

Kemijski sastav biotita, granata i amfibola kao pokazatelj temperature formiranja granito-metamorfnih stijena Papuka

Dragutin SLOVENEČ

*Zavod za mineralogiju, petrologiju i ekonomsku geologiju,
Rudarsko-geološko-naftni fakultet,
Pierottijeva ul. 6/III, Zagreb*

Analiziran je kemijski sastav biotita, granata i amfibola iz različitih granitno-metamorfnih stijena Papuka. Prema kemijskom sastavu biotita određene su relativne temperature formiranja stijena. U nekoliko stijena određene su i temperature ravnoteže granata i biotita te amfibola i biotita.

UVOD

U prethodnom članku (Slovenec, 1978) razmotrena je mogućnost upotrebe biotita kao indikatora geneze granito-metamorfnih stijena Papuka. Analizom podataka o kemijskom sastavu biotita iz po jednog uzorka porfiroblastičnog gnajsa, paragnajsa i pegmatita utvrđeno je da kemijski sastav biotita može ukazati na temperaturu formiranja stijena. Stoga su istraživanja nastavljena u širem opsegu, a dobiveni rezultati prikazani su u ovom članku.

Odabrano je ukupno dvadeset uzoraka različitih stijena. Lokacije na kojima su uzorci stijena uzeti označene su na preglednoj geografskoj karti prikazanoj na sl. 1, a u opisu iste slike navedeni su i nazivi stijena. Svi uzorci sadrže biotit, deset uzoraka sadrži i granat, a jedan uzorak sadrži i amfibol. Poznato je da se prema raspodjeli Mg, Fe i Mn između koegzistentnih granata i biotita te amfibola i biotita može odrediti temperatura ravnoteže ovih minerala u stijeni. Stoga su, osim biotita iz svih uzoraka, kemijski analizirani i granati iz pet uzoraka i amfibol iz jednog uzorka stijene.

U članku su upotrijebljene slijedeće oznake i kratice:

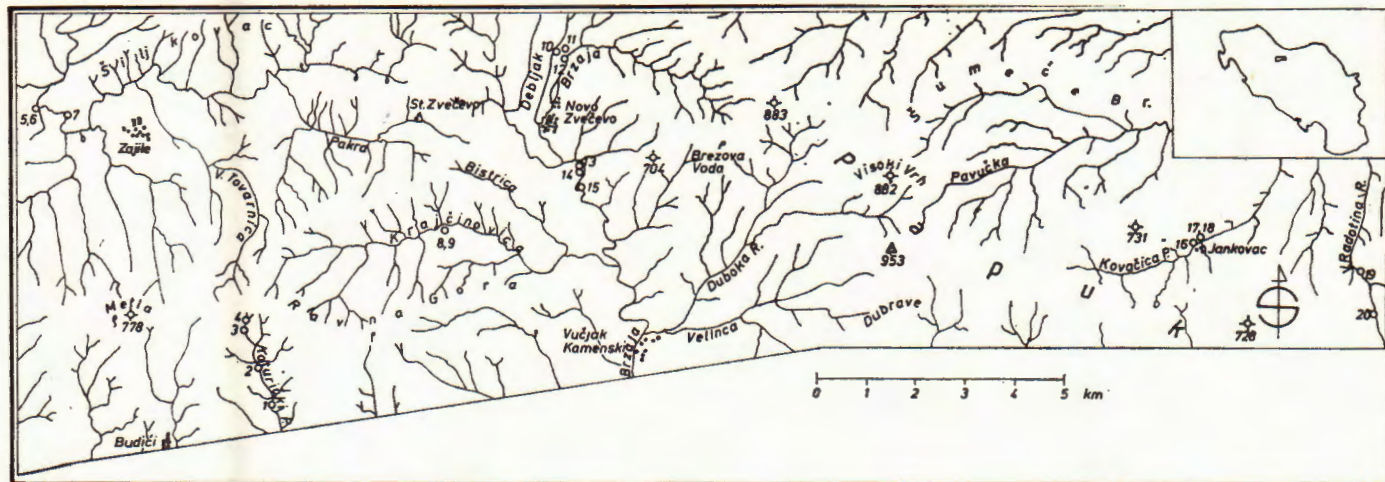
Ap — apatit	Hb — hornblenda	Pl — plagioklas
Bi — biotit	Il — ilmenit	Q — kvarc
Ch — klorit	M — mikroklin	Ru — rutil
Ep — epidot	Mu — muskovit	Z — cirkon
Gr — granat	Ph — pirhotin	Zs — coisit

Al^{Σ} — ukupni broj atoma aluminija u strukturnoj formuli

f — opća željezovitost, $f = (Fe^{2+} + Fe^{3+}) / (Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mg) \times 100$

l — opća aluminičnost, $l = Al / (Si + Al + Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mg) \times 100$

m — magnezičnost, $m = Mg / (Mg + Fe + Mn) \times 100$



Sl. 1. Karta uzimanja uzoraka. Uzorci su označeni brojevima od 1 do 20, a uzorkovane stijene su slijedeće: 1 — granat-muskovit-biotitski škriljac (prelazni tip u paragnejs); 2 — granat-biotitski paragnejs (prelazni tip u hornfels); 3, 4, 9, 16, 20 — porfiroblastični gnajs; 5, 18 — kvarcldiorit; 6 — granodiorit; 7 — porfiroidni kvarcldiorit; 8, 17 — biotitski paragnejs (enklava u porfiroblastičnom gnajsu); 10, 12 — leukokratski granodiorit; 11 — migmatit; 13 — biotitski paragnejs; 14 — pegmatit; 15 — metabazit; 19 — granat-muskovit-biotitski paragnejs.

Text-fig. 1. Sample collecting map. The samples are marked with numbers from 1 to 20, and the rocks from which the samples were collected are as follows: 1 — garnet-muscovite-biotite schist (transitional type to paragneiss); 2 — garnet-biotite paragneiss (transitional type to hornfels); 3, 4, 9, 16, 20 — porphyroblastic gneiss; 6 — granodiorite; 7 — porphyritic quartz diorite; 8, 17 — biotite paragneiss (enclave in porphyroblastic gneiss); 10, 12 — leucocratic granodiorite; 11 — migmatite; 15 — metabasite; 19 — garnet-muscovite-biotite paragneiss.

OPIS UZORAKA STIJENA

Prema broju uzoraka najzastupljenije stijene su porfiroblastični gnajsevi i paragnajsevi, zatim slijede kvarcdioriti i granodioriti, a s po jednim uzorkom predstavljani su škriljac, migmatit, metabazit i pegmatit.

Porfiroblastični gnajsevi (uzorci br. 3, 4, 9, 16 i 20) su škriljave stijene manje više paralelne teksture i makroskopski vidljive okaste do porfiroblastične strukture. Paralelna tekstura i okasta struktura posljedica su subparalelnog nizanja kvarc-feldspatskih leća i porfiroblasta mikroklina oko kojih i između kojih se povijaju tanke i najčešće isprekidane vrpce biotita. Porfiroblasti mikroklina bijele ili svjetloplavičaste boje dugi su do 3 i široki do 1 cm.

Mineralni sastav analiziranih uzoraka porfiroblastičnih gnajseva vrlo je sličan. Glavni minerali su kvarc, kiseli plagioklasi, mikroklin i biotit. Mikroklin metasomatski potiskuje plagioklase. Plagioklasi su mjestimice sericitizirani ili zahvaćeni procesima trošenja. Često se opaža prelaz biotita u muskovit, no nalaze se i listići muskovita koji nisu paralelni listićima biotita. U većini uzoraka biotit je mjestimice kloritiziran. Uz spomenute minerale registrirani su još granat, apatit, ilmenit, pirhotin, rutil i cirkon.

