

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Borna Čuljak

**GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE BAZALTA IZ KAMENOLOMA PUKLICA,
SJEVEROZAPADNI OBRONCI PAPUKA**

Zagreb, 2018.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom doc. dr. sc. Vesnice Garašić i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u 2017./2018. akademskoj godini.

Popis i objašnjenje kratica korištenih u radu:

E-MORB (*enriched mid-ocean-ridge basalt*) – obogaćeni bazalt srednjoceanskog grebena

N-MORB (*normal mid-ocean-ridge basalt*) – normalni bazalt srednjoceanskog grebena

LILE (*large ion lithophile elements*) – litofilni ioni velikog ionskog radijusa

HFSE (*high field strength elements*) – ioni s malim ionskim radijusom i velikim nabojem

REE (*rare earth elements*) – elementi rijetkih zemalja

LREE (*light rare earth elements*) – laki elementi rijetkih zemalja

HREE (*heavy rare earth elements*) – teški elementi rijetkih zemalja

PPM (*parts per million*) – maseni udio na milijun jedinica

OIB (*ocean island basalt*) – bazalt oceanskih otoka

CFB (*continental flood basalt*) – kontinentalni poplavni bazalti

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE BAZALTA IZ KAMENOLOMA PUKLICA, SJEVEROZAPADNI OBRONCI PAPUKA

BORNA ČULJAK

Rad je izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak: Kamenolom Puklica nalazi se u blizini istoimenog naselja, a pripada općini Đulovac na Papuku, u Bjelovarsko – bilogorskoj županiji. U kamenolomu su istraživani atraktivni proboji bazalta, kroz starije stijene granitno-migmatitno-gnajsno kompleksa, koji do sada nisu bili detaljno geokemijski istraženi. Provedene su kemijske analize metodama emisijske i masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-ES i ICP-MS). Temeljem rezultata o sadržaju glavnih elemenata i elemenata u tragovima uzorci su kemijski klasificirani kao bazalti čija je magma bila toleitijskog karaktera. Geokemijske karakteristike bazalta ukazuju da je magma nastala parcijalnim taljenjem dijelova plašta obogaćenih recikliranom subduciranom korom. Radi se o obogaćenim bazaltima srednjeoceanskih grebena (E-MORB) što navodi na zaključak o vezanosti ovog magmatizma za ekstenzijski tektonski okoliš tijekom miocena.

Ključne riječi: toleitijski bazalt, E-MORB, miocen

Summary: The Puklica quarry is located near the settlement of the same name, and belongs to the municipality of Đulovac in Mt. Papuk, in Bjelovar-Bilogora County. The enthralling basalt dykes that penetrate into the older rocks of the granite-migmatite-gneiss complex have been studied in the quarry Puklica, which until now has not been geochemically explored in details. Chemical analyzes were performed using emission and mass spectrometric methods with inductively coupled plasma (ICP-ES and ICP-MS). Based on the results of the content of the main elements and trace elements, the samples were chemically classified as basalt whose magma was of tholeiitic nature. Geochemical characteristics suggest that the magma was formed by partial melting of mantle parts being enriched in recycled subducted crust. That are enriched mid-ocean-ridge basalts (E-MORB) pointing to the connection of this magmatism to the extensional environment during the Miocene.

Key words: tholeiite basalt, EMORB, miocene

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Cilj rada	2
3. Geološke značajke istraživnog prostora	2
4. Petrografske značajke bazalta	6
5. Analitičke metode istraživanja	9
5.1. Priprema uzoraka	9
5.2. Masena i emisijska spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS i ICP-ES)	9
6. Rezultati geokemijskih analiza.....	10
6.1. Glavni elementi.....	10
6.1.1. Upotreba podataka o glavnim elementima.....	10
6.1.2. Sadržaj glavnih elemenata	11
6.2. Elementi u tragovima.....	12
6.2.1. Upotreba podataka o elementima u tragovima	12
6.2.2. Sadržaj elemenata u tragovima	14
7. Diskusija.....	15
7.1. Kemijska klasifikacija stijena.....	16
7.2. Određivanje magmatske serije.....	17
7.3. Izvor magme	20
7.4. Kontaminacija magme na putu prema površini.....	22
7.5. Određivanje geotektonskog položaja.....	23
8. Zaključak.....	27
9. Zahvale	28
10. Popis literature.....	29

Slike

<i>Slika 3 - 1. JAMIČIĆ, D. (1986): Isječak Osnovne geološke karte SFRJ M 1:100 000, list Daruvar. Bijelim kvadarom je označeno područje istraživanja. Error! Bookmark not defined.</i>	
<i>Slika 4 - 1. Prikaz prodora tamnijih bazaltnih dajkova kroz svjetliji granitno-migmatitno-gnajsni kompleks s označenim mjestima uzorkovanja. Fotografiju snimio doc. dr. sc. Uroš Barudžija. Error! Bookmark not defined.</i>	
<i>Slika 4 - 2. Prikaz tamnog bazalnog dajka iz kojeg je uzet uzorak PUK-9 i svjetlijih kontaktnih stijena (granitno-migmatitno-gnajsni kompleks).</i>	7
<i>Slika 4 - 3. Fenokristal plagioklasa (Pl) sa izraženom sitastom strukturom i prisutnim devitrificiranim staklom (Alt). U osnovi je vidljiv klinopiroksen (Cpx) i velika količina sekundarnog minerala klorita (Chl). N.....</i>	8
<i>Slika 4 - 4. Mandula ispunjena kloritom (Chl) i fenokristal plagioklasa (Pl), koji sadrži devitrificirano staklo (Alt) i alteriran je u prehnit (Prh), nalaze se u osnovi izgrađenoj od mikrolita plagioklasa i klinopiroksena. N+</i>	8
<i>Slika 7 - 1. TAS (total alkali vs. silica) dijagram (Cox i dr., 1989).</i>	16
<i>Slika 7 - 2. Nb/Y – Zr/Ti dijagram (Pearce, 1996). Error! Bookmark not defined.</i>	17
<i>Slika 7 - 3. TAS (total alkali vs. silica) dijagram za određivanje karaktera magmatske serije (Irvine & Baragar, 1971).</i>	18
<i>Slika 7 - 4. AFM dijagram (Irvine & Baragar, 1971).</i>	1919
<i>Slika 7 - 5. Zr/(P2O5*104) – Nb/Y dijagram (Winchester & Floyd, 1976).</i>	2020
<i>Slika 7 - 6. Dijagram koncentracija elemenata rijetkih zemalja (REE) normaliziranih na hondritni meteorit (Sun & McDonough, 1989).</i>	2121
<i>Slika 7 - 7. Dijagram koncentracija elemenata u tragovima (spider dijagram) normaliziranih na hondritni meteorit (Sun, 1980).</i>	2323
<i>Slika 7 - 8. Dijagram koncentracija elemenata u tragovima (spider dijagram) normaliziranih na bazalt obogaćenog srednjeoceanskog grebena (E-MORB) (Sun & McDonough, 1989).</i>	2424
<i>Slika 7 - 9. Diskriminacijski dijagram Nb/Yb – Th/Yb za odredbu geotektonskog položaja (Pearce, 2008).</i>	255
<i>Slika 7 - 10. Trokomponentni TiO₂ - K₂O – P₂O₅ dijagram za odredbu geotektonskog položaja (Pearce i dr., 1975).</i>	266
<i>Slika 7 - 11. Dijagram Zr – Zr/Y (Pearce & Norry, 1979).</i>	266
<i>Slika 7 - 12. Hf/3 – Th – Ta dijagram (Wood, 1980). A= normalni bazalt srednjeoceanskog grebena (N-MORB), B= obogaćeni bazalt srednjeoceanskog grebena (E-MORB), C= bazalt oceanskog otoka (OIB), D= bazalt suprasubdukcijske zone.</i>	277

Tablice

<i>Tablica 6 - 1. Sadržaj glavnih elemenata (tež. %).</i>	11
<i>Tablica 6 - 2. Sadržaj elemenata u tragovima (ppm).</i>	14
<i>Tablica 6 - 3. Sadržaj elemenata rijetkih zemalja (ppm).</i>	15

1. Uvod

Sjeverozapadne i sjeverne padine Papuka karakterizirane su probojima efuziva kroz papučki magmatsko-metamorfni kompleks i trijaske sedimente. O njihovim varijetetima (bazalti, olivinski bazalti, andeziti, trahiti, rioliti i tufovi) na različitim lokalitetima na Papuku su pisali mnogobrojni autori (Stur, 1861,1862; Kišpatić, 1887, Koch, 1919; Poljak, 1938; Tajder, 1956, 1960; Vragović, 1965; Barić i dr., 1970; Lugović, 1983; Jamičić i dr., 1987, 1989; Pamić, 1991; Pamić et al., 2000; Belak i dr., 2000; Balen & Petrinec, 2014; Balen & Petrinec, 2015b; Balen & Hanževački, 2015).

O starosti efuziva mišljenja su podijeljena. Većina autora smatra da su efuzivi najvjerojatnije gornjomiocenske starosti (Stur, 1861/1862; Koch 1919; Poljak, 1939; Lugović, 1983; Jamičić i dr. 1987, 1989, 1988; Belak i dr., 2000); Balen & Petrinec, 2015), dok je Pamić (1991) mišljenja da su voćinski efuzivi gornjokredne starosti, a efuzivne i piroklastične stijene šire okolice Voćina miocenske starosti.

Činjenica je da je razdoblje krede karakterizirano razvojem pozadinskog ili zalučnog bazena (back-arc basin“) na aktivnom kontinentalnom rubu Euroazije, a miocensko razdoblje ekstenzijskom tektonikom Panonskog bazena (Belak i dr., 2000). Geotektonska pozicija formiranja bazaltne magmatske stijene može biti utvrđena na temelju njezinih geokemijskih karakteristika, pri čemu koncentracije elemenata u tragovima i njihovi omjeri igraju ključnu ulogu. Stoga je za potrebe ovog rada na Papuku izabran lokalitet pojavljivanja bazalta u kamenolomu Puklica, blizu Đulovca, koji petrografski i geokemijski do sada nije bio detaljno istražen. Detaljnim određivanjem geokemijskih karakteristika bazaltnih stijena želi se utvrditi geokemijska pozicija njihovog formiranja i tako posredno doprinijeti znanstvenoj argumentaciji o njihovoj starosti.

Petrografske karakteristike ovih bazalta detaljno su istražene i opisane u okviru završnog rada „Petrografija bazalta i stijena na njihovom kontaktu u kamenolomu Puklica, sjeverozapadni obronci Papuka“ (Čuljak, 2017), pri čemu su uzorci bazalta i stijena na njihovom kontaktu istraživani metodom polarizacijskog mikroskopa i rendgenskom difrakcijom u prahu (XRD).

2. Cilj rada

Cilj ovog rada je detaljno istražiti geokemijskim metodama karakteristike bazaltnih dajkova koji probijaju granite, migmatite i gnajsove u kamenolomu Puklica, kraj mjesta Đulovca, 20-tak kilometara sjeveroistočno od Daruvara, na Papuku, a kako bi se odredila:

- a) precizna kemijska klasifikacija stijena,
- b) pripadajući kemijski karakter magmatske serije
- c) izvor magme
- d) stupanj kontaminacije magme
- e) geotektonska pozicija ili okoliš formiranja stijene,

Dobiveni geokemijski rezultati biti će iskorišteni za interpretaciju geološkog okoliša formiranja istraživanih stijena i posredno zaključak o njihovoj starosti, ali i za korelaciju bazalta kamenoloma Puklica s onima iz kamenoloma Trešnjevica u blizini Voćina (Balen & Petrinec, 2015), jedne od rijetkih za koje postoje detaljniji podaci o elementima u tragovima.

