, tim više što se u cijelom području nalaze i sada aktivni termalni izvori.

ZAKLJUČAK

Istraživanje jezgara dubokih bušotina Lp-5 i Lp-6 pokazalo je da se u bazi sedimentnih stijena nalaze metasomatski izmijenjeni i jako katalazirani serpentiniti. Metasomatozu serpentinita uzrokovale su otopine koje su nosile CO₂ i Ca ione, čije porijeklo je za sada zbog oskudnosti podataka još neizvjesno. Intenzitet metasomatskih procesa slabi s dubinom, tako da se površ serpentinita stvorila kora karbonatno-silicijskih stijena, listvenita. Sam nalazak serpentinita i listvenita ukazuje na postojanje dubokih rasjednih zona.

LITERATURA

- Barth, T. F. W. (1948): Oxygen of rocks: Basis of petrographic calculations. J. Geol. 56., Chicago.
- Crnković, B. (1960): Hornblenda-peridotit na sjevernoj strani Medvednice. Geol. vjesnik 13. 57-64, Zagreb.
- Crnković, B. (1963): Petrografija i petrogeneza magmatita sjeverne strane Medvednice. Geol. vjesnik 16, 63-159, Zagreb.
- Friedman, G. M. (1959): Identification of Carbonate Minerals by Staining methods. J. Sediment. Petrol. 29. 87-97, Tulsa.
- Galović, S. (1958): Nafta u raspucanom i rastrošenom temeljnom gorju na strukturi Križ. »Nafta« 9/1. 1-9, Zagreb.
- Kišpatić, M. (1918): Die Eruptivgesteine und Kristallinischen Schiefer des Agrar Gebirges. Glasn. hrv. prirodosl. dr. 30. 1-23, Zagreb.
- Kranjec, V. (1972): O utvrđivanju najnovijih tektonskih pokreta i njihovom naftno-geološkom značenju u Savsko-dravskom području. »Nafta« 23/10. 463-472, Zagreb.
- Pamić, J. & Olujić, J. (1973): Hydrothermal metasomatic rocks (lystwenites) from the northern border of the Ozren ultramafic massif (Yugoslavia). Acta geologica (in press), Zagreb.
- Warne, S. (1962): A Quick Field or Laboratory Staining Scheme for the Differentiation of the Major Carbonate Minerals. J. Sediment. Petrol. 32. 29-38, Chicago.

M. VRAGOVIĆ and V. MARCI

CARBONATE SERPENTINITE FROM DRILLING-HOLES NEAR LEPAVINA

During an oil prospecting near Koprivnica serpentinite in basement of sedimentary rocks was discovered.

The serpentinite was cataclastically crushed, with its upper part metasomatically changed into lystwenite.

The most important reaction that took place was the replacement of serpentine by carbonate minerals. The lystwenite mineral association from the drilling-hole near Koprivnica consists of magnesite, dolomite, quartz, calcedone, opal, montmorillonite, and some minerals of the mica group. Our investigation shows, that in the deeper part of serpentinite the main carbonate mineral is magnesite, and in the shallower part of the drilling-hole the dominant carbonate mineral is dolomite.

All types of serpentine have not reacted with liquids in the same way. The most resistant type of serpentine is bastite. Somewhat less resistant are veins of chrysotile asbestos, while the mesh of chrysotile is very sensitive and it easily reacts with metasomatic liquid. The final product of these changes is a mixture of montmorillonite, magnesite, and some minerals of the mica group. Magnesite and dolomite constitute thin or thick veins of micro- and macro-crystalline aggregates. SiO_2 forms opal, calcedone or quartz. Iron is probably incorporated into magnesite, (breunnerite), ankerite and limonite.

Table 1 shows the chemical composition of carbonatized serpentinite (at 6 and 8 m of the investigated part of the core), stronger carbonitized serpentinite (7m), and almost completely carbonatized serpentinite (2 m).

Migration of micro- and macro-elements are easily seen in diagrams 1 and 2. In both cases it is obvious that an increased concentration of Ca ions caused decreased concentrations of Mg and Si ions.

