

## Mineralne parageneze u mandulama lava sa Ivanščice

Vera MARCI

*Mineraloško-petrografski zavod, Demetrova 1, YU — 41000 Zagreb*

U profilu Dugog potoka na sjevernim padinama Ivanščice javljaju se lave izrazito mandulaste teksture. U mandulama su zapažene raznolike parageneze minerala koje su istražene i detaljno opisane. Na osnovi parageneze u mandulama koje sadrže čitav niz minerala kao što su kalcit, kvarc, albit, prehnit i nešto epidota, kemijskih analiza, te mikroskopskih i rendgenskih podataka rekonstruirana je geneza minerala u mandulama.

The mineral assemblages of the specimens in the amygdales of volcanic rocks were investigated in detail.

There are various minerals in amygdales: calcite, chlorite, quartz, albite, prehnite and some epidote. The most abundant mineral in amygdales is calcite. Crystallization of the minerals in vesicles are controled by various factors. The data obtained by chemical, microscopical and X-Ray analysis were used in reconstruction of the filling the vesicles.

### UVOD

Eruptivi sa područja Ivanščice često su istraživani ali je manje pažnje posvećeno mineralnim paragenezama u mandulama. Takvi varijeteti vulkanskih stijena javljaju se mjestimično na sjevernim padinama Ivanščice. U profilu Dugog potoka sakupljeni su najljepši uzorci lava mandulaste teksture u kojima su zapažene razne mineralne parageneze. Sama istraživanja ovih parageneza započela su izradom diplomskih radova Ružice Kralj-Kastmüller (1979) i Renate Slavković (1981) koja je načinila rendgensku analizu minerala iz mandula.

Mineralne parageneze minerala istražene su u lavama čija tekstura se već prostim okom mogla dobro uočiti (sl. 1. i 2, Tabla I). Osnova ovih stijena je apointersertalna, što znači da se sastoji od sitnih štapića plagioklasa i osnovne mase klorita koji je nastao kao produkt devitifikacije staklaste osnove, zatim trunja opakih minerala i sitna zrnja kalcita. U osnovi dolaze mjestimično krupni utrusci plagioklasa kao pojedinci ili u nakupinama (sl. 1, Tabla II). Najuočljiviji element teksture su brojne mandule koje su ispunjene raznim paragenezama. Utrusci plagioklasa su svježi i samo mjestimično impregnirani kalcitom. Mjerenjem plagioklasa na teodolitnom mikroskopu dobijeni su podaci koji su varirali od 0—5% an. Provjeravanjem indeksa loma, utvrđeno je da su niži od indeksa loma Kanadskog balzama i optički pozitivni pa se prema tome radi o albitima. Kemijska analiza stijene bez izdvajanja mandula

načinjena je prilikom izrade diplomskog rada Ružice Kralj-Kastmüller a podaci su dati u tabeli 1. Tabela sadrži i normativni sastav izračunat iz kemijske analize.

Ova kemijska analiza nije mogla poslužiti za klasifikaciju stijene jer je s obzirom na veliki udio mandula sadržaj nekih elemenata, npr.  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Na}_2\text{O}$  nizak u usporedbi sa sličnim stijenama, a s druge strane je naročito povećan sadržaj  $\text{CaO}$  i  $\text{CO}_2$ .

Uzevši u obzir ove faktore stijena je klasificirana s obzirom na mineralnu paragenezu kao spilitizirani bazalt.

Tabela — Table 1.

*Kemijski i normativni sastav spilitiziranog bazalta*  
Chemical analyse and norm composition of the spilitized basalt

|                         |       |     |       |
|-------------------------|-------|-----|-------|
| $\text{SiO}_2$          | 34,40 | Cc  | 24,40 |
| $\text{TiO}_2$          | 0,79  | chl | 23,55 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 12,04 | an  | 17,50 |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 3,00  | ab  | 13,00 |
| FeO                     | 6,03  | mt  | 3,30  |
| MnO                     | 0,20  | prh | 1,89  |
| MgO                     | 6,22  | sph | 1,80  |
| CaO                     | 16,50 | ap  | 1,06  |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 1,42  |     |       |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 0,97  |     |       |
| $\text{P}_2\text{O}_5$  | 0,62  |     |       |
| $\text{H}_2\text{O}^-$  | 0,52  |     |       |
| $\text{H}_2\text{O}^+$  | 7,18  |     |       |
| $\text{CO}_2$           | 9,09  |     |       |
| Suma                    | 99,48 |     |       |

