

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Ena Topalović i Anja Paradžik

Mineraloške i gemološke karakteristike ahata i prehnita s područja
Hrvatske

Zagreb, 2015.

Ovaj rad izrađen je u Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta pod vodstvom prof. dr. sc. Gorana Kniewalda i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2014./2015.

POPIS KORIŠTENIH KRATICA

a, b, c - duljine bridova jedinične ćelije (u Å)

Å - angstrom ($1\text{Å} = 0,1\text{ nm}$)

ADCP - Jadransko-Dinarska karbonatna platforma (eng. Adriatic Dinaridic Carbonate Platform)

ICP-MS - metoda spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu
(eng. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

LOD - granica detekcije korištene tehnike

Ma - milijun godina / 10^6 godina (lat. mega annus)

mas. % - maseni udio kemijskih elemenata u mineralu

N+ - promatranje mikroskopom s uključenim analizatorom

N- - promatranje mikroskopom s isključenim analizatorom

OGK - Osnovna geološka karta

ppm - parts per milion / dijelovi na milijun ($1\text{ ppm} = 1\text{ mg}/1\text{ kg}$ ili $1\text{ }\mu\text{g}/1\text{g}$)

vol. % - volumni udio minerala u stijeni

XRD - metoda rendgenske difrakcije (eng. X-ray Diffraction)

Z - broj formulačkih jedinica po jediničnoj ćeliji

Sadržaj rada

1. Uvod	1
1.1. Geografski i geološki položaj područja istraživanja	2
1.1.1. Lepoglava	2
1.1.2. Otok Vis	5
1.2. Mineraloške značajke istraživanih minerala	8
1.2.1. Ahat	8
1.2.2. Prehnit	12
1.3. Pregled dosadašnjih istraživanja	15
2. Opći i specifični ciljevi rada	18
3. Materijali i metode	19
3.1. Izrada mikroskopskih preparata	19
3.2. Fazna analiza istraživanih minerala	20
3.3. Određivanje indeksa loma	23
3.4. Elementna analiza prehnita	26
4. Rezultati	29
4.1. Makroskopski opis uzoraka	29
4.2. Mikrofiziografija uzoraka	31
4.2.1. Lokalitet Gaveznic-a-Kameni Vrh	31
4.2.2. Lokalitet Komiža, Vis	33
4.3. Rezultati fazne analize	35
4.3.2. Ahat	35
4.3.3. Prehnit	38
4.4. Indeksi loma	42
4.5. Rezultati elementne analize prehnita	43
5. Rasprava	45
5.1. Ahat	45
5.2. Prehnit	47
6. Zaključci	50
7. Popis literature	52
8. Sažetak	57
9. Summary	58
10. Zahvale	59
11. Životopisi	60

1. Uvod

Na području Hrvatske nalaze se dva geološka nalazišta koja bi mogla biti od većeg gemološkog značaja. Gemološki materijal ili dragi kamen je u pravilu mineral vrlo cijenjen zbog svoje ljepote, tvrdoće i otpornosti, a posebno ako su njegove pojave u svijetu rijetke. Među najpoznatijem dragom kamenju je zasigurno dijamant uz varijetete korunda, rubine i safire, te berila, akvamarine i smaragde, koji su vrlo dragocjeni minerali i kao takvi gemološki vrijedni. Među manje poznatima, ali ne i manje vrijednima, su ahata i prehnit, koji svojim posebnim izgledom i bojom privlače mnoge gemologe i kolekcionare.

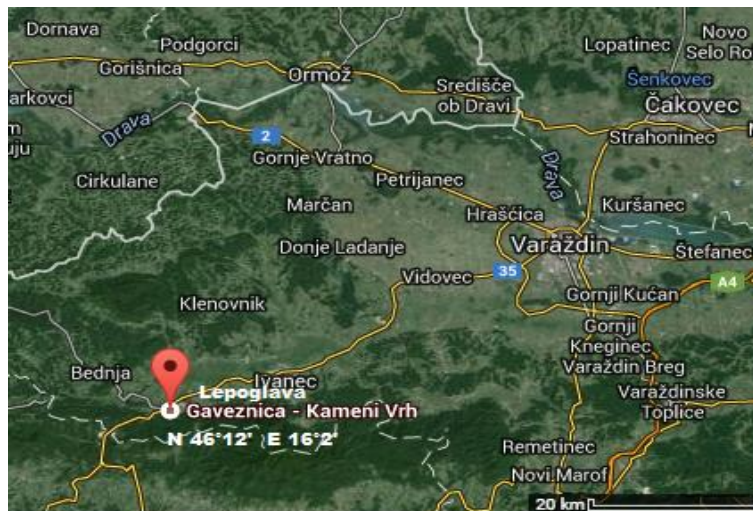
Nedaleko od grada Lepoglave, u napuštenom kamenolomu Gaveznicu smješten je jedan od hrvatskih geoloških spomenika prirode gdje je pronađen ahata, danas jedino poznato nalazište tog minerala u Hrvatskoj. Na otoku Visu kod grada Komiže nađen je prehnit, mineral nastao sličnim geološkim procesima kao i sam ahata. Nalaze se u stijinama različitih starosti i geografskog položaja, ali vrlo sličnih mineraloških, strukturnih i teksturnih svojstava. Također, za formiranje i rast oba minerala ključni su bili hidrotermalni procesi, odnosno cirkulacija fluida obogaćenih kemijskim elementima potrebnim za njihov nastanak. Oba minerala bila su predmet mnogobrojnih istraživanja s raznih lokaliteta u svijetu, no ne i s područja Hrvatske. Do sada su jedino Balić-Žunić i dr. (1990) odredili kristalnu strukturu prehnita iz Komiže, dok su Šoufek i dr. (1995) istražili i odredili pojedine zone lepoglavskog ahata.

Pregledom znanstvene literature i usporedbom dobivenih podataka analiziranih minerala s literaturnim podacima može se pretpostaviti pod kojim geološkim uvjetima te kojim geološkim procesima je došlo do geneze prehnita i ahata na navedenim lokalitetima što je ujedno i glavni cilj ovog rada. Također, svrha je i predstaviti dva vrijedna mineraloška nalazišta u Hrvatskoj koja imaju i značajnu gemološku vrijednost kao potencijalno drago kamenje.

1.1. Geografski i geološki položaj područja istraživanja

1.1.1. Lepoglava

Grad Lepoglava smješten je između planina Ivanšćice i Ravne gore u dolini rijeke Bednje. Nalazi se u Hrvatskom zagorju oko 50 km jugozapadno od Varaždina. Na zapadnim obroncima Ivanšćice, uz cestu od Lepoglave prema Golubovcu, smješten je lokalitet Kameni Vrh (373 m) gdje se nalazi danas napušteni kamenolom Gaveznicica (N 46°12' E 16°2'). (Slika 1, 2, 3)

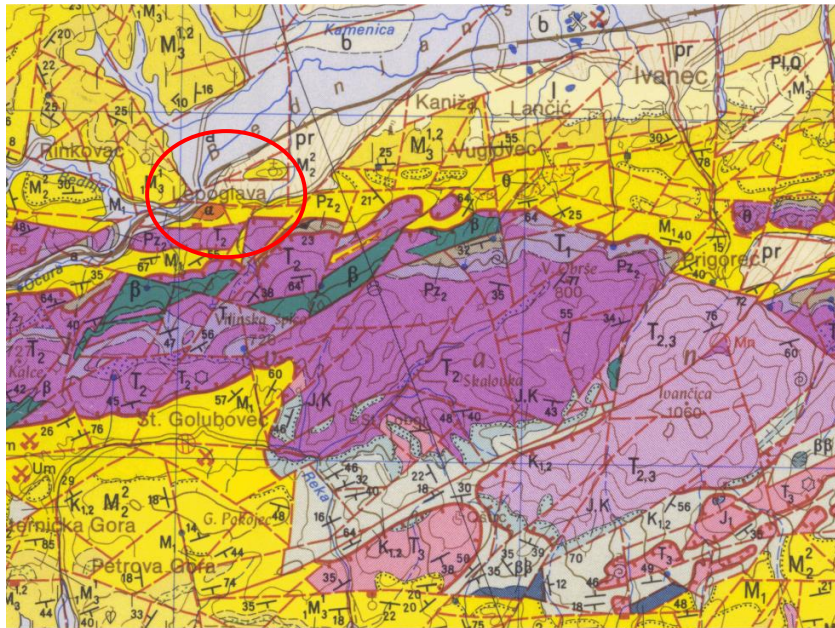


Slika 1. Geografski smještaj lokaliteta Gaveznicica-Kameni Vrh kod Lepoglave (izvor: <http://www.google.com/earth.indeks.html>).

Područje Gaveznicica-Kameni Vrh zakonom je zaštićeno 1998. godine kao geološki spomenik prirode u Hrvatskoj. Predstavlja jedini očuvani fosilni vulkan u Hrvatskoj i jedinstveno nalazište poludragog kamena ahata.



Slika 2. Pogled na Kameni Vrh-Gaveznicica (izvor: <http://www.lepoglava-info.hr>).

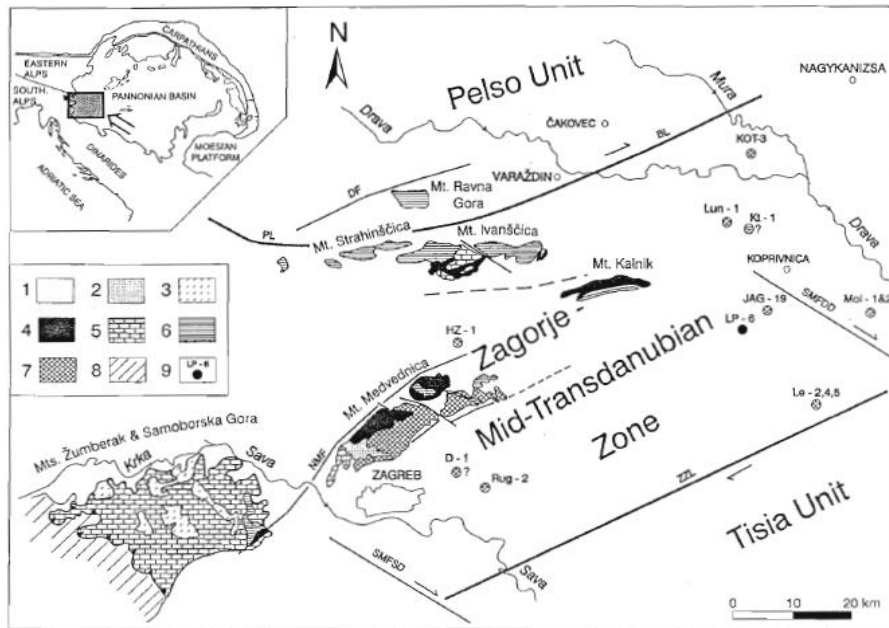


Slika 3. Geološki smještaj lokaliteta Gaveznica-Kameni vrh, Lepoglava. Dio karte preuzet iz Osnovne geološke karte mjerila 1:100 000, list Varaždin (Šimunić i dr., 1982).

Kameni Vrh je smješten na području jugozapadnog Panonskog bazena koji je omeđen Alpama na zapadu, Karpatima na sjeveru i istoku, te Dinaridima na jugu i jugozapadu. Razdijeljen je Zagreb-Zemlen rasjednim sustavom na dvije geotektonske megajedinice: Tisiju na istoku, koja uglavnom ima elemente Karpatu, a u svojim južnim dijelovima i Dinarida, te Pelso na zapadu koja ima istočnoalpski karakter. Između te dvije megajedinice provlači se Srednjotransdanubijska zona, ograničena Periadriatsko-balatonskom rasjednom zonom na sjeverozapadu i Zagreb-Zemlen rasjednim sustavom na jugoistoku (Slika 4), a sadrži alpske i dinaridske tektonostratigrafske jedinice te, stoga, predstavlja prijelaznu zonu između Alpi i Dinarida. Kako se svojim jugozapadnim dijelom prostire na području Hrvatskog zagorja, naziva se i Zagorsko-srednjotransdanubijska zona i nastavlja se u smjeru sjeveroistoka u zapadnu Mađarsku. U hrvatskom dijelu te zone dolaze planine Žumberak i Samoborska gora, Medvednica, Ravna gora, Strahinščica, Kalnik i Ivanščica (Pamić i Tomljenović, 1998; Pamić, 1999).

Područje Zagorsko-srednjotransdanubijske zone bilo je zahvaćeno intenzivnom oligocensko-neogenskom tektonikom uvjetovanom utiskivanjem Apulije u smjeru sjevera što dovodi do kompresije i redukcije prostora, te tektonskog transporta tektonostratigrafskih jedinica iz najsjeverozapadnijih Dinarida i iz južnoalpskog izvorišnog područja u smjeru

istoka i sjeveroistoka, odnosno u smjeru današnjeg Panonskog bazena mehanizmom tektonike istiskivanja (Pamić, 1999).



Slika 4. Geološka skica hrvatskog dijela Zagorsko-srednjotransdanubijske zone; legenda: ZZL Zagreb-Zemplen rasjed, PL Periadriatska i BL Balatonska rasjedna linija, 1 neogen i kvartar, 2 gornjokredno-paleocenski fliš, 3 otriv-cenomanski pelagički vapnenci i turbiditi, 4 ofiolitni melanž, 5 gornjotrijaski karbonati, 6 gornjopaleozojski i trijaski karbonati i klastiti s prosljocima vulkanita i piroklastita, 7 paleozojsko-trijaski metamorfni kompleks, 8 Vanjski Dinaridi, 9 stijene podloge probijene dubokim bušotinama (preuzeto iz: Pamić & Tomljenović, 1998).

Najmlađe vulkanske stijene južnog Panonskog bazena nastale su u miocenu, prije oko 20 milijuna godina (Ma). Produkt su post-subdukcijskog vulkanizma koji je uslijedio nakon kolizijskih procesa i izdizanja Dinarida u eocenu. Time je došlo i do razdvajanja Tethysa na sjeverni Paratethys i Sredozemno more na jugu. U jugozapadnom dijelu Paratethysa dolazi do riftovanja kao posljedica izdizanja gornjeg plašta pri čemu nastaju karakteristične magmatske stijene (Pamić i dr., 1995).

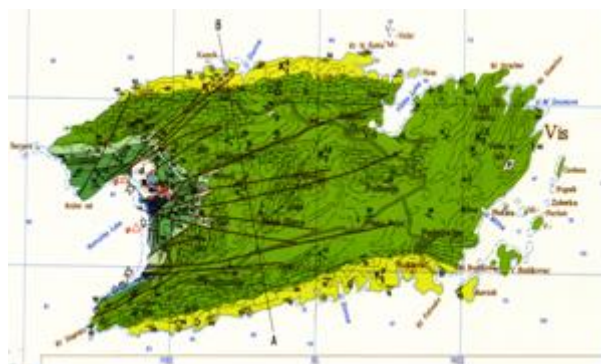
Šimunić (1992) razlikuje nekoliko petrološki i stratigrafski različitih vulkanskih asocijacija u Panonskom bazenu. Do prve faze vulkanizma dolazi u jugozapadnom dijelu Paratethysa u ranom miocenu (eger-egenburg), pri čemu nastaju andeziti, daciti i rijetko bazalti na području Slovenije i Hrvatskog zagorja. Nakon toga, formiraju se karpatski trahandeziti i trahidaciti, zatim badenski bazalti, andeziti i daciti, te post-badenski alkalijski bazalti i bazalti. K-Ar metodom dobivena je starost lepoglavskog andezitsko-piroklastičnog kompleksa od 22.8 ± 0.7 Ma, što odgovara ranom miocenu (Pamić i dr., 1995).

1.1.2. Vis

Otok Vis (Slika 5 i 6), zajedno s Brusnikom i Jabukom, predstavlja jedinstvene i neobične pojave u Jadranskom moru. Izgrađeni su od magmatskih stijena i kao takvi odudaraju od vapnenačkog krša karakterističnog za obalu i otoke Jadrana. Nalazi se u središnjem dijelu Jadranskog mora i pripada skupini srednjodalmatinskih otoka. Od kopna je udaljen 45 km, dok ga od susjednog Hvara dijeli 8 km širok Viški kanal. Dužina obale iznosi 84,9 km, a najviši vrh je Hum (587 m) smješten na jugoistočnoj strani otoka. Površinom od 91,6 km² deveti je otok po veličini u Jadranskom moru. Vis odstupa od karakterističnog dinarskog pružanja (sjeverozapad – jugoistok) i karakterizira ga hvarsko pružanje (istok – zapad). U teritorijalni okvir otoka ulaze udaljene otočne i grebenske skupine Brusnik, Jabuka, Galiola i Palagruža.

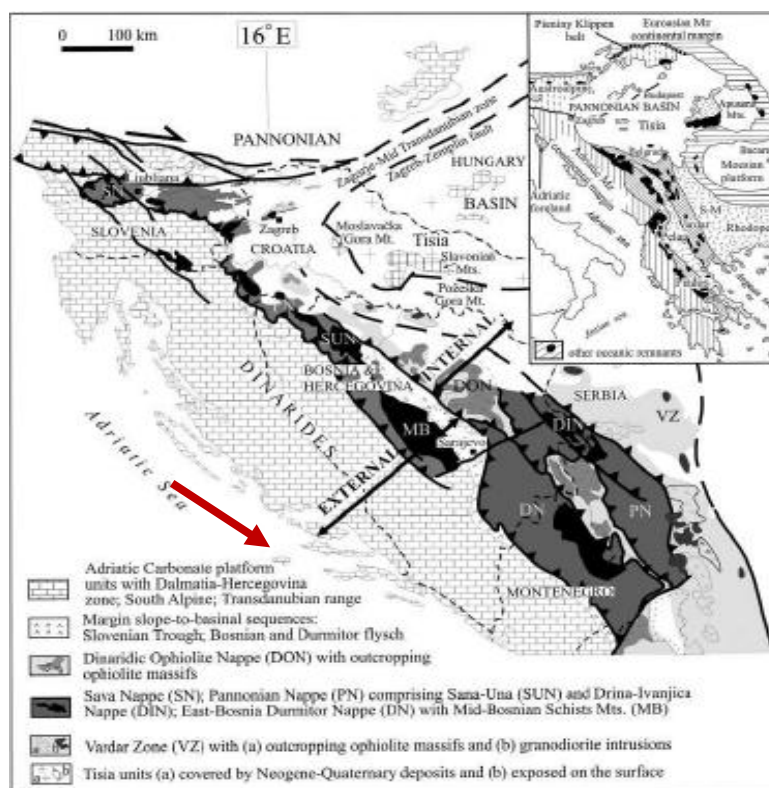


Slika 5. Geografski prikaz otoka Visa u Jadranskom moru, s označenim lokalitetom uzorkovanja (izvor: <http://www.google.com/earth.indeks.html>).