3. Geološke značajke istraživanog prostora

Papuk, koji zajedno s Krndijom, Ravnom gorom i Psunjom čini Slavonske ili Orljavske planine, predstavlja dio kristalinske podloge Panonskog bazena, predalpske starosti, a koja pripada južnom dijelu velike tektonske Tisija jedinice. Smatra se da je Tisija odlomljena sa južnog ruba europskog kontinenta u srednjoj juri prilikom otvaranja istočnog ogranka alpskog Tetisa (Schmidt i dr., 2008).

Kristalinsku podlogu slavonskih planina, predalpske starosti, Jamičić (1983) je podijelio na tri kompleksa: Papučko-jankovački, Radlovački i Psunjsko-kutjevački. Papučko-jankovački kompleks je karakteriziran srednjim do visokim stupnjem metamorfizma, pojavom migmatita i S-tipom granita i pegmatita. Od metamorfnih stijena prisutni su različiti tipovi gnajseva, tinjčevih škriljaca, i amfibolskih škriljavaca. Jamičić i dr. (1988) su im pripisali starije paleozojsku starost. Psunjsko-kutjevački kompleks obuhvaća metamorfne stijene niskog do

srednjeg stupnja metamorfizma, a unutar kojeg se pojavljuju zeleni škrljavci, tinjčevi škrljavci, gnajsevi, amfiboliti, metagabrovi i I-tip granitoida. Jamičić i dr. (1988) su mišljenja da su ove metamorfne stijene prekambrijske starosti, formirane u okviru bajkalske (?) orogeneze, a koje su kasnije pretrpjele retrogradnu metamorfozu. Najnovija radiometrijska istraživanja monacita u ortognajsu iz ove serije dala su starosti između 616 ± 23 i 417 ± 20 milijuna godina (Balen i dr., 2015). Radlovački kompleks obuhvaća seriju nemetamorfoziranih i metamorfoziranih stijena vrlo niskog stupnja metamorfizma i sastoji se od metagrauvaka, metakonglomerata, slejtova i filita u kojima su mjestimično nalaze prodori dijabaza i metadijabaza odnosno spilita u obliku dajka, nepravilnih žila ili interstratificirano. Starost grafitičnih metagrauvaka Radlovačkog kompleksa odgovara devon-karbonu (Jamičić i dr., 1988).

Permotrijas je karakteriziran transgresivnim razvojem filitnih konglomerata, u izmjeni s pješčenjacima, na metamorfnim stijenama Radlovačkog kompleksa, ali i konglomeratima i kvarcnim pješčenjacima (Jamičić i dr., 1988).

Kontinuirano na permotrijasu se nastavljaju naslage pješčenjaka i laminiranih glinaca donjeg trijasa, na njemu slijede dolomitno-vapnenačke stijene srednjeg trijasa, dok je gornji trijas karakteriziran izvanredno dobro uslojenim karbonatnim sedimentima koji se izmijenjuju s tanje uslojenim pelitskim i psamitskim klastitima (Jamičić i dr., 1988).

Jurske naslage obuhvaćaju tankopločaste sive vapnence i rožnjake s pelagičkim fosilima (Jamičić i dr., 1988).

Gornjokredne naslage nađene su zapadno od Voćina, a radi se o tektonski raspucanim grebenskim, bijelim vapnencima bogatim rudistima (Jamičić i dr., 1988).

Podnožje i dio obronaka Papuka karakterizirani su terciarnim sedimentima velikih debljina koji su na nekim dijelovima prekriveni kvartarnim naslagama. Paleogenske naslage se ne nalaze radi emerzije koja je nastupila nakon krede i trajala sve do srednjeg miocena (Jamičić i dr., 1988).

Od miocenskih sedimenata prisutni su brečokonglomerati i konglomerati na kojima leže pijesci, šljunci i siltovi te gline s proslojcima pješčenjaka, tufova i tufita (Jamičić i dr., 1988). Te naslage prelaze kontinuirano u konglomeratične pješčenjake, pijeske, pjeskovite i siltozne lapore, sa centimetarskim proslojcima tufa i slojevima ugljena koji pripadaju naslagama helveta (M_2^1). Pješčenjaci i lapori taloženi u tortonu (M_2^2) transgresivno naliježu na

sarmatske klastite. Kontinuirano na tortonske sedimente nastavlja se taloženje sarmatskih (M_3^1), donjopanonskih (${}_1M_3^2$) i gornjopanonskih sedimentata (${}_2M_3^2$). Donjopanonski sedimenti poznati su pod nazivom „croatica naslage“ a gornjopanonski pod nazivom „banatica naslage“. Za sarmat, donji i gornji panon karakteristični su lapor i laporoviti vapnenci s promjenjivim udjelom siltozne komponente (Jamičić i dr., 1988).

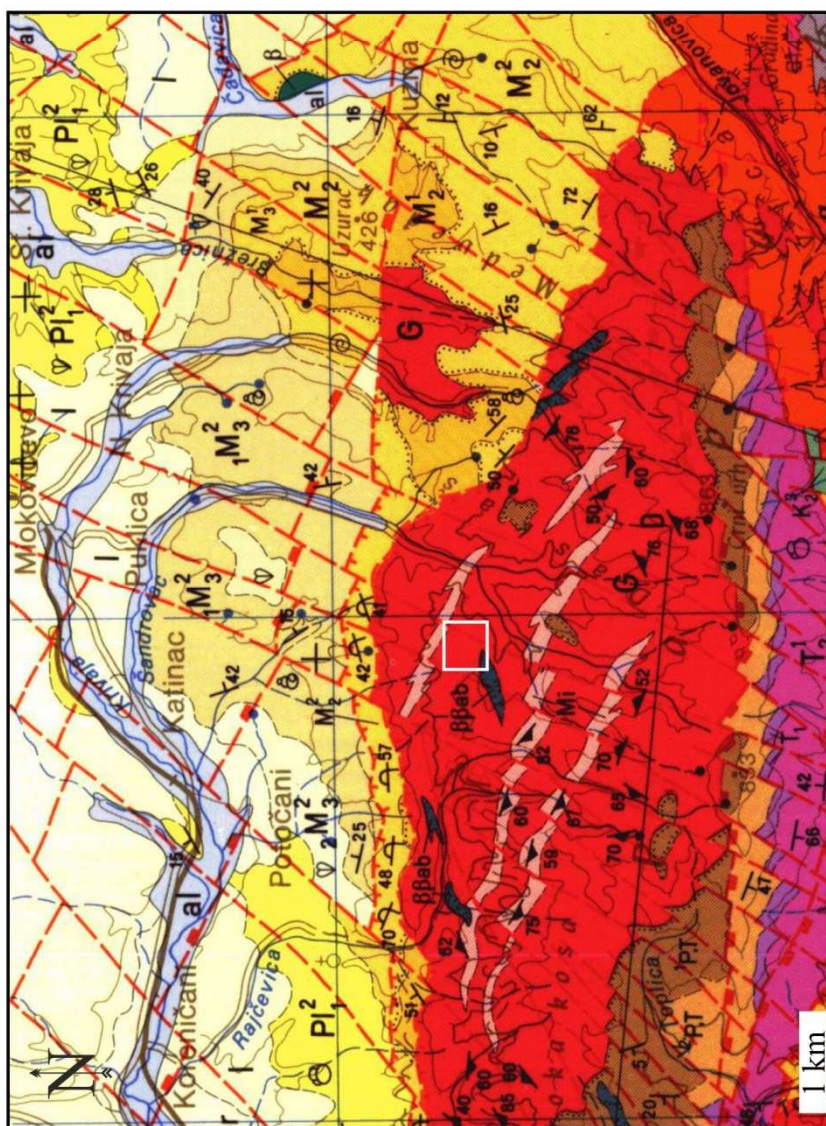
Za miocen Jamičić i dr. (1988) vežu i vulkansku aktivnost za koju smatraju da je povremena i da se pojavljuje kroz cijeli srednji miocen. Od efuzivnih stijena opisali su andezite i bazalte te manje pojave piroklastičnih breča, tufova i tufita. Prema tim autorima andeziti su zastupljeni u puno većoj mjeri od bazalta koje pronalaze samo u blizini mjesta Kuzma.

Tijekom pliocena nastavlja se taloženje klastičnih naslaga velikih debljina. U najvećoj mjeri naslage su predstavljene pjeskovitim i siltoznim laporima sa ulošcima pijeska, a u manjoj mjeri se pojavljuju i laporoviti vapnenci. Pliocenski sedimenti su u velikoj mjeri prekriveni kvartarnim naslagama, koje obuhvaćaju prapore, deluvijalno - proluvijalne sedimente i aluvij recentnih tokova (Jamičić i dr., 1988).

Istraživano područje i mjesto uzorkovanja prikazano je na isječku Osnovne geološke karte SFRJ, lista Daruvar (Jamičić, 1989) (Sl. 3-1). Isječak daje općeniti pregled geologije na području sjevernog i sjeverozapadnog Papuka.

LEGENDA:

al	Aluvij recentnih tokova
I	Prapor
Pl ¹	Pijesci, pjesčenjaci, glinoviti lapori, pojave ugljena
M ¹	Vapneni i siltozni lapori
M ²	Laporoviti vapnenci, lapori
M ³	Lapori, pjesčenjaci, gline, pijesci, šljunci
B	Bazalti
A	Andeziti
M ⁴	Konglomerati
M ⁵	Konglomeratni pjesčenjaci, pjesčenjaci, pjeskoviti i siltozni lapori, tuftiti, ugljen
K ¹	Rudistni vapnenci
T ¹	Dolomiti, dolomitni vapnenci, vapnenci, dolomitno - vapnenačke breče, laporoviti vapnenci
T ²	Pjesčenjaci, šejlovi, siliti
PT	Kvarni pjesčenjaci
PT	Filini konglomerati, pjesčenjaci, konglomeratni pjesčenjaci
PT	Splitizirani dijabazi
Mi	Migmatiti: homogeni i heterogeni
G	Granitoidi



Slika 3-1. JAMIČIĆ, D. (1989): Isječak Osnovne geološke karte SFRJ M 1:100 000, list Daruvar. Bijelim kvadratom je označeno područje uzorkovanja.

4. Petrografske značajke bazalta

Uzorci bazalta, čije se geokemijske karakteristike žele odrediti u okviru ovog rada, uzeti su u kamenolomu Puklica, kraj mjesta Đulovca, 20-tak kilometra sjeveroistočno od Daruvara, na Papuku. Bazaltni dajkovi u kamenolomu Puklica probijaju magmatsko-metamorfno kompleks, koji se na kontaktu s bazaltom sastoji od granita, granatnih gnajseva i migmatita (Slika 4-1, 4-2).