#### MANDULE I NJHOVA PARAGENEZA

Mandule se u stijeni razlikuju po veličini i mineralnoj paragenezi. Prevladavaju bijele, ružičaste i orvenkaste mandule ispunjene kalcitom. Mogu biti izgrađene od jednog kristala kalcita ili agregata kalcita (sl. 1, Tabla II). Rjeđe su zelenkaste mandule ispunjene raznom mineralnom paragenezom kao što su klorit, kvarc, albit, prehnit i kalcit. Veličina mandula kreće se od  $1 \times 2$  mm do  $5 \times 20$  mm. Kalcitne mandule u pravilu su krupnije i često nepravilna oblika za razliku od zelenkastih mandula koje su manje i pravilnije. Međusobni odnos mandula i njihove veličine mogu se donekle prosuditi prema slici 1. i 2, Tabla I, te podacima koji su dobijeni integracijom preparata (Tabela 2).

Integracija mikroskopskih preparata (1—6) dala je nešto potpuniju sliku o zastupljenosti pojedinih minerala u mandulama i udjelu mandula u sastavu stijene, pa slijed iz srednjeg sastava (7) da na mandule otpada oko 50 % sastava stijene. Slično se može zaključiti da prevladavaju kalcitne mandule tako da je  $2/3$  mandula izgrađeno od kalcita. Već se prostim okom zapaža, da se kalcitne mandule međusobno razlikuju po boji. Pretežu ružičaste mandule a manje su zastupane posve

Tabela — Table 2.  
 Modalni sastav spilitiziranog bazalta i mandula  
 Modes of spilitized basalt and amygdales

| Br.<br>No | Udio matriksa<br>u sastavu<br>Participation<br>of matrix | Utrusci<br>plagioklasa<br>Phenocryst<br>of<br>plagioclases | Modalni sastav mandula<br>Modes of amygdales |                    |                 |                 |                     |
|-----------|--|--|--|--------------------|-----------------|-----------------|---------------------|
|           |  |  | kalcit<br>calcite                            | klorit<br>chlorite | kvarc<br>quartz | albit<br>albite | prehnit<br>prehnite |
| 1         | 51,07  | 10,84  | 29,07  | 1,22               | 4,62            | 0,39            | 2,77                |
| 2         | 50,21  | 8,29   | 21,89  | 4,24               | 8,20            | 2,50            | 4,64                |
| 3         | 47,98  | 7,87   | 27,52  | 4,80               | 5,59            | 4,63            | 1,60                |
| 4         | 50,79  | 5,60   | 36,78  | 1,74               | 2,62            | 1,96            | 0,49                |
| 5         | 39,32  | 6,58   | 45,69  | —                  | 0,29            | 8,10            | —                   |
| 6         | 50,41  | 7,84   | 35,89  | —                  | 5,17            | —               | 0,67                |
| 7         | 48,13  | 7,83   | 32,80  | 2,0                | 4,41            | 2,93            | 1,69                |

bijele ili tamnoroza gotovo crvene mandule. Postoje naravno i svi prelazi tih boja. Boja kalcita u mandulama ovisi o kemijskom sastavu kalcita, tj. na nju utiče sadržaj željeza i mangana. U tu svrhu kalcit iz mandula je kemijski analiziran na neke najvažnije elemente, pa su određeni slijedeći: Ca, Fe, Mg, Mn i CO<sub>2</sub>, a podaci analiza nalaze se u tabeli 3.

Mandule su pod lupom izdvojene u tri uzorka: 1. bijele, 2. ružičaste i 3. crvenkaste.