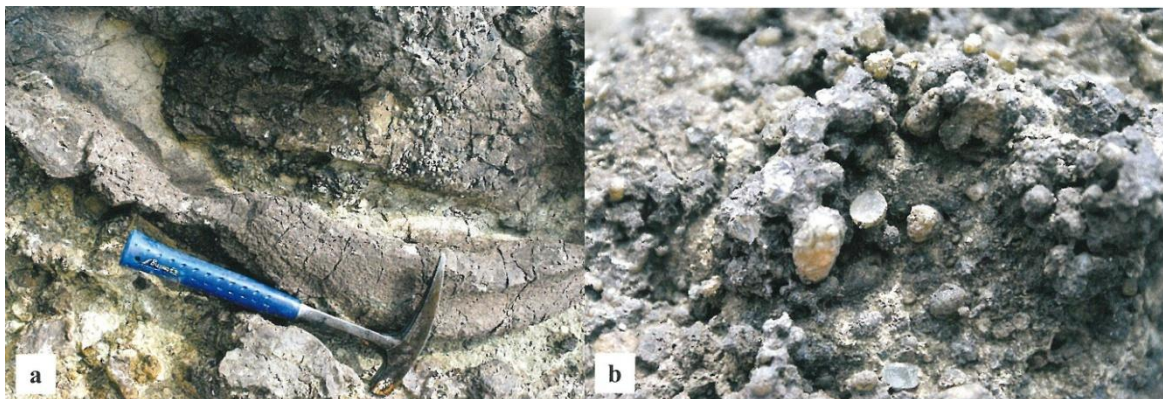
Slika 6. Geološka karta otoka Visa. Dio karte preuzet iz Osnovne geološke karte mjerila 1:100 000, list Vis (Borović i dr., 1975). Zona magmatskih stijena prikazana je plavom bojom; okružena je krednim vapnencima i dolomitima (zeleno); žutom bojom označeni su mlađi, eocenski foraminiferski vapnenci.

Otok Vis smješten je unutar Jadransko-Dinarske karbonatne platforme (ADCP) na prostoru Vanjskih Dinarida koji se protežu jadranskom obalom (Slika 7). Geotektonski pripada Jadranskoj mikroploči koja se odvojila od sjeveroistočnog priobalnog pojasa Gondwane u srednjem trijasu postavši tako plitki, izolirani prostor bivšeg šelfa koji je, tijekom konvergencije u mezozoiku, prostorno odjeljivao Afričku i Euroazijsku ploču (D'Argenio i dr., 1980). U donjoj juri dolazi do dezintegracije mikroploče kao posljedica riftovanja, što je rezultiralo nastankom nekoliko manjih platformnih prostora (Jadransko-Dinarski, Apulijski, Apeninski) međusobno odvojenih dubokomorskim bazenima (Jadransko-Jonski, Lagonero, Belluno i dr.). Kraj sedimentacije na Jadranskoj karbonatnoj platformi označen je emerzijom između krede i paleogena (Vlahović i dr., 2005). Do magmatizma na prostoru Dinarida dolazi uslijed otvaranja oceana Tethys koje započinje permo-trijaskim ranim riftovanjem. Pri tome su nastale karakteristične magmatske stijene jadranskih vulkanskih otoka koje predstavljaju jedinstvenu i autonomnu asocijaciju te nemaju svoje ekvivalente u recentnim oceanima (Pamić i Balen, 2005).



Slika 7. Strukturno-tektonski položaj Dinarida s glavnim tektonskim jedinicama; položaj otoka Visa označen je strjelicom (preuzeto iz: Palinkaš i dr., 2010).

Golub i Vragović (1975) razlikuju nekoliko stijenskih tipova na tom području: augitni andezit, spilitizirani keratofir te vulkanske aglomerate, lapile i tufove. Stijene su zahvaćene submarinskim hidrotermalnim metamorfizmom pri čemu su nastali sekundarni minerali facijesa zelenih škriljavaca (300-500 °C, 3-8 kbar), odnosno albit, klorit, prehnit, kalcit, uralit i kvarc. U šupljinama i pukotinama stijene dominiraju minerali prehnit-pumpellitne grupe (Balić-Žunić i dr., 1990). Magmatske stijene prisutne su na zapadnoj obali otoka (43°2' N, 16°5' E) u blizini grada Komiže nedaleko od crkve Sv. Nikole i protežu se sve do plaže Pištica gdje su i prikupljeni uzorci prehnita za analizu (Slika 8, 9).



Slika 8. a) Ohlađeni tok lave s vezikulama u stijeni ispunjenim prehnitima, b) uvećani prikaz vezikula s prehnitima (preuzeto iz: Palinkaš i dr., 2010).



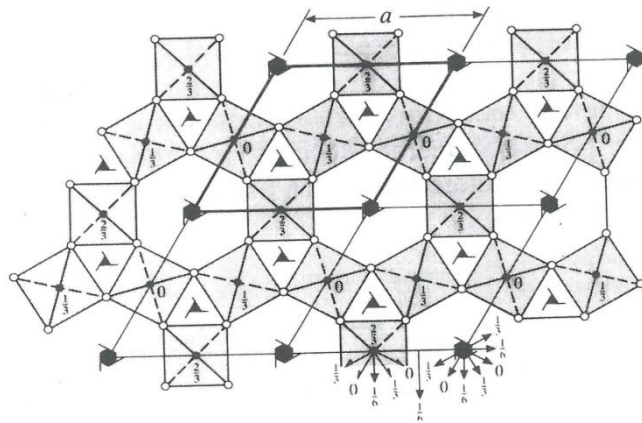
Slika 9. Izdanak magmatskih stijena na plaži u Komiži (preuzeto iz: Palinkaš i dr., 2010).

1.2. Mineraloške značajke istraživanih minerala

1.2.1. Ahat

Ahat je kriptokristalasti varijetet kalcedona koji je, pak, varijetet kremena ili kvarca (SiO_2). Riječ je o sitnozrnatim, gustim i potpuno homogenim nakupinama za koje se tek pod najvećim mikroskopskim povećanjima može utvrditi da se sastoje od najfinijih vlaknaca ili zrna. Ahat je dobio ime po rijeci Achates na Siciliji (Barić, 1982).

Sama klasifikacija kremena je varijabilna. Kristalografski gledano, pripada silikatima, točnije tektosilikatima zbog unutarnje strukture koju čini trodimenzionalni kostur SiO_4 tetraedra karakterističan za tektosilikatne minerale. No, gledano samo prema kemijskom sastavu, oksid je silicija i stoga se često klasificira i kao nesilikatni oksid tipa AO_2 .



Slika 10. Kristalna struktura kremena s prikazanim SiO_4 tetraedrima (crni kružići predstavljaju silicij, a bijeli kisik) i elementima simetrije (izvor: Deer i dr., 2013).

Kremen može biti visokotemperaturni (β) i niskotemperaturni (α) koji je stabilan ispod $573\text{ }^\circ\text{C}$. α -Kremen je trigonske simetrije i pripada enantiomorfnom kristalnom razredu 32. Dimenzije jedinične ćelije iznose: $a=4,90\text{ \AA}$ i $c=5,39\text{ \AA}$, $Z=3$. Strukturu čine atomi silicija i kisika koji se naizmjenično vežu tvoreći beskonačne lance duž kristalografske osi c . Svaki atom silicija je u tetraedarskom okruženju atoma kisika, a svaki atom kisika je podijeljen između dva atoma silicija, odnosno dva tetraedra. Tetraedri su povezani u jednu prostornu, beskonačnu mrežu. Duž smjera osi c protežu se i helikogire trećeg reda pa kristali mogu biti lijevi ($P3_12$ simetrija) ili desni ($P3_22$ simetrija). Gledano duž smjera kristalografske osi c , tetraedri se kod visokotemperaturnog kremena grupiraju formirajući pravilne šesterokute u čijim vrhovima su atomi silicija. Kod niskotemperaturnog kremena tetraedri su pomaknuti s

idealnog položaja što uzrokuje deformiranje šesterokuta. Time je simetrija niža, trigonska. (Bermanec, 1999; Deer i dr., 2013). Idealna struktura kremena prikazana je na slici 10.

Karakterizira ga relativno visoka tvrdoća 7 po Mohsovoj ljestvici tvrdoće (1-10), staklast do mutan, na školjkastom lomu i mastan do voštan sjaj. Gustoća iznosi 2,65 (mjerena), odnosno 2,647 (izračunata). Ne pokazuje kalavost (Bermanec, 1999).

Kremen je najčešći mineral Zemljine kore i važan stjenotvorni mineral prisutan kao bitan sastojak mnogih magmatskih, metamorfnih i sedimentnih stijena. Može biti različito obojen i postoji niz njegovih varijeteta koji su i gemološki vrlo značajni. Neki od njih su bezbojni gorski kristal ili prozirac, sivi čađavac, ljubičasti ametist, ružičasti ružičnjak, bijeli bjelutak ili mliječnjak, žuti citrin i crni morion. Od kriptokristalastih varijeteta značajan je kalcedon, odnosno ahat, oniks, mahovinasti ahat, sard, krizopras, karneol, heliotrop, plazma i drugi (Barić, 1982).

Ahat predstavlja zonalno svinuti kalcedon s različito, nepravilno obojenim zonama koje su oblika oblaka. U zonama se nalaze druge mineralne vrste od kojih su najčešći minerali iz grupe zeolita. Nastao je iz hidrotermalnih vodenih otopina obogaćenih na silicijsku komponentu pri niskim temperaturama (obično nižim od 120 °C) (Barić, 1982). Takvi fluidi prodiru u stijene kroz pukotine ili kanale formirajući ahat. Širina i oblik zona ahata ovisi o koncentraciji silike u fluidu, te temperaturnim i tlačnim uvjetima. Lepoglavski ahat dolazi u žilama i pukotinama andezita i piroklastita (Slika 11).



Slika 11. Lepoglavski ahat.

Ahat je, uz svoju estetsku zanimljivost te visoku tvrdoću, žilavost i otpornost, odavna korišten kao ukrasni materijal i vrlo je cijenjen u cijelom svijetu. Prvi ga spominje grčki filozof Teophrastus još u 3. stoljeću p.n.e. koji mu je i nadjenio ime 'achates'. Najzastupljeniji je u SAD-u gdje se mogu naći karakteristični zeleni ahati specifični za nacionalni park Yellowstone ili čipkasti ahati, karakteristični za područje Texasa. Danas, osim na prostoru Sjeverne Amerike, najpoznatija nalazišta su u Mijanmaru, Brazilu, Urugvaju, Argentini, Meksiku, Bocvani, Indiji i Australiji. Obično se brusi (reže) u oblik kabošona ili koristi kao ukrasni kamen (Slika 12). Još je u srednjem vijeku korišten za izradu malih posudica različitih namjena, dok danas ima veliku primjenu u modernoj tehnologiji i služi za izradu laboratorijskih tarionika ili dijelova ponekih instrumenata. Može biti različito obojen, a zagrijavanjem i raznim kemijskim tretiranjima može poprimiti gotovo bilo koju boju.

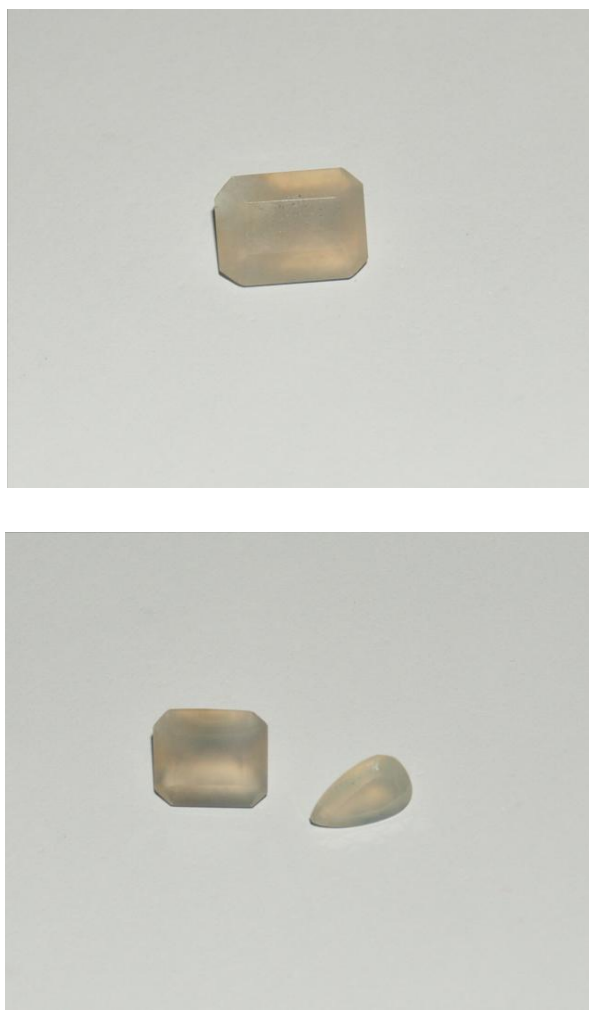


Slika 12. Ovalni kabošoni ahata iz Botswane
(izvor: <http://www.ravenavenue.co.uk>).



Slika 13. Primjerci lepoglavskog ahata izloženi u Mineraloško-petrografskoj zbirci Hrvatskog prirodoslovnog muzeja u Zagrebu.

Lepoglavski ahata, kao jedinstvena pojava na prostoru Hrvatske, ima veliki kulturološki i geološki značaj. U želji da pokažu ljepotu ahata, kustosi Mineraloško-petrografskog odjela Hrvatskog prirodoslovnog muzeja priredili su izložbe u Zagrebu, Krapini i Lepoglavi (1995-1996), a 2014. godine Šoufek piše o nalazištu kako bi pokazao vrijednost ahata i potaknuo njegovu zaštitu i popularizaciju. Danas je oko dvadeset primjeraka stalno izloženo u Hrvatskom prirodoslovnom muzeju (Slika 13). Lepoglavski ahata je zaštićen u Hrvatskoj i samo rijetki primjerci su izbrušeni u svrhu izrade nakita (Slika 14).

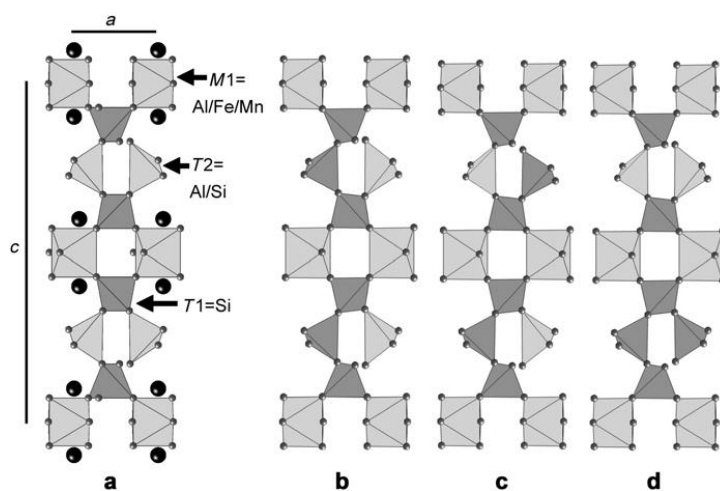


Slika 14. Primjerci lepoglavskog ahata izbrušeni kao drago kamenje, veliki oko 10 mm.

1.2.2. Prehnit

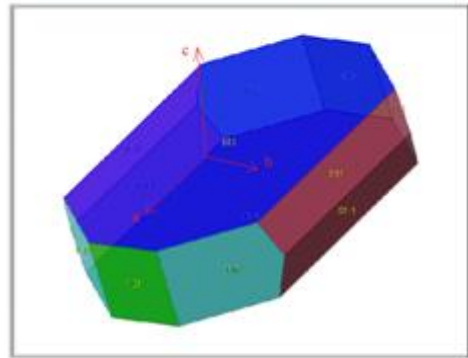
Prehnit, kemijske formule $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe,Mn})[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, silikatni je mineral iz posebne prijelazne skupine minerala – heterofilosilikata, koja je po svojim kristalnim strukturama između lančastih inosilikata i slojevitih filosilikata. Prvi je mineral koji je dobio ime po osobi, pukovniku Hendriku von Prehnu koji ga je prvi pronašao u 18. stoljeću na Rtu dobre nade u Africi.

Idealni kemijski sastav (mas. %) čini 45,59 SiO_2 , 25,79 Al_2O_3 , 28,37 CaO i 2,28 H_2O uz Fe (do 7 mas. % Fe_2O_3), Mg, Mn i alkalijske elemente (Leyser, 1948). Kristalizira u rompskom sustavu ($mm2$). Dimenzije jediničnih ćelija iznose: $a=4,646 \text{ \AA}$, $b=5,491 \text{ \AA}$, $c=18,52 \text{ \AA}$, $Z=2$ (Balić-Žunić i dr., 1990). Strukturu (Slika 15) čine međusobno povezani oktaedri i tetraedri koji tvore lance paralelne kristalografskoj osi b . Lanci su građeni od jednog oktaedrijskog i tri tetraedrijska sloja koji se ponavljaju svakih $9,3 \text{ \AA}$. Mreže $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ tetraedara, paralelne baznoj plohi (001), međusobno su povezane atomima aluminija u oktaedarskoj koordinaciji četiri atoma kisika i dva hidroksidna aniona. U kanalima u strukturi paralelnim (100) nalaze se atomi kalcija (Slovenec i Bermanec, 2006; Detrie i dr., 2008). Na položaju tetraedrijskog kationa $T1$ nalazi se Si, $T2$ Al/Si, a na položaju oktaedrijskog kationa $M1$ uz Al se javlja i Fe^{3+} (Artioli i dr., 1995; Akasaka i dr., 2003). Prehnit većinom pokazuje $Pnmc$ simetriju (Peng i dr., 1959), no Papike i Zoltai (1967) su ustanovili tri moguće prostorne grupe prehnita ovisno o načinu slaganja atoma Al i Si na tetraedrijskom položaju $T2$ (Slika 12): $P2cm$, $P2/n$, $P22_12$. Prehniti s otoka Visa pokazuju $P2cm$ simetriju (Balić-Žunić i dr., 1990).



Slika 15. Struktura prehnita, gledano okomito na os b ; svijetlosivi poliedri predstavljaju Al, tamnosivi Si, crni kružići Ca, sitni sivi kružići O. a) $Pnmc$, b) $P2cm$, c) $P2/n$, d) $P22_12$ simetrija (izvor: Detrie i dr., 2008).

Kristali prehnita (Slika 16) su najčešće tankopločasti ili izduženi duž kristalografske osi b, ali mogu biti i kuglasti, u obliku rozete ili tvore bubrežaste, gomoljaste agregate radijalnozrakaste građe. Karakterizira ih savršena kalavost po (001), neravan lom, staklast sjaj do slabo sedefast na plohama kalavosti i relativno visoka tvrdoća 6-7. Gustoća minerala iznosi 2,8-3,0. Boja prehnita može biti bijela, žuta, svijetlozelena do tamnozeleno, zelenosiva, siva i ružičasta. Crt (ogreb) je bijel (Slovenec i Bermanec, 2006).