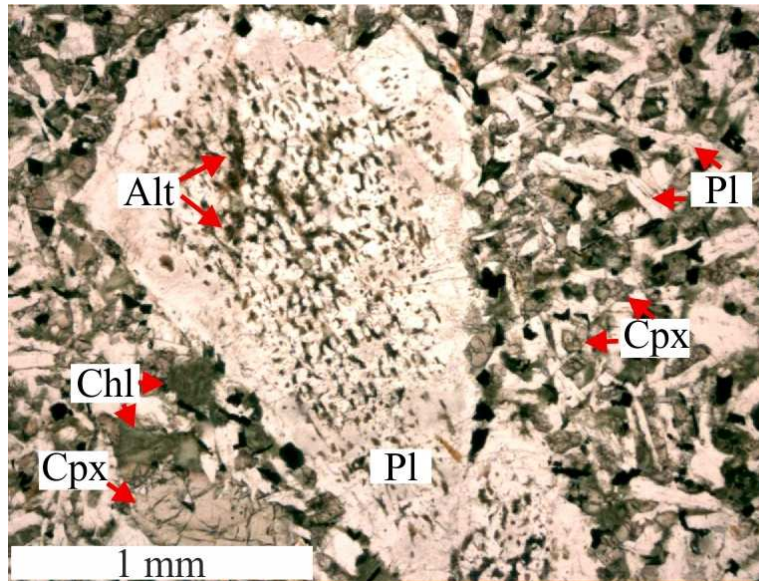


Slika 4-1. Prikaz prodora tamnijih bazaltnih dajkova kroz svjetliji granitno-migmatitno-gnajski kompleks s označenim mjestima uzorkovanja. Fotografiju snimio doc. dr. sc. Uroš Barudžija.

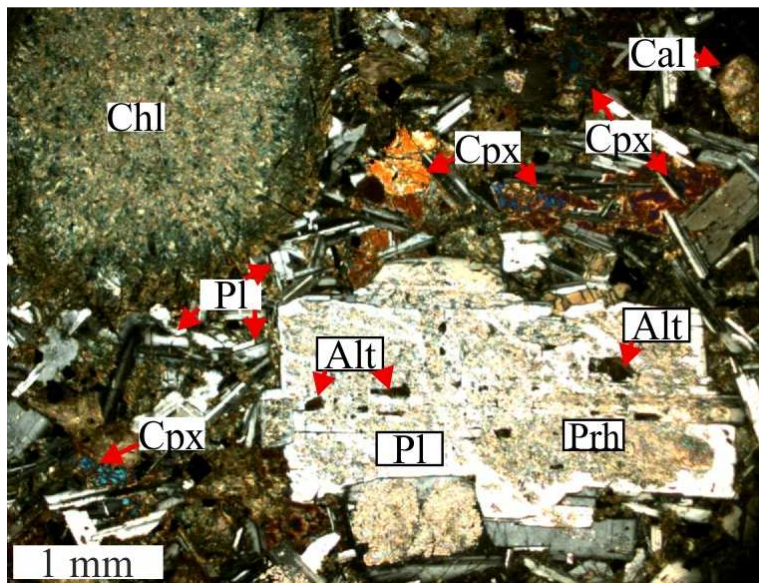


Slika 4 - 1. Prikaz tamnog bazaltnog dajka iz kojeg je uzet uzorak PUK-9 i svjetlijih kontaktnih stijena (granitno-migmatitno-gnajsni kompleks).

U okviru petrografske analize bazalta i okolnih stijena, a koja je provedena za ciljeve izrade završnog rada pod naslovom „Petrografija bazalta i stijena na njihovom kontaktu u kamenolomu Puklica, sjeverozapadni obronci Papuka“ (Čuljak, 2017), polarizacijskim mikroskopom je determinirano 6 uzoraka bazalta i jedan metabazalt. Strukture bazalta su porfirne, a mjestimično i glomeroporfirne. Osnova u uzorcima je krupnozrnasta, ali ipak je primjetna velika razlika u veličini fenokristala i minerala osnove. Glavni minerali u bazaltima su plagioklas i klinopiroksen, pri čemu je plagioklas najzastupljeniji mineral u svim uzorcima. Prisutni su veliki prizmatski fenokristali plagioklasa zonalne i lamelarne građe, ali i brojni mikroliti plagioklasa u osnovi. Nerijetka je pojava sitaste strukture unutar fenokristala plagioklasa (Sl. 4-3.), a nastala je kao posljedica parcijalnog taljenja stijene. Klinopiroksen je brojniji u osnovi, ali pojavljuje se i kao fenokristal. Ilmenit i magnetit su akcesorni minerali, a mjestimično je prisutan i apatit. Uzorci se međusobno razlikuju po intenzitetu alteracija, pri čemu je u nekoliko uzoraka klinopiroksen gotovo u potpunosti alteriran u klorit. Klorit nastaje i devitrifikacijom stakla osnove, a ispunjava i mandule prisutne u bazaltima. Mandule su osim kloritom ispunjene mjestimično i kalcitom. Od ostalih sekundarnih minerala pojavljuju se sericit, prehnit i kaolinit kao posljedica alteracije fenokristala plagioklasa, a u manjoj mjeri i aktinolit kao posljedica uralitizacije klinopiroksena te rijetko sekundarni kvarc (Slika 4-4).



Slika 4 - 2. Fenokristal plagioklasa (Pl) sa izraženom sitastom strukturom i prisutnim devitrificiranim staklom (Alt). U osnovi je vidljiv klinopiroksen (Cpx) i velika količina sekundarnog minerala klorita (Chl). N



Slika 4 - 3. Mandula ispunjena kloritom (Chl) i fenokristal plagioklasa (Pl), koji sadrži devitrificirano staklo (Alt) i alteriran je u prehnit (Prh), nalaze se u osnovi izgrađenoj od mikrolita plagioklasa i klinopiroksena. N+

5. Analitičke metode istraživanja

Za detaljne geokemijske analize odabrana su tri uzorka bazalta (PUK-1, PUK-7 i PUK-9) za koje je prethodno mikroskopskim istraživanjima uočeno da su najmanje zahvaćeni alteracijskim procesima.

5.1. Priprema uzoraka

Tri uzorka bazalta prvo su izrezana dijamantnom pilom na tanke pločice, a zatim smrvljena u prah koristeći ahatni tarionik. Za potrebe istraživanja izvagano je po 5 grama praha svakog uzorka. Priprema uzoraka izvršena je u Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu. Kemijske analize su napravljene u laboratoriju Bureau Veritas Minerals, u Vancouveru, u Kanadi.

5.2. Masena i emisijska spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS i ICP-ES)

Zbog sposobnosti analitičkog određivanja velikog broja kemijskih elemenata, uz malu granicu detekcije, metode masene i emisijske spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS i ICP-ES) se široko upotrebljavaju. Koristeći induktivno spregnutu plazmu koja se nalazi na visokoj temperaturi (6000 – 10 000 K) pojedini elementi u uzorku prelaze u ione, a njihovo mjerenje vrši se u masenom odnosno emisijskom spektrometru (Rollinson, 1993). Metodom emisijske spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom analizirani su glavni elementi u uzorcima, dok su elementi u tragovima analizirani masenom spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom.

6. Rezultati geokemijskih analiza

6.1. Glavni elementi

6.1.1. Upotreba podataka o glavnim elementima

Uporaba podataka o koncentracijama glavnih elemenata široko je rasprostranjena u petrologiji magmatskih stijena, ali je također korisna i za analize sedimentnih i metamorfnih stijena. Kemijske analize glavnih elemenata odnose se na deset kemijskih elemenata koji su koncentracijom najbrojniji u stijeni, a to su: Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K i P. Kemijskom analizom mjere se obično samo koncentracije kationa, a zatim im se pripisuje pretpostavljena pripadajuća količina kisika (Rollinson, 1993). Stoga se koncentracija ovih elemenata izražava u težinskim postocima (tež. %) njihovih oksida. Suma težinskih postotaka svih oksida glavnih elemenata trebala bi iznositi približno 100% pa ju je moguće koristiti kao grubu procjenu točnosti provedene kemijske analize. Sastav volatila također se promatra u okviru analiza glavnih elemenata. Ukupan udio volatila (H_2O , CO_2 , S) izražen je kao gubitak žarenjem (*loss on ignition*). Željezo se u stijenama pojavljuje kao dvovalentno (FeO) i trovalentno (Fe_2O_3), a kako bi se olakšala interpretacija kompletan udio željeza je sveden na trovalentno željezo. Podaci o sastavu glavnih elemenata obično se koriste u tri svrhe: klasifikacija stijene, konstrukcija varijacijskih dijagrama i usporedba sastava sa eksperimentalno određenim stijenama, čiji su uvjeti formiranja poznati (Rollinson, 1993).

6.1.2. Sadržaj glavnih elemenata

U tablici 6.1. prikazane su kemijske analize glavnih elemenata u bazaltima i omjeri pojedinih oksida.

Tablica 6 - 1. Sadržaj glavnih elemenata (tež. %).

Uzorak	PUK-1	PUK-7	PUK-9
SiO₂	47,87	48,08	49,61
Al₂O₃	17,13	17,17	17,52
Fe₂O₃	9,97	9,64	9,21
MgO	6,65	5,35	5,54
CaO	8,53	10,79	8,04
Na₂O	3,30	3,13	3,74
K₂O	0,47	0,33	0,71
TiO₂	1,78	1,83	1,65
P₂O₅	0,27	0,26	0,28
MnO	0,19	0,13	0,15
Cr₂O₃	0,021	0,023	0,018
LOI	3,6	3,1	3,3
Suma	99,77	99,79	99,79
K₂O/ P₂O₅	1,74	1,27	2,54
TiO₂/P₂O₅	6,59	7,04	5,89
CaO/Al₂O₃	0,5	0,63	0,46
Al₂O₃/TiO₂	9,62	9,38	10,62
Mg#	40	35,7	37,6

Udio SiO₂ je između 47,87 tež. % (PUK-1) i 49,61 tež. % (PUK-9) što potvrđuje pripadnost bazičnoj magmatskoj stijeni. Moguće je da mala razlika u koncentraciji SiO₂ između uzoraka proizlazi iz razlike u količini sekundarno nastalog minerala kvarca koji je petrografski određen u uzorcima.

Povišen sadržaj Al_2O_3 , a koji varira između 17,13 i 17,52 tež. %, sugerira kalcijsko-alkalijski, radije nego toleitijski tip magme, a za koji je karakteristično da sadrži 12 do 16 tež.% Al_2O_3 .

Istraživani bazalti su bogati sa Fe_2O_3 čija je koncentracija između 9,21 tež. % (PUK-9) i 9,97 tež. % (PUK-1).

Sadržaj MgO varira između 5,35 tež. % (PUK-7) i 6,65 tež. % (PUK-1).

Sadržaj CaO oscilira između 8,04 tež. % (PUK-9) i 10,79 tež. % (PUK-7).

Nešto je jače izražena povišena koncentracija Na_2O koja varira u rasponu od 3,13 tež. % (PUK-7) do 3,74 tež. % (PUK-9). Ovakva koncentracija vjerojatno je posljedica reakcije stijene s fluidima bogatim natrijem.

S druge strane sadržaj K_2O nalazi se u rasponu od 0,33 do 0,71 tež. % temeljem kojeg uzorci pripadaju u grupu subalkalijskih bazalta s niskim do srednjim udjelom kalija.

Sadržaj TiO_2 je iznosi 1,65 tež. % (PUK-9) do 1,83 tež. % (PUK-7) te, budući je manji od 2,00 tež. % , odgovara bazaltima sa srednjim udjelom titana.

Niske koncentracije P_2O_5 i MnO su karakteristične za bazalte i iznose 0,26 do 0,28 tež. % za P_2O_5 i 0,13 do 0,19 tež. % za MnO .

Najmanji je udio Cr_2O_3 i on iznosi između 0,018 i 0,023 tež. %.