Paragnajsevi su predstavljani uzorcima br. 2, 8, 13, 17 i 19.* Uzorci br. 8 i 17 su uzorci paragnajseva koji se kao enklave nalaze u porfiroblastičnom gnajsu. Analizirani paragnajsevi su tamnosive pretežno sitnozrnaste škriljave stijene lepidogranoblastične strukture. Razlikuju se međusobno po stupnju škriljavosti. Na primjer, granat-biotitski paragnajs iz Koturičkog potoka (uzorak br. 2) ima slabo izraženu škriljavost, dok je kod granat-muskovit-biotitskog paragnajsa iz potoka V. Radetina (uzorak br. 19) gotovo paralelno nizanje debljih kvarc-feldspatskih vrpca (lamina) i tanjih biotitskih vrpca vidljivo golim okom.

Glavni minerali paragnajseva su kiseli do neutralni plagioklasi, kvarc i biotit. Plagioklasi u uzorku br. 17 intenzivno su sericitizirani. Uzorci br. 2 i 19 sadrže granat i muskovit, a biotit je mjestimice kloritiziran. U većini uzoraka registrirani su još pirhotin, ilmenit i apatit. Niti jedan analizirani uzorak paragnajsa ne sadrži mikroklin.

U uzrocima kvarcdiorita i granodiorita (uzroci br. 5, 6, 7, 10, 12 i 18) najzastupljeniji minerali su kiseli do neutralni plagioklasi, zatim slijedi kvarc, a udio biotita varira od 5 do 15%. Neki uzorci sadrže i mikroklin. Plagioklasi su mjestimice sericitizirani ili zahvaćeni procesima trošenja. Često se opaža prelaz biotita u klorit ili u muskovit. Najviše muskovita (> 5%) sadrži uzorak br. 12. Osim spomenutih minerala opaženi su još cirkon, apatit, coisit, epidot, rutil, pirhotin i granat.

Heterogeni migmatit je teksturno i strukturno heterogena stijena. U stariji tamnosivi granat-biotitski paragnajs paralelno škriljavosti ulazi i širi se, negdje intenzivnije, negdje tek neznatno, leukokratski neosom kvarcdioritskog sastava. Debljina leukokratskog neosoma jako varira — od nekoliko centimetara pa sve do mikroskopskih dimenzija. U uzorcima koji su uzeti za analizu debljina neosoma ne prelazi

* Paragnajs je i paleosom heterogenog migmatita (uzorak br. 11) u daljnjem tekstu označen kao uzorak 11a (vidi heterogeni migmatit).

1 cm. Neosom i paleosom odijeljeni su tankim tamnim vrpčama biotita. Udio biotita u neosomu je malen. Međutim udio biotita u neosomu i spomenutim vrpčama biotita zajedno, gotovo je isti kao i u paleosomu. Glavni minerali paleosoma (granat-biotitski paragnajs) su plagioklasi, kvarc i biotit. Glavni minerali neosoma su kvarc i plagioklasi.

U daljnjem tekstu paleosom je označen kao uzorak br. 11a, a neosom kao uzorak br. 11b.

Granat-muskovit-biotitski škriljac (prelazni tip u paragnajs) (uzorak br. 1) je stijena škriljave teksture i lepidogranoblastične strukture. Glavni minerali su kvarc, plagioklasi, biotit i muskovit. Plagioklasi su mjestimice posve izmijenjeni u sericit. Biotit je često intenzivno kloritiziran, no opažaju se i zvjezdaste nakupine klorita i listići klorita koji ne slijede folijaciju biotita. Granat, kojeg ima oko 3%, intenzivno je kloritiziran. Osim spomenutih minerala opaženi su još ilmenit, rutil, turmalin i apatit.

Glavni minerali pegmatita (uzorak br. 14) su plagioklasi, kvarc, mikroklin i biotit. Muskovita ima znatno manje nego biotita. Paketi biotitskih listića dosežu debljinu od 2 mm i bazni promjer od 3 cm. U dijelovima blizu površine i u samoj površini uzorka stijene biotit je procesima trošenja u znatnom stupnju transformiran u vermikulit.

Metabazit (uzorak br. 15) je stijena nematogranoblastične strukture. Glavni minerali su obična hornblenda, neutralni plagioklasi, biotit i kvarc. Plagioklasi su često sericitizirani i zahvaćeni procesima trošenja. Biotit je mjestimice kloritiziran.

Mineralni sastav uzoraka stijena pregledno je prikazan u tablici 1. Približni težinski udjeli minerala izraženi u postocima dobiveni su usklađivanjem rezultata rendgenske semikvantitativne fazne analize (metoda unutrašnjeg standarda) i podataka o kemijskom sastavu uzoraka stijena (tablica 2)*, biotita (tablica 3) granata (tablica 5) i amfibola (tablica 6).

KEMIJSKI SASTAV BIOTITA

Nakon dezintegracije uzoraka stijena nastojalo se izdvojiti što čišće frakcije biotita za kemijsku analizu. Separacija je vršena pomoću Frantzovog izodinamskog magnetskog separatora i pomoću stereomikroskopa kod povećanja od 40 puta. Čistoća izdvojenih frakcija provjerena je snimanjem rendgenskih difrakcijskih slika praha pomoću difraktometra s brojačom. Iz većine uzoraka stijena izdvojen je gotovo čisti biotit. Frakcije iz nekih uzoraka stijena sadržavale su i vrlo malu količinu klorita (uzorci br. 6, 10, 12, 16 i 19). Najviše klorita (< 5%) sadržavala je frakcija izdvojena iz uzorka stijene br. 1.

Kod analize kemijskog sastava sve glavne komponente određene su metodom klasične silikatne analize osim natrija i kalija koji su određeni fotometrijom plamena. Fluor nije određivan; ukupni gubitak žarenjem izražen je kao H_2O^+ . Težinski udjeli pojedinih komponenata u postocima navedeni su u tablici 3. Broj iona izračunat je na bazi 24 (O,OH), s tim što je uz silicij u tetraedrijsku koordinaciju vezan samo aluminiј (tablica 4).

* Udio ukupnog željeza u uzorcima stijena odredio je prof. D. Šiftar na čemu mu se i ovom prilikom zahvaljujem.

Tablica 1. Mineralni sastav uzoraka stijena (približni udjeli u težinskim postocima; znak »+« pokazuje da je udio danog minerala vrlo malen)

Table 1. Mineral composition of rock samples (approximative weight percentage; the sign »+« indicates a very low content of a given mineral)

Uzorak Sample	Pl	Q	Bi	M	Hb	Mu	Gr	Ch	Ph	Il	Ap	Zs	Ep	Z	Ru
1	~ 30	~ 30	> 15			< 10	~ 3	> 5		+	+				+
2	~ 40	> 30	~ 20			+	2—3	+	+	+					
3	~ 30	> 35	< 10	~ 20		> 2	~ 0,2	+	+	+	+	+			+
4	< 35	~ 30	< 10	~ 20		> 2	+		+	+	+	+			+
5	< 60	> 15	> 15			+		> 2	+		+	+	+	+	
6	~ 40	~ 30	< 10	< 10		+		> 2	+			+	+		+
7	> 50	> 30	~ 10	< 5		+		+			+		+	+	
8	~ 45	~ 20	< 25					+						+	
9	~ 25	~ 40	< 5	~ 25		+	~ 0,3	+			+				+
10	~ 40	~ 30	< 5	~ 10		> 2	+	> 2	+	+	+	+	+	+	+
11a	~ 40	~ 25	< 15				~ 2		+						
11b	~ 50	~ 30	< 5			+		+				+			
12	< 60	~ 20	< 5	~ 3		> 5	+	+	+	+	+	+	+	+	
13	~ 40	~ 20	> 30						+	+	+				
14	~ 30	~ 30	< 5	< 25		< 5					+				
15	> 25	< 15	~ 20		~ 30	+		~ 5			+				
16	~ 30	~ 25	< 10	< 20		~ 5	+	< 5	+		+				
17	> 50	~ 25	< 20			+		+		+	+			+	
18	~ 45	~ 35	< 15			+		+			+			+	
19	~ 35	~ 30	~ 15			~ 5	2—3	~ 5	+		+			+	
20	~ 35	~ 35	> 10	< 20				+			+			+	