Tabela — Table 3.  
 Kemijski sastav kalcita iz mandula  
 Chemical analyse of calcite of the amygdales

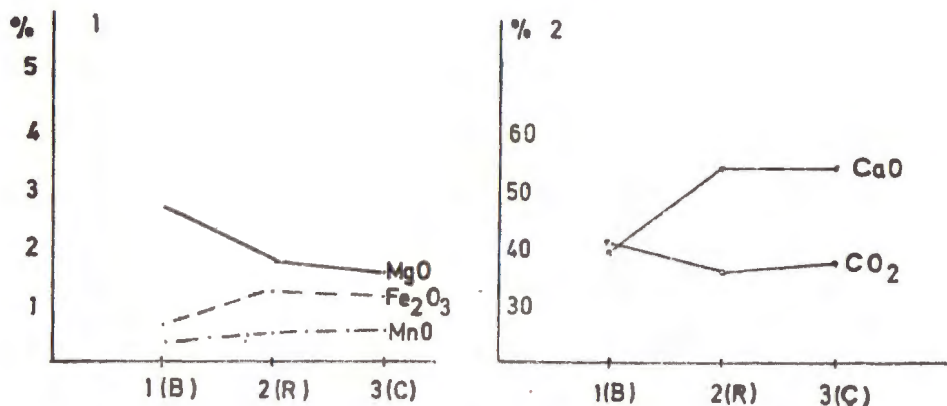
| Br.<br>No                  | CaO % | MgO % | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | MnO % | CO <sub>2</sub> % |
|----------------------------|-------|-------|----------------------------------|-------|-------------------|
| 1. bijele — white          | 39,69 | 2,72  | 0,68                             | 0,36  | 40,81             |
| 2. ružičaste — rosy        | 54,08 | 1,84  | 1,20                             | 0,40  | 36,10             |
| 3. crvenkaste —<br>rosered | 54,13 | 1,62  | 1,09                             | 0,52  | 38,02             |

Iz kemijskog sastava izračunat je normativni sastav: kalcit (Cc), dolomit (do), rodohrosit (ro) i hematit (hm), a prikazan je u tabeli 4.

Tabela — Table 4.  
 Normativni sastav kalcitnih mandula  
 Norm of the calcite amygdales

| Br.<br>No                  | dolomit<br>Dolomite | rodohrosit<br>Rodochrosite | kalcit<br>Calcite | hematit<br>Hematite |
|----------------------------|---------------------|----------------------------|-------------------|---------------------|
| 1. bijele — white          | 15,60               | 0,58                       | 74,76             | 0,46                |
| 2. ružičaste — rosy        | 9,92                | 0,64                       | 77,98             | 0,86                |
| 3. crvenkaste —<br>rosered | 8,44                | 0,74                       | 82,18             | 0,74                |

Kemijske analize kalcitnih mandula dale su interesantne podatke, tako bijele mandule sadrže najveću količinu MgO dok u ružičastim i crvenkastim mandulama sadržaj MgO smanjen na polovinu, s druge strane sadržaj kalcita mijenja se upravo obrnuto. Komponente MgO i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pokazuju lagani porast od bijelih prema crvenkastim mandulama. Željezo može biti ugrađeno u rešetku kalcita kao dvovaljano supstituirajući Ca ione ali i kao trovaljano u vidu dispergirane hematitne supstancije. Željezoviti kalcit lako se dokazuje metodom bojanja sa Alizarinom Red — S, koji oboji takav kalcit ljubičastocrveno; istim postupkom čisti kalcit boji se jasnocrvenom bojom, pa se u mikroskopskim preparatima uz pomoć metode bojanja lako pratilo ponašanje željeza. Na taj način je utvrđeno da su mandule kalcita u središnjem dijelu izgrađene od željezovita kalcita koji se obojio ljubičastocrvenom bojom. U rubnom dijelu mandula dolazi tanka zona čistog kalcita obojenog jasnocrvenom bojom. Istom metodom je utvrđeno da kalcit u osnovi, plagioklasima, kao i kalcit u poliminerlnim mandulama nije željezovit. Sadržaj MgO najviši je u bijelim mandulama gdje se veže na dolomit koji je u malim količinama rendgenografski dokazan. Na dolomitu su zapažene manje deformacije u parametrima ćelija koje se mogu pripisati vanjskim utjecajima. Trend promjena kemizma u ova tri tipa mandula najbolje se može pratiti na slijedećim dijagramima 1. i 2.



Sl. 1. Promjene kemizma kalcita u mandulama

Fig. 1. Changes the chemical composition of the calcite of amygdales

Za mandule je karakteristično, a naročito dobro vidljivo kod kalcitnih mandula, da su obavijene tankim rubom od klorita koji je nastao desilifikacijom staklastog ovoja same alveole.