Gubitak žarenjem (LOI) varira između 3,1 tež.% (PUK-7) i 3,6 tež. % (PUK-1) i karakterističan je za stijene koje su pretrpjele određeni stupanj alteracije.

6.2. Elementi u tragovima

6.2.1. Upotreba podataka o elementima u tragovima

Elementi u tragovima imaju velik značaj u modernoj petrologiji i na osnovu njihovih analiza može se više toga zaključiti o samim petrološkim procesima, nego li na osnovu analiza glavnih elemenata. Prema definiciji, to su oni elementi čija koncentracija ne prelazi 0,1 tež. %. Njihove koncentracije izražavaju se u ppm (eng. *parts per million*) a rjeđe i u ppb (eng. *parts per billion*) (Rollinson, 1993). Uvijek je potrebno imati na umu da jedan element može imati

svojestvo glavnog elementa u jednoj stijeni (npr. K u riolitima), ali pojaviti se kao element u tragu u nekoj drugoj stijeni (npr. K u bazaltima ili peridotitima). U rjeđim slučajevima elementi u tragovima mogu samostalno kristalizirati i formirati minerale, ali puno je češća njihova supstitucija za glavne elemente u mineralima. Elementi u tragovima dijele se u grupe, obično na osnovu njihove pozicije u periodnom sustavu elemenata ili na temelju njihovog karakterističnog ponašanja u magmatskim sustavima. (Rollinson, 1993)

Kada se promatra ponašanje kemijskih elemenata u magmatskim sustavima tj. pri parcijalnom taljenju sustava, oni se prema svom afinitetu mogu podijeliti na kompatibilne i inkompatibilne. Prilikom parcijalnog taljenja kompatibilni elementi pokazuju afinitet prema mineralnoj (krutoj) fazi, dok inkompatibilni elementi pokazuju afinitet prema taljevini. Može se reći da će inkompatibilni elementi prvom prilikom težiti napuštanju mineralne faze. Kompatibilnost odnosno inkompatibilnost pojedinog elementa u sustavu ovisi o nizu uvjeta kao što su temperatura, tlak, oksidacijski uvjeti, kemijski sastav taljevine, sadržaj vode u taljevini i slično. Postoji mogućnost da isti element bude kompatibilan u jednom sustavu, ali inkompatibilan u drugom. Kao primjer se može navesti fosfor koji je inkompatibilan element prilikom parcijalnog taljenja plašta, ali je kompatibilan element u granitima (Rollinson, 1993).

Česta je podjela inkompatibilnih elemenata na osnovu omjera električnog naboja i veličine ionskog radijusa njihovih kationa. Prema tome dijele se na katione elemenata u tragovima s velikim radijusom i niskim električnim nabojem kao što su Rb, Cs, Ba, Pb, Ti, a označavaju se kraticom LILE (eng. *large ion lithophile elements*) i na katione s malim radijusom i velikim električnim nabojem kao što su U^{4+} , Th^{4+} , B^{3+} , Mo^{6+} , W^{6+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} , a označavaju se kraticom HFSE (eng. *high field strength elements*). Elementi s malim ionskim radijusom i malim nabojem su česti u grupi glavnih elemenata i prijelaznih metala te su u većini slučajeva kompatibilni.

6.2.2. Sadržaj elemenata u tragovima

Sadržaj elemenata u tragovima i pojedini njihovi omjeri prikazani su u Tablici 6.2, a s obzirom da je uobičajeno da se zbog svojih specifičnosti sadržaji elemenata rijetkih zemalja, koji također pripadaju u elemente u tragovima, prikazuju u odvojenoj tablici, to je i ovdje učinjeno u Tablici 6.3.

Tablica 6 - 2. Sadržaj elemenata u tragovima (ppm).

Uzorak	PUK-1	PUK-7	PUK-9
Ba	118	100	141
Ni	32	29	34
Sc	31	30	25
Be	<1	<1	<1
Co	32,8	32,1	30,3
Cs	0,8	0,5	0,5
Ga	15,8	17	15,7
Hf	3,2	3,1	3,6
Nb	11,3	9,7	12,6
Rb	13,1	7	16,9
Sn	2	1	1
Sr	347,5	372,4	362,6
Ta	0,7	0,6	0,9
Th	1,3	1	1,5
U	0,3	0,4	0,5
V	197	200	171
W	<0,5	<0,5	<0,5
Zr	139,6	133,1	159,3
Y	24,7	25	25,3
Suma	971,1	961,9	1001,7
La/Nb	1,01	1,13	0,94
Zr/Nb	12,35	13,72	12,64
Th/Nb	0,12	0,1	0,12
Nb/Th	8,33	9,7	8,4
Ba/Th	90,77	100	94
Ba/La	10,35	9,09	11,85
Nb/U	37,67	24,25	25,2
Zr/Ba	1,18	1,33	1,13
Zr/Hf	43,63	42,94	44,25

Tablica 6 - 3. Sadržaj elemenata rijetkih zemalja (REE) (ppm).

Uzorak	PUK-1	PUK-7	PUK-9
La	11,4	11	11,9
Ce	26,9	24,7	28,2
Pr	3,46	3,38	3,77
Nd	15,6	16	16,6
Sm	3,92	3,96	4,1
Eu	1,53	1,62	1,47
Gd	4,69	4,76	4,76
Tb	0,77	0,77	0,77
Dy	4,53	4,63	4,76
Ho	0,95	0,96	1,04
Er	2,75	2,69	2,85
Tm	0,39	0,37	0,38
Yb	2,47	2,35	2,48
Lu	0,37	0,34	0,39
Suma	79,73	77,53	83,47
Eu/Eu*	1,091	1,141	1,017
(Sm/Yb)_N	1,76	1,87	1,84
(Gd/Yb)_N	1,57	1,68	1,59
(La/Yb)_N	3,31	3,36	3,44

Eu anomalija u Tablici 6.3 izračunata je prema izrazu kojeg je dao Rollinson (1993):

$$\frac{\text{Eu}}{\text{Eu}^*} = \frac{\text{Eu}_N}{\sqrt{(\text{Sm}_N) \times (\text{Gd}_N)}}$$

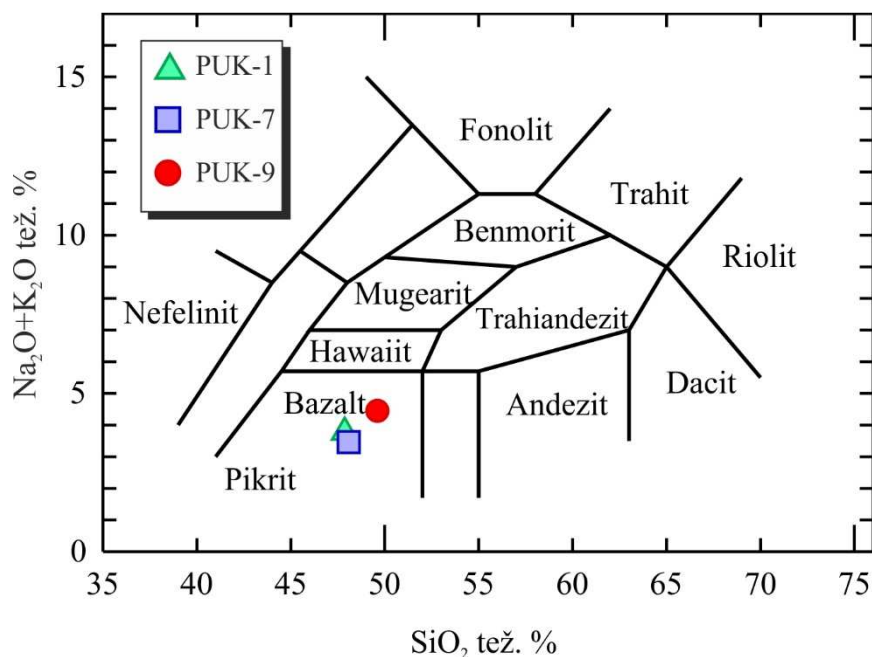
Normalizirane vrijednosti za Eu_N , Sm_N i Gd_N izračunate su prema normalizacijskim koncentracijama koje su dali Sun & McDonough (1989). Eu anomalija iznosi 1,091 za PUK-1, 1,141 za PUK-7 i 1,017 PUK-9. Sva tri uzorka pokazuju blagu pozitivnu Eu anomaliju.

7. Diskusija

Cilj ove diskusije je kemijski klasificirati stijenu, odrediti karakter magmatske serije, definirati izvor magme, mogući stupanj kontaminacije magme i geotektonsku poziciju postanka bazalta.

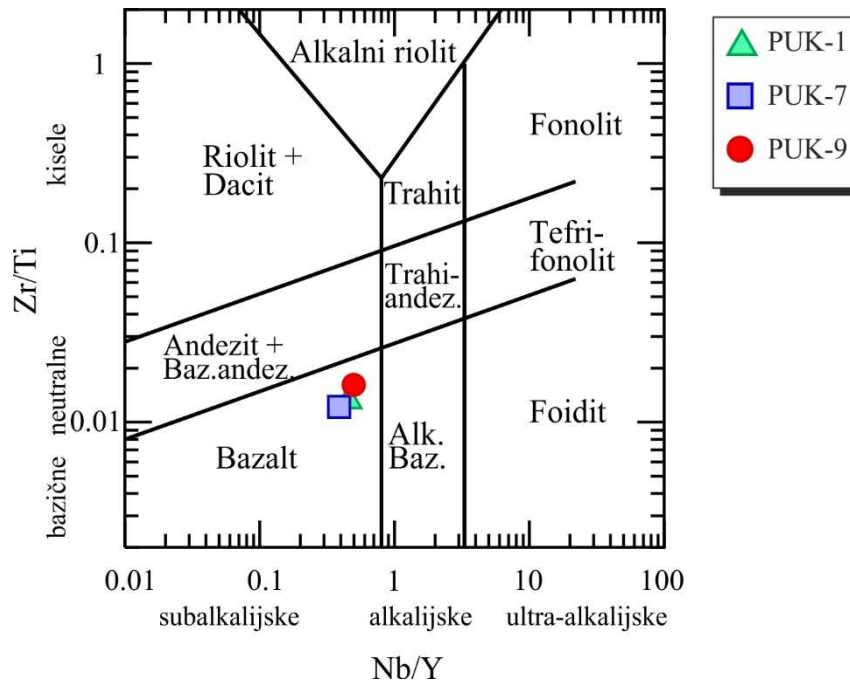
7.1. Kemijska klasifikacija stijena

Kemijska klasifikacija vulkanskih stijena često se vrši korištenjem TAS (*Total Alkali vs. Silica*) dijagrama. Na apscisi je unesena koncentracija SiO_2 u težinskim postocima, a na ordinati suma koncentracija Na_2O i K_2O . U ovom radu je korišten TAS dijagram prema autorima Cox i dr. (1989) i prikazan je na slici 7-1. Sva tri uzorka padaju u polje bazalta. Uzorci PUK-1 i PUK-7 imaju vrlo ujednačen sastav, dok uzorak PUK-9 ima nešto višu koncentraciju SiO_2 i ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$).



Slika 7- 1. TAS (total alkali vs.silica) klasifikacijski dijagram (Cox i dr., 1979).

Kemijska klasifikacija stijene vrši se i pomoću dijagrama koji koriste elemente u tragovima i njihove omjere, a čije se koncentracije i omjeri prilikom djelovanja sekundarnih procesa slabo ili uopće ne mijenjaju, pa su stoga pouzdaniji za klasifikaciju stijene od glavnih elemenata, koji su u sekundarnim procesima mobilni. Prema Nb/Y – Zr/Ti dijagramu kojeg je napravio Pearce (1996) sva tri uzorka projiciraju se također u polje **bazalta** (Sl. 7-2).