Tablica 2. Udjeli Fe, Na i K u uzorcima stijena (težinski postoci)
 Table 2. Weight fractions of Fe, Na and K in rock samples

Uzorak — Sample	Fe ₂ O ₃ *	Na ₂ O	K ₂ O
1	4,56	2,73	1,86
2	5,51	3,51	1,95
3	1,52	2,69	3,39
4	1,52	2,63	3,71
5	3,92	4,26	2,34
6	1,84	3,20	2,93
7	2,38	4,63	1,68
8	4,56	3,59	2,33
9	1,36	2,49	3,98
10	2,03	3,87	3,13
11a	4,73	3,00	1,78
12	1,04	5,07	1,41
13	6,32	2,58	2,30
14	1,43	2,93	4,19
15	5,95	1,95	2,03
16	2,51	2,78	4,40
17	3,79	3,93	1,68
18	3,05		
19	5,25	3,04	1,90
20	3,03	3,30	3,74

* Ukupno željezo kao Fe₂O₃
 Total iron as Fe₂O₃

Položaj analiziranih biotita u trokutnom dijagramu oktaedrijskih kationa po M. D. Foster (cit. Guidotti i dr., 1975) prikazan je na sl. 2. Vidi se iz sl. 2 da biotit iz uzorka br. 15 (metabazit) leži u području Mg biotita. Biotiti iz škriljca, paragnajseva, kvarcdiorita i granodiorita leže dijelom u polju Mg = Fe²⁺ biotita, a dijelom u polju Fe²⁺ biotita. Biotiti iz uzoraka porfiroblastičnih gnajseva br. 16 i 20 i biotit iz pegmatita (uzorak br. 14) nalaze se u polju Fe²⁺ biotita. Biotiti iz uzoraka porfiroblastičnih gnajseva br. 3, 4 i 9 približavaju se polju siderofilita i lepidomelana. U biotitima iz svih uzoraka porfiroblastičnih gnajseva i u biotitu iz pegmatita udio iona Mg u sumi oktaedrijskih kationa manji je od 30%.

KEMIJSKI SASTAV GRANATA

Granati su registrirani u deset uzoraka stijena. U škriljcu i paragnajsevima (uzorci br. 1, 2, 11a i 19) udio granata iznosi približno 2 do 3%. Porfiroblastični gnajsevi (uzorci br. 3, 4, 9 i 16) sadrže znatno manje granata (ne više od 0,3%), a u granodioritima (uzorci br. 10 i 12) udio granata vrlo je malen.

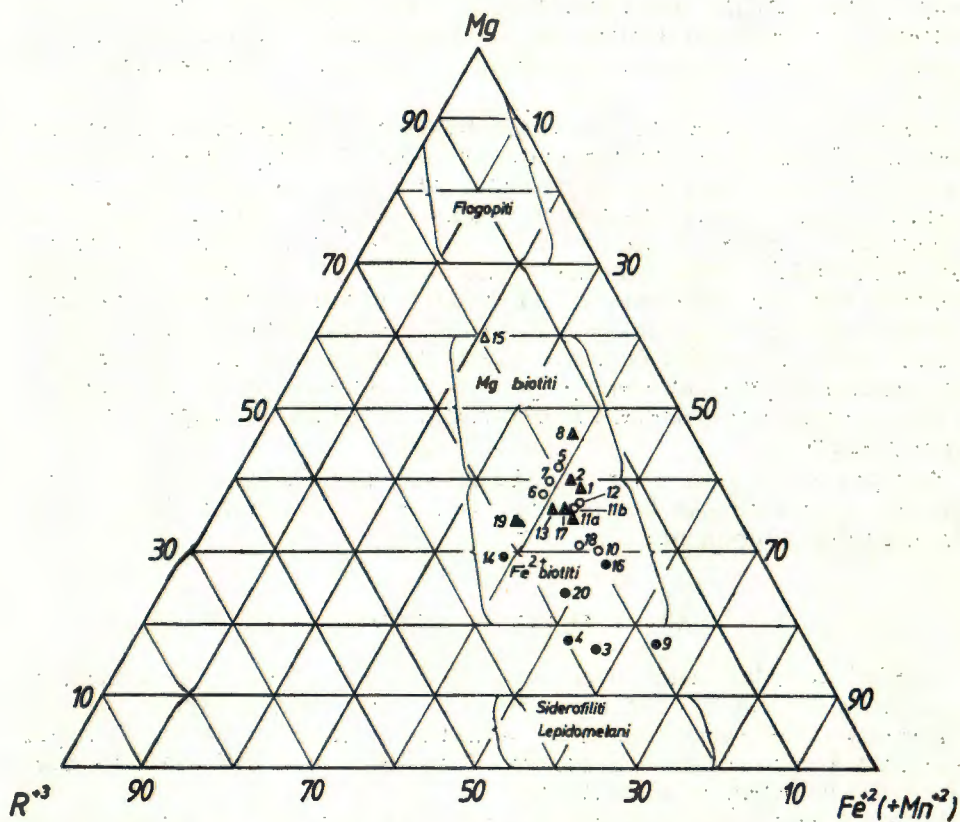
Kristali granata relativno su mali. Najkrupnije granate (promjer zrna od 0,5 do 1 mm) sadrže uzorci br. 1, 9 i 19. U ostalim uzorcima većina

Tablica 3. Kemijski sastav biotita (težinski postoci)
 Table 3. Chemical composition of biotites (weight percent)

Uzorak Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O+	Σ
1	34,10	1,78	19,84	2,44	17,32	1,17	9,15	0,97	0,46	6,97	5,75	99,95
2	35,90	2,01	19,20	1,03	17,75	0,12	9,58	0,69	0,53	8,22	5,10	100,13
3	34,82	2,84	18,14	3,74	22,62	0,36	3,69	0,66	0,36	8,20	4,49	99,92
4	34,93	2,78	18,08	5,77	20,08	0,32	3,88	0,87	0,28	8,41	5,08	100,48
5	36,82	2,33	17,19	2,65	16,54	0,24	10,08	0,42	0,19	9,04	4,63	100,13
6	35,56	2,87	18,71	3,05	16,39	0,32	9,03	0,85	0,29	8,48	4,74	100,29
7	36,52	3,26	16,91	2,81	16,69	0,18	9,67	0,51	0,17	9,22	4,12	100,06
8	37,42	2,87	16,32	0,70	16,45	0,20	11,09	0,43	0,28	9,55	4,65	99,96
9	34,41	2,35	17,58	1,54	24,75	0,47	3,82	0,43	0,96	8,65	4,82	99,78
10	34,37	2,32	17,99	3,56	20,05	0,19	6,88	0,43	0,29	8,28	5,51	99,87
11a	35,93	2,20	19,09	0,83	18,90	0,32	8,45	0,28	0,25	9,34	4,40	99,99
11b	36,85	2,78	18,35	1,17	18,05	0,21	8,37	0,34	0,22	8,62	5,59	100,55
12	35,15	2,44	18,48	2,64	18,32	0,38	8,61	0,43	0,09	8,30	5,36	100,20
13	36,23	2,36	18,58	1,69	17,93	0,30	8,35	0,41	0,21	9,32	4,51	99,89
14	34,80	2,49	19,30	6,61	15,01	0,38	6,50	1,39	0,22	8,47	5,02	100,19
15	38,46	2,78	16,72	3,25	9,40	0,22	15,04	1,33	0,29	8,24	4,37	100,10
16	34,40	2,25	18,98	2,53	21,05	0,49	6,61	0,57	0,20	7,44	5,50	100,50
17	35,50	2,21	18,84	1,81	17,94	0,10	8,08	1,42	0,41	8,61	4,84	99,76
18	34,52	2,24	19,07	2,40	19,22	0,34	7,11	0,58	0,26	8,86	5,02	99,62
19	34,55	2,68	20,60	4,82	15,47	0,31	7,84	0,50	0,31	7,64	5,65	100,37
20	34,44	3,82	17,44	5,45	19,62	0,36	5,56	0,42	0,15	8,41	4,74	100,41