Slika 16. Tankopločasti kristal prehnita s označenim kristalografskih osima (izvor: <http://webmineral.com/java/Prehnite.shtml>).

Prehinit je hidrotermalni mineral nastao alteracijom bazičnih plagioklasa, a nalazi se u šupljinama, žilicama i mandulama bazičnih magmatskih stijena uz druge sekundarne minerale (Slika 17). U izmijenjenim magmatskim stijenama takve šupljine nastale su vrenjem plinova koji su prvobitno bili otopljeni u rastaljenoj magmi. Kasnijom izmjenom uz utjecaj voda, a prije nego što se stijena ohladila do sadašnjih temperatura, u te šupljine je prodrla voda bogata otopljenim tvarima izluženim iz stijena. Iz te vode je postupno došlo do kristalizacije minerala prehnita.

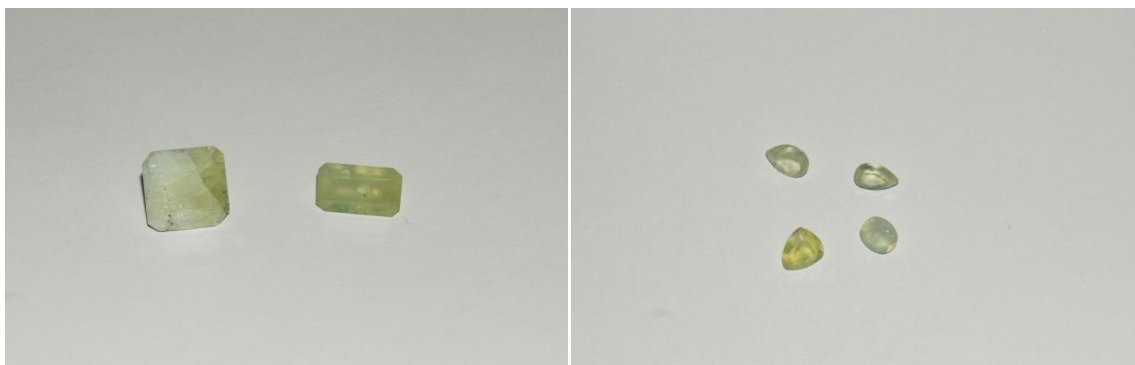


Slika 17. Izgled jedne šupljine iz eruptivne stijene u kojoj je iskristalizirao radijalnozrakasti agregat prehnita veličine oko 2 cm. Na slici se vide bijeli prehniti prvotno iskristalizirani koji kasnije postaju mutno zelenkasti do žutozelenkasti.

Vrlo rijetko se prehnit koristi kao dragi kamen i najčešće nije vrhunske kvalitete jer nije potpuno proziran. No, ipak, oduvijek su bili popularni u kolekcionarskim zbirkama, a otkrićem novih nalazišta, naročito u Africi, postali su poprilično česti dragulji. Do sada su prehniti iz drugih krajeva svijeta brušeni kao drago kamenje za izradu nakita, ali i materijal skupljen na Visu ima potencijal za ozbiljnije sakupljanje i obradu. Mogu se pronaći dovoljno veliki i lijepi kristali koji bi bili pogodni za brušenje u drago kamenje. Najcjenjeniji su primjerci iz Malija u Africi, koji su ujedno i najbolje kvalitete. Posebno su zanimljivi varijeteti koji pokazuju efekt mačjeg oka što je karakteristično samo za primjerke iz Australije. Budući da prehniti imaju dobru kalavost te su posebno osjetljivi na visoke temperature, potrebno ih je pažljivo obrađivati. Obično se režu u obliku kabošona (cabochon) ili se rezbare (Slika 18). Može biti i većih dimenzija, ponekad i do 100 karata. Brušeni i facetirani prehniti s otoka Visa prikazani su na slikama 19 i 20.

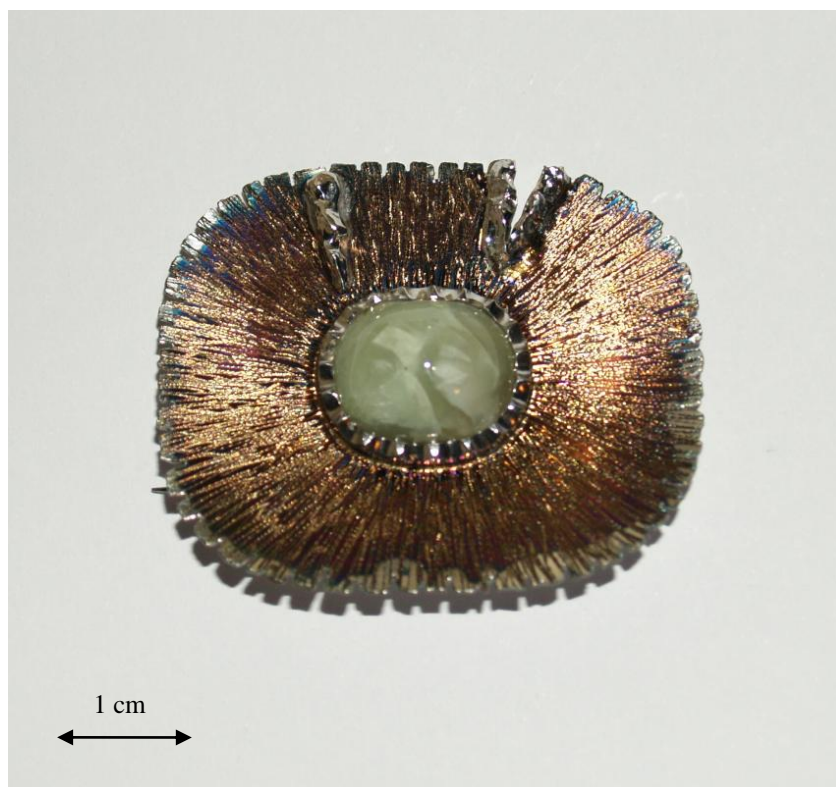


Slika 18. Ovalni kabošon rez (gore) i izrezbareni zeleni prehnit (dolje; Mali, Afrika (izvor: <http://www.minerals.net/gemstone>)).



Slika 19. Prehniti iz Komiže brušeni kao drago kamenje. Veći primjerci (lijevo) su obično mutni, neprozirni i promjenljive boje, veličine oko 10 mm, a sitniji (desno) su providni i homogeno obojeni, veliki oko 5 mm. Ovi primjerci su brušeni u Brazilu i svi su facetirani.

Osim što se može naći na otoku Visu, u Hrvatskoj prehnita ima i u stijenama Medvednice i Kalnika. Neka od svjetskih nalazišta su tipski lokalitet Rt dobre nade u Južnoafričkoj Republici, Brandberg u Namibiji, Bombay u Indiji, Trentino-Alto Adigu u Italiji i mnogi drugi lokaliteti u cijelom svijetu (Slovenec i Bermanec, 2006).



Slika 20. Brušeni prehnit iz Komiže probno ugrađen u nakit. Jedan kamen je izbrušen u obliku kabošona i ugrađen u srebrni broš veličine koji je patiniran radi postizanja bolje umjetičnog efekta.

1.3. Pregled dosadašnjih istraživanja

Prva geološka istraživanja Visa i okolnih otoka provode austrijski geolozi sredinom 19. stoljeća u sklopu izrade geoloških karata Austro-Ugarske monarhije.. Pregledne karte ovog područja izradili su Hauer i Stache (1862). Stijene određuju kao melafire, vulkanske breče i tufove. Hauer (1867) pronalazi valutice prehnita na plažama Komiže i vrši kemijsku analizu vulkanskih stijena čime dokazuje njihovu sličnost s gabrom. Također određuje trijasku starost eruptiva (preuzeto iz: Borović i dr., 1968).

Kišpatic (1892) određuje eruptive Visa kao dijabazporfirite. Opisuje i mineralni sastav stijena određivši fenokristale feldspata, augita i vulkanskog stakla, te matriks od augita, magnetita i feldspata.

Prva geološka istraživanja na području Ivanščice, usmjerena na proučavanje regionalne geologije i tektonike te na mineralne sirovine, započela su sredinom 19. stoljeća čijim se pitanjima bave Vukotinović (1853), Zeparhovich (1856), Zollikofer (1861-1862), Foetterle (1861, 1872), Hauer (1867-1871) i drugi. Krajem 19. i početkom 20. stoljeća

Gorjanović-Kramberger istražuje sjevernu Hrvatsku s naglaskom na geološko-paleontološku problematiku i geotektoniku, a mineraloško-petrografska istraživanja provode Kišpatic (1901, 1909, 1914) i Koch (1904 i 1918) proučavajući eruptivne stijene i piroklastite. Njihova istraživanja nastavljaju Tučan (1922), Anić (1958), Crnković (1960) i drugi (preuzeto iz: Šimunić i dr., 1982).

Salopek (1939) vulkanskim stijenama Visa pripisuje trijasku starost zbog njihova kontakta s trijaskim evaporitima. Crnolatic (1953) radi geološku kartu Visa i opisuje otok kao razorenu antiklinalu u čijoj jezgri su turonski dolomiti, a u krilima vapnenci turon-senonske starosti. Carella (1961) vulkanske stijene određuje kao augiti andezit i augitni bazalt, a Golub i Vragović (1975) određuju nekoliko tipova eruptivnih stijena: augitni andezit, spilit-keratofir, vulkanski aglomerati, lapili i tufovi. Kemijskim analizama utvrđuju gabrodioritski tip magme i tvrde da su jadranski vulkanski otoci nastali intruzijom gabrodioritne magme u marinske sedimente.

Sredinom prošlog stoljeća uslijedila je serija geoloških istraživanja na Ivanščici. Magmatske stijene su proučavali Golub i Vragović (1960) i detaljno opisali dijabaz i spilit. Petrografski i geokemijski opis magmatskih stijena s više lokaliteta na Ivanščici dali su Golub i Šiftar (1965).

Opsežna geološka istraživanja eruptiva otoka Visa i Ivanščice vrše se u sklopu izrade Osnovne geološke karte mjerila 1:100 000 (Borović i dr., 1975; Šimunić i dr., 1982), a u pratećim tumačima (Borović i dr., 1977; Šimunić i dr., 1982) opisane su pojedine stijene.

Šćavničar i dr. (1975) analiziraju pumpelite u magmatskim stijenama Visa nastale hidrotermalnim alteracijama. Kristalnu strukturu prehnita prvi određuju Peng i dr. (1959), a strukturu prehnita iz Komiže opisuju Žunić i dr. (1990).

Efuzivni prodor kod Komiže Pamić (1982) svrstava u kategoriju magmatizma vezanog za mezozojsku karbonatnu platformu gdje do prodora i izbijanja dolazi duž većih rasjednih linija ili magmatske stijene izgrađuju tjemene dijelove većih antiklinala koje imaju relativno autohton položaj.

Fülöp i dr. (1987) predlažu geotektonsku podjelu Panonskog bazena na dvije geotektonske megajedinice međusobno odjeljene Zagreb-Zemplen rasjednim sustavom: Tisiju na istoku s istočnoalpskim afinitetom i Pelso na zapadu, koja ima elemente Karpata i Dinarida, a između tih jedinica je Zagorsko-srednjotransdanubijska zona.

Detaljna geokemijska istraživanja područja Hrvatskog Zagorja daju Pamić i Pikija (1987), Lugović i dr. (1990), Pamić i dr. (1992), Šimunić i Pamić (1993). Potvrđuju miocensku starost vulkanskih stijena Panonskog bazena (preuzeto iz: Pamić i dr., 1995). Šimunić (1992) prepoznaje četiri faze tercijarnog vulkanizma do kojeg dolazi u miocenu tijekom eger-egenburga, karpata, badena i post-badena.

Pamić i dr. (1995) opisuju detaljna geokronološka, petrološka i geokemijska ispitivanja miocenskih vulkanskih stijena južnog Panonskog bazena. Stijene određuje kao andezit uz dacit i bazalt. Dobivena starost andezita u Hrvatskom Zagorju iznosi $22,8 \pm 0,7$, $19,7 \pm 0,6$ i $18,3 \pm 0,5$ Ma, što odgovara eger-egenburg fazi vulkanske aktivnosti.

Prve podatke o izotopnoj starosti stijena vulkanskih otoka daju Balogh i dr. (1994) određenoj K/Ar metodom. Dobivena je trijaska starost (norik-ret) od $205,2 \pm 6,9$ Ma. Također analiziraju glavne elemente i elemente u tragovima, te kemijski sastav pojedinih minerala. Analizirane stijene određuju kao srednjezrnat gabra i da je roditeljska magma subalkalnog porijekla te isključuju MORB-tip magme. Pretpostavljaju da su magmatske stijene posljedica otvaranja zapadnog Tethysa na rubnom dijelu Afričke ploče.

Juračić i dr. (2004) istražuju podmorje Jabuke i utvrđuju da otoci Jabuka, Brusnik i Vis markiraju liniju ili sustav rasjeda koji predodređuju pojavu magmatizma. Pamić i Balen (2005) povezuju ove stijene s riftovanjem započetim u permu, a završenim u noriku.

De Min i dr. (2009) provode geokemijska istraživanja i određuju Ar/Ar starosti stijena. Dobivaju starosti gornjeg trijasa od 226 ± 3 Ma. Na temelju geokemijskih podataka zaključuju da je došlo do velike kontaminacije magme kontinentalnom korom.

Palinkaš i dr. (2010) istražuju magmatske stijene na Visu i provode $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ analize kalijevih feldspata te dobivaju srednjopermsku starost od $276,6 \pm 1,7$ Ma. Zaključuju da takve vrijednosti više odgovaraju geotektonskim zbivanjima i evoluciji oceana Tethys od prijašnjih mjerenja, a razliku u dobivenim starostima objašnjavaju gubitkom argona uslijed kasnijih termalnih događaja.

Šoufek i dr. (1995) pišu o kalcedonsko-zeolitnoj žilnoj paragenezi lepoglavskog andezitno-piroklastičnog kompleksa i određuju dvije generacije opala CT, montmorilonit i pirit, te minerale iz grupe zeolita (heulandit, mordenit, dachiardit). Breznišćak (1998) i Šoufek (2014) znanstveno-popularistički pišu o lokalitetu Kameni vrh u Lepoglavi i pronađenim ahatima.

2. Opći i specifični ciljevi rada

Nalazi gemološki vrijednih minerala na području Hrvatske su poprilično rijetki, no dva nalazišta predstavljaju potencijal za skupljanje i brušenje u drago kamenje. Jedan od njih je ahat, popularno nazvan *Lepoglavski ahat*, koji je nađen u andezitno-piroklastičnom kompleksu kamenoloma Gaveznicca, nedaleko od Lepoglave. Drugi vrijedan mineral je prehnit s otoka Visa pronađen na samoj obali u šupljinicama magmatskih stijena.

Oba minerala s područja Hrvatske do sada nisu bila predmet većih istraživanja i, u svrhu toga, bilo ih je potrebno detaljnije istražiti. U radu će biti prikazani rezultati mineraloških, petrografskih, geokemijskih i gemoloških ispitivanja minerala. Također, po prvi put će se prikazati i interpretirati elementi u tragovima prehnita dobiveni modernom analitičkom tehnikom, što još nije objavljivano u svjetskoj znanstvenoj literaturi za prehnit.

Ciljevi istraživanja su:

- odrediti vrste i strukturalna svojstva stijena domaćina u kojima se nalaze ispitivani minerali, te njihova optička svojstva;
- faznom analizom na temelju dobivenih rendgenograma odrediti mineralne vrste i temperaturni raspad prehnita;
- odrediti indekse loma minerala;
- kemijskom analizom uz pomoć instrumentalne analitike utvrditi kemijski sastav prehnita.

Mikroskopskom analizom pomoću polarizacijskog mikroskopa može se odrediti mineralni sastav stijene i svojstva pojedinih minerala, kao i mikrostrukturne karakteristike stijene, što je od velikog značaja za razumijevanje i interpretiranje postanka magmatske stijene, te događaja i procesa koji su doveli do njenih izmjena i nastanka novih, sekundarnih minerala koji su predmet istraživanja ovog rada. Također, na temelju kemijskog sastava mogu se pretpostaviti fizičko-kemijski uvjeti i geološki položaj stijene u trenutku nastanka minerala, za što je značajna i fazna analiza koja brzo i učinkovito daje podatke o prisutnim mineralnim vrstama u analiziranim uzorcima.

Zaključno, na temelju svih dobivenih rezultata provedenih analiza na istraživanim mineralima i interpretacije istih, rad će nastojati dati odgovore na koji način su minerali nastali, te koja su njihova mineraloška i optička svojstva.

3. Materijali i metode

Terenskim radom prikupljeni su uzorci koji su pripremljeni u laboratoriju Mineraloško-petrografskog zavoda Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu za optička istraživanja stijena, faznu i kemijsku analizu minerala.

3.1. Izrada mikroskopskih preparata

Za potrebe mikrofiziografskih istraživanja stijena, izrađeno je osam preparata koja su, na temelju optičkih svojstva, petrografski determinirana.

Odabrani uzorci stijene rotirajućom dijamantnom pilom su prvo izrezani na tanke pločice debljine oko 4 mm. Nakon toga se dijelovi pločice ručno bruse s abrazivnim korundovim prahom 500 radi postizanja glatke i ravne površine, te se zatim lijepe na predmetna stakalca kanada balzomom. Slijedeći korak je stanjivanje preparata na rotirajućoj ploči (Slika 21) brušenjem na prahu 90. Kako bi se postigla potrebna debljina od 0,02 – 0,03 mm, preparati se dodatno ručno bruse finijim prahovima, 240, 500 i 2000, te na kraju prekriju pokrovnim stakalcem.



Slika 21. Laboratorijska priprema mikroskopskih preparata na rotirajućoj ploči.



Slika 22. Petrografski polarizacijski mikroskop.

Za mikroskopiranje je korišten petrografski polarizacijski mikroskop povećanja 40-600 puta (Slika 22) koji služi za određivanje mineralnog sastava te strukturnih i teksturnih karakteristika promatrane stijene. Njegovi osnovni dijelovi su izvor svjetlosti, iris zaslon, kondenzor, pomični stolić, otvor za umetanje akcesornih pločica, analizator, Amici-Bertrandova leća, okular i objektiv. Svjetlost se polarizira u polarizatoru, pri čemu vibrira samo u jednoj ravnini, i dolazi do preparata na mikroskopskom stoliću, prolazi kroz objektiv te putuje do okulara. Prije nego što dođe do okulara, moguće je uklopiti analizator čija je vibracijska ravnina okomita na smjer

polarizatora. Ovisno o tome je li uključen kondenzor ili ne, opažanja se provode u ortoskopskim uvjetima, gdje snop paralelnih zraka svjetlosti pada na preparat pod pravim kutem, ili konoskopskim uvjetima gdje svjetlost konvergira.