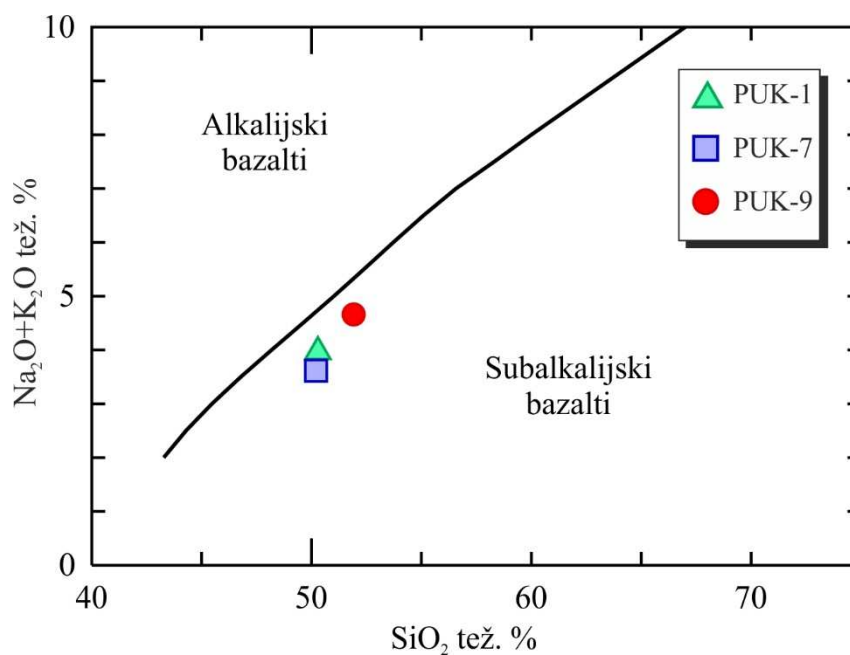
Slika 7-2. Nb/Y – Zr/Ti klasifikacijski dijagram (Pearce, 1996).

Znači i petrografska klasifikacija ovih stijena kao bazalta i kemijska istoimena klasifikacija su u skladu.

7.2. Određivanje magmatske serije

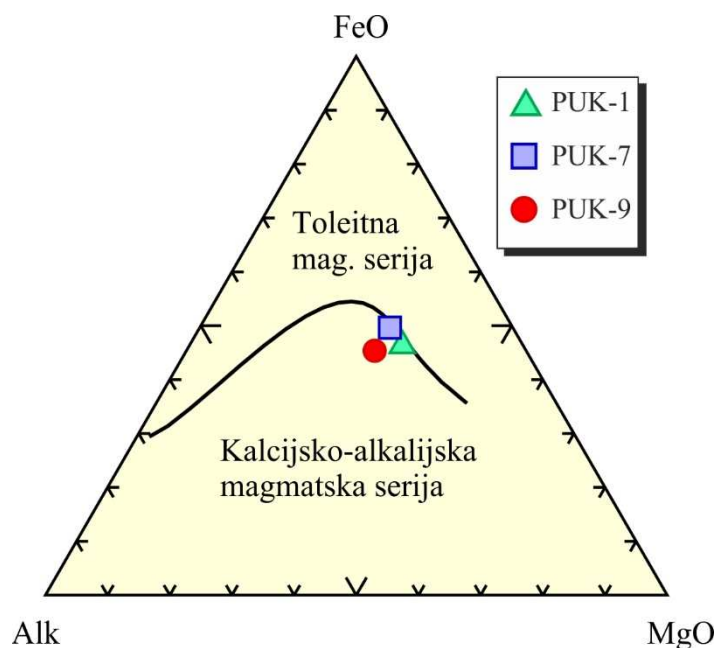
Kemijski karakter magmatske serije može odgovarati alkalijskom te subalkalijskom tipu magme, a koji se dalje dijeli na nisko kalijski ili toleitični i visoko aluminijski ili kalcijsko – alkalijski tip magme. Najveća razlika između dva tipa subalkalijskih magmi je u njihovom sadržaju aluminijske, pri čemu kalcijsko-alkalijski bazalti sadrže 16-20 tež.% Al_2O_3 , a toleitički bazalti samo 12-16% Al_2O_3 (Wilson, 1995). Koncentracija Al_2O_3 u istraživanim uzorcima varira od 17,13 do 17,52 tež. % Al_2O_3 što upućuje da se radi o subalkalijskom tipu magmatske serije, i to više kalcijsko-alkalijskom.

Subalkalijska magmatska serija definitivno je potvrđena i u TAS (*total alkali vs. silica*) dijagramu (Sl. 7-3), čiji su autori Irvine & Baragar (1971).



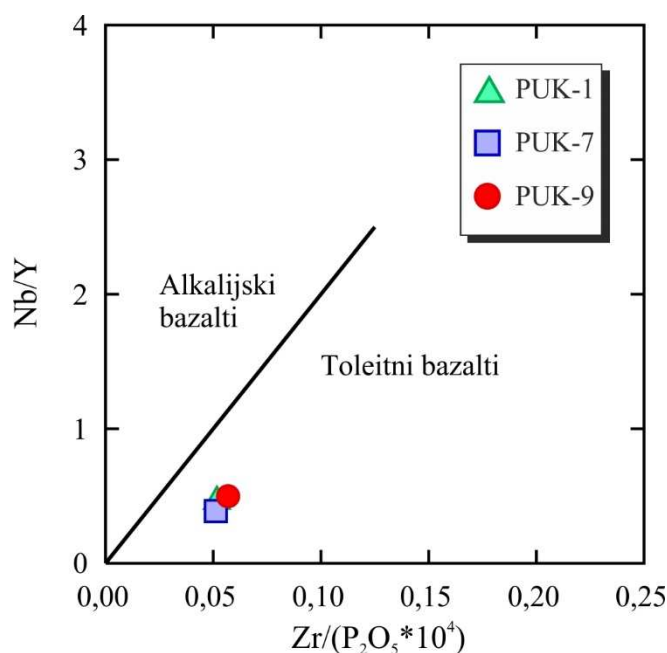
Slika 7 - 2. TAS (total alkali vs. silica) dijagram za određivanje karaktera magmatske serije (Irvine & Baragar, 1971).

Često korišten dijagram za razlikovanje toleitijskih i kalcijsko-alkalijskih magmi je trokomponentni AFM dijagram (Sl. 7-4) koji daje odnos koncentracija $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{FeO}^{\text{T}} - \text{MgO}$ prema autorima Irvine & Baragar (1971). Na AFM dijagramu uzorci PUK-1 i PUK-7 projiciraju se na granicu između toleitijskih i kalcijsko – alkalijskih bazalta, dok uzorak PUK-9 pada u područje kalcijsko – alkalijskih bazalta kao posljedica nešto veće koncentracije alkalija $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ odnosno malo niže koncentracije FeO. Međutim, treba istaknuti da su koncentracije glavnih elemenata podložne promjenama pod utjecajem sekundarnih procesa kojima je stijena izložena nakon njenog nastanka pa je moguće da je ovakav rezultat posljedica upravo tih procesa.



Slika 7 - 3. AFM dijagram (Irvine & Baragar, 1971).

Dijagram $Zr/(P_2O_5 \cdot 10^4) - Nb/Y$ kojeg su napravili Winchester & Floyd (1976) određuje karakter magmatske serije korištenjem elemenata u tragovima koji su manje podložni promjenama koncentracija nakon nastanka stijene (Sl. 7-5). Rezultati sva tri uzorka projiciraju u polje toleitnih bazalta. Pri interpretaciji karaktera magmatske serije korišteni su i drugi dijagrami te je važno napomenuti da svi korišteni dijagrami koji koriste elemente u tragovima uzorke projiciraju u toleitnu magmatsku seriju, dok dijagrami koji koriste glavne elemente daju različite rezultate. Prema tome, zaključak je da bazalti iz kamenoloma Puklica pripadaju ipak toleitnoj magmatskoj seriji, usprkos nešto povišenog sadržaja Al_2O_3 . Ovakav zaključak donesen je i u prijašnjem istraživanju bazalta s istog područja, ali s drugih lokaliteta (Lugović, 1983).



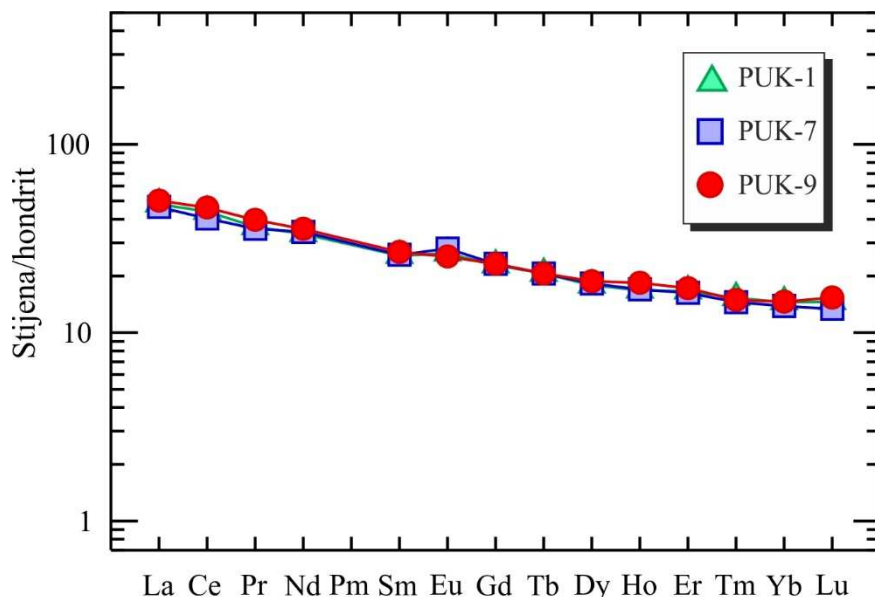
*Slika 7 - 4. Zr/(P₂O₅*10⁴) – Nb/Y dijagram (Winchester & Floyd, 1976).*

7.3. Izvor magme

Bazaltne magme uobičajeno nastaju parcijalnim taljenjem plašta na dubinama manjim od 100 km (Manikyamba i dr., 2015). Peridotiti plašta predstavljaju izvor za nastanak magme bazalnog sastava, a ovisno o dubini na kojoj se nalaze peridotiti mogu sadržavati spinel ili granat. Spinel je karakterističan mineral za peridotite na manjim dubinama litosfere, a granat na većim dubinama. Yb je mineral kompatibilan u granatu stoga njegova povišena koncentracija može biti indikator granatnog peridotita kao izvorne stijene. Omjeri (Sm/Yb)_N, (Gd/Yb)_N i (La/Yb)_N mogu biti upotrijebljeni za približnu odredbu dubine parcijalnog taljenja izvornog peridotita. Vrijednosti omjera (La/Yb)_N od 3,31 do 3,44, (Sm/Yb)_N od 1,76 do 1,84, te (Gd/Yb)_N od 1,57 do 1,68 određene u istraživanim bazaltima upućuju na područje između polja stabilnosti spinela i granata (Irving & Frey, 1978; Kelemen, 1990; Rollinson, 1993).