Tablica 4. Strukturne kemijske formule biotita na bazi 24 (O, OH)
 Table 4. Structural chemical formulae of biotites on the basis of 24 (O, OH)

Uzorak Sample	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Ti	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	OH
1	5,024	2,976	0,468	0,197	0,271	2,133	0,146	2,008	0,153	0,131	1,310	5,649
2	5,298	2,702	0,636	0,223	0,113	2,189	0,015	2,106	0,109	0,152	1,548	5,019
3	5,352	2,648	0,637	0,328	0,432	2,906	0,047	0,845	0,109	0,054	1,608	4,601
4	5,278	2,722	0,498	0,316	0,655	2,536	0,041	0,873	0,141	0,082	1,621	5,118
5	5,475	2,525	0,486	0,261	0,296	2,056	0,030	2,233	0,067	0,055	1,715	4,590
6	5,276	2,724	0,546	0,320	0,340	2,033	0,040	1,996	0,135	0,084	1,604	4,689
7	5,484	2,516	0,476	0,368	0,317	2,095	0,023	2,163	0,082	0,049	1,766	4,125
8	5,559	2,441	0,416	0,320	0,079	2,043	0,025	2,455	0,069	0,080	1,809	4,606
9	5,331	2,669	0,541	0,274	0,179	3,206	0,061	0,881	0,072	0,288	1,708	4,978
10	5,168	2,832	0,356	0,262	0,403	2,521	0,024	1,541	0,070	0,085	1,588	5,523
11a	5,400	2,600	0,782	0,248	0,094	2,375	0,041	1,892	0,045	0,072	1,791	4,409
11b	5,390	2,610	0,553	0,306	0,128	2,207	0,026	1,824	0,054	0,063	1,608	5,452
12	5,214	2,786	0,445	0,272	0,294	2,272	0,048	1,902	0,069	0,027	1,570	5,302
13	5,433	2,567	0,717	0,266	0,191	2,247	0,038	1,865	0,066	0,061	1,781	4,509
14	5,178	2,822	0,562	0,278	0,740	1,867	0,048	1,441	0,221	0,063	1,607	4,980
15	5,551	2,449	0,394	0,302	0,353	1,134	0,027	3,233	0,205	0,081	1,517	4,205
16	5,150	2,850	0,498	0,254	0,284	2,634	0,062	1,474	0,092	0,058	1,420	5,490
17	5,314	2,686	0,637	0,249	0,203	2,245	0,013	1,802	0,227	0,119	1,644	4,832
18	5,210	2,790	0,602	0,254	0,272	2,425	0,044	1,598	0,093	0,076	1,706	5,051
19	5,044	2,956	0,588	0,294	0,529	1,888	0,038	1,705	0,078	0,088	1,423	5,500
20	5,220	2,780	0,335	0,435	0,621	2,486	0,046	1,256	0,068	0,044	1,626	4,790



▲ biotiti iz metabazita
biotites from metabasite

○ biotiti iz kvarciorita i granodiorita
biotites from quartz diorites and granodiorites

▲ biotiti iz škrjavnica i paragnejsa
biotites from schist and paragneisses

● biotiti iz porfiroblastičnih gnajseva i pegmatita
biotites from porphyroblastic gneisses and pegmatite

Sl. 2. Položaj biotita s Papuka u trokutnom dijagramu oktaedrijskih R^{3+} ($Al + Fe^{3+} + Ti$) — Mg — ($Fe^{2+} + Mn$) po M. D. Foster (cit. Guidotti i dr., 1975).

Text-fig. 2. Position of biotites from the Mt. Papuk in the triangular diagram of octahedral R^{3+} ($Al + Fe^{3+} + Ti$) — Mg — ($Fe^{2+} + Mn$); after M. D. Foster (ref. Guidotti and al., 1975).

zrna granata ima promjer manji od 0,3 mm. Zrna granata najčešće su mutna (obično je granat malo kloritiziran) a sadrže i tamnije uklopke. Stoga je bio ozbiljan problem izdvojiti čiste i svježije granate u količini potrebnoj za kemijsku analizu. Od 0,6 do približno 1 gram bistrih, prozirnih zrna granata bez vidljivih uklopaka izdvojeno je iz uzoraka br. 2, 3 i 9.

Kemijski sastav granata iz uzoraka br. 2, 3 i 9 određen je slijedećim metodama*: silicij je određen gravimetrijski; aluminijski i željezo (ukupno) određeni su kompleksometrijskom titracijom sa EDTA; magnezij, mangan, krom i kalcij određeni su atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom. Dobiveni podaci navedeni su u tablici 5. U tablici 5 prikazan je i kemijski sastav granata iz uzoraka br. 1 i 19 određen pomoću elektronskog mikroanalizatora**. Tablica 5 sadrži i brojeve iona izračunate na bazi 24(O), a naveden je i komponentni sastav granata (molekularni postoci krajnjih članova). Komponentni sastav granata iz ostalih uzoraka stijena određen je pomoću dijagrama po Winchellu (1958) prema točno određenom parametru *a* jedinične ćelije i indeksu loma granata.

Kod granata iz svih deset uzoraka stijena zbroj udjela almandinske, piropske i spesartinske komponente veći je od 90% s tim što je udio almandinske komponente veći od 65%.

KEMIJSKI SASTAV AMFIBOLA

Amfibol se nalazi samo u jednom od uzoraka stijena i to u uzorku metabazita (uzorak br. 15). Izdvojen je praktički čisti amfibol a kemijski sastav određen je klasičnom silikatnom analizom. Težinski udjeli pojedinih komponenata u postocima i brojevi iona izračunati na bazi 24 (O,OH) navedeni su u tablici 6.

Podaci o kemijskom sastavu analiziranog amfibola u skladu su s podacima koje Deer i dr. (1967) navode za običnu hornblendu.

RASPRAVA

U radovima koji tretiraju ovisnost između kemijskog sastava i uvjeta postanka biotita razmatraju se uvijek posebno biotiti iz granitoidnih stijena i posebno biotiti iz metamorfnih stijena. U koju od ove dvije grupe stijena, granitoidne ili metamorfne, svrstati porfiroblastične gnajseve Papuka? Raffaelli (1965) smatra da su porfiroblastični gnajsevi Papuka kalijskom metasomatozom izmijenjeni paragnajsevi. Vragović (1965) svrstava ove stijene prema teksturi i strukturi u gnajseve iako smatra da su to, s obzirom na postanak, sinkinematiski graniti u kojima se u kasnoorogenetskoj i postorogenetskoj fazi vršila intenzivna

* Analize su izrađene u Centralnom analitičkom servisu Instituta »Ruđer Bošković«, Zagreb.

** Analize su izrađene u Geološkom odjelu Sveučilišta u West Lafayetteu, Indiana, USA, i to na preporuku prof. dr V. Majera kojem se zbog toga najljepše zahvaljujem.

Tablica 5. Kemijski sastav granata
Table 5. Chemical composition of garnets

Uzorak Sample	1	2	3	9	19
	Težinski postoci Weight percent				
SiO ₂	37,46	37,63	37,17	37,34	37,71
TiO ₂	0,28	—	—	—	0,03
Al ₂ O ₃	21,28	21,72	21,24	21,20	22,19
Cr ₂ O ₃	0,00	0,07	0,13	0,04	0,00
FeO*	31,92	29,41	31,26	31,85	29,68
MnO	4,27	6,22	8,22	7,87	7,57
MgO	2,63	3,27	1,28	1,33	2,87
CaO	2,42	1,18	1,43	1,34	1,11
Σ	100,26	99,50	100,73	100,97	101,16

Brojevi iona na bazi 24 (O)
Numbers of ions on the basis of 24 (O)

Si	6,003	6,032	6,004	6,018	5,979
Al	4,019	4,103	4,044	4,027	4,146
Ti	0,034	—	—	—	0,004
Cr	0,000	0,010	0,017	0,006	0,000
Fe	4,276	3,940	4,221	4,291	3,933
Mn	0,579	0,844	1,124	1,073	1,016
Mg	0,628	0,781	0,308	0,319	0,678
Ca	0,416	0,202	0,247	0,231	0,189