Druga grupa mandula koje su u daleko podređenijem odnosu prema kalcitnim mandulama kao što slijedi iz integracije (tabela 2) a može se uočiti i na slikama 1 i 2, Tabla I, mnogo su bogatije mineralima. Po dimenzijama mnogo su manje i dobro zaobljene — okrugle. Rijetko su monomineralne i tada su najčešće izgrađene od klorita ili kvarca. Oba minerala javljaju se u radialno trakastim agregatima a mjestimično

klorit formira lepezaste ili listićave agregate. S obzirom na taj način pojavljivanja prikupljeni su i oskudni optički podaci, tako je za klorit utvrđeno da je optički pozitivan a s obzirom na interferentne boje i slabi pleohroizam vjerojatno se radi o prokloritu.

U mandulama su zapažene brojne kombinacije minerala:

klorit + kvarc + prehnit + kalcit  
 klorit + albit + kalcit  
 klorit + prehnit  
 klorit + kvarc  
 prehnit + kvarc + kalcit  
 kalcit + kvarc + klorit

U ovim tipovima mandula mogu se utvrditi i neke pravilnosti u redoslijedu kristalizacije silikatnih i karbonatnih minerala.

Kristalizacija u silikatnim alveolama započinje u rubnom dijelu alveole gdje je broj kristalizacijskih centara i priliv materijala najveći a kristali rastu prema centru alveole i zato su orijentirani obično okomito na rub alveole. U središnjim dijelovima alveola kristalizacija teče najčešće iz jednog kristalizacijskog centra pa nastaju radialno-trakasti agregati izuzev kalcita koji formira krupne kristale. Klorit i kvarc u raznim kombinacijama sa kalcijским mineralima prehnitom i kalcitom u pretežnom dijelu mandula dolaze u rubnom dijelu a prehnit i kalcit se u pravilu kristaliziraju u središnjem dijelu alveole iz čega se može zaključiti da Fe—Mg minerali kristaliziraju prije Ca—Fe—Mg silikatnih i karbonatnih minerala.

#### POSTANAK MANDULA

Poznato je da ne postoje neke standardne parageneze hidrotermalnih minerala u stijenama jer su ovisne o brojnim varijablama kao što je temperatura, pritisak, kemijski sastav, oksidacijski potencijal, odnos pojedinih elemenata, izvor materijala i sastav stijene kroz koju su se hidroterme infiltrirale pa zato postoji velik raspon mogućnosti taloženja takvih otopina. Uzevši u obzir poznate čijenice kao i rezultate istraživanja, postanak mineralnih paragenaza u mandulama lava sa Ivanščice mora se vezati na posebnu fazu, po svoj prilici postmagmatskih hidrotermalnih fluida. Nakon kristalizacije pirogenih minerala, u lavi se značajno povećao sadržaj volatilnih komponenti u prvom redu CO<sub>2</sub>. To je proces koji normalno prati hlađenje i kristalizaciju magme tzv. retrogradni porast pritiska (Niggli 1937). Kad taj pritisak preraste vanjski, dolazi do izdvajanja plinovite faze odnosno do retrogradnog ključanja uslijed čega se formiraju brojne alveole. Te su se alveole ispunjavale kad je temperatura pala ispod kritične točke ključanja vode. Ovi fluidi obiluju velikim koncentracijama CO<sub>2</sub> i otopljenim solima i formiraju se u visokotemperaturnim uvjetima. Kako silikatni minerali imaju nizak pritisak para, prvi postižu zasićenost pa kao takvi i prvi kristaliziraju ispunjavajući alveole silikatnim mineralima kloritom, kvarcom, prehnitom i albitom. U toku tih procesa ove otopine koje

imaju jako agresivno djelovanje reagirajući sa silikatnim mineralima i staklastom osnovom stijene vršeći jaku kloritizaciju i albitizaciju i obogaćujući se sa Ca, Fe i Mg koje ekstrahiraju iz stijene. Daljnim padom temperature kristaliziraju karbonatni minerali uglavnom kalcit i nešto dolomita. Dolomit i čisti kalcit prvi se izlučuju u rubnim zonama alveola, osnovi stijene, plagioklasima i popunjavajući preostale središnje djelove silikatnih mandula odnosno popunjavajući bijele kalcitne mandule kako se može zaključiti iz rezultata bojanja preparata. Glavnina ružičastih i crvenkastih mandula posljednja se popunjavala kalcitom koji se sve više obogaćivao Fe i Mn ekstrahirajući ih iz stijene.