Dijagram koncentracija elemenata rijetkih zemalja (REE) normaliziranih na hondritni meteorit (Sun & McDonough, 1989) pokazuje ujednačene rezultate za sva tri uzorka (Sl. 7-6). Uočljiv je pad obogaćenja od lakih elemenata rijetkih zemalja smještenih na lijevoj strani dijagrama do teških elemenata rijetkih zemalja smještenih na desnoj strani dijagrama. Bazalti su obogaćeni s LREE (La – Sm) 30 do 50 puta u odnosu na hondritni meteorit, dok su teškim elementima rijetkih zemalja (Gd – Lu) obogaćeni od 20 do 30 puta. Vidljiva je blaga pozitivna

anomalija Eu/Eu^* koja varira između 1,017 do 1,141. Pozitivna Eu/Eu^* anomalija objašnjava se izvorom bogatim plagioklasom.



Slika 7 - 6. Dijagram raspodjele koncentracija elemenata rijetkih zemalja (REE) normaliziranih na hondritni meteorit (Sun & McDonough, 1989).

Na temelju prikazanih podataka o koncentracijama elemenata u tragovima može se zaključiti da su bazalti iz kamenoloma Puklica u odnosu na sastav primitivnog plašta osiromašeni kompatibilnim elementima, a obogaćeni inkompatibilnim elementima „LILE“ i „LREE“. Iz Tablice 6.2 je vidljivo da su koncentracije Ni (29 – 34 ppm) i Cr (180 – 230 ppm) značajno manje nego u primitivnom plaštu gdje iznose više od 200 ppm za Ni i više od 400 ppm za Cr (Manikyamba i dr., 2015). Koncentracije Nb (9,7 – 12,6 ppm) i Ta (0,6 – 0,9 ppm) su manje od onih u OIB (*Ocean island basalt*) gdje iznose oko 48 ppm za Nb i oko 2,7 ppm za Ta (Manikyamba i dr., 2015). Slično je i sa koncentracijama Rb (7,0 – 16,9 ppm) te Sr (347,5 – 372,4 ppm) koje u OIB iznose 31 ppm za Rb i 660 ppm za Sr (Manikyamba i dr., 2015). A dosta nizak $\text{Mg}^\#$ (35,7 do 40,0) u istraživanim bazaltima ukazuje da je dio plašta čijim je taljenjem magma nastala bio Fe-bogatiji nego normalni MORB ili OIB.

Omjeri Ba/Th (94 – 100), Ba/La (9,09 – 11,85) i Th/Nb (0,1 – 0,12) u istraživanim bazaltima kamenoloma Puklica govore u prilog tome da je izvor magme u plaštu obogaćen elementima iz oceanske kore koja je najvjerojatnije reciklirana kao dio nekadašnje subducirane ploče (Weaver, 1991; Song i dr., 2001).

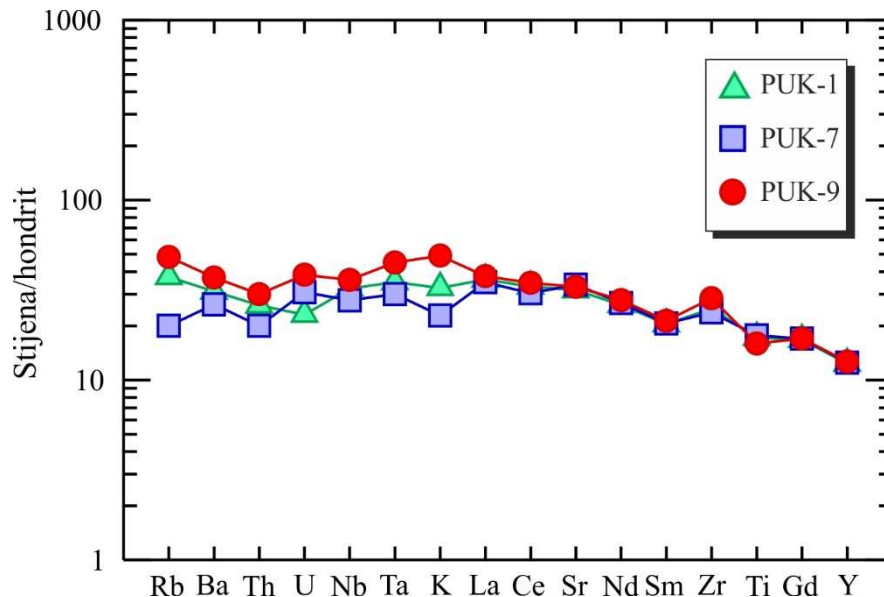
Smatra se da je odnos Nb/U konstantan u svim normalnim bazaltima srednjeoceanskih grebena (N-MORB) i u bazaltima oceanskih otoka (OIB) te da iznosi 47 ± 10 (Taylor & McLennan, 1985). U bazaltima iz kamenoloma Puklica Nb/U iznosi 24,25 – 37,67. Manji iznos Nb/U ukazuje na povećani udio urana koji dolazi kao posljedica taljenja krustalnih komponenata duboko u plaštu (Manikyamba i dr., 2015). Odnosi Zr/Ba i Zr/Th mogu dobro razlučiti između magmi čiji je izvor smješten u litosferi i onih deriviranih iz astenosfere. Zr/Ba veći od 0,5 ukazuje na postojanje izvora iz astenosfere (Menzies i dr., 1991; Kürkcüoğlu, 2010). Bazalti iz Puklice imaju Zr/Ba između 1,13 i 1,33 što bi ukazivalo na dublje položeni izvor za nastanak magme. Zr/Hf iznosi 42,94 do 44,63 i također potvrđuje utjecaj astenosfere na nastanak magme. Puno manji omjer Zr/Nb (12,35 – 13,72) od onoga u N-MORB, koji je manji od 301 (Manikyamba i dr., 2015) upućuje na to da je magma derivirana u plaštnoj plumi.

7.4. Kontaminacija magme na putu prema površini

Na sastav magme nastale parcijalnim taljenjem plašta često utječe i sastav kore kroz koju magma prodire na površinu. Kao mjeru kontaminacije bazalta silikatnim stijenama kore neki autori (Manikyamba i dr., 2015) uzimaju vrijednost omjera K_2O/P_2O_5 , za koji ako je manji od 2, smatraju da označava bazalte s minimalnom kontaminacijom korom. Vrijednost omjera K_2O/P_2O_5 za uzorke PUK-1 i PUK-7 iznosi 1,74 odnosno 1,27 što bi ukazivalo na minimalnu kontaminaciju, dok u uzorku PUK-9 omjer iznosi 2,54 te bi ukazivao na nešto veću kontaminaciju. Dobar pokazatelj krustalne kontaminacije je i omjer La/Nb, koji je uobičajeno manji od 1 za bazalte oceanskih otoka (OIB), kontinentalne alkalne bazalte i kimberlite, dok je prema Thompson i dr. (1984) u rasponu od 0.5 do 7 za kontinentalne poplavne bazalte (CFB). U istraživanim uzorcima bazalta kamenoloma Puklice omjer La/Nb je u uskom rasponu od 0,94 do 1,13 te ukazuje na malu kontaminaciju korom. Omjeri Zr/Nb (12,35 – 13,72) i Th/Nb (0,1 – 0,12) u istraživanim bazaltima su također viši nego oni kod OIB, u kojima iznose 4,2 odnosno 0,06 (Hofmann, 1988). Općenito je prihvaćeno da je omjer Nb/Th u primitivnom plaštu 8 (Rollinson, 1993). U bazaltima iz kamenoloma Puklica omjer Nb/Th iznosi 8,33 do 9,7 što također potvrđuje minimalnu kontaminaciju kontinentalnom korom. Također i relativno niske koncentracije Ba (100 do 141 ppm) te Rb (7 do 16,9 ppm) ukazuju na vrlo slabu kontaminaciju granitnom kontinentalnom korom.

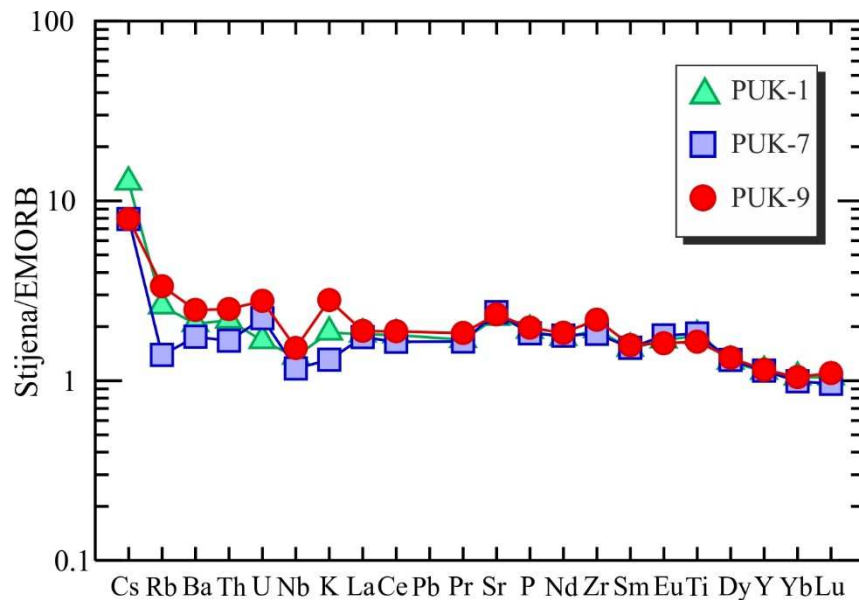
7.5. Određivanje geotektonskog položaja

U spider dijagramu u kojem su elementi normalizirani na hondrit prema vrijednostima (Sun, 1980) sva tri uzorka također pokazuju sličan trend (Sl. 7-7). Postoje manje razlike u koncentracijama više inkompatibilnih elemenata smještenih na lijevoj strani dijagrama, no s povećanjem kompatibilnosti koncentracije elemenata postaju gotovo pa identične u sva tri uzorka. Obogaćenje u odnosu na hondritni meteorit je najveće u inkompatibilnim elementima gdje iznosi od 30 do 50 puta, dok trend obogaćenja pada s rastućom kompatibilnošću elemenata pa na koncu za Y iznosi oko 15 puta. Raspodjela elemenata u tragovima prikazana spider dijagramom najbolje odgovara obogaćenim bazaltima srednjeoceanskih grebena (E-MORB). Takav zaključak može se potvrditi i koncentracijama Nb (9,7 – 12,6 ppm) i Zr (133,1 – 159,3 ppm) koje su veće od koncentracija normalnih bazalta srednjeoceanskih grebena (N-MORB) gdje iznose 2,33 ppm za Nb i 74 ppm za Zr, ali su manje od koncentracija u bazaltima oceanskih otoka (OIB) gdje iznose 48 ppm za Nb i 280 ppm za Zr (Sun & McDonough, 1989). Ovakvo obogaćenje magme derivirane iz plašta može se objasniti recikliranjem subduciranog dijela oceanske ili kontinentalne kore u plaštu (Hoffman & White, 1982; Sobolev i dr., 2007; White, 2010; Cabral i dr., 2013).