Molekularni postoci krajnjih članova
Mol. percent end-members

Almandin Almandine	72,5	68,3	71,5	72,6	67,6
Pirop Pyrope	10,7	13,5	5,2	5,4	11,7
Spesartin Spesartine	9,8	14,6	19,1	18,1	17,5
Grosular Grossular	7,0	3,3	3,8	3,8	3,2
Uvarovit Uvarovite		0,2	0,4	0,2	

* Ukupno željezo kao FeO
Total iron as FeO

Tablica 6. Kemijski sastav amfibola iz metabazita (uzorak br. 15)
 Table 6. Chemical composition of amphibole from metabasite (sample 15)

Težinski postoci Weight percent		Brojevi iona na bazi 24 (O, OH) Numbers of ions on the basis of 24 (O, OH)	
SiO ₂	51,14	Si	7,230
TiO ₂	0,47	Al	0,770
Al ₂ O ₃	6,35	Al	0,288
Fe ₂ O ₃	2,27	Ti	0,050
FeO	7,21	Fe ³⁺	0,241
MnO	0,39	Fe ³⁺	0,852
MgO	16,95	Mn	0,047
CaO	11,74	Mg	3,570
Na ₂ O	0,70	Ca	1,777
K ₂ O	0,46	Na	0,192
H ₂ O	2,35	K	0,083
		OH	2,215
Σ	100,03		

kalijska metasomatoza. Dakle, porfiroblastične gnajseve kao tipične kvarc-mikroklinske metasomatite možemo svrstati u grupu granitoidnih stijena (Geološki slovar I, II, 1973).

Razmotrimo prvo biotite iz granitoidnih stijena.

Vrlo opsežna istraživanja o utjecaju alkaličnosti i temperature taljevine (otopine) na kemijski sastav biotita proveli su Marakušev i Tararin (1965) i Ivanov (1970). Stvaranje niskoaluminičnih biotita uzrokuje povišena alkaličnost i u manjem stupnju visoka temperatura taljevine (Marakušev i Tararin, 1965; Ivanov, 1970), a željezovitost biotita povisuje se sa sniženjem temperature u širokom intervalu alkaličnosti i može poslužiti kao geotermometar za određivanje relativnih temperatura kristalizacije (Ivanov, 1970). Rezultati spomenutih istraživanja u skladu su s istraživanjima niza autora: npr. Hamrabaev i dr. (1972); Sapountzis (1976).

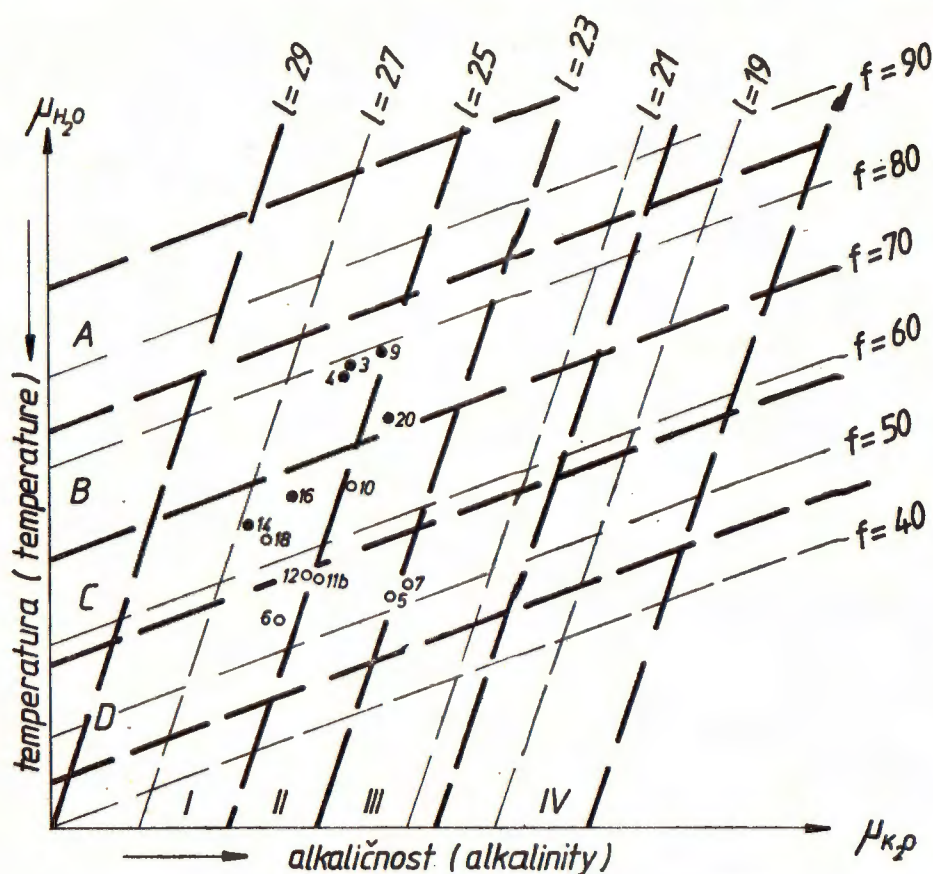
Položaj biotita iz granitoidnih stijena Papuka u dijagramu $\mu_{FeO} - \mu_{H_2O}$ po Ivanovu (1970) prikazan je na sl. 3. Dijagram pokazuje izmjenu željezovitosti f i aluminičnosti l biotita ovisno o kemijskom potencijalu kalija i vode. Debljim linijama odijeljene su četiri temperaturne grupe (A, B, C, D) i četiri grupe alkaličnosti (I — IV). Točke koje označuju uzorke biotita s Papuka unesene su u dijagram prema općoj željezovitosti f i općoj aluminičnosti l biotita (tablica 7).

Prema dijagramu na sl. 3 biotiti iz porfiroblastičnih gnajseva, a time i porfiroblastični gnajsevi, formirani su u uvjetima niske alkaličnosti (pretežno grupa I) i relativno niske temperature (pretežno grupa B), što odgovara uvjetima formiranja kvarc-mikroklinskih metasomatita (Geološki slovar II, 1973, str. 379). Kod nešto viših temperatura kristalizirali su biotiti iz pegmatita (uzorak br. 14) i leukokraskog granodiorita (uzorak br. 10). Najvišetemperaturni biotiti su biotiti iz kvarc-

Tablica 7. Parametri za procjenu temperature formiranja stijena
 Table 7. Parameters for estimation of rock formation temperature

Uzorak Sample	f_{Bi}	l_{Bi}	Ti_{Bi}	$\text{Al}_{\text{Bi}}^{\Sigma}$	m_{Bi}	m_{Gr}	m_{Hb}
Granitoidne stijene Granitic rocks							
3	79,80	25,62	0,328	3,285	19,98	5,448	
4	78,52	25,63	0,316	3,220			
5	51,30	23,04	0,261	3,011			
6	54,31	25,32	0,320	3,270			
7	52,72	22,93	0,368	2,992			
9	79,35	25,06	0,274	3,210	20,36	5,613	
10	65,49	24,87	0,262	3,188			
11b	56,14	24,88	0,306	3,163			
12	57,43	25,02	0,272	3,231			
14	64,40	26,84	0,278	3,384			
16	66,44	25,97	0,254	3,348			
18	62,79	26,30	0,254	3,392			
20	71,21	24,53	0,435	3,115			
Metamorfne stijene Metamorphic rocks							
1	54,48		0,197	3,444	44,05	11,45	
2	52,22		0,223	3,338	47,61	14,03	
8	46,36		0,320	2,857			
11a	56,62		0,248	3,382	42,98		
13	56,66		0,266	3,284			
15	31,50		0,302	2,843	68,11		75,80
17	57,60		0,249	3,323			
19	58,64		0,294	3,544	40,99	12,05	

- f_{Bi} — f za biotit
 f for biotite
- l_{Bi} — l za biotit
 l for biotite
- Ti_{Bi} — broj atoma Ti u formuli biotita
 number of Ti atoms in biotite formula
- $\text{Al}_{\text{Bi}}^{\Sigma}$ — ukupni broj atoma Al u formuli biotita
 total number of Al atoms in biotite formula
- m_{Bi} — m za biotit
 m for biotite
- m_{Gr} — m za granat
 m for garnet
- m_{Hb} — m za hornblendu
 m for hornblende



- biotiti iz kvarcdiorita i granodiorita
biotites from quartz diorites and granodiorites
- biotiti iz porfiroblastičnih gnajseva i pegmatita
biotites from porphyroblastic gneisses and pegmatite

Sl. 3. Položaj biotita iz granitoidnih stijena Papuka u dijagramu $\mu_{K_2O} - \mu_{H_2O}$ po Ivanovu (1970). Biotiti su projicirani u dijagram prema parametrima l i f (tablica 7). Debljim linijama odijeljene su četiri temperaturne grupe (A, B, C, D) i četiri grupe alkaličnosti (I–IV).