Carbonatized serpentinite probably lies in the section of the main tectonic lines. One of these tectonic lines coincides with the Drava valley, and the other is almost identical with the southeast slopes of Medvednica and Kalnik mountains.

Among these tectonic lines, a strong magmatic activity is evident. The result of this activity are rocks of the diabas-spilite series.

There are two possibilities for the source of metasomatic liquid. In the first case, metasomatic liquid derived from overlying sediments into the sedimentary basin, under the condition of early diagenetic processes. In the second case, the authors consider that the liquid which caused metasomatic changes from serpentinite to lystwenite was connected with the observed magmatic activity.

Primljeno (Received): 02. 02. 1973.

*Institut za mineralogiju, petrologiju i
ekonomsku geologiju
Rudarsko-geološko-naftni fakultet*

*Institute for Mineralogy, Petrology and
Economic geology,
Faculty of Mining, Geology and Petroleum
Engineering,
Zagreb, Pierottijeva 6*

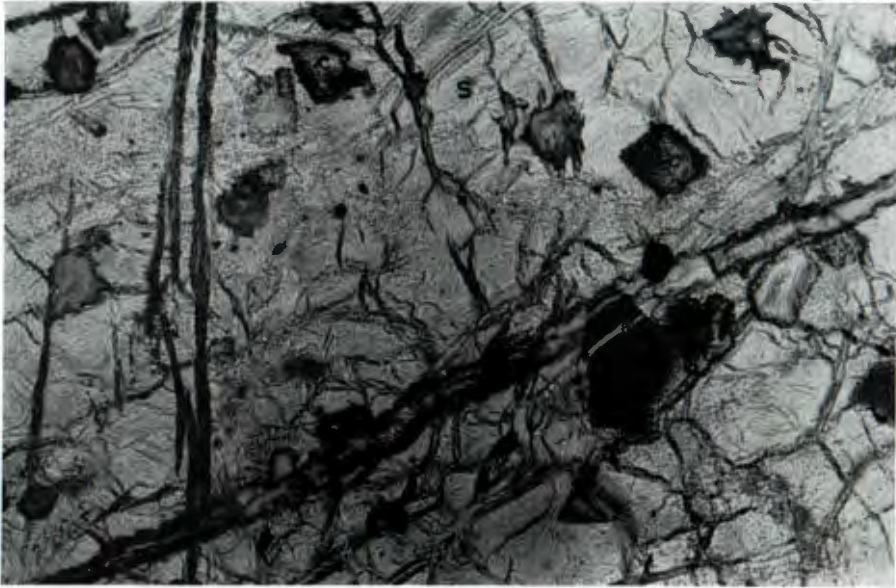
*Mineraloško-petrografski zavod
Prirodoslovno-matematički fakultet
Department of Mineralogy and Petrography
Faculty of Science.
Zagreb, Demetrova 1*

TABLA — PLATE I

1. Tekstura i struktura slabo karbonatiziranog serpentinita sa žilama karbonata (c). 1:1
1. Structure and texture of weakly carbonatized serpentinite with veins of carbonate (c). 1:1
2. Mrežasta struktura slabo karbonatiziranog serpentinita. s-serpentin, c-karbonat. 1 N, 100 x.
2. Mesh texture of weakly carbonatized serpentinite. s-serpentine, c-carbonate. 1 N, 100 x.