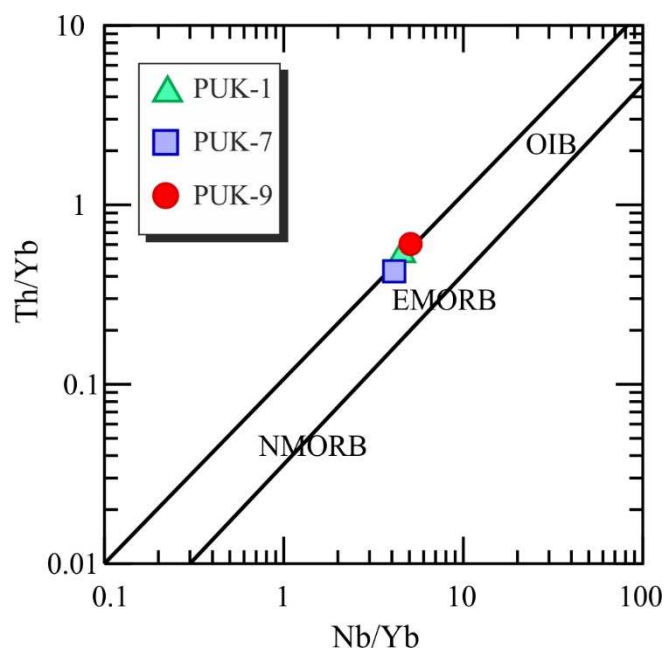
Slika 7 - 7. Dijagram raspodjele koncentracija elemenata u tragovima (spider dijagram) normaliziranih na hondritni meteorit (Sun, 1980).

U spider dijagramu normaliziranom na obogaćeni bazalt srednjeoceanskog grebena (E-MORB) prema (Sun & McDonough, 1989) može se zaključiti, ako se zanemari obogaćenje najinkompatibilnijih elemenata Cs i Rb, da je obogaćenje u odnosu na E-MORB u granici do 2 puta dok sastav najkompatibilnijih elemenata prikazanih u dijagramu odgovara onome kod E-MORB-a (Sl. 7-8).



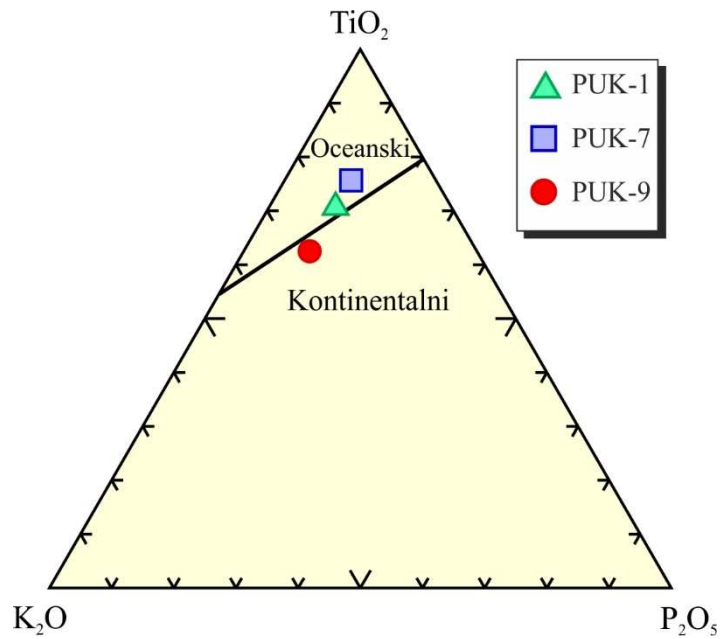
Slika 7 - 8. Dijagram raspodjele koncentracija elemenata u tragovima (spider dijagram) normaliziranih na obogaćeni bazalt srednjeoceanskog grebena (E-MORB) prema vrijednostima Sun & McDonough (1989).

U Nb/Yb – Th/Yb dijagramu (Pearce, 2008) za odredbu geotektonskog položaja sva tri uzorka se projiciraju u područje obogaćenih bazalta srednjeoceanskih grebena tzv. E-MORB (Sl. 7-9).



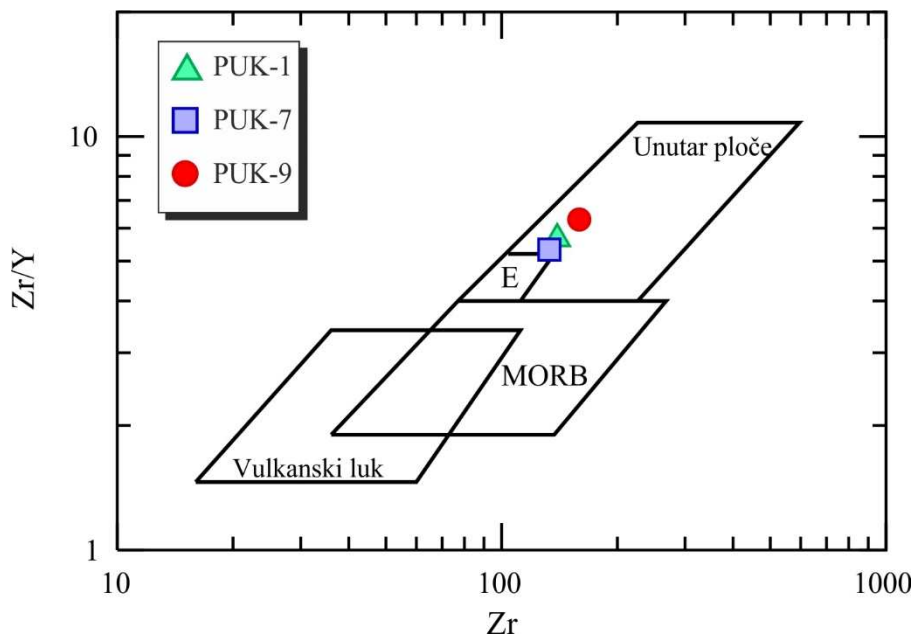
Slika 7 - 9. Diskriminacijski dijagram Nb/Yb – Th/Yb za odredbu geotektonskog položaja (Pearce, 2008).

U trokomponentnom TiO_2 - K_2O – P_2O_5 dijagramu (Sl. 7-10) prema autorima Pearce i dr. (1975) nije bilo moguće odrediti pripadnost bazalta oceanskom ili kontinentalnom tipu. Uzorci PUK-1 i PUK-7 su projicirani u polje oceanskih bazalta, a PUK-9 u polje kontinentalnih bazalta. Pouzdaniji podaci se vjerojatno mogu dobiti korištenjem elemenata u tragovima.



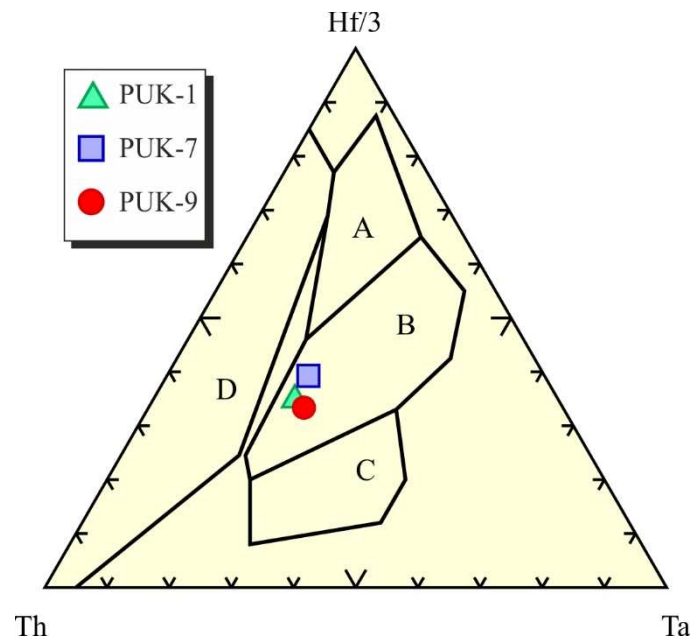
Slika 7 - 10. Trokomponentni $TiO_2 - K_2O - P_2O_5$ dijagram za odredbu geotektonskog položaja (Pearce i dr, 1975).

U $Zr - Zr/Y$ dijagramu (Pearce & Norry, 1979) sva tri uzorka se nalaze u području bazalta nastalih unutar ploče (Sl. 7-11).



Slika 7 - 11. Dijagram $Zr - Zr/Y$ (Pearce & Norry, 1979)

Dijagram Hf/3 – Th – Ta (Sl. 7-12) kojeg je napravio Wood (1980) daje odredbu geotektonskog položaja prema elementima u tragu. Sva tri uzorka bazalta projicirana su u područje obogaćenih bazalta srednjeoceanskih grebena (E-MORB) što se slaže sa dosad donesenim zaključcima.



Slika 7 - 12. Hf/3 – Th – Ta dijagram (Wood, 1980). A= normalni bazalt srednjeoceanskog grebena (N-MORB), B= obogaćeni bazalt srednjeoceanskog grebena (E-MORB), C= bazalt oceanskog otoka (OIB), D= bazalt suprasubdukcijske zone

Sintezom svih podataka može se zaključiti da bazalti iz kamenoloma Puklica po svojim kemijskim karakteristikama odgovaraju E-MORB-u čiji je nastanak povezan sa ekstenzijskim događajem.

Usporedba koncentracija elemenata rijetkih zemalja istraživanih bazalta s bazaltom iz kamenoloma Trešnjevica (Balen & Petrinc, 2015) pokazuje da su one izuzetno slične.

8. Zaključak

U okviru ovog rada istraživani su prodori bazalta kroz magmatsko-metamorfni kompleks u kamenolomu Puklica, nedaleko od Đulovca, 20-kilometara sjeveroistočno od Daruvara, na Papuku. Pri tome je za, u završnom radu petrografski istražene bazalte,

napravljena kompletna kemijska analiza stijene, koja je pokazala da i po kemijskoj klasifikaciji istraživane stijene odgovaraju bazaltima, da je njihova magma bila toleitijskog karaktera, i da je nastala parcijalnim taljenjem obogaćenih dijelova plašta, koji svoje obogaćenje najvjerojatnije zahvaljuje recikliranoj kori mehanizmom starih procesa subdukcije. Tako nastala magma je na svom putu kroz litosferu minimalno kontaminirana, a geokemijske karakteristike pokazuju da se radi o obogaćenim bazaltima srednjeoceanskih grebena (E-MORB). To dalje implicira da je magmatizam nastao u ekstenzijskom okruženju, te da njegova starost odgovara miocenskoj, kao što je i pretpostavila većina dosadašnjih istraživača.

Raspodjela koncentracija elemenata rijetkih zemalja bazalta kamenoloma Trešnjevica blizu Voćina na Papuku (Balen & Petrinc, 2015) identična je bazaltima ispitivanim u ovom radu. Također vrlo velika kemijska sličnost ispitivanih bazalta iz kamenoloma Puklice sa onima Rajahmundry trap bazalta iz Krishna-Godavari Basin, India (Manikyamba i dr., 2015) sugerira da su nastali na sličan način.

9. Zahvale

Zahvaljujem se djelatnicima Zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine, gđi. Branki Prši i gosp. Mariju Valentu na pomoći pri pripremi uzoraka za geokemijska istraživanja.

Veliku zahvalnost dugujem mentorici doc. dr. sc. Vesnici Garašić za puno uloženog vremena i strpljenja, te za brojne savjete koje mi je davala, a bez kojih izrada ovog rada ne bi bila moguća.

10. Popis literature

BALEN, D. & HANŽEVAČKI, S. (2015): *Magmatske i metamorfne stijene kamenoloma Puklica (Đulovac).*- 5. Hrvatski geološki kongres, Vodič ekskurzija, Horvat, M. & Galović, L. (urednice), Zagreb, Hrvatski geološki institut, 13-16.