Text-fig. 3. Position of biotites from granitic rocks of the Mt. Papuk in the diagram $\mu_{K_2O} - \mu_{H_2O}$; after Ivanov (1970). The biotites are projected in the diagram according to the parameters l and f (Table 7). Heavy lines divide four temperature groups (A, B, C, D) and four alkaline groups (I–IV).

diorita (uzroci br. 5 i 7) (grupa D). Prema magnezičnosti granata i biotita (tablica 7) određene su pomoću geotermometra granat-biotit po Perčuku (1968) približne temperature ravnoteže granata i biotita za uzorke porfiroblastičnih gnajseva br. 3 i 9 koji se nalaze u grupi B. Za oba uzorka dobivene vrijednosti su gotovo jednake i iznose oko 600°C. Slijedi da su temperature formiranja kvarcdiorita (drupa D) osjetno više od 600°C. Prema Ivanovu (1970) grupi C odgovara temperatura od 650 do 700°C, a grupi D temperatura od oko 750°C.

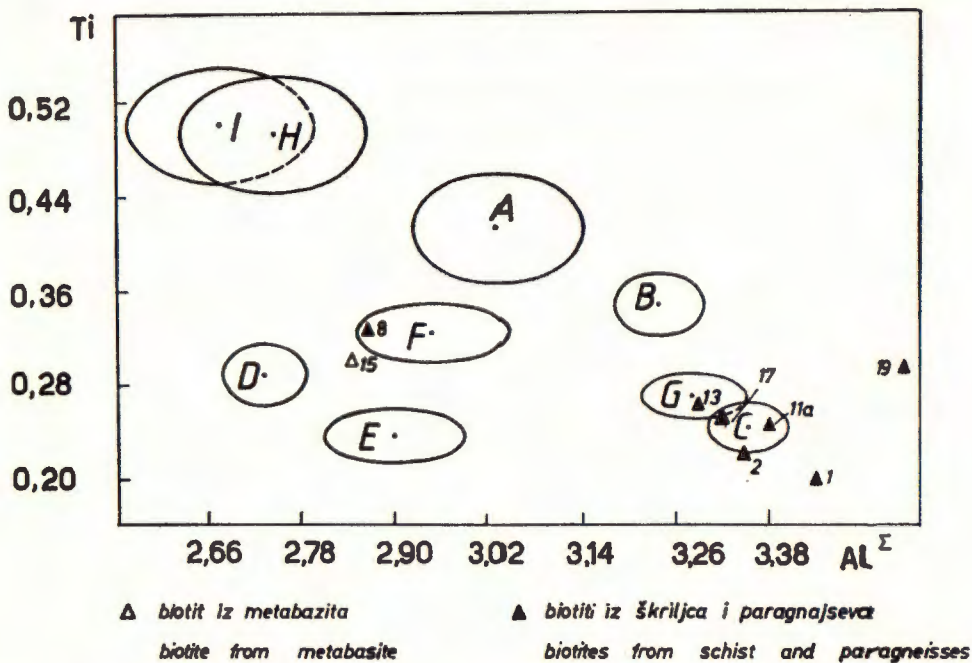
Utjecaj temperature i tlaka na sastav biotita metamorfnih stijena razmatran je u radovima niza autora (npr. Engel i Engel, 1960 — cit. Deer i dr., 1967; Zakrutkin, 1970; Ušakova, 1971; Ramsay, 1973; Nagaicev, 1974; Drugova i dr., 1976). Prema rezultatima tih istraživanja za ocjenu temperature metamorfizma mogu poslužiti slijedeći kemijski parametri biotita: udio titana — povećava se povišenjem temperature, no unutar istog faciesa titaničnost se povećava s općom željezovitosti; udio magnezija — raste s temperaturom metamorfizma čime se udio željeza u biotitu iz stijena sličnog mineralnog sastava u pravilu smanjuje; udio ukupnog i oktaedrijskog aluminijskog — raste sa sniženjem temperature. O ponašanju tetraedrijskog aluminijskog, kalija i natrija mišljenja su različita.

U tablici 7 navedeni su za biotite iz metamorfnih stijena Papuka podaci o željezovitosti, udjelu titana i ukupnog aluminijskog i podaci o magnezičnosti. Tablica 7 sadrži i podatke o magnezičnosti granata i hornblende.

Uzroci stijena br. 1, 2 i 19 uz biotit sadrže i granate čiji je kemijski sastav poznat (tablica 5). Prema magnezičnosti granata i biotita (tablica 7) određeni su pomoću geotermometra granat-biotit po Perčuku (1968) slijedeće temperature: ~ 550°C za uzorak br. 1; ~ 590°C za uzorak br. 2; ~ 620°C za uzorak br. 19. Znatnu količinu granata (~ 2%) sadrži i uzorak br. 11a. Komponentni sastav granata iz uzoraka br. 11a i 2, određen pomoću dijagrama po Winchellu (1958), vrlo je sličan. Može se zaključiti da magnezičnost granata iz ta dva uzorka nije bitno različita. Uz istu magnezičnost granata kao u uzorku br. 2, uzorku br. 11a odgovarala bi (prema geotermometru granat-biotit) temperatura od ~ 630°C.

Uzorak br. 15 (metabazit) uz biotit sadrži i hornblendu. Prema magnezičnosti hornblende i biotita (tablica 7), temperatura ravnoteže ta dva minerala, određena pomoću geotermometra hornblenda-biotit po Perčuku i Rjabčikovu (1976), iznosi ~ 720°C.

Za uzorke stijena br. 8, 13 i 17 u kojima je biotit jedini Fe-Mg mineral temperature formiranja nisu određene. Međutim u dijagramu na sl. 4, koji prema Ušakovoj (1971) prikazuje područja koncentracije Ti i Al²⁺ za različite paragenetske tipove biotita, biotit iz uzorka br. 8 nalazi se u polju biotita iz biotitskih stijena (Bi + Pl ± Kf + Q) amfibolitskog faciesa. Biotiti iz uzoraka br. 13 i 17 nalaze se u polju biotita iz biotitskih stijena (Bi + Pl ± Kf + Q ± Mu) epidot-amfibolitskog faciesa. U polju ili u blizini polja biotita iz granat-biotitskih stijena (Gr + Bi + Pl ± Kf + Q) epidot-amfibolitskog faciesa nalaze se biotiti iz uzoraka br. 1, 2 i 11a. Biotit iz uzorka br. 15 nalazi se blizu polja biotita iz biotit-amfibolitskih stijena (Bi + Hb + Pl ± Kf ± Q) amfibolitskog faciesa.