Preparati su promatrani u ortoskopskim uvjetima pri čemu su, bez uključenog analizatora, prikupljeni podatci o obliku i veličini mineralnih zrna, reljefu, postojanju kalavosti, pukotina, pseudoapsorpciji, vlastitoj boji mineralnog zrna te postojanju pleokroizma. S druge strane, s uključenim analizatorom, razlikuju se izotropni od anizotropnih minerala, određuje se vrsta potamnjenja i kut potamnjenja, te interferencijske boje u položaju maksimalne rasvjete.

Mikrofotografije preparata snimljene su pomoću digitalne kamere Canon EOS 550D postavljene na petrografski polarizacijski mikroskop Mineraloško-petrografskog zavoda proizvođača Zeiss Axiolab uz korištenje objektiva povećanja 2,5, 10 i 20 puta. Sve fotografije snimane su u ortoskopskim uvjetima, sa i bez uključenog analizatora, te su dodatno obrađene u računalnom programu EOS Utility.

3.2. Fazna analiza istraživanih uzoraka

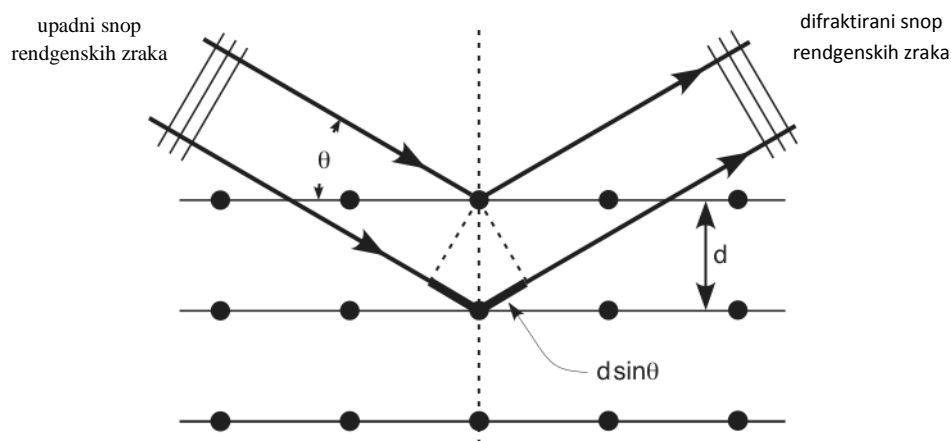
Fazna analiza izvršena je metodom rendgenske difrakcije praha (XRD) koja se koristi za kvalitativnu i kvantitativnu analizu, kao i za strukturna istraživanja u kristalografiji. Temelji se na difrakciji rendgenskih zraka na mrežnim ravninama kristala. Difrakcijske metode istraživanja dijele se s obzirom na registriranje zračenja na filmske i brojačke tehnike, te na metodu praha i metodu monokristala ovisno o obliku uzorka.

Instrument za rendgensku difrakciju (opis preuzet iz: Slovenec, 2011; Whinston, 1996) sastoji se od rendgenske cijevi, kamere u kojoj je smješten uzorak i detektora difraktiranog zračenja. Za dobivanje rendgenskih zraka (elektromagnetski valovi reda veličine 10^{-10} m) upotrebljavaju se rendgenske cijevi. Emitiraju zračenje koje prolazi kroz monokromator gdje dolazi do razdvajanja određenih valnih duljina. Nakon prolaska kroz monokromator, snop zraka pada na površinu uzorka koji se sastoji od bezbroj čestica veličine par do nekoliko desetaka μm i pravilne unutrašnje građe koje su u prostoru orijentirane na sve moguće načine. Za vrijeme snimanja pločasti uzorak na metalnom nosaču se zakreće kao i detektor i rendgenska cijev koja se, pak, zakreće dvostruko većom brzinom. Pri tome se mijenja kut θ

pod kojim pada zračenje na površinu uzorka. Do difrakcije rentgenskih zraka dolazi kada je zadovoljen Braggov zakon (Slika 23):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

gdje je n cijeli broj koji označava red difrakcije, λ valna duljina rentgenskog zračenja, d međumrežni razmak određenog tipa mrežnih ravnina, a θ kut difrakcije. Prema Braggovom zakonu do difrakcije na nekom skupu mrežnih ravnina (hkl) s međumrežnim razmakom d_{hkl} dolazi samo uz onaj kut θ_{hkl} za koji je razlika u hodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina.



Slika 23. Braggov zakon (izvor: <https://www.boundless.com/physics/x-ray-spectra-origins-diffraction-by-crystals-and-importance-694-6348/images/x-ray-diffraction/>).

Osnovna periodičnost kristalne rešetke je reda veličine valne duljine rentgenskih zraka što omogućava pojavu difrakcije. U nizu prostornih smjerova određenih periodičnošću i simetrijom kristala, pojavljuju se difrakcijski maksimumi dovoljnog intenziteta i, kao takvi, mogu se detektirati. Raspored maksimuma ovisi o unutarnjoj simetriji kristala, a intenziteti maksimuma ovise o sadržaju jedinične ćelije, odnosno o vrsti i rasporedu atoma u strukturi (Slovenec, 2011).

Snimanjem uzorka dobije se difraktogram (rendgenogram) koji prikazuje ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja o kutu θ . Kako je karakterističan za svaku kristaliziranu tvar, služi za identificiranje ispitivanih tvari i određivanje njenih strukturnih parametara. Determinacija nepoznate tvari vrši se uspoređivanjem dobivenih rendgenograma s rendgenogramima poznatih materijala iz baze podataka.

Prije samog snimanja uzorak je potrebno zdrobiti u ahatnom tarioniku u prah čime se postiže uvjet nasumično orijentiranih čestica. Pri drobljenju, uzorku se dodaje etanol kako bi se spriječili gubitci materijala za analizu. Nakon što etanol ispari, osušeni praškasti uzorak stavlja se na amorfnu silicijevu pločicu koja je dio metalnog nosača. Površina praha se zagladi predmetnim stakalcem i stavlja u instrument na snimanje.

Na uzorcima ahata izdvojene su dvije zone (Slika 24), bijela i karamel-smeđa, s različitim mineralnim vrstama. Materijali su od ostatka uzorka odvojeni dijamantnom iglom, usitnjeni u prah i snimljeni na Mineraloško-petrografskom zavodu na instrumentu Philips PW3040/60 X'Pert PRO (Slika 25). Korišteno je bakreno zračenje pri 40 mA i 45 kV, veličina koraka iznosila je $0,02^\circ$, a vrijeme mjerenja po koraku 0,5 sekunde. Rezultati su analizirani pomoću X'Pert High Score Plus programa. Uzorci prehnita snimljeni su XRD metodom uz postupni porast temperature na instrumentu Empyrean u Brazilu na Geološkom odsjeku Sveučilišta u Ouro Pretu čiju analizu je obavio dr.sc. Ricardo Scholz. Također je korišteno bakreno zračenje pri 40 mA i 45 KV, a veličina koraka iznosila je $0,017^\circ$, te vrijeme mjerenja po koraku 10,16 s. Izračun parametara jedinične ćelije proveden je računalnim programom Unitcell kojeg su napravili Holland i Redfern (1997). Kao ulazni podatci korištene su vrijednosti $2\theta_{hkl}$ dobivene rendgenskom difrakcijom, te njima odgovarajući indeksi mrežnih ravnina očitani iz baze podataka.



Slika 25. Rendgenski difraktometar, Mineraloško-petrografski zavod.



Slika 24. Lepoglavski ahat s izdvojenim zonama za analizu, 1-bijela zona, 2- karamel-smeđa zona.

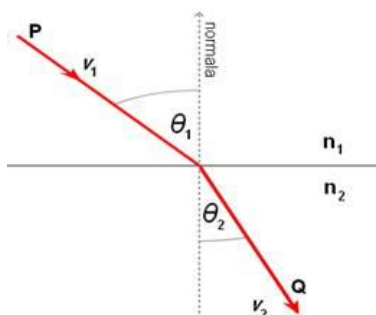
3.3. Određivanje indeksa loma

Kako bi se mogli utvrditi indeksi loma minerala prehnita i ahata, prvo je bilo potrebno odabrane uzorke prerezati dijamantnom pilom ili, ukoliko su uzorci manji, sruvati površinu pomoću rotirajuće ploče. Uzorci su dodatno brušeni na prahovima 90, 240, 500 i 2000 radi postizanja što ravnije i glađe površine. Tako pripremljeni materijal spreman je za poliranje na rotirajućoj ploči za poliranje uz korištenje zelenog praha (Slika 26). Uzorci se poliraju sve dok se ne postigne visoki i ravnomjerni sjaj na površini. Nakon toga spremni su za određivanje indeksa loma na refraktometru.

Refraktometar je uređaj često korišten u gemološkim istraživanjima radi utvrđivanja kvalitete dragog kamenja ili njihove determinacije. Svaki mineral ima karakterističan indeks loma koji ovisi o kemijskom sastavu materijala i, stoga, važan je parametar za klasificiranje minerala ili dragulja. Visok indeks loma znači i visok sjaj materijala, a time i bolju kvalitetu dragog kamena. Tako primjerice, jedan od najcjenjenijih dragulja, dijamant, ima prilično visok indeks od oko 2,4. Princip rada refraktometra zasniva se na refrakciji, odnosno lomu svjetlosti. Lom svjetlosti opisan je Snellovim zakonom (Slika 27) prema kojem vrijedi da na prijelazu između dva optička sredstva različitih indeksa loma dolazi do promjene smjera (loma) zrake svjetlosti koja se pri tome može lomiti od okomice ili ka okomici. To ovisi o tome putuje li zraka svjetlosti iz optički gušćeg u rijede sredstvo ili iz rijede u gušće. Snellov zakon opisan je izrazom:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2,$$

gdje su n_1 i n_2 indeksi loma optičkih sredstva, θ_1 kut upadne, a θ_2 kut refraktirane zrake.



Slika 27. Zakon loma svjetlosti (Snellov zakon); P-upadna zraka svjetlosti, θ_1 - kut i v_1 - brzina širenja upadne zrake, Q-refraktirana (lomljena) zraka, θ_2 - kut i v_2 - brzina širenja refraktirane zrake, n_1 i n_2 - indeksi loma dva sredstva (izvor: <http://physics.blogger.ba>).



Slika 26. Poliranje uzoraka na rotirajućoj ploči sa zelenim prahom.

Refraktometar mjeri kut pod kojim se zraka lomi pri prolasku kroz mineral. Indeks loma očitava se na skali koja se vidi kroz okular uređaja. Na većini refraktometra mogu se očitati vrijednosti do 1,82, a za sve više indekse koristi se izraz OTL (over the limits = izvan granice očitavanja). Ključni dio uređaja je stakleni polucilindar ravne površine koji zadire u tijelo refraktometra, a na njega se postavlja ispitivani materijal. Svjetlost ulazi sa stražnje strane refraktometra, putuje kroz polucilindar do uzorka. Između polucilindra i uzorka je kontaktna, refraktivna indeks tekućina. Zbog refrakcije svjetlosti na uzorku, dolazi do pojave svijetlog i tamnijeg područja na mjernoj traci (Slika 28) koji su međusobno odvojeni plavo-zelenkastom linijom koja predstavlja indeks loma ispitivanog minerala. Ako su uzorci dobro ispolirani, dobije se oštra linija i lako se očitava indeks loma.



Slika 28. Svijetlo i tamnije područje na mjernoj traci vidljivo kroz okular refraktometra, granica predstavlja indeks loma ispitivanog materijala (izvor: <http://www.bwsmigel.info/lesson4/de.optical.properties.html>).

Na refraktometru proizvođača System Eickhorst Modul 1 (Slika 29) izmjereni su indeksi loma na četiri polirana uzorka prehnita (Slika 30) i četiri ahata (Slika 31). Prije samog mjerenja, na polucilindar se prvo stavi kap kontaktne tekućine (dijodmetan), a zatim uzorak koji je prethodno očišćen od čestica prašine ili drugih nečistoća. Kroz okular se promatra mjerna skala i očitava indeks loma na granici svijetlog i tamnog područja.



Slika 29. Refraktometar, 1-okular, 2-nosač uzorka kojem se određuje indeks loma (izvor: <http://www.eickhorst.com/en/gemmological-instruments>).



Slika 30. Polirani uzorci prehnita, veličine oko 2 cm, na kojima su izmjereni indeksi loma. Korišteni nazivi uzoraka navedeni su na slici ispod slike svakog od njih.

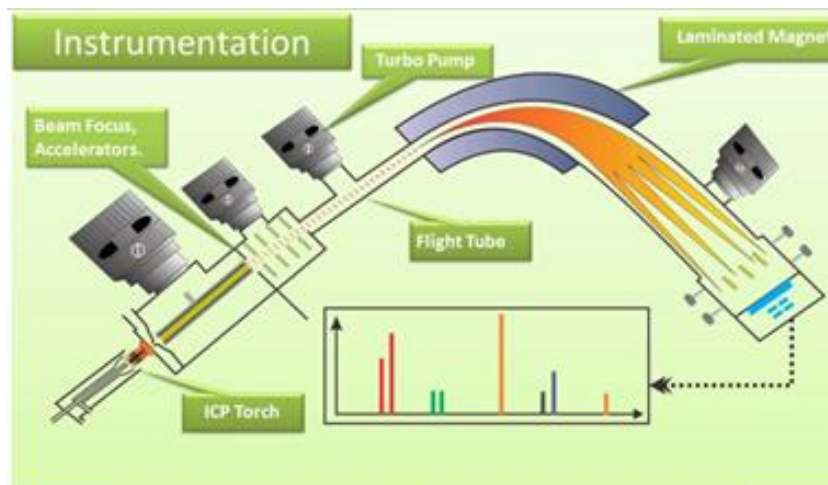


Slika 31. Polirani uzorci ahata na kojima su izmjereni indeksi loma; veličina duže osi 4-7 cm. Korišteni nazivi pojedinog uzorka navedeni su kraj svakog od njih.

3.4. Elementna analiza prehnita

Za određivanje kemijskog sastava prehnita korištena je metoda spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) kojom se obično određuje koncentracija elemenata u tragovima uključujući i lake elemente (Li, Be, B) i elemente rijetkih zemalja (REE) s donjom granicom detekcije nižom od 0,1 ppm (Slovenec, 2011). Predstavlja kombinaciju visokotemperaturne induktivno spregnute plazme i masene spektroskopije. Postupak rada opisan je prema Hou i dr. (2000) i Slovenec (2011).

Za analizu ICP-MS metodom (Slika 32) potrebno je oko 0,05 g krutog uzorka koji se otapa u smjesi kiselina. Otopina se pomoću pneumatskog raspršivača raspršuje u vrlo sitne kapljice u struju argona koja prolazi kroz središnju od tri koncentrične kremene cijevi. Vanjska cijev je okružena indukcijskom bakarnom spiralom kroz koju teče električna struja visoke frekvencije. Teslin transformator stvara električnu iskra i inducirane vrtložne struje zagrijavaju plin nosilac na temperaturu veću od 6000 K, što omogućava održavanje ionizacije plina potrebne za postizanje stabilne plazme. Plazma dobro provodi električnu struju i podliježe utjecaju magnetskog polja. Ioni iz plazmenog izvora razdvajaju se prema omjeru svoje mase i naboja u magnetskom analizatoru gdje je inducirano jako magnetsko polje. Razdvojene ione registrira detektor povezan sa sustavom za elektroničku obradu signala. Na njemu se dobije graf koji pokazuje ovisnost veličine i omjera mase i naboja čestica. Putem računalnih programa (SYNGISTIX) obrađuju se podatci dobiveni na grafu.



Slika 32. Prikaz dijelova i princip rada ICP-MS instrumenta; ICP plamenik (torch), cijev (flight tube) kroz koju putuju dobiveni ioni u vidu snopa zraka, magnet koji inducira magnetsko polje i dovodi do konačnog razdvajanja iona koji putuju do detektora, krajnji rezultat je graf iz kojeg se dobiju podatci o kemijskom sastavu uzorka

(izvor: <https://www.youtube.com/watch?v=biE8smiLx-8>).

Prije mjerenja na ICP uređaju, izdvojeni su bijeli, zeleni i žuti prehniti (Slika 33) koji su dodatno brušeni na rotirajućoj ploči i prahu 90 kako bi se razdvojili različito obojeni dijelovi prehnita ili uklonili dijelovi stijene. Uzorci su zatim 'oprani' u klorovodičnoj kiselini radi uklanjanja nečistoća i tragova metala koji bi mogli utjecati na rezultate mjerenja. Nakon toga, uzorci su usitnjeni u prah u ahatnom tarioniku, a daljnja priprema uzoraka obavljena je u Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša u Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu, kao i samo mjerenje na ICP-MS uređaju.



Slika 33. Neobrađeni uzorci prehnita korišteni za kemijsku analizu.

Priprema uzoraka prehnita zasniva se na totalnoj razgradnji uzorka, odnosno raščinjavanju u zatvorenom mikrovalnom sustavu (Multiwave 3000; Slika 34). Odvagano je oko 0,05 g uzorka u teflonske posude čija razgradnja obuhvaća sljedeće korake:

1) pipetom se dodaje smjesa kiselina: 4 mL koncentrirane dušične (HNO_3), 1 mL koncentrirane klorovodične (HCl), 1 mL koncentrirane fluorovodične kiseline (HF). Otopina se zatim stavlja u mikrovalni sustav čiji program je karakteriziran sljedećim parametrima: $t_{max}=230^\circ\text{C}$, $P_{max}=1400\text{ W}$, postupno zagrijavanje (5 min), zagrijavanje pri maksimalnoj temperaturi (45 min), hlađenje;

2) dodaje se 6 mL otopine borne kiseline, H_3BO_4 , (40 g/L) i nanovo stavlja u mikrovalni sustav ($t_{max}=230^\circ\text{C}$, $P_{max}=1400\text{ W}$, postupno zagrijavanje (5 min), zagrijavanje pri maksimalnoj temperaturi (50 min), hlađenje);

3) ohlađeni uzorak prebaci se u polietilensku tikvicu (Slika 35), razrijedi na 100 mL s Mili-Q vodom (vodljivost $0,07\ \mu\text{S cm}^{-1}$) i odvoji se alikvot (cca 20 mL) za potrebe daljnje analize.



Slika 34. Zatvoreni mikrovalni sustav (Anton Paar - Multiwave 3000) za raščinjavanje uzoraka djelovanjem mikrovalova.

Dobivene otopine pripreme se za analizu u odgovarajućem razrijeđenju uz dodatak dušične kiseline (2 % HNO_3) i internog standarda - indija. Iz osnovne standardne otopine navedenog elementa potrebno je pripremiti međuočinu konačne koncentracije $1 \mu\text{g L}^{-1}$ u 5 % HNO_3 i dodavati u sve kalibracijske standarde, slijepe probe i uzorke.