*Zahvala.* Ovom prilikom željela bi se najljepše zahvaliti kolegama prof. dr Jožici Zupanić i prof. dr Ljubi Babiću što su mi za ova istraživanja poklonili najljepši primjerak iz svog materijala sa Ivanščice.

*Primljeno:* 26. 12. 1986.

#### LITERATURA

##### Objavljeni radovi

- Näggl, P. (1937): *Das Magma und seine Produkte unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Leichtflüchtigen Bestandteile*. 375 pp. Leipzig.
- Phillips, W. J. (1973): Interpretation of crystalline spheroidal structures in igneous rocks. *Lithos* 6, No 3, 235—244, Oslo.
- Smith, F. G. (1962): *Physical Geochemistry*. 623 pp. Addison-Wesley publ. Comp., INC. London.

##### Neobjavljeni radovi

- Kralj-Kastmüller, R. (1979): Mandulasti split. Diplomski rad, str. 57, Zagreb.
- Slavković, R. (1981): Mineralni sastav mandula splitiziranog andezita iz područja Ivanečke Željeznice. Diplomski rad, str. 57, Zagreb.

### Mineral assemblages in amygdales of volcanic rocks of Ivanščica

V. Marci

Attention is drawn to the mineral assemblages in the amygdales of volcanic rocks. This type of lava is included in series of brecciated lavas and tufflavas of Dugi potok on the northern part of Ivanščica.

Spheroidal vesicles is common consequence of supersaturation by volatile components. When magnitude of the increased vapor pressure of gaseous phase exceeded the load pressure a gas bubbles would form and the plenty of vesicles in volcanic rocks were develop. This is known as retrograde boiling. When temperature decreased a fluid phase take place instead gas phase and precipitation from solution usually take place by nucleation and growth of crystals in the vesicles. The vesicles were filled by various mineral assemblages. The most abundant mineral is calcite hence the calcite amygdales exceeded the others. Calcite in amygdales is of different colour. The chemical analyses (Table 2) of calcite argued that the colour of calcite depended of iron composition. The iron is incorporated in crystal lattice of calcite — iron-bearing calcite. It is easy to determine such of calcite using the staining method in study the thin section. The violet red colour indicate the iron-bearing calcite.

The other vesicles contain various assemblage of silicate minerals:

- chlorite + quartz + prehnite + calcite
- or prehnite + calcite
- or prehnite + chlorite
- or quartz + chlorite

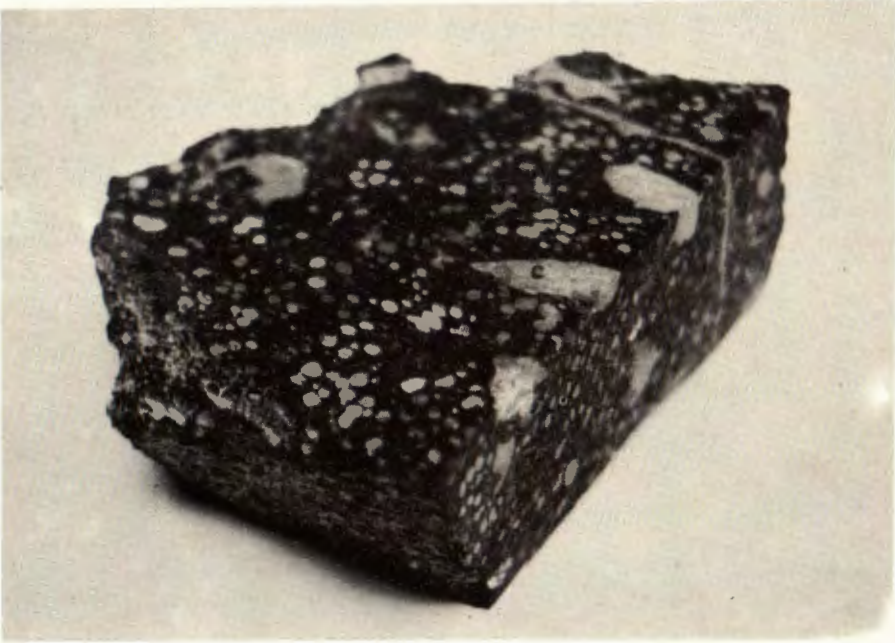
In amygdales the crystals growth inward perpendicularly on the margin of vesicle as consequence of boundary or marginal nucleotic.