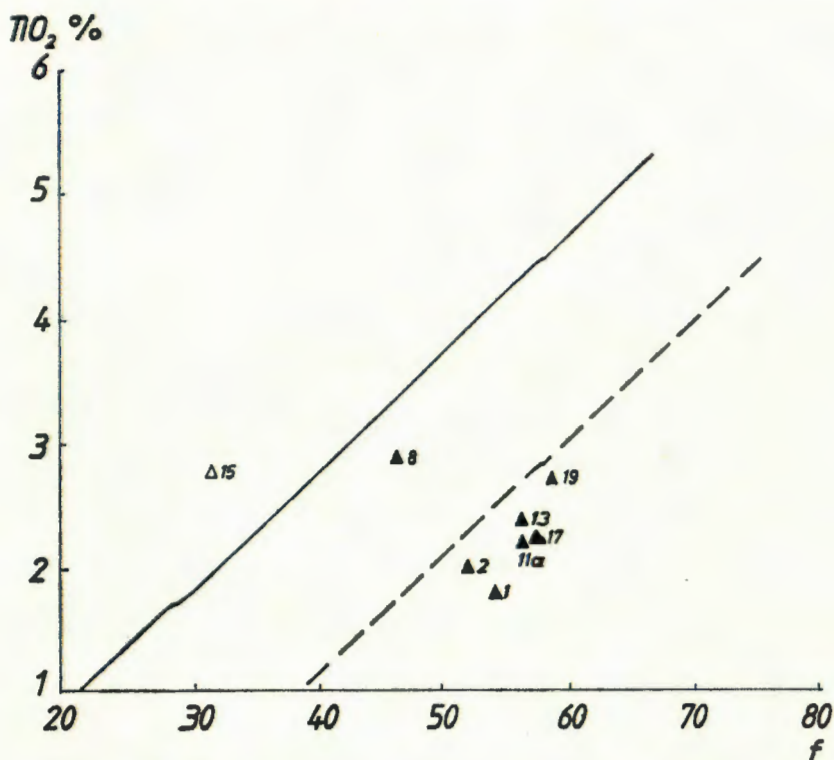


Sl. 4. Položaj biotita iz metamornih stijena Papuka u dijagramu Ti — Al^2 po Ušakovoj (1971, sl. 24, str. 49). Prema cit. autoru, eliptična polja, ovdje označena slovima, s vjerojatnošću od 95% odgovaraju biotitima iz sljedećih stijena:

- biotit-granatske stijene granulitskog (A), amfibolitskog (B) i epidot-amfibolitskog (C) faciesa;
- biotit-amfibolske stijene amfibolitskog (D) i epidot-amfibolitskog (E) faciesa;
- biotitske stijene amfibolitskog (F) i epidot-amfibolitskog (G) faciesa;
- hipersten-granat-biotitske stijene (H) i hipersten-biotit-amfibolske stijene (I) granulitskog faciesa.

Text-fig. 4. The position of biotites from the metamorphic rocks, Mt. Papuk, in the Ti — Al^2 diagram after Ušakova (1971, Fig. 24, p. 49). According to the cited author, the elliptic fields, denoted here with capital letters, correspond with a probability of 95% to biotites from the following rocks:

- biotite-garnet rocks of granulite (A), amphibolite (B) and epidote-amphibolite (C) facies;
- biotite-amphibole rocks of amphibolite (D) and epidote-amphibolite (E) facies;
- biotite rocks of amphibolite (F) and epidote-amphibolite (G) facies;
- hypersthene-garnet-biotite rocks (H) and hypersthene-biotite-amphibole rocks (I) of granulite facies.



△ biotit iz metabazita
biotite from metabasite

▲ biotiti iz škrljica i paragnejsa
biotites from schist and paragneisses

Sl. 5. Položaj biotita iz metamornih stijena Papuka u dijagramu $TiO_2 - f$ po Drugovoj i dr. (1976, sl. 1, str. 40). Prema cit. autorima puna linija odjeljuje polja granulitskog i amfibolitskog faciesa, a crtkana linija odjeljuje polja visokotemperaturnog amfibolitskog faciesa i niskotemperaturnog amfibolitskog faciesa.

Text-fig. 5. Position of biotites from the metamorphic rocks, Mt. Papuk, in the $TiO_2 - f$ diagram after Drugova et al. (1976, Fig. 1, p. 40). According to the cited authors, the full line divides the granulite facies from the amphibolite one, while the broken line separates the high-temperature amphibolite facies from the low-temperature one.

U dijagramu $TiO_2 - f$ po Drugovoj i dr. (1973) prikazanom na sl. 5, biotiti iz uzoraka stijena br. 1, 2, 11a, 13, 17 i 19 nalaze se u polju biotita niskotemperaturnog amfibolitskog faciesa i epidot-amfibolitskog faciesa. Biotit iz uzorka br. 8 nalazi se u polju visokotemperaturnog amfibolitskog faciesa a biotit iz uzorka br. 15 u polju granulitskog faciesa.

Iz dijagrama $Ti - Al^{\Sigma}$ (sl. 4) i dijagrama $TiO_2 - f$ (sl. 5) slijedi da su temperature formiranja stijena br. 8 i 15 bitno više od temperatura formiranja ostalih analiziranih metamornih stijena.

Koje su temperature formiranja stijena epidot-amfibolitskog i amfibolitskog faciesa? Prema Ušakovoj (1971, str. 84, sl. 38) krivulja raspodjele temperatura za stijene epidot-amfibolitskog faciesa ima dva maksimuma — manji kod $\sim 520^{\circ}\text{C}$ i veći kod $\sim 620^{\circ}\text{C}$, a za stijene amfibolitskog faciesa krivulja ima maksimum kod $\sim 680^{\circ}\text{C}$.

ZAKLJUČAK

Prema izloženom, između analiziranih granitoidnih stijena kod najviših temperatura (ne nižih od 700°C) kristalizirali su kvarcdioriti (uzorci br. 5 i 7) i granodiorit (uzorak br. 6) iz kanjona Pakre. Nešto nižu temperaturu postanka imaju leukokratski granodiorit (uzorak br. 12) i leukokratski neosom (kvarcdioritskog sastava) heterogenog migmatita (uzorak br. 11b) iz kanjona Brzaje. Kod još nižih temperatura formirani su leukokratski granodiorit iz potoka M. Debljak (uzorak br. 10) i pegmatit iz potoka Brzaja (uzorak br. 14). Porfiroblastični gnajsevi su između analiziranih granitoidnih stijena formirani kod najnižih temperatura. Ako temperature od $\sim 600^{\circ}\text{C}$ određene pomoću geotermometra granat-biotit odgovaraju temperaturama formiranja porfiroblastičnih gnajseva, onda su te stijene, u skladu s Beus i Zalaškovom (1962), formirane u procesu ranog kalijskog metasomatizma (rane mikroklizacije).

Između analiziranih metamorfnihih stijena kod najviših temperatura formirani su: metabazit iz kanjona Brzaje (uzorak br. 15) za kojeg je pomoću geotermometra hornblenda-biotit određena temperatura od $\sim 720^{\circ}\text{C}$; biotitski paragnajs amfibolitskog faciesa (uzorak br. 8) koji se kao enklava nalazi u porfiroblastičnom gnajsu iz Krajčinovice. Sve ostale metamorfne stijene pripadaju temperaturno nižem epidot-amfibolitskom faciesu. Za škriljac i paragnajs iz Koturičkog potoka (uzorci br. 1 i 2) te za neznatno migmatizirani paragnajs iz potoka V. Radetina (uzorak br. 19) određene su pomoću geotermometra granat-biotit redom sljedeće temperature: ~ 550 , ~ 590 i $\sim 620^{\circ}\text{C}$.

ZAHVALA

Opisana istraživanja potaknuo je prof. dr M. Vragović i pomogao mi kod izbora karakterističnih uzoraka stijena i njihove determinacije. Zbog toga, a i zbog vrijednih savjeta kod interpretacije rezultata, prof. dr M. Vragoviću najljepše se zahvaljujem.

Primljeno 30. 05. 1981.

LITERATURA

- Beus, A. A. & Zalaškova, N. E. (1962): O processah visokotemperaturnog poslemagmatičeskogo metasomatoza v granitoidah. — *Izv. AN SSSR, Ser. geol.* 4, 13—30.
- Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J. (1967): *Rock-forming minerals*, Vol. 1—4. — Longmans, London.