Uzorci su analizirani na ICP-MS instrumentom Element 2 (Thermo, Bremen, Njemačka), a za uvođenje uzoraka koristi se autosampler ASX 510 (CETAC, USA) povezan s instrumentom.

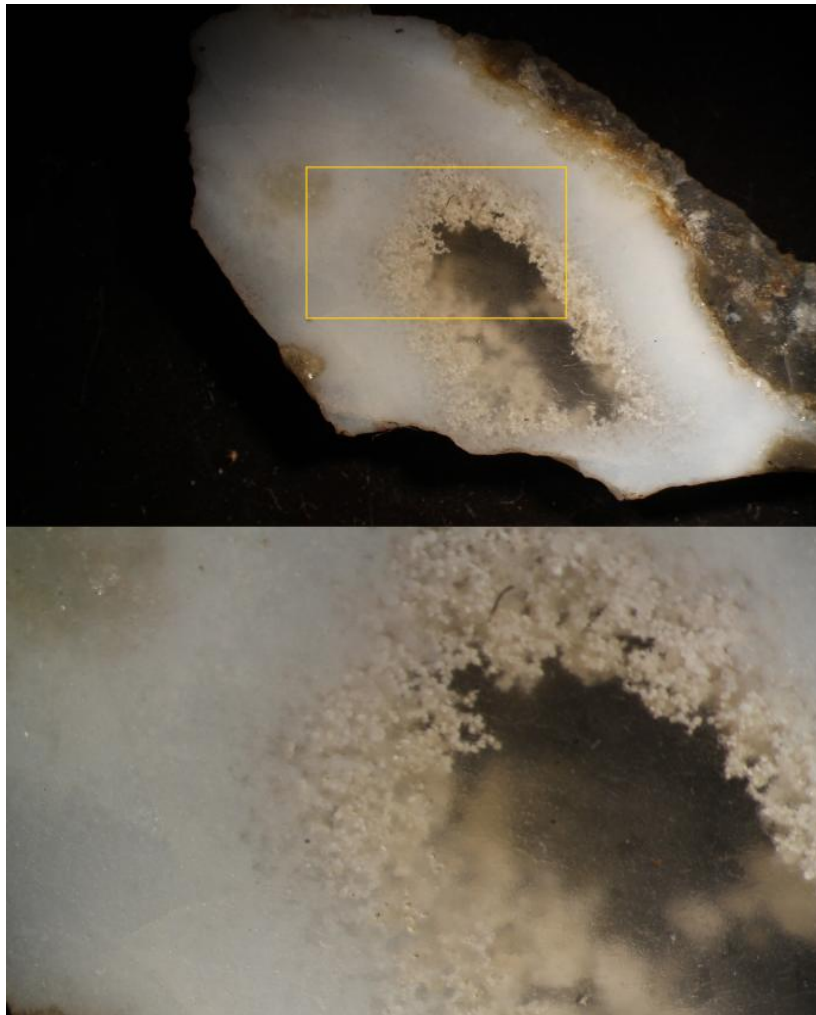


Slika 35. Priprema uzoraka za mjerenje na ICP-MS uređaju; prebacivanje uzorka u tikvicu i razrjeđivanje s Mili-Q vodom.

4. Rezultati

4.1. Makroskopski opis uzoraka

Ahat se nalazi u pukotinama u stijeni i karakteriziran je zonalnom građom. Čini ga nekoliko različito obojenih i nepravilno svinutih zona čija debljina i gustoća varira od uzorka do uzorka. Izdvojene su karamel-smeđa, bijela i siva ili bezbojna zona koje su prikazane na slici 36. Gledano od vanjskog ruba prema središtu uzorka, prva se pojavljuje smeđa zona koja je tanka i najmanje zastupljena. Kristali smeđe zone prodiru u bijelu zonu koja je građena od sitnih, igličastih i vlaknastih minerala. U središtu ahata je bezbojna i prozirna ili, na nekim primjercima, siva zona.



Slika 36. Zonalna građa ahata; tanka smeđa zona, bijela s igličastim mineralima, što se vidi na uvećanom prikazu na slici dolje, te središnja bezbojna zona.

Prehniti ispunjavaju šupljine u stijeni i većinom su okruglastog oblika tvoreći tako radijalnozrakaste agregate veličine do 4 cm (Slika 37). Rijetko se nalaze druze prehnita s izraženim kristalnim formama (Slika 38). Boja je promjenljiva od uzorka do uzorka, pa čak i unutar jednog uzorka. U početku kristalizacije je bijel, a kasnije poprima zelenu do žutozelenu boju. Zeleni i žutozeleni uzorci su transparentniji, dok su bijeli prehniti neprozirni i mutni.



Slika 37. Primjer radijalnozrakastog agregata prehnita veličine oko 10 mm.

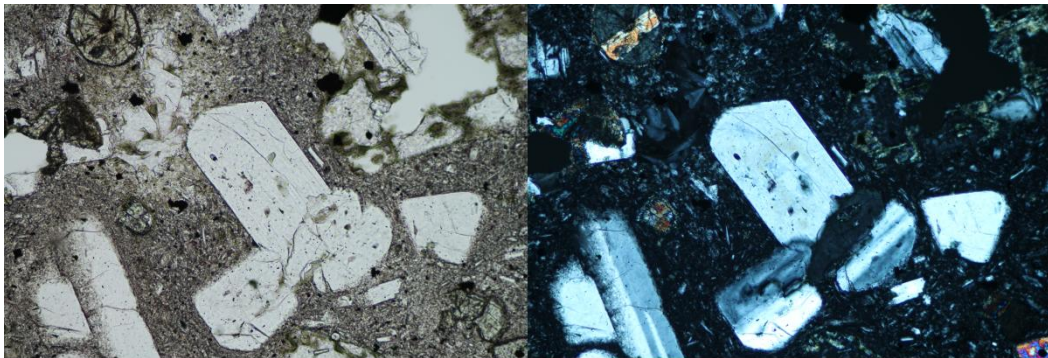


Slika 38. Primjer druze sitnih kristala prehnita koji su veliki oko 5 mm.

4.2. Mikrofiziografija uzoraka

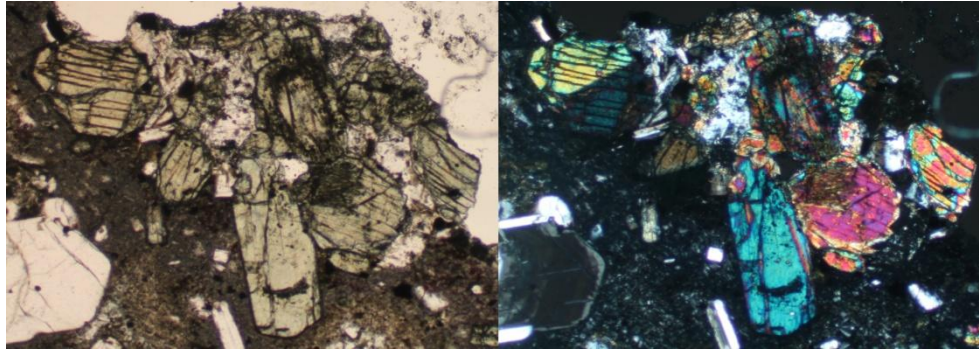
4.2.1. Lokalitet Gaveznica-Kameni Vrh

Uzorci su porfirne strukture za koju su karakteristična krupnija zrna (fenokristali) u sitnozrnatoj osnovi što je obilježje efuzivnih magmatskih stijena. Veća, iskristalizirana i uglavnom idiomorfna mineralna zrna bez vidljive preferirane orijentacije nalaze se u amorfnom matriksu. Prisutno je oko 60 vol. % plagioklasa, 15 vol. % piroksena, 15 vol. % epidota i 10 vol. % devitificirana zrnca vulkanskog stakla, uz akcesorno pojavljivanje sekundarnih minerala iz grupe zeolita, te opákih minerala. Cijela stijena zahvaćena je hidrotermalnim procesima pri čemu je nastao epidot iz kalcijsko-aluminijskih minerala, kao i minerali grupe zeolita.

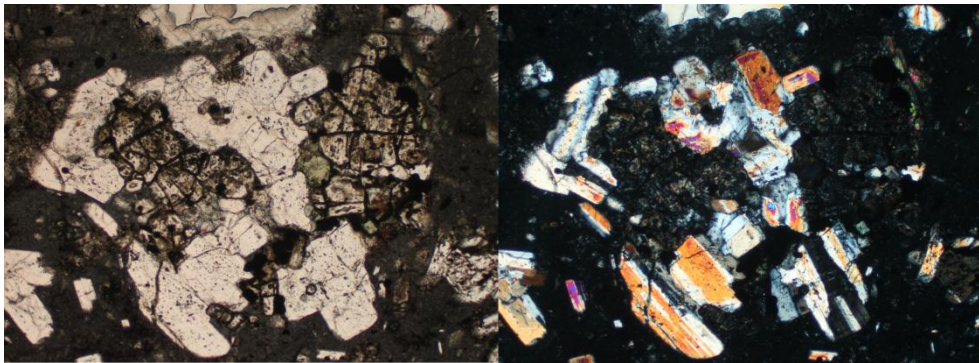


Slika 39. Zrna plagioklasa u sitnozrnatom matriksu na kojima se mogu uočiti uklopke drugih minerala, -N (lijevo) i +N (desno), povećanje 10x (širina vidnog polja: 1,4 mm).

Plagioklase (Slika 39) karakterizira zonalnost i polisintetske sraslačke lamele. Idiomorfna zrna se međusobno isprepliću i slučajno su orijentirana, a neka su djelomično i sericitizirana. Mogu biti poprilično velikih dimenzija (do 5 mm). Neka zrna sadrže i uklopke drugih minerala poglavito biotita i opákih minerala duž sraslačkog šava. Mjerenjem kutova karakterističnog presjeka iz zone simetrijskog potamnjenja, te određivanjem molarnog udjela anortitne komponente plagioklasi su određeni kao andezini s 30-50 % An. Pirokseni (Slika 40) dolaze u vidu hipidiomorfnih do idiomorfnih kristala. Prisutni su karakteristični osmerostrani i kvadratični poprečni presjeci s dva gotovo okomita sustava kalavosti, te uzdužni presjeci oblika pravokutnika. Zrna su raspucala, često dolaze u nakupinama, a mogu se naći i sraslaci. Na nekim mjestima proraštaju s plagioklasima. Zeleno obojena raspucala zrna epidota većinom su oblika nepravilnih šesterokuta, a rijetko se nađu izduženi alotriomorfni oblici. Svijetlosmeđa do zelenkasta zrna vulkanskog stakla (Slika 41) su devitificirana pri čemu su formirane ćelije s djelomično iskristaliziranim sitnim kristalima.

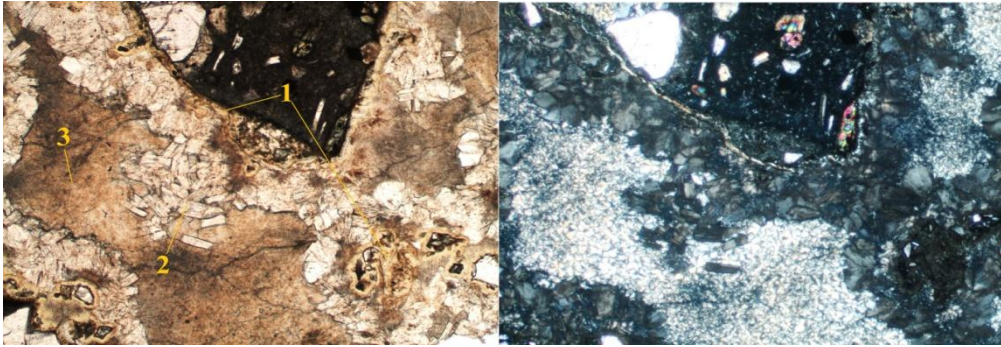


Slika 40. Nakupina zrna piroksena -N i +N, povećanje 2,5x (širina vidnog polja: 2,8 mm).



Slika 41. Devitificirano vulkansko staklo proraštano s plagioklasima -N i +N, povećanje 2,5x (širina vidnog polja: 5,3 mm)

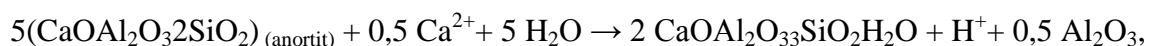
U pukotinama i manjim šupljinama u stijeni prisutne su ahatne zone (Slika 42) građene od sekundarnih, naknadno nastalih minerala. Na kontaktu sa stijenom nalazi se tanka žuto do svijetlosmeđa amorfna zona koja je s uključenim analizatorom uvijek tamnosiva do potpuno crna. Riječ o vulkanskom staklu iz kojeg su alteracijskim procesima nastali zeoliti. Zeoliti dolaze u vidu tankih štapičastih minerala koji se zrakasto šire od ruba amorfne zone prema središtu pukotine. Kristalići su bezbojni, idiomorfnog habitusa i relativno niskog reljefa, a ponegdje međusobno proraštaju. Interferiraju u sivoj boji prvog reda. Središnja zona je svijetlosmeđe obojena i sastavljena od sitnih, radijalno zrakasto raspoređenih zrna koja se razlučuju samo s uključenim analizatorom. Riječ je o mikrokristalastoj siliki preostaloj od formiranja zeolitnih zona. Prema navedenim strukturnim obilježjima i mineralnom sastavu stijena je određena kao bazalt.



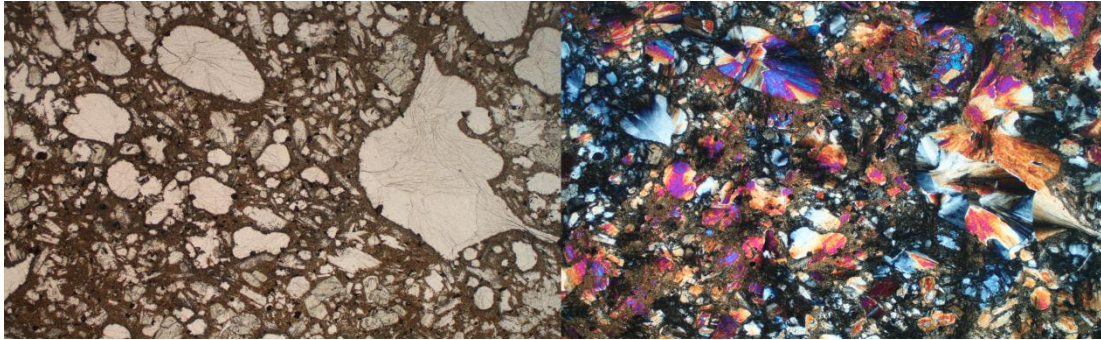
Slika 42. Zone ahata: 1- amorfno vulkansko staklo, 2- idiomorfni kristalići zeolita, 3- središnja zona koju čini mikrokristalasta silika, -N i +N, povećanje 2,5x (širina vidnog polja: 5,3 mm).

4.2.2. Lokalitet Komiža, Vis

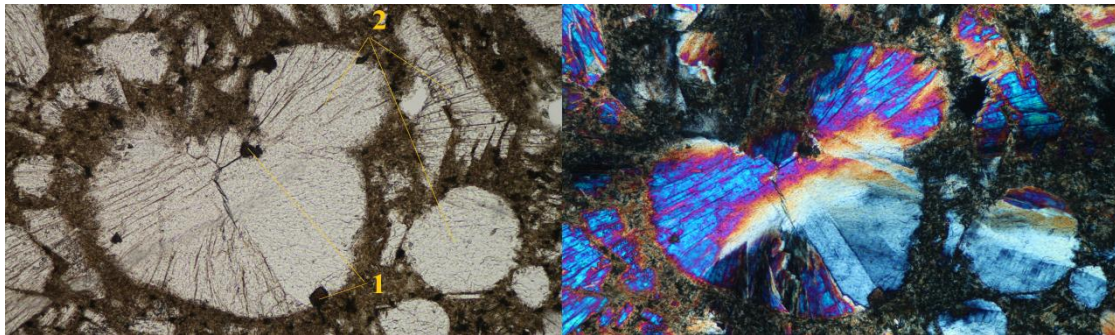
Uzorke karakterizira porfirna i mandulasta ili amigdaloidna tekstura (Slika 43) koja se odlikuje brojnim šupljinicama nastalih ekspanzijom plinova za vrijeme kristalizacije ili skrutnjavanja magme, a koje su naknadno ispunjene sekundarnim mineralima. Nađeni su sljedeći minerali: prehniti (~50 vol. %), plagioklasi (~30 vol. %), pirokseni (~15 vol. %) i biotiti (~5 vol. %). Prehnit (Slika 43, 44) je sekundarni mineral prisutan u okruglastim vezikulama u stijeni. Kristali su bezbojni, izduženi i tankoštapičasti, te lepezasto ili radijalnozrakasto raspoređeni unutar šupljina. Interferira do crvene boje 2. reda, a nerijetko pokazuje anomalno plavu ili smeđu interferencijsku boju. Također pokazuje undulozno potamnjenje. Često je asociiran s biotitom i plagioklasima, a ponegdje i piroksenom. Alteracijski proces prehnitizacije može se opisati jednadžbom prema Coleman (1967):



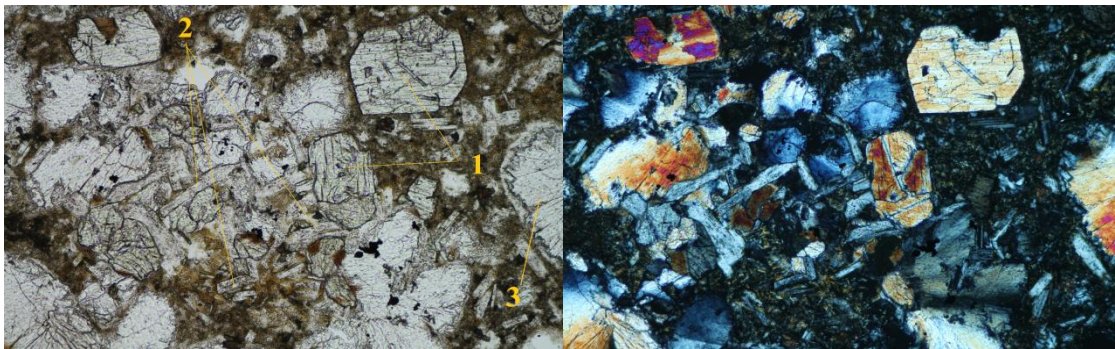
prema kojoj prehnit nastaje iz anortita, bazičnog plagioklasa uz povišenu koncentraciju kalcija. Plagioklasi (Slika 45) su idiomornog habitusa, karakterizirani polisintetskim sraslačkim lamelama, a često su zonalni i međusobno proraštaju. Neka zrna zahvaćena su procesom sericitizacije. Pokazuju undulozno potamnjenje i ponegdje ispunjavaju vezikule u stijeni gdje rastu od ruba prema središtu šupljine (Slika 45) uz porast veličine zrna, gdje se pojavljuju zajedno s prehnitom koji je nastao naknadno. U takvim šupljinama uz rub s plagioklasima se javlja i biotit. Također se mogu naći manje vezikule u potpunosti ispunjene plagioklasima. Mjerenjem kutova iz zone simetrijskog potamnjenja određeni su kao andezini s 30-50 % anortitne komponente.