BALEN, D. & PETRINEC, Z. (2015): *Bazični i kiseli vulkanizam Papuka na primjeru kamenoloma Trešnjevica i voćinskog vulkanskog tijela.*-5. Hrvatski geološki kongres, Vodič ekskurzije, Horvat, M. & Galović, L. (urednice), Zagreb, Hrvatski geološki institut, 20-27.

BALEN, D., HASSONNE, H.-J., PETRINEC, Z. (2015): *Collision-related Early Paleozoic evolution of a crustal fragment from the northern Gondwana margin (Slavonian Mountains, Tisia Mega-Unit, Croatia): Reconstruction of the P-T path, timing and paleotectonic implications.*- *Lithos*, 232, 211-228.

BALEN, D. & PETRINEC, Z. (2014): *Development of columnar jointing in albite rhyolite in a rapidly cooling volcanic environment (Rupnica, Papuk Geopark, Croatia).*- *Terra nova*. 26, 2; 102-110.

BARIĆ, LJ., CRNKOVIĆ, B. & VRAGOVIĆ, M. (1970): *Vodič mineraloško-petrografske ekskurzije.*- VII kongres geologa SFRJ, Zagreb, 1-27.

BELAK, M., MIKNIĆ, M., KRUK, B., KASTMULLER, Ž & KRUK, LJ. (2000): *Bazalt-glinovitovapnenački peperiti: litofacijsni i kronostratigrafski prinos poznavanju vulkanita Budima kod Voćina.*- 2. Hrvatski geološki kongres, Zbornik radova, Vlahović, I. & Biondić, R. (urednici), Institut za geološka istraživanja, 109-113.

CABRAL, R.A., JACKSON, M.G., ROSE-KOGA, E.F., KOGA, K.T., WHITEHOUSE, M.J., ANTONELLI, M.A., FARQUHAR, J., DAY, J.M.D., HAURI, E.H., (2013): *Anomalous sulphur isotopes in plume lavas reveal deep mantle storage of Archaean crust.*- *Nature* 496, 490-494.

COX, K.G., BELL, J.D. & PANKHURST, R.J. (1979): *The interpretation of igneous rocks.*- George, Allen and Unwin, London, 445 str.

ČULJAK, B (2017): *Petrografija bazalta i stijena na njihovom kontaktu u kamenolomu Puklica, sjeverozapadni obronci Papuka.- Završni rad, 55 str., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.*

HOFMANN, A.W., (1988): *Chemical differentiation of the Earth: the relation between mantle, continental crust, and oceanic crust.- Earth and Planetary Science Letters, 90, 297-314.*

HOFMANN, A.W., WHITE, W.M., (1982): *Mantle plumes from ancient oceanic crust.- Earth and Planetary Science Letters, 57, 421-436.*

IRVINE, T. N. & BARAGAR, W. R. A. (1971): *A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks.- Canadian Journal of Earth Sciences, 8, 523-548.*

IRVING, A.J. & FREY, F.A., (1978): *Distribution of trace elements between garnet megacrysts and host volcanic liquids of kimberlitic to rhyolitic composition.- Geochimica et Cosmochimica Acta 42, 771-787.*

JAMIČIĆ, D. (1989): *Osnova geološka karta SFRJ. List Daruvar 1:100.000 L 33-95.- Geološki zavod Zagreb (1974-1982), Savezni geološki zavod Beograd, Beograd.*

JAMIČIĆ, D. (1983): *Strukturni sklop metamorfnih stijena Krndije i južnih padina Papuka.- Geološki vjesnik, 36, 51-72.*

JAMIČIĆ, D., VRAGOVIĆ, M. & MATIČEC, D. (1989): *Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, tumač za list Daruvar L 33-95.- Geološki zavod Zagreb (1988). Savezni geološki zavod, Beograd.*

JAMIČIĆ, D., BRKIĆ, M., CRNKO, J., VRAGOVIĆ, M. (1987): *Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000. Tumač za list Orahovica L 33-96.-Geološki zavod Zagreb (1986), Savezni geološki zavod Beograd, Beograd, 72 str.*

KIŠPATIĆ (1887): *Voćinski augitni andezit (trahit).- Rad JAZU, 83/8, 179-185.*

KELEMEN, P., (1990): *Reaction between ultramafic rock and fractionating basaltic liquid I. Phase relations, the origin of calc-alkaline magma series, and the formation of discordant dunite.*- *Journal of Petrology* 31, 51-98.

KOCH, F. (1919a): *Grundlinien der Geologie von West Slavonien.*- *Glasnik Hrvatskog Prirodoslovnog društva*, 31, 217-237.

KOCH, F. (1919b): *Dva priloška geologiji Slavonije.*- *Glasnik Hrvatskog Prirodoslovnog društva*, 32, 67-79.

KÜRKCÜOĞLU, B., (2010): *Geochemistry and petrogenesis of basaltic rocks from the Develidag volcanic complex, Central Anatolia, Turkey.*- *Journal of Asian Earth Sciences* 37, 42-51.

LUGOVIĆ, B. (1983): *Efuzivne stijene sjeverozapadnog dijela Papuka.*- *Geološki vjesnik*, 36, 131-156.

MANIKYAMBA, C., GANGULY, S., SANTOSH, M., SAHA, A., LAKSHMINARAYANA (2015): *Geochemistry and petrogenesis of Rajahmundry trap basalts of Krishna-Godavari Basin, India.*- *Geoscience Frontiers*, 6, 437-451.

MENZIES, M.A., KYLE, P.R., JONES, M., INGRAM, G., (1991): *Enriched and depleted source components for tholeiitic and alkaline lavas from Zuni-Bandera, New Mexico: inferences about intraplate processes and stratified lithosphere.*- *Journal of Geophysical Research* 96, 13645-13671.

PAMIĆ (1991): *Gornjokredne bazaltoidne i piroklastične stijene iz voćinske vulkanske mase na Papuku (Slavonija, Sjeverna Hrvatska).*- *Geološki vjesnik*, 44, 161-172.

PAMIĆ, J., BELAK, M., BULLEN, T.D., LANPHERE, M.A. & McKEE, E.H., (2000): *Geochemistry and geodynamics of a Late Cretaceous bimodal volcanic association from the southern part of the Pannonian Basin in Slavonija (Northern Croatia).*- *Mineralogy and Petrology*, 68, 271-296.

PEARCE, J. A. (2008): *Geochemical fingerprinting of oceanic basalts with applications to ophiolite classification and the search for Archean oceanic crust.*- Lithos 100, 14-48.

PEARCE, J. A. (1996): *A users guide to basalt discrimination diagrams.* In: Wyman, D. A. (ed.) *Trace Element Geochemistry of Volcanic Rocks: Applications for Massive Sulphide Exploration.*- Geological Association of Canada, Short Course Notes 12, 79-113.

PEARCE, J.A., NORRY, M.J. (1979): *Petrogenetic implications of Ti, Zr, Y and Nb variations in volcanic rocks.*- Contributions to Mineralogy and Petrology 69, 33-47.

PEARCE, T.H., GORMAN, B.E. & BIRKETT, T.C. (1975): *The TiO₂-K₂O-P₂O₅ diagram: a method of discriminating between oceanic and non-oceanic basalts.*- Earth Planetary Science Letters, 24, 419-426.

POLJAK, J. (1939): *Izveštaj o geološkom snimanju lista Slatina-Voćin (1:25.000).*-Godišnjak Geološkog Instituta Kraljevine Jugoslavije, 1938, Beograd, 1, 89-92.

POLJAK, J. (1938): *Završni radovi na karti Našice-Kutjevo i TO NO I NW sekcije. Izveštaj o radu.*- Geološki Institut Kraljevine Jugoslavije za 1937. Beograd.

ROLLINSON, H. R. (1993): *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation.*- Edinburgh Gate: Longman Scientific & Technical, 352.

SCHMIDT, S.M., BERNOULLI, D., FÜGENSCHUH, B., MATENCO, L., SCHEFER, S., SCHUSTER, R., TISCHLER, M. & USTASZEWSKI, K. (2008): *The Alpine-Carpathian-Dinaridic orogenic system: correlation and evolution of tectonic units.*- Swiss Journal of Geosciences, 101, 139-183.

SOBOLEV, A.V., HOFMANN, A.W., KUZMIN, D.V., YAXLEY, G.M., ARNDT, N.T. CHUNG, S.L., DANSYUSHEVSKY, L.V., ELLIOTT, T., FREY, A., GARCIA, M.O., GURENKO, A.A., KAMENETSKY, V.S., KERR, A.C., KRIVOLUTSKAYA, N.A., MATVIENKOV, V.V., NIKOGOSIAN, I.K.,ROCHOLL, A., SIGURDSSON, I.A.,

SUSHCHEVSKAYA, N.M., TEKLAY, M., (2007). *The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts.*- *Science* 316, 412-417.

SONG, X.-Y., ZHOU, M.-F., HOU, Z.-Q., CAO, Z.-M., WANG, Y.-L. & LI, Y., (2001): *Geochemical constraints on the mantle source of the Upper Permian Emeishan Continental Flood Basalts, Southwestern China.*- *International Geology Review* 43, 213-225.

STUR, D. (1861): *Erste Mitteilung über die geologische Übersichtaufansham von „West Slavonin“.*- *Jahrb. geol. Reichsanst.* 12, H. 1, 115-118.

STUR, D. (1862): *Zweite Mitteilung über die geologische Übersichtaufansham von „West Slavonin“.*- *Jahrb. geol. Reichsanst.* 12, H. 2, Verhandl., 200-204.

SUN, S. S. (1980): *Lead isotopic study of young volcanic rocks from mid-ocean ridges, ocean islands and island arcs.*- *Phil. Trans. R. Soc.*, A297, 409-445.

SUN, S. S. & McDONOUGH W. F. (1989): *Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. Magmatism in the ocean basins.*- *Geological Society, Special Publication*, 42, 313-345.

TAJDER, M. (1956): *Albitski efuzivi okolice Voćina i njihova geneza.*- *Acta geol., I (Prir. istraž. JAZU)*, 27, 35-49.

TAJDER, M. (1960): *Anortoklasni egirinski riolit iz potoka Rupnica kod Voćina.*- *Prir. istr. JAZU*, 29, 95-101.

TAYLOR, S.R. & McLENNAN, S.M., (1985): *The Continental Crust: Its Composition and Evolution.* Oxford.- *Blackwell Scientific publications, London*, 312 str.

THOMPSON, R.N., MORRISON, M.A., HENDRY, G.L., PARRY, S.J., (1984): *An assessment of the relative roles of crust and mantle in magma genesis: an elemental approach.*- *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* A310, 549-590.

VRAGOVIĆ, M. (1965): *Graniti i gnajsi Papuka. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu.*

WEAVER, B.L., (1991): *The origin of ocean island basalt end member compositions: trace element and isotopic constraints.*- *Earth and Planetary Science Letters* 104, 381-397.

WHITE, W.M., (2010): *Oceanic Island Basalts and Mantle Plumes: the geochemical perspective.*- *Annual Review of Earth and Planetary Science* 38, 133-160.

WILSON, M. (1995): *Igneous petrogenesis.*- London, Chapman & Hall, 466 str.

WINCHESTER J.A & FLOYD, P.A. (1976): *Geochemical magma type discrimination application to altered and metamorphosed basic igneous rocks.*- *Earth and Planetary Science Letters*, 28, 459-469.

WOOD, D. A. (1980): *The application of a Th-Hf-Ta diagram to problems of tectonomagmatic classification and to establishing the nature of crustal contamination of basaltic lavas of the British Tertiary volcanic province.*- *Earth and Planetary Science Letters* 50, 11-30.