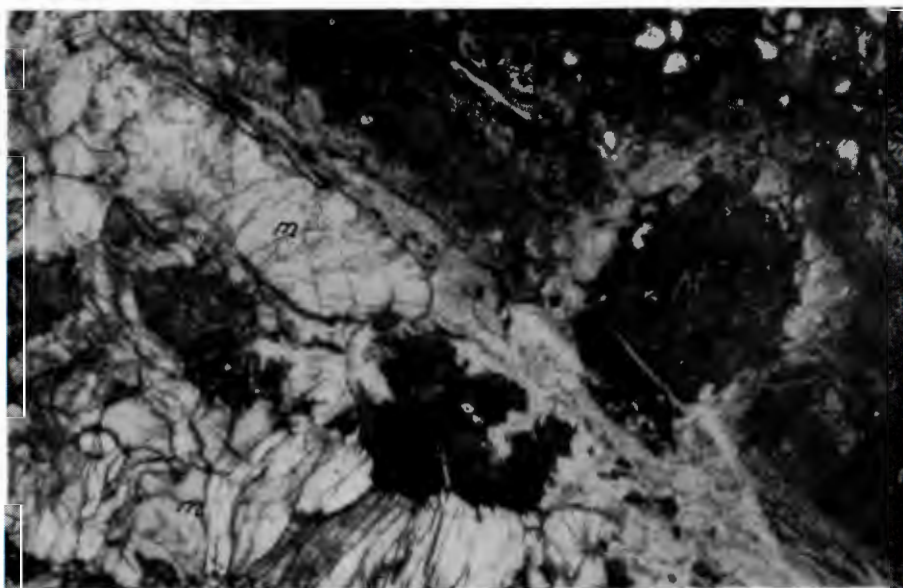
1



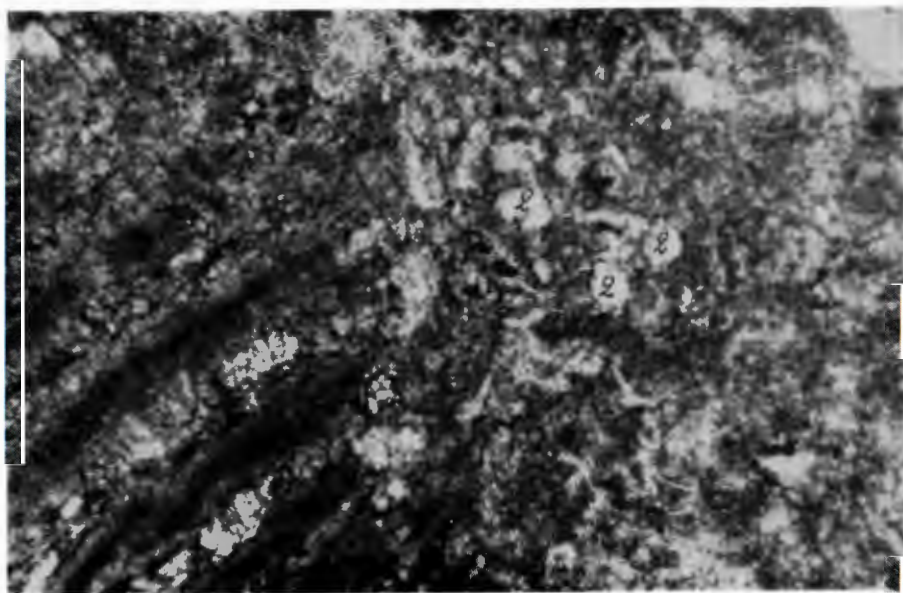
2

TABLA - PLATE II

3. Žila ispunjena magnezitom vretenasta oblika (m), u slabo karbonatiziranom serpentinu (s) sa krupnim zrnom pikotita (pt). 1 N, 40 x.
3. Spindle-like grains of magnesite (m) filling the veins in weakly carbonitized serpentine (s) with a thick grain of picotite (pt). 1 N, 40 x.
4. Struktura jako karbonatiziranog serpentinita sa zrnima kvarca (q). 1 N, 40 x.
4. Texture of strongly carbonatized serpentinite with grains of quartz (q). 1 N, 40 x.