- Drugova, G. M., Moskovčenko, N. I. & Nikitina, L. P. (1976): Biotiti dokembrijskoga kompleksa Jugo-Zapadnoga Pamira. — *Izv. AN SSSR*, 8, 37—45.
- Geologičeskii slovar, Tom I, II. — Nedra, Moskva, 1973.
- Guidotti, C. V., Cheney, J. T. & Conatore, P. D. (1975): Interrelationship between Mg/Fe ratio and octahedral Al content in biotite. — *Am. Mineral.*, 60, 849—853.
- Hamrabaeв, I. H., Aizenštat, V. I., Azimov, P. T., Urunbaev, K. U., Dalirmov, T. N. & Kajumov, A. K. (1972): Veščestveni sastav i optičeskie svoistva sljud iz nekih granitoidnih formacij Uzbekistana. — U: Problemi mineralogii i petrologii. — Nauka, Leningrad, 289—305.
- Ivanov, V. S. (1970): O vlijanii temperaturi i himičeskoj aktivnosti kalija na sastav biotita v granitoidah. — *Izv. AN SSSR, Ser. geol.* 7, 20—30.
- Marakušev, A. A. & Tararin, I. A. (1965): O mineralogičeskikh kriterijah ščeločnosti granitoidov. — *Izv. AN SSSR, Ser. geol.* 3, 20—37.
- Nagaciev, Ju. V. (1974): Petrologija metamorfičeskikh porod ladožskogo i belomorskogo kompleksov. — *Izd-vo Leningradskogo universiteta.*
- Perčuk, L. L. (1968): Ravnovesie biotita s granatom v metamorfičeskikh porodah. — U: Eksperim. i teoretič. issled. mineraljn. ravnovesii, Nauka, Moskva, 3—36.
- Perčuk, L. L. & Rjabčikov, I. D. (1976): Fazovoe sootvetsvie v mineralnih sistemah, Nedra, Moskva.
- Raffaelli, P. (1965): Metamorfizam pelozojskih škriļjavaca u području Ravne gore (Papučko gorje — Slavonija). — *Geol. vjesnik*, 18/1, 61—111, Zagreb.
- Ramsay, C. R. (1973): Controls of biotite zone mineral chemistry in Archaean meta-sediments near Yellowknife Northwest Territories, Canada. — *J. Petrol.*, 14, 467—488.
- Sapountzis, E. S. (1976): Biotites from the Sithonia igneous complex (North Greece). — *N. Jb. Miner. Abh.*, 126, 327—341.
- Slovenec, D. (1978): Mogućnost korištenja biotita kao indikatora geneze granito-metamorfnihi stijena Papuka. — *Geol. vjesnik*, 30/2, 351—357.
- Ušakova, E. N. (1971): Biotiti metamorfičeskikh porod. — Nedra, Moskva.
- Vragović, M. (1965): Graniti i gnajsi Papuka. — *Disertacija*, Zagreb.
- Winchell, H. (1958): The composition and physical properties of garnet. — *Am. Mineral.*, 43, 595—600.
- Zakrutkin, V. V. (1970): Ob izmenenii himičeskogo sastava biotitov pri metamorfizme. — *Geologija i geofizika*, 3, 64—73.

Chemical composition of Biotites, Garnets and amphiboles as an indicator of the formation temperature of the granite-metamorphic rocks of the Papuk mountain

D. Slovenec

The chemical composition of biotites, garnets and amphiboles in various granite-metamorphic rocks from the Mt. Papuk has been analysed. According to the chemical composition of biotites relative rock formation temperatures have been determined. For several rocks, approximate absolute formation temperatures have also been determined using the garnet-biotite and hornblende-biotite geothermometres.

In a previous paper (Slovenec, 1978) a possibility of the use of biotite as an indicator of the relative formation temperatures of granite-metamorphic rocks of the Mt. Papuk was pointed out. The investigation has been continued on a wider scale and the obtained results are described in the present paper. In the tables and figures the symbols used are defined as follows:

Ap — apatite	Hb — hornblende	Pl — plagioclase
Bi — biotite	Il — ilmenite	Q — quartz
Ch — chlorite	M — microcline	Ru — rutile
Ep — epidote	Mu — muscovite	Z — zircon
Gr — garnet	Ph — pirrhotine	Zs — zoisite

$$f = (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mg}) \times 100$$

$$l = \text{Al} / (\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mg}) \times 100$$

$$m = \text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn}) \times 100$$

All together 20 specimens from various rocks of the Mt. Papuk were selected: 5 specimens of each porphyroblastic gneiss (quartz-microcline metasomatites) and paragneiss, 3 specimens of each quartz diorite and granodiorite, and one specimen of each schist, migmatite, pegmatite and metabasite.

The specimen collecting map is shown in Fig. 1. In migmatite (specimen 11) the dark grey paleosome is garnet-biotite paragneiss (denoted as specimen 11a), while the leucocratic neosome has a quartz diorite composition (specimen 11b).

All the rock specimens contain biotite as one of the main minerals, ten rock specimens also contain garnet, and one specimen contains hornblende. The content of garnet in schist and paragneiss (specimens 1, 2, 11a, 19) is 2–3% approx., in porphyroblastic gneiss (specimens 3, 4, 9, 16) less than 0.3%, while the content of garnet in granodiorite (specimens 10, 12) is very low. The mineral composition of the specimens is given in Table 1.

The chemical composition of pure or almost pure fractions* of biotite from all the rock specimens has been determined (Tables 3 and 4), that of garnet from five rock specimens (Table 5) and of amphibole from one rock specimen (Table 6). The classical silicate analysis has been applied except for the garnet specimens 1 and 21, whose chemical composition has been determined by means of electron microprobe analysis.

According to the values of l and f (Table 7), the biotites from granitic rocks** are projected in the diagram $\mu_{\text{K}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$, after Ivanov (1970), as shown in Fig. 3. From this diagram it follows that, among the analysed granitic rocks, quartz diorite (specimens 5 and 7) and granodiorite (specimen 6) from the Pakra River canyon crystallized at highest temperatures (group D). In accordance with the data given by Ivanov (1970) for temperatures of the rocks in group D, the crystallization temperature of the mentioned quartz diorite and granodiorite would not be less than 700°C. Among the analysed granitic rocks, porphyroblastic gneisses (quartz-microcline metasomatites) crystallized at lowest temperatures (group B). For the specimens of porphyroblastic gneiss 3 and 9 the temperature of equilibrium between garnet and biotite has been determined using the garnet-biotite geothermometre after Perchuk (1968). For both specimens the obtained values are almost equal amounting to about 600°C. From the above facts, and in accordance with the results of Beus and Zalashova (1962), it follows that porphyroblastic gneisses in the Mt. Papuk were formed in an early process of potassium metasomatism (early microclinization).

From the data in Table 7 and according to the position of biotite from the metamorphic rocks in the diagrams $\text{Ti} - \text{Al}^{\text{E}}$ and $\text{TiO}_2 - f$ (Figs. 4 and 5), the following conclusions have been found for the analysed metamorphic rocks.

Among the analysed metamorphic rocks, the following were formed at highest temperatures: metabasite (specimen 15), for which a temperature of ~ 720°C has been determined using the hornblende-biotite geothermometre after Perchuk and Ryabchikov (1976); biotite paragneiss of the amphibolite facies (specimen 8), which, like an enclave, is found in porphyroblastic gneiss from the Krajičnovica. All the other metamorphic rocks belong to a lower-temperature epidote-amphibolite facies.

For schist and paragneiss (specimens 1 and 2) from the Koturič Stream the temperatures determined using the garnet-biotite geothermometre after Perchuk (1968) amount to ~ 550°C and ~ 590°C, resp. For little migmatized paragneiss from the V. Radetina Stream (specimen 19) the temperature determined is ~ 620°C.

* The purity of isolated fractions has been tested by X-ray powder diffraction (counter diffractometer). The fractions taken from the specimens 6, 10, 12, 16 and 19 have contained a small amount of chlorite. The highest content of chlorite (but less than 5%) has been found in the specimen 1.

** Porphyroblastic gneiss from the Mt. Papuk is also treated as granitic rocks, as typical quartz-microcline metasomatites.