Inside the amygdales the minerals occurring in radiating fibers (Plate II and III). Process of filling the vesicles by minerals involves also replacement of host rock minerals, and some element enter the latest aqueous solution (Fe, Mn). This can explain the fact that rosy and rosered calcite in amygdales is in central part composed of iron-bearing calcite and bordered by thin rim of calcite.

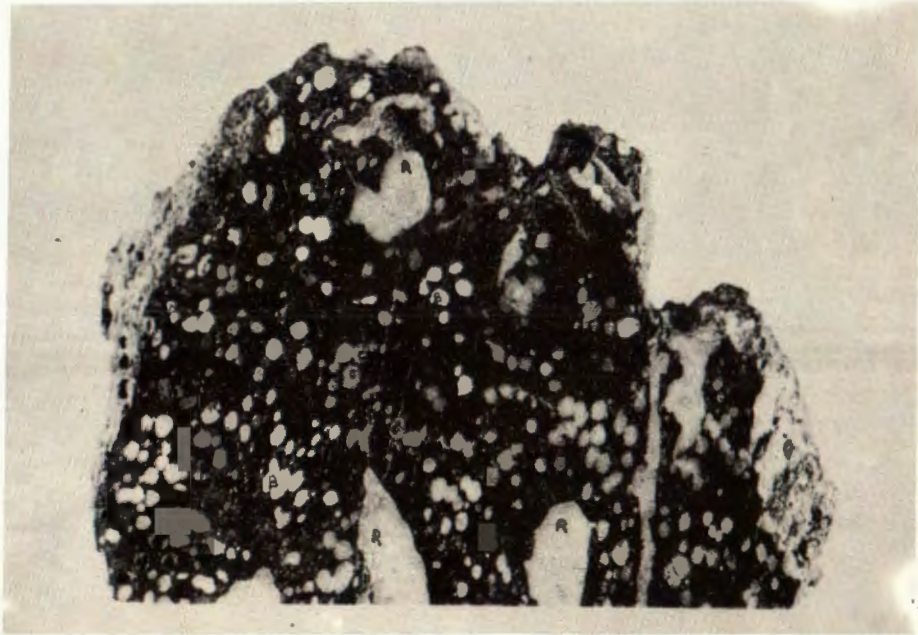
TABLA — PLATE I

1. Snimak uzorka spilitiziranog bazalta sa brojnim mandulama ispunjenim kalcitom (c) i silikatnim paragenezama.
1. The specimen of spilitic bazalt with amygdales of calcite (c) and various assemblages silicate minerals.
2. Isti uzorak sa mandulama ružičastog kalcita (R), crvenkastog kalcita (c) i bijelog kalcita (B). Slabije su vidljive polimineralne mandule ispunjene silikatnim paragenezama (S).
2. The same specimen front side. Amygdales of rosy calcite (R), rosered calcite (c), white calcite (B) and amygdales filled by silicate assemblages (S).