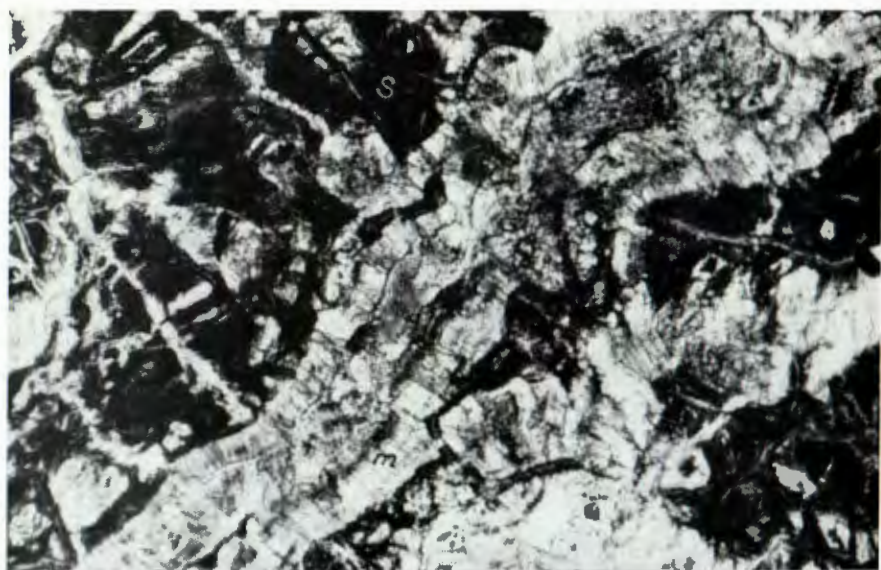
3



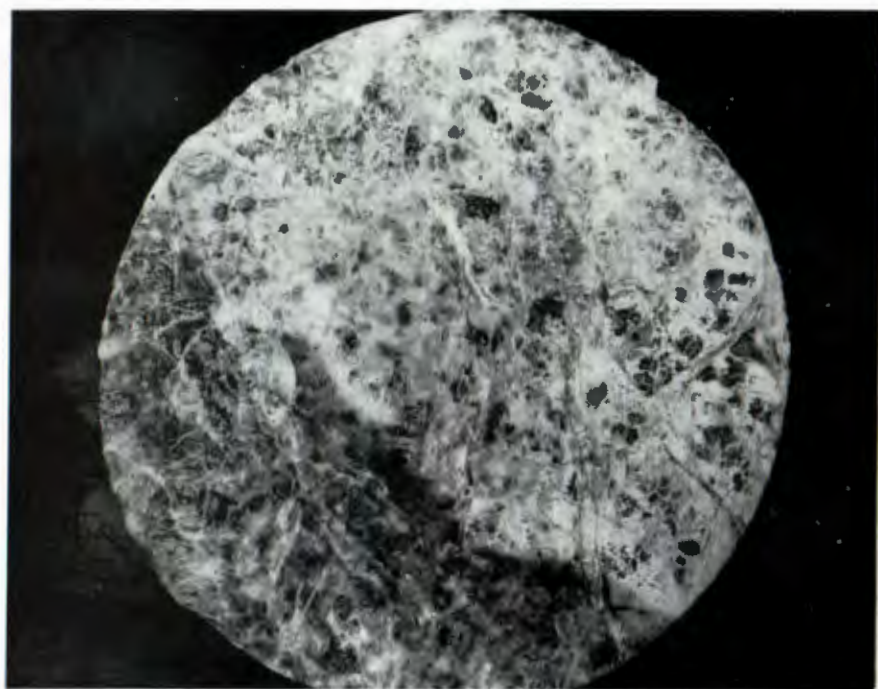
4

TABLA - PLATE III

5. Žile karbonata ispunjene vlaknatim varijetom magnezita (m). Vlakanca su orijentirana okomito na stijenske žile. s-serpentin. 1 N, 40 x.
5. Veins of fibrous carbonate (m). The filaments are oriented perpendicular against the wall of the vein. s-serpentine. 1 N, 40 x.
6. Tekstura i makrostruktura jako karbonitiziranog serpentina. Prerez bušotinske jezgre. 1:1.
6. Structure and macrostructure of strongly carbonatized serpentinite. Cross-section of the bore-core. 1:1.



5



6