Slika 43. Amigdaloidna tekstura i porfirna struktura, šupljine su ispunjene prehnitima, - N i +N, povećanje 2,5x (širina vidnog polja: 5,3 mm).



Slika 44. Vezikula s prehnitom (2) i sitnim zrnima biotita (1), -N i +N, povećanje 10x (širina vidnog polja 1,4 mm).



Slika 45. Proraštanje piroksena (1) i plagioklasa (2). Na slici se vidi i vezikula ispunjena prehnitom, a na njenom rubu su zrna plagioklasa (3). -N i +N, povećanje 10x (širina vidnog polja: 1,4 mm).

Zrna piroksena (Slika 45) su idiomorfna, većinom poprečnog presjeka s dva sustava kalavosti i smeđe boje. Često dolaze u nakupinama. Biotit je sitnozrnati i javlja se gotovo isključivo u vezikulama gdje je okružen prehnitom (Slika 44) ili, kako je već navedeno, uz rub vezikule s plagioklasima. Zrna su alotriomorfna, okruglasta i alterirana. Stijena je prema strukturi, teksturi i mineralnom sastavu određena kao efuzivna magmatska stijena, bazalt do andezit, koja je zahvaćena postmagnatskim hidrotermalnim procesima koji su i doveli do prehnitizacije.

4.3. Rezultati fazne analize

Rezultati fazne analize prikazani su tablično, s međumrežnim razmakom d i relativnim intezitetima I_{rel} , te rendgenogramima.

4.3.1. Ahat

Na uzorcima ahata izdvojene su i analizirane dvije zone. XRD metodom utvrđeno je da su minerali bijele zone mordeniti (Tablica 1, Slika 46), a karamel-smeđe zone klinoptiloliti (Tablica 1, Slika 47). Difrakcijski maksimumi mordenita na rendgenogramu smeđe obojene zone ahata (Slika 47) vjerojatno su posljedica nehomogenosti uzorka.

Oba minerala pripadaju grupi zeolita, alumosilikatnim mineralima koji mogu nastati hidrotermalnim alteracijama drugih tektosilikata. Mordenit $((Ca,Na_2K_2)[Al_2Si_{10}O_{24}] \cdot 7H_2O)$ je vlaknasti zeolit karakteriziran gustim agregatima sitnih, bijelo obojenih igličastih i vlaknastih kristala (Slika 48). Klinoptilolit $((Na,K,Ca_{0,5}Sr_{0,5}Ba_{0,5}Mg_{0,5})_6[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot \approx 20H_2O)$ pripada skupini listastih zeolita i dolazi u gusto raspoređenim tankopločastim kristalićima smečkaste boje (Slika 48).

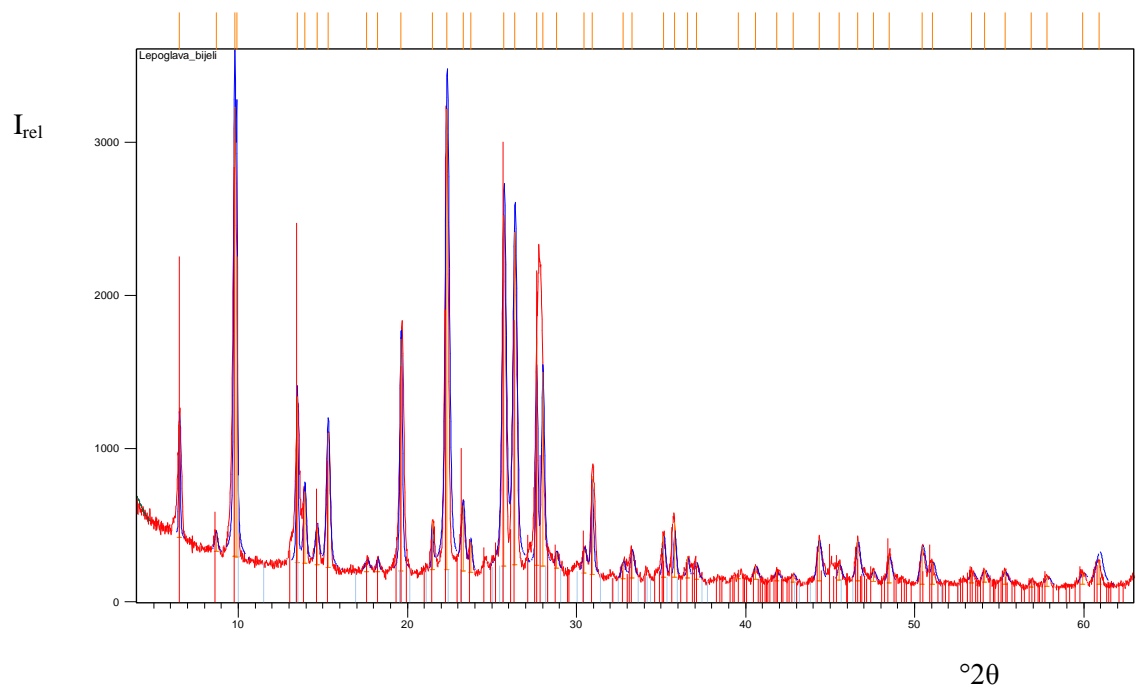
U ranijim istraživanjima lepoglavskog andezitno-piroklastičnog kompleksa Šoufek i dr. (1995) ustanovili su prisustvo više zeolita s visokim sadržajem silicija, a to su heulandit, koji se javlja u pločastim kristalićima, vlaknasti mordenit i dachiardit koji dolazi u radijalnozrakastim nakupinama. Ustanovljene su i dvije generacije opala-CT, montmorilonit i pirit.



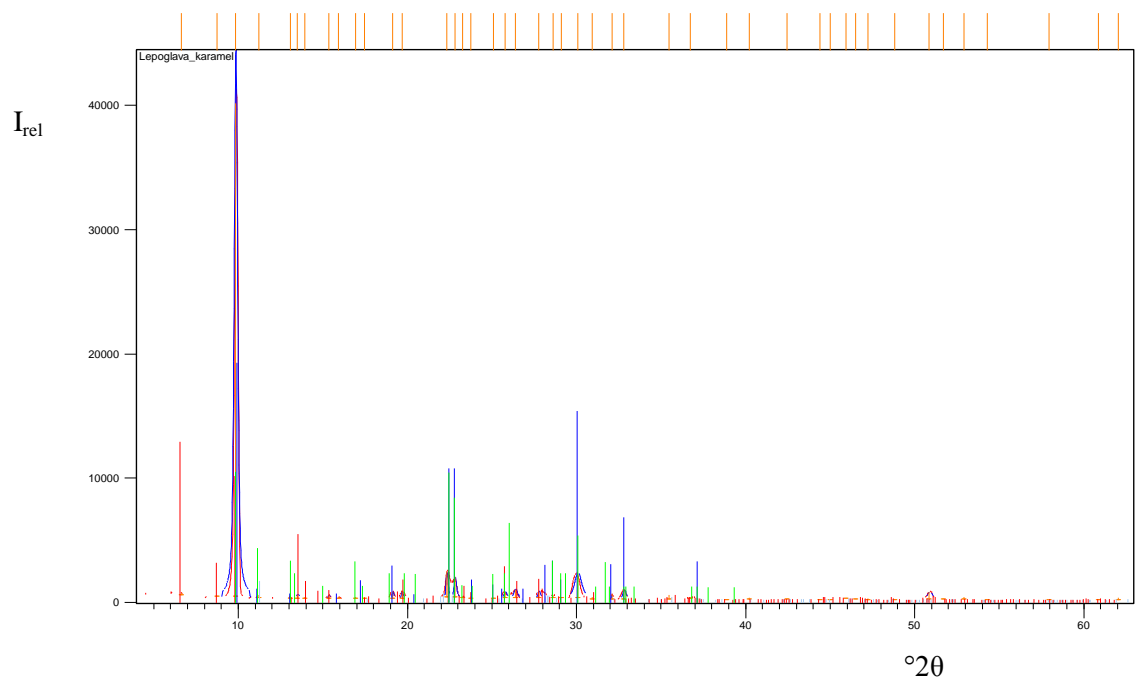
Slika 48. Fotografije snimljene skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM). Na slici lijevo uočavaju se sitna vlakanca mordenita sa sferulama opala-CT iz žile alterirane piroklastične stijene iz Lepoglave; na slici desno dan je primjer pločastog klinoptilolita također sa sferulama opala-CT (preuzeto iz: Šoufek i dr., 1995; Morbidelli i dr., 1999).

Tablica 1. Usporedni podatci za dobivene minerale (mordenit, klinoptilolit) analiziranih zona ahata.

mordenit		klinoptilolit	
d (Å)	I _{rel}	d (Å)	I _{rel}
13,53976	25	13,34700	1
10,18137	4	10,10497	1
9,03390	97	8,97440	100
8,92494	65	7,87930	1
6,57219	36	6,76166	1
6,35310	16	6,56660	1
6,04511	8	6,35939	1
5,78521	30	5,77116	1
5,03949	2	5,56778	1
4,86212	3	5,23359	1
4,52343	50	5,07616	1
4,13986	11	4,64010	2
3,97772	100	4,50986	2
3,81984	14	3,97969	5
3,74797	7	3,89700	4
3,46503	76	3,82200	1
3,38286	72	3,74498	1
3,22803	49	3,54668	1
3,18623	42	3,45742	1
3,09792	4	3,37990	2
2,93440	5	3,21456	2
2,89299	21	3,11853	1
2,73408	4	3,07015	1
2,69237	6	2,97184	5
2,55276	9	2,88936	1
2,50771	12	2,78933	1
2,45693	4	2,72971	2
2,42382	4	2,53071	1
2,27673	1	2,44668	1
2,22305	3	2,31655	1
2,15996	2	2,24280	1
2,11245	2	2,12901	1
2,04311	9	2,04037	1
1,99158	4	2,01364	1
1,94770	9	1,97484	1
1,91204	2	1,95345	1
1,87691	6	1,92478	1
1,80877	8	1,86621	1
1,78884	5	1,79602	2
1,71649	2	1,76756	1
1,69456	3	1,73031	1
1,66037	3	1,68926	1
1,61805	1	1,59111	1
1,59419	2	1,52191	1
1,54351	2	1,49446	1
1,52014	5		



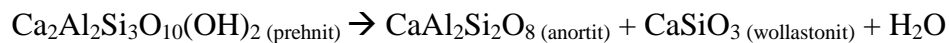
Slika 46. Rendgenogram bijele zone ahata (mordenit).



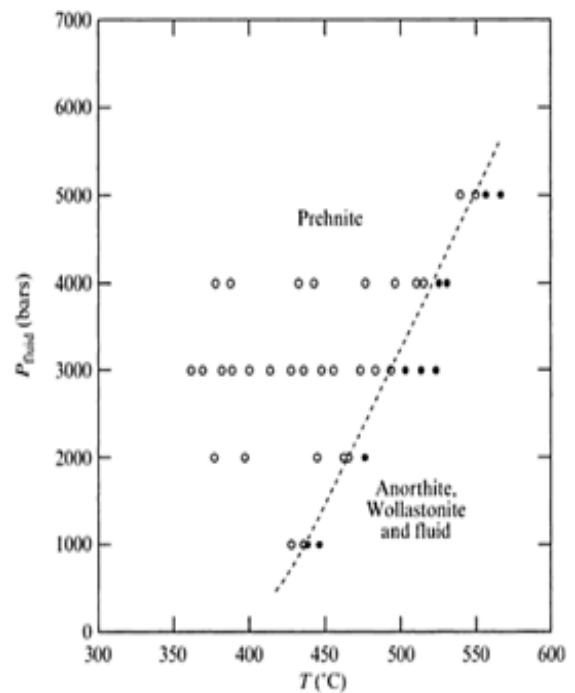
Slika 47. Rendgenogram karamel-smeđe zone ahata (klinoptilolit).

4.3.2. Prehnit

Rezultati fazne analize prehnita prikazani su na slici 49 i tablici 2. Rendgenskom difrakcijom dobiven je čisti prehinit. Uzorci su snimani uz postupni porast temperature u svrhu određivanja raspada strukture. Parametri jediničnih ćelija prikazani su u tablici 3. Na slici 50 prikazano je ponašanje strukturnih parametara jedinične ćelije a, b, c i volumena V u ovisnosti o temperaturi žarenja. Svi parametri pokazuju relativno isto ponašanje pri istim temperaturama žarenja. Povišenjem temperature dolazi do polaganog porasta dimenzija jedinične ćelije. Na temperaturi od 750 °C parametri uočavaju su prve naznake raspada kristalne strukture. Na temperaturama višim od 800 °C dolazi do naglog smanjenja dimenzija jedinične ćelije što ukazuje na potpuni raspad strukture. Prehinit se raspada na više faza, anortit i wollastonit uz vodu, što se može prikazati kemijskom jednačbom:



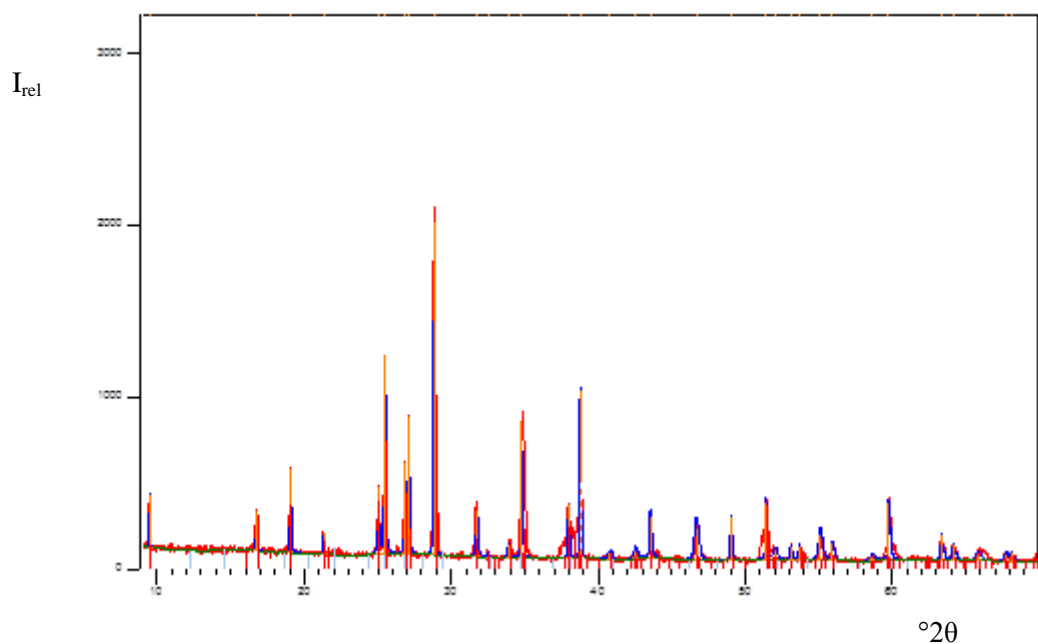
U ranijim istraživanjima stabilnosti prehnita uočen je isti trend ponašanja strukturnih parametara pri istim temperaturama žarenja (Liou, 1971). Liou (1971) također navodi uvjete tlaka i temperature pri kojima je prehinit perzistentan, te pri kojima dolazi do raspada na wollastonit i anortit ili do nastanka prehnita iz spomenutih minerala. Dijagram p-T uvjeta za metastabilnu ravnotežu između prehnita, wollastonita i anortita prikazan je na slici 51. Prehinit kristalizira u rasponu od 350° do 530 °C pri tlaku iznad 2 kbara, a na nižim temperaturama koegzistiraju anortit i wollastonit. Newton (1966) navodi da je minimalna temperatura na kojoj su stabilni i istodobni wollastonit i anortit 600 °C pri tlaku od 2 kbara. Na stabilnost prehnita veliki utjecaj ima tlak. Što je tlak veći, time je izraženiji njegov rast, odnosno raspad (Fyfe i dr., 1958.; Coombs, 1960.; Liou, 1971).



Slika 51. P-T dijagram za metastabilnu ravnotežu prehinit = anortit + wollastonit + fluid; bijeli kružići - nastanak prehnita iz anortit + wollastonit + fluid; crni kružići - rast anortit + wollastonit na račun prehnita (preuzeto iz: Liou, 1971).

Tablica 2. Podatci dobiveni XRD metodom za prehnit.

d (Å)	I _{rel} (%)
1,77612	8
1,75648	16
1,72371	12
1,70583	26
1,66571	7
1,64204	20
1,57324	60
1,54661	27
1,46693	41
1,45029	100
1,41778	14
1,38292	2
1,37549	4
12,09719	41
9,33963	16
5,29470	50
4,65938	24
4,16635	2
3,55945	3
3,49622	13
3,32204	9
3,29115	13
3,09986	17
2,82060	3
2,75425	4
2,64501	4
2,57948	7
2,37023	5
2,32142	2
2,32076	17
2,20936	8
2,12376	4
2,07723	2
1,94514	2

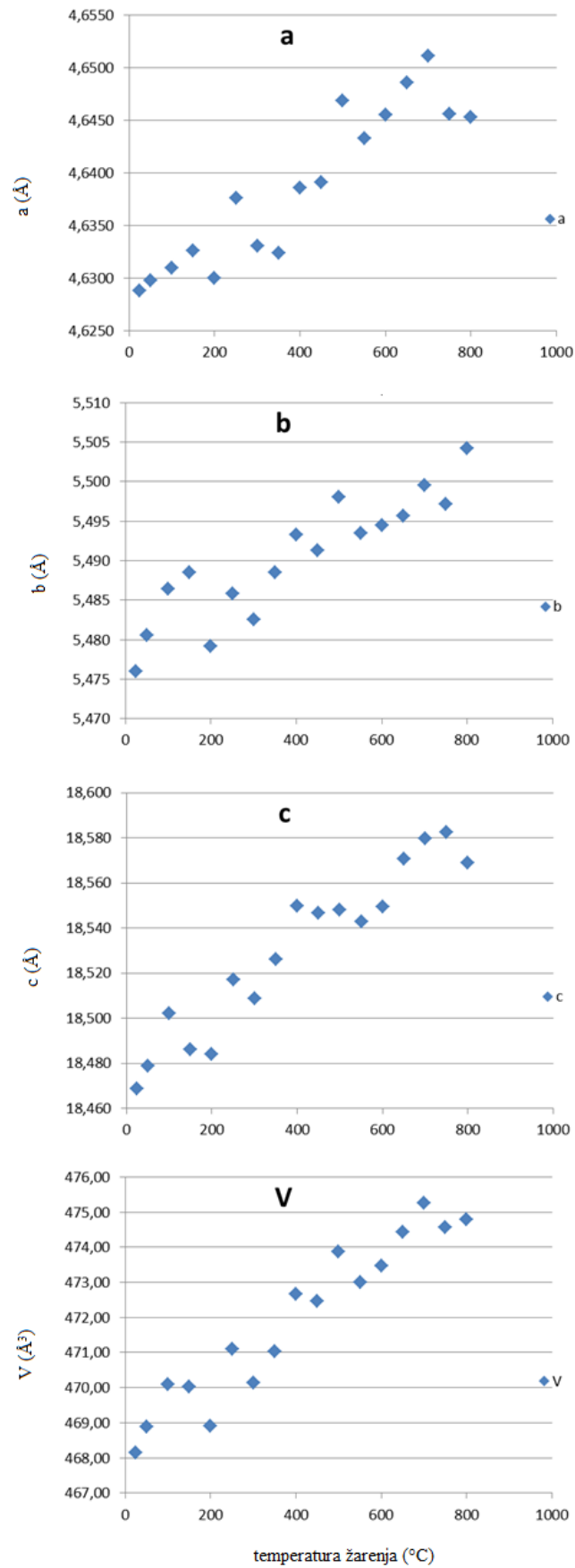


Slika 49. Rendgenogram prehnita.