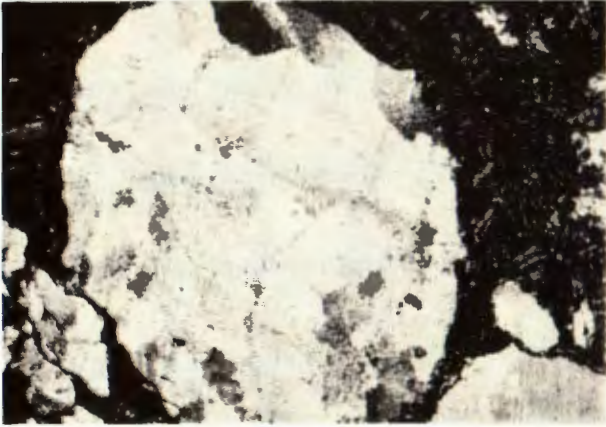
1



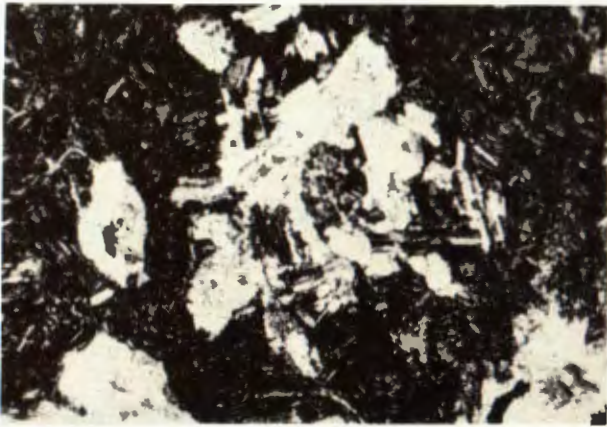
2

TABLA — PLATE II

1. Mandula ispunjena agregatom kalcita. N+
1. Amygdales of calcite. N+
2. Idiomorfno razvijeni kristali albite često tvore nakupine. N+
2. Idiomorphic crystals of albite. N+
3. Mandule ispunjene radijalnotrakastim nakupinama klorita. N+
3. Amygdale of chlorite. N+

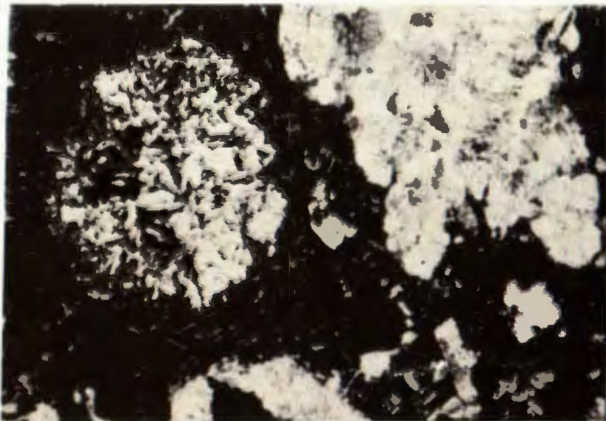


1



1mm

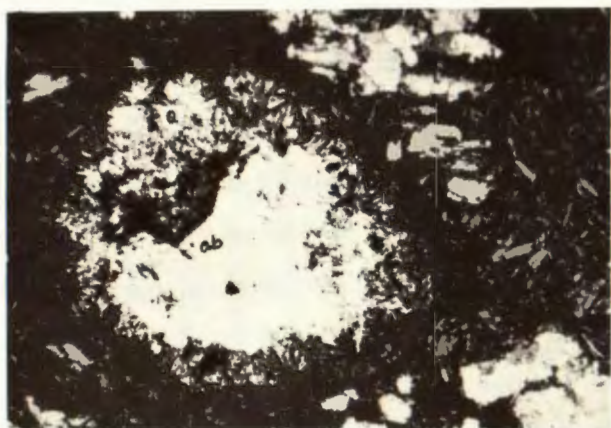
2



3

TABLA — PLATE III

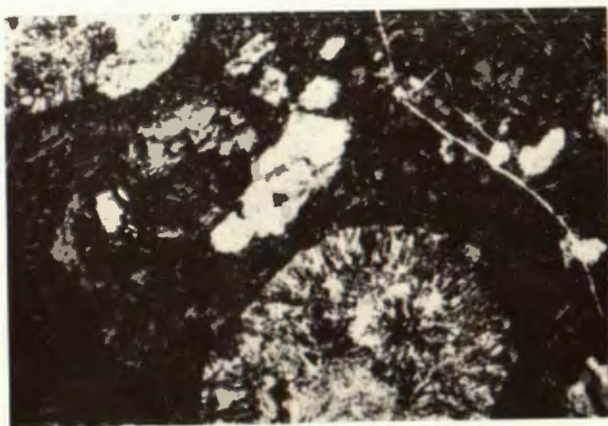
1. Mandula ispunjena paragenezom silikatnih minerala. Kvarc (Q) i klorit (k) su u rubnoj zoni a u središtu je prehnit (p) i albit (ab).
1. Amygdale of silicate assemblages. Quartz (Q), Chlorite (k), in marginal part and prehnite (p) and albite (ab) in the central part of amygdale.
2. Mandula ispunjena kalcitom (c), prehnitom (p), kvarcom (Q) i kloritom (k). N+
2. Amygdale of calcite (c), prehnite (p), quartz (Q) and chlorite (k). N+
3. Mandula sa kvarcom (Q). N+
3. Amygdale of quartz (Q). N+



1



2



3