Tablica 3. Parametri jediničnih ćelija prehnita s navedenom temperaturom žarenja.

T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
25	4,6288(3)	5,4760(3)	18,469(1)	468,14(4)
50	4,6298(3)	5,4806(3)	18,479(1)	468,89(4)
100	4,6310(4)	5,4864(3)	18,5021(8)	470,09(4)
150	4,6326(4)	5,4885(3)	18,4863(8)	470,03(4)
200	4,6300(4)	5,4792(4)	18,484(1)	468,92(4)
250	4,6376(4)	5,4858(3)	18,517(8)	471,11(4)
300	4,6331(4)	5,4826(4)	18,509(1)	470,15(5)
350	4,6324(4)	5,4885(3)	18,5262(8)	471,03(4)
400	4,6386(4)	5,4933(3)	18,550(1)	472,67(4)
450	4,6391(3)	5,4913(2)	18,5467(8)	472,47(4)
500	4,6469(3)	5,4981(2)	18,548(1)	473,88(4)
550	4,6433(4)	5,4935(2)	18,5429(8)	473,00(4)
600	4,6455(4)	5,4945(2)	18,5496(1)	473,48(4)
650	4,6486(4)	5,4957(3)	18,5707(8)	474,44(4)
700	4,6511(4)	5,4995(3)	18,5798(8)	475,25(4)
750	4,6456(4)	5,4972(3)	18,5827(8)	474,56(4)*
800	4,6453(4)	5,5042(8)	18,569(1)	474,79(6)*
850	Potpuni raspad			

- *parcijalni raspad



Slika 50. Strukturni parametri jedinične ćelije a, b, c i V u ovisnosti o temperaturi.

4.4. Indeksi loma

Analizom poliranih uzoraka na refraktometru s oba lokaliteta utvrđeni su indeksi loma minerala i dobiveni su sljedeći rezultati prikazani u tablici 4. Na svim uzorcima ahata, uz njihovo rotiranje i pomicanje, izmjereni su indeksi loma u rasponu od 1,530 (\pm 0,002) do 1,542 (\pm 0,002) što odgovara literaturnim podacima za kremen. Svi indeksi određeni su na središnjoj, najdebljoj zoni ahata, osim na uzorku A2 gdje su zone zbijene, a indeksi su mjereni duž cijelog uzorka. Na uzorku A3 nije bilo moguće precizno odrediti indeks loma jer je uzorak prevelik i time nije postignuta ravna površina uzorka. Zbog toga se zraka svjetlosti lomi pod drugačijim kutem (većim ili manjim) i time bi se dobili krivi indeksi loma.

Na uzorcima prehnita, postupnim zakretanjem i pomicanjem, dobivene su minimalne i maksimalne vrijednosti u rasponu od 1,612 (\pm 0,002) do 1,630 (\pm 0,002) što također odgovara vrijednostima navedenim u literaturi. Indeksi su najjasniji kod zelenih prehnita i kao takvi se lakše određuju nego na preostalim analiziranim primjercima. Na njima su, upravo zbog toga, zakretanjem češće dobivene najviše vrijednosti indeksa loma s jasnom i oštrom granicom u vidnom polju refraktometra. Prema Bermanec i Slovenec (2006) indeksi se mijenjaju ovisno o kemijskom sastavu i to prvenstveno prema sadržaju željeza. U tablici 4 navedene su vrijednosti koje su prevladavale prilikom mjerenja na refraktometru i koje su dobivene iz jednog promatranog položaja, a na svim mjerenim uzorcima se uočavaju navedene maksimalne i minimalne vrijednosti.

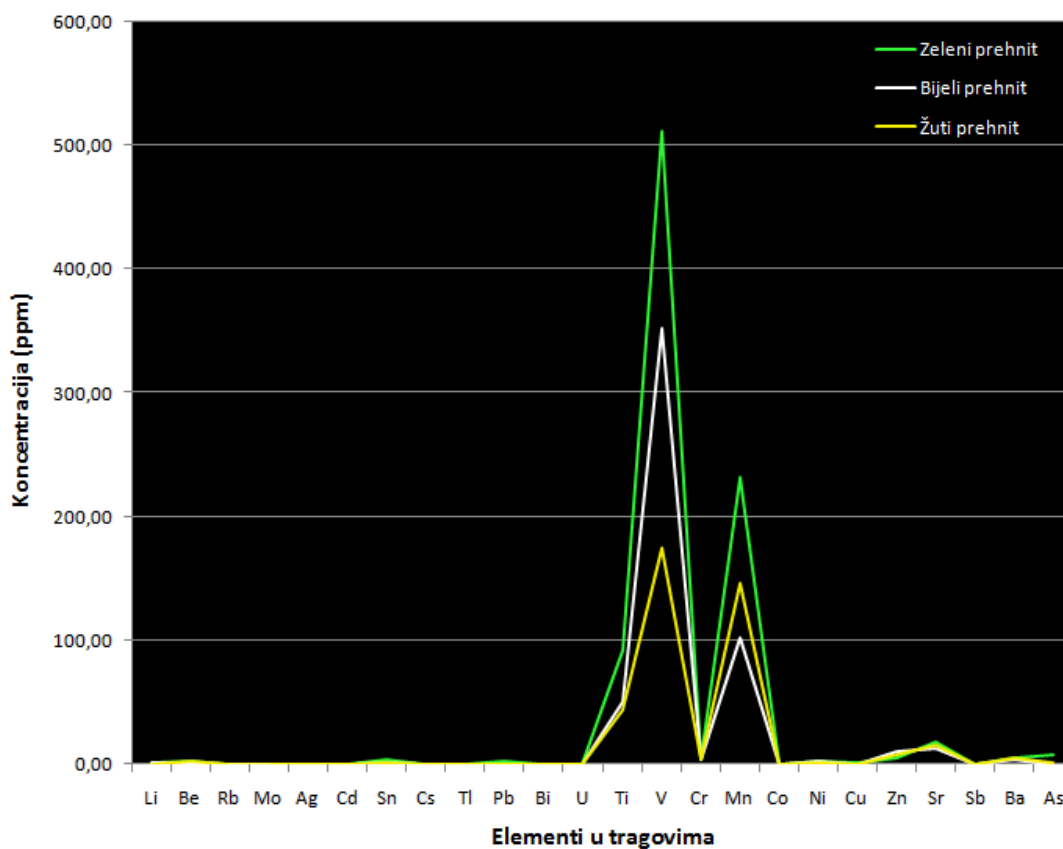
Tablica 4. Indeksi loma poliranih uzoraka ahata i prehnita dobiveni mjerenjem na refraktometru.

Analizirani uzorci ahata i prehnita	Izmjereni indeksi loma
A1	1,540
A2	1,535
A3	-
A4	1,542
P1	1,622
P2	1,635
P3	1,615
P4	1,630

4.5. Rezultati elementne analize prehnita

Elementi u tragovima bijelog, zelenog i žutog prehnita dobiveni ICP-MS metodom prikazani su u tablici 5. Prema razini koncentracija razlikujemo tri grupe elemenata: V i Mn prisutni su u koncentracijama većim od 100 ppm, zatim pri koncentraciji 1-100 ppm prisutni su elementi Be, Ti, Cr, Ni, Zn, Sr i Ba, a elementi Rb, Mo, Ag, Cd, Cs, Bi, U, Co i Sb imaju koncentracije niže od 1 ppm. Elementi Li, Sn, Cu, As i Pb za pojedini tip uzorka pokazuju vrijednosti niže ili više od 1 ppm. Koncentracija talija nije određena jer je niža od granice detekcije korištene analitičke tehnike, odnosno manja je od 0,01 ppm.

Usporedni dijagrami koncentracija za tri tipa mjerenih uzoraka prehnita prikazani su na slici 52. Može se uočiti da zeleni prehnit pokazuje najveću obogaćenost na elemente u tragovima u odnosu na bijeli i žuti. Također, uočava se isti trend rasta i pada koncentracija elemenata za sva tri prehnita. Koncentracije pojedinih elemenata (Sr, Cr, Sb, Zn, U, Bi, Cd, Sn, Mo) su približno jednake i mogu se smatrati konstantnima za sva tri tipa uzoraka. Žuti prehnit u odnosu na bijeli ima veću koncentraciju Mn, te u manjoj mjeri Ba i Be, dok su ostali elementi zastupljeniji u bijelom prehnitu.



Slika 52. Usporedni dijagrami zastupljenosti elemenata u tragovima u zelenom, bijelom i žutom prehnitu.

Tablica 5. Koncentracije elemenata u tragovima za zeleni, bijeli i žuti prehnit dobivene ICP-MS metodom.

Elementi u tragovima (ppm)	Bijeli prehnit	Zeleni prehnit	Žuti prehnit
Li	0,677	1,14	0,478
Be	1,11	2,98	2,05
Rb	0,238	0,235	0,165
Mo	0,0515	0,0560	0,0415
Ag	<LOD	0,0560	<LOD
Cd	<LOD	0,0190	0,0130
Sn	0,908	2,26	1,09
Cs	0,0420	0,0280	0,0165
Tl	<LOD	<LOD	<LOD
Pb	0,478	2,73	0,577
Bi	0,0175	<LOD	0,0160
U	0,127	0,0940	0,132
Ti	52,6	91,1	45,2
V	364	498	181
Cr	3,28	3,19	3,54
Mn	104	227	148
Co	0,103	0,0565	0,0330
Ni	2,58	3,01	4,00
Cu	0,300	1,02	0,852
Zn	7,90	10,6	6,95
Sr	13,8	18,7	16,1
Sb	0,0340	0,103	0,0415
Ba	4,13	5,00	5,28
As	0,174	5,54	2,20

5. Rasprava

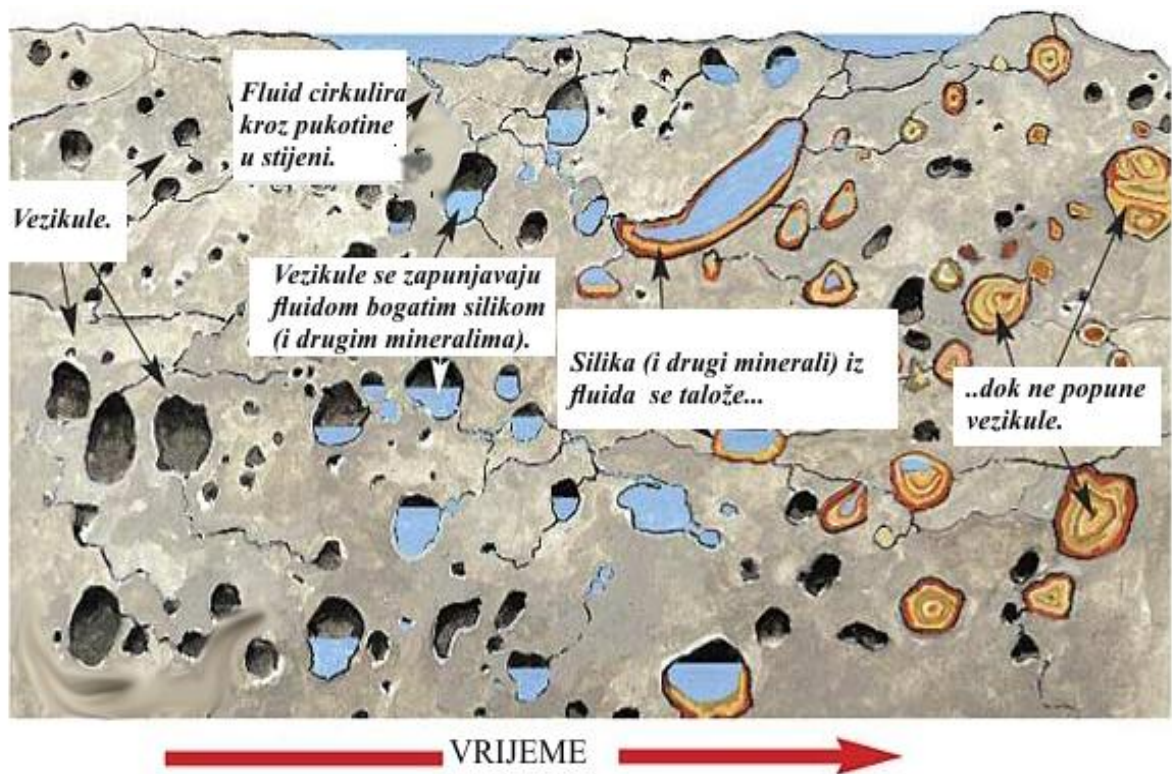
5.1. Ahat

Minerogenetski model ahata u magmatskom kompleksu u Lepoglavi opisan je s petrološkog i geokemijskog aspekta. Prema Pamić i dr. (1995) stijena domaćin ahata, bazalt do andezit, nastala je izdizanjem gornjeg plašta što je dovelo do riftnih procesa i magmatizma na području današnjeg Hrvatskog zagorja. U kasnijem, post-magmatskom događaju dolazi do alteracije stijena. Tibljaš i Jelavić (2013) navode kao mogući uzrok alteracije, a time i nastanka zeolita u zonama ahata, dijagenezu tonjenja. Porastom dubine dolazi do porasta temperature i fluidi prisutni ispod površine Zemlje u takvim područjima postaju topliji s temperaturom od 70° do 150°C. Takvi hidrotermalni fluidi cirkuliraju kroz veliki volumen stijene uzrokujući određene izmjene. Kako bi se precipitali zeoliti, otopine moraju biti alkalne s relativno visokim pH (>9) jer se time pospješuje mobilnost silike iz koje se kasnije formira ahat (Deer i dr., 2013). Svaki nastali ahat može se smatrati zasebnim koloidnim sustavom. Koloidi su prema definiciji sitne čestice, bilo krute, tekuće ili plinovite, veličine od 1 µm do 1 nm koje su raspršene u nekoj drugoj tvari, najčešće vodi. Sustav građen od koloidnih čestica u suspenziji naziva se koloidnim sustavom (Krauskopf, 1967). Ako je otopina prezasićena silikom, postupno dolazi do formiranja koloidne otopine silike ili silika sóli. Silika je otopljena u formi slabe silicijeve kiseline (H₄SiO₄):



U uvjetima visoke koncentracije silika sóli nastaje želatinozni precipitat što je karakteristično samo za alkalne otopine. Cirkuliranjem vrućih i alkalnih otopina, dolazi do otapanja silikata, kremenata ili amorfno vulkanskog matriksa i izluživanja SiO₂, čime raste koncentracija silike u otopini. U vrućim otopinama njena koncentracija može biti poprilično visoka (i do 350 ppm na 90 °C). Koagulacija silike potpomognuta je elektrolitima u otopini koji su pozitivno nabijeni što je u suprotnosti s negativnim nabojem silike. Prema tome, kad pozitivno nabijeni ioni (kao Mg²⁺, Ca²⁺, N⁺, K⁺) uđu u otopinu, koloidne čestice silike koaguliraju i nastaje silika gel (Krauskopf, 1967). Reakcijom takvih iona i silike precipitiraju se silikatni minerali, odnosno zeoliti. Za koloide u formi gela karakteristični su savijeni i različito obojeni ovojci tzv. "Liesegang prstenovi", za što je najbolji primjer upravo ahat. Iz otopina silike, koje su ostale zarobljene u pukotinama i šupljinama stijene, formiraju se ahatne zone obavijajući stijenske takvih šupljina. Tome u doprinos idu euhedralne, pravilne forme kristala zeolita koji rastu prema središtu šupljine. Prvotno je u šupljinama formiran tanki amorfni sloj stakla s

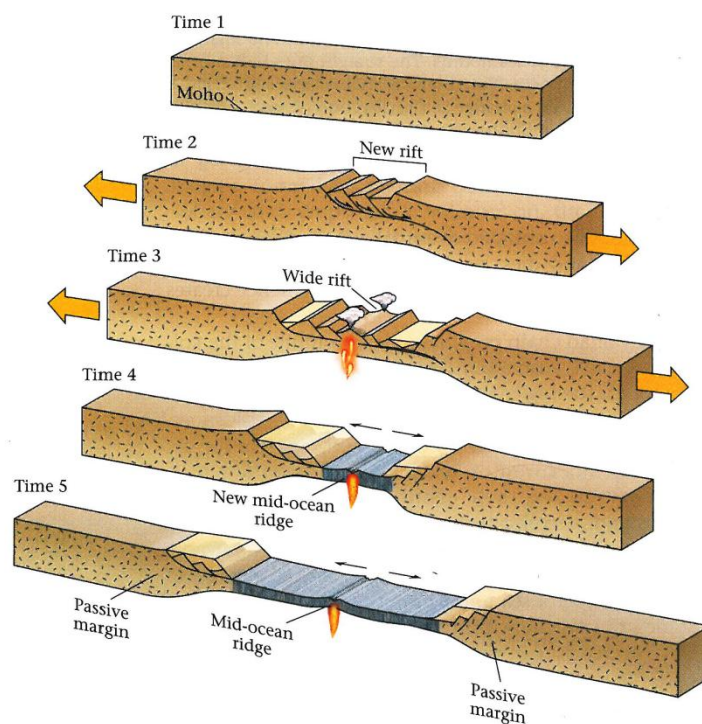
visokim udjelom SiO_2 iz kojeg su s vremenom rasli minerali grupe zeolita. Prvi mineral koji se istaložio iz otopine bogate silikom je mineral klinoptilolit na račun kojega, povećanjem dubine, a time i temperature, raste vlaknasti mordenit. Oba minerala karakteristična su za hladnije i pliće dijelove kore na dubinama manjim od 650 m (Deer i dr., 2013). U središnjoj zoni ahata nalazi se preostala silika koja s vremenom može iskristalizirati u čisti kremen. Shema pretpostavljenog genetskog modela ahata prikazana je na slici 53.



Slika 52. Genetski model ahata: hidrotermalni fluidi obogaćeni na siliku cirkuliraju kroz pukotine i šupljine u stijeni te ih zapunjavaju silikom i drugim mineralima (zeoliti) obavijajući stijenke pukotine dok u potpunosti ne ispune šupljine (preuređeno i preuzeto iz: <http://www.kollathdesign.com/naturalhistory.php>).

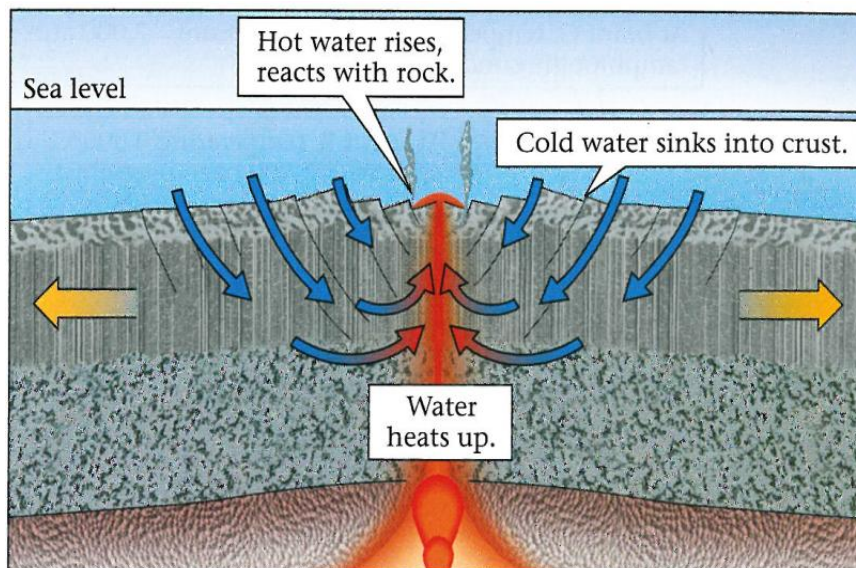
5.2. Prehnit

Ekstenzijski pokreti na području današnjih Dinarida doveli su do riftnog magmatizma i formacije magmatskih stijena. Permo-trijaske magmatske stijene otoka Visa pokazuju razvoj od ranog intrakontinentalnog do naprednog riftovanja i oceanizacije (Slika 54) uslijed otvaranja oceana Tethys (Pamić i Balen, 2005). Prilikom efuzije bazaltne magme na srednjeoceanskom grebenu, vrenjem plinova otopljenih u rastaljenoj magmi formirane su brojne vezikule. Morska voda cirkulirala je kroz takve vruće bazalte čime je postajala sve toplija i počela je djelovati na okolne stijene kao hidroterma (Slika 55). Hidrotermalni fluidi prodirali su kroz pukotine i šupljine formiranih magmatskih stijena izlučivajući kemijske elemente i time su postajali sve bogatiji otopljenim tvarima. Cirkulacija fluida uzrokovala je retrogradni metamorfizam pri čemu su nastali novi, sekundarni minerali kao prehnit, pumpellyit i kalцит koji su ispunili vezikule stijene. Prehnit-pumpellyitna parageneza ukazuje na uvjete niskog stupnja metamorfizma pri temperaturi 200-300 °C i tlaku 2-3 kbara (Frey i dr., 1991).



Slika 54. Prikaz geodinamske evolucije riftnog magmatizma: uslijed ekstenzijskih procesa dolazi do pucanja kontinentalne kore i formiranja normalnih rasjeda; s vremenom dolazi do izdizanja i parcijalnog taljenja astenosfere, kora postaje sve tanja što dovodi do formiranja vulkana u riftu, a kasnije i srednjeoceanskog grebena i stvaranja novog oceana (preuzeto iz: Marshak, 2004).

Elementi u tragovima potvrđuju ovakav genetski model prehnita. Ukazuju na kontakt morske vode s još neohlađenom bazaltnom stijenom. Čvrsti dokaz marinske sredine je Sr, uz U i Ba (Baldi i dr., 1996). Također, Li kao lako topljiv element je čest u oceanima. As dolazi u marinskim sedimentima i njihovim trošenjem spaja se s uranilnim ionom te postaje mobilan i topljiv u vodi. Mo je jedan od najčešćih elemenata u oceanima gdje dolazi u obliku MoO_4^{4-} . S druge strane, ostali elementi kao Ti, V, Mn, Cr i Bi upućuju na porijeklo iz bazičnih magmatskih stijena. Prema tome, možemo zaključiti da su prehniti nastali miješanjem kemijskog sastava bazalta i cirkulirajuće morske vode tijekom hlađenja stijene. Ono što je također karakteristično za prehnite je promjena boje prilikom kristalizacije. Prvotno u šupljinama u stijeni kristaliziraju bijeli prehniti, a zatim zeleni i žuti. Kemijskom analizom dobiveno je da zeleni prehnit pokazuje najveću obogaćenost na elemente u tragovima, iako ne kristalizira prvi. Može se pretpostaviti da nakon formiranja bijelih prehnita iz hidrotermalne vode dolazi do prezasićenosti otopine na elemente u tragovima, pošto se oni vrlo lako izlučuju iz okolnog materijala. Promjena boje može se objasniti izomorfnom zamjenom Al^{3+} s Fe^{2+} , čime prehnit poprima zelenu boju. Osim željeza, na mjesto aluminija ulazi i Mn koji je zbog toga i najmanje zastupljen u bijelom prehnitu. Kako sredina postaje oksidativna, divalentno željezo djelomično oksidira i prelazi u trovalentno uzrokujući žuto obojenje prehnita.



Slika 55. Cirkuliranje morske vode kroz bazalte na srednjeoceanskom grebenu što uzrokuje retrogradni metamorfizam (preuzeto iz: Marshak, 2004).

Prisutnost prehnita u šupljinama u stijeni je petrografski dokaz za lokalnu mobilnost nekih glavnih elemenata. Cirkuliranje hidrotermalnih fluida kroz stijenu uzrokuje alteracije prisutnih minerala iskristaliziranih iz magme. Tulloch (1979) navodi da je nastanak prehnita u nekoj mjeri povezan s biotitom. Predlaže model prema kojemu iz biotita nastaje prehnit uslijed cirkuliranja voda bogatih kalcijem tijekom hlađenja magmatske stijene. Također navodi za mogući izvor kalcija bazične plagioklase koji uslijed alteracije (sericitizacije) otpuštaju ione kalcija i time obogaćuju hidrotermalne otopine pospješujući tako kristalizaciju prehnita iz kalcijem siromašnog biotita. Boles i Johnson (1983) i Shabani (2011) također uočavaju da biotit ima znatan utjecaj na kristalizaciju prehnita. No, na temelju mikroskopske analize stijenskih preparata s otoka Visa ne možemo direktno govoriti u kojoj mjeri je nastanak prehnita povezan s biotitima. Iako je asocijacija navedenih minerala česta, za daljnju raspravu i prihvaćanje ovakvog genetskog modela potrebno je provesti detaljne geokemijske analize magmatske stijene.

6. Zaključci

Mikroskopskom analizom stijena s istraživanih lokaliteta utvrđene su strukturne i teksturne karakteristike stijena kao i njihov modalni sastav, te optička svojstva ahata i prehnita. Prisutni minerali u stijeni s lokaliteta Gaveznic-Kameni Vrh su plagioklasi (~60 vol. %), pirokseni (~15 vol. %), epidoti (~15 vol. %) i devitrificirana zrna vulkanskog stakla (~10 vol. %), uz akcesorno pojavljivanje sekundarnih minerala iz grupe zeolita u pukotinama stijene, te opákih minerala. Stijena je određena kao efuzivna magmatska stijena - bazalt. Također su uočeni procesi sericitizacije.

Modalni sastav stijene iz Komiže na otoku Visu čine prehniti (~50 vol. %), plagioklasi (~30 vol. %), pirokseni (~15 vol. %) i biotiti (~5 vol. %). Stijena je također efuzivna magmatska, no zbog prisutnog biotita i manjeg udjela piroksena, određena je kao bazalt-andezit. Uočeni procesi alteracije su sericitizacija i prehnitizacija što ukazuje na niski stupanj metamorfizma pri temperaturi 200-300 °C i tlaku 2-3 kbara.

Metodom rendgenske difrakcije određene su zone ahata. Ustanovljeni su minerali mordenita u bijeloj zoni i klinoptilolita u karamel-smeđoj zoni ahata. Istom metodom provedenom na uzorcima s Visa potvrđeno je da se radi o prehnitu. Također su određene jedinične ćelije prehnita i ponašanje strukturnih parametara u ovisnosti o temperaturi. Rezultati su pokazali da prehnit pokazuje potpuni raspad strukture na wollastonit i anortit pri temperaturi većoj od 800 °C.

Na poliranim uzorcima ahata i prehnita određeni su indeksi loma čime je potvrđena determinacija istraživanih minerala. Uzorci prehnita pokazuju vrijednosti indeksa u rasponu od 1,612 ($\pm 0,002$) do 1,630 ($\pm 0,002$), a ahata u rasponu od 1,530 ($\pm 0,002$) do 1,542 ($\pm 0,002$).

Provedenim analizama na uzorcima ahata uz literaturne podatke ustanovljena je njegova moguća geneza. Formiranje ahata posljedica je dijageneze tonjenja i svaki nastali ahat može se smatrati zasebnim koloidnim sustavom. Iz vrućih koloidnih otopina silike, koje su ostale zarobljene u pukotinama i šupljinama stijene, dolazi do precipitacije zeolita i, na kraju, mikrokristalaste silike uslijed ulaska pozitivno nabijenih elektrolita u otopinu. Time istaloženi precipitati silike obavijaju stijenke vezikula i pukotina stvarajući zone ahata.

ICP-MS metodom izmjereni su elementi u tragovima tri tipa prehnita. Rezultati su pokazali da zeleni prehnit pokazuje najveću obogaćenost elementima u tragovima u odnosu na bijeli i žuti prehnit. Također, rezultati su u skladu s pretpostavljenim modelom geneze prehnita jer su dokaz kombinacije kemijskog sastava bazalta i morske vode. Prema tome, može se zaključiti da je za nastanak prehnita odgovorno cirkuliranje vruće morske vode kroz magmatske stijene prilikom njihova formiranja na srednjeoceanskom grebenu. Time su stijene zahvaćene metamorfnim procesima niskog stupnja pri temperaturi 200-300 °C i tlakovima 2-3 kbara.

Ustanovljen je redoslijed kristalizacije prehnita. Prvi iz hidrotermalnih fluida obogaćenih otopljenim tvarima kristaliziraju bijeli prehniti, a zatim zeleni, čija boje je posljedica izomorfne zamjene Al^{3+} sa Fe^{2+} , te žuti koji ukazuju na oksidativniju sredinu jer dolazi do nepotpune oksidacije željeza u Fe^{3+} .

Mirkoskopskom analizom prehnita utvrđena je i nerijetka asocijacija prehnita i biotita. Proučavanjem literature može se pretpostaviti moguća povezanost biotita s nastankom prehnita. No, provedena istraživanja na uzorcima stijena nisu zahvalna za dokazivanje i određivanje u kojoj i kolikoj mjeri biotit ima utjecaj na formiranje prehnita. Stoga, kako bi se to utvrdilo, u budućnosti bi trebalo provesti detaljnije geokemijske analize stijena domaćina i minerala.

7. Popis literature

Akasaka, M., Hashimoto, H., Makino, K., Hino, R. (2003): ^{57}Fe Mossbauer and X-Ray Rietveld studies of ferrian prehnite from Kouragahana, Shimane Peninsula, Japan. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 98, 31-40.

Aritoli, G., Quartieri, S., Deriu, A. (1995): Spectroscopic data on coexisting prehnite-pumpellyite and epidote-pumpellyite. *The Canadian Mineralogist*, 33, 67-75.

Baldi, F., Pepi, M., Burrini, D., Kniewald, G., Scali, D., Lanciotti, E. (1996): Dissolution of Barium from Barite in Sewage Sludges and Cultures of *Desulfovibrio desulfuricans*. *American Society for Biology*, 62 (7), 2398-2404.

Balić-Žunić, T.B., Šćavničar, S., Molin, G. (1990): Crystal structure of prehnite from Komiža. *European Journal of Mineralogy*, 2, 731-734.

Balogh, K., Colantoni, P., Guerrera, F., Majer, V., Ravasz-Baranyai, L., Renzulli, A., Veneri, F. & Alberini, C. (1994): The medium-grained gabbro of the Jabuka islet ("Scoglio del Pomo", Adriatic Sea). *Geologia (Bologna)*, 56 (2), 13-25.

Barić, Lj. (1982): Uz izložbu 'Drago kamenje' u Mineraloško-petrografskom muzeju u Zagrebu. *Mineraloško-petrografski muzej*, 40-49.

Bermanec, V (1999): Sistematska mineralogija - mineralogija nesilikata. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Targa, Zagreb, 264 str.

Boles, J., Johnson, K. (1983): Influence of mica surfaces on pore water pH. *Chemical Geology*, 43, 303-317.

Borović, I., Marinčić, S., Majcen, Ž., Rafaeli, P., Mamužić, P. (1975): Osnovna geološka karta 1:100 000, list Vis K 33-33. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.

Borović, I., Marinčić, S., Majcen, Ž., Magaš, N. (1977): Tumač Osnovne geološke karte, list Vis 1:100 000. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd, 1-42.

Brezniščak, R. (1998): Lepoglavski ahat. Priroda, Hrvatski prirodoslovni muzej, Zagreb, 12-13.

Carella, R. (1961): Nuova osservazioni sull'isola di Lissa (Vis) in Jugoslavia. *Bollettino della Societa Geologica Italiana*, 80, 27-37.

Coleman, R. G. (1967): Low-temperature reaction zones and alpine ultramafic rocks of California, Oregon, and Washington: U.S. Govt. Print. Off., Bulletin 1247, 49.

Coombs, D.S. (1960): Lower grade mineral facies in New Zeland. *International Geol. Congr. 21st. Rep.*, 13. 339-351.

Crnolatac, I. (1953): Geologija otoka Visa (Geologie der Insel Vis). *Geološki vjesnik*, 5-7, 45-62.

D'Argenio, B., Horvath, F., Channel, J.E. (1980): Paleotectonic evolution of Adria, the African promontory. In Aubouin, J., Debelmas, J., Latreille, M. (eds): *Geology of the Alpine chains born of the Tethys. Publications du 26^{ieme} Congrès Géologique International, Colloque C5. Mémoires du Bureau de Recherches Géologiques et Minières*, 115, 331-351.

De Min, A., Jourdan, F., Marzoli, A., Renne, P.R., i Juračić, M. (2009): The tholeiitic Magmatism of Jabuka, Vis and Brusnik Islands: a Carnian magmatism in the Adria Plate. *Rendiconti online Soc. Geol. It.*, Vol. 9, 85-87.

Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. (2013): *An introduction to the rock-forming minerals*, 3rd edition. Longman, London, 311-315.

Detrie, T.A., Ross, N.L., Angel, R.J., Welch, M.D. (2008): Crystal chemistry and location of hydrogen atoms in prehnite. *Mineralogical Magazine*, 72 (6), 1163-1179.

Frey, M., de Capitani, C., Liou, J.G. (1991): A new petrogenetic grid for low-grade metabasites. *Journal of Metamorphic Geology*, 9, 497-509.

Fülöp, J., Bresznyanszky, K. & Haas, J. (1987): A new map of basin basement of Hungary. *Acta Geol. Hungarica*, 30, 3-20.

Fyfe, W.S., Turner, F.J., Verhoogen, J. (1958): Metamorphic reactions and metamorphic facies. *Geol. Soc. Amer. Mem*, 73.

- Golub, Lj., Vragović, M. (1960): Natrijski dijabaz i spilit kod Gotalovca u Hrvatskom Zagorju. *Acta geol.* II, 29, Zagreb, 83-93.
- Golub, Lj., Šiftar, D. (1965): Eruptivne stijene južnih padina planine Ivanščice (Hrvatsko Zagorje). *Acta geol.* 4, Zagreb, 341-348.
- Golub, L. i Vragović, M. (1975): Eruptivne stijene dalmatinskih otoka (Vis, Jabuka i Brusnik). *Prirodoslovna istraživanja* 41, Zagreb, *Acta Geol.* 8/4, 19-63.
- Holland, T.J.B., Redfern, S.A.T. (1997): Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics, *Mineralogical Magazine*, 61, 65-77.
- Hou, X., Jones, B.T. (2000): Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 9468-9485.
- Juračić, M., Novosel, A., Tibljaš, D., i Balen, D. (2004) : Jabuka Shoal, a New Location with Igneous Rocks in the Adriatic Sea. *Geologia Croatica*, 57/1, 81-85.
- Kišpatić, M. (1892): Eruptivno kamenje u Dalmaciji. *Rad, JAZU*, 111 (15), Zagreb, 159-190.
- Krauskopf, K.B. (1967): *Introduction to geochemistry*. McGraw-Hill, New York, 120-135.
- Leyser, R. (1948): Prehnite in der Umgebung von Idar-Oberstein, *Achat*, 1., 11, 250.
- Liou, J.G. (1971): Synthesis and stability relations of prehnite, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. *American mineralogist*, 56, 507-529.
- Marshak, S. (2004): *Essentials of Geology*. W.W. Norton & Company, New York, 72, 171.
- Morbidelli, P., Ghiara, M.R., Lonis, R., Sau, A. (1999): Zeolitic occurrences from Tertiary pyroclastic flows and related epiclastic deposits outcropping in northern Sardinia (Italy). *Periodico di Mineralogia*, 68 (3), 287-313.
- Palinkaš, L.A., Borojević Šoštarić, S., Strmić Palinkaš, S., Crnjaković, M., Neubauer, F., Molnár, F. i Bermanec, V. (2010); Volcanoes in the Adriatic Sea: Permo-Triassic magmatism on the Adriatic–Dinaridic carbonate platform. *IMA2010 FIELD TRIP GUIDE HR1*, *Acta Mineralogica-Petrografica*, Field guide series, Vol. 8.

Pamić, J. (1982): Trijaski magmatizam Dinarida. Jugoslav. komitet Svjet. kongresa za naftu, Nafta, Zagreb, 236.

Pamić, J., McKee, E.H., Bullen, T.D., Lanphere, M.A. (1995): Tertiary volcanic rocks from the Southern Pannonian Basin, Croatia. *International Geology Review*, Vol. 37, 259-283.

Pamić, J., Tomljenović, B. (1998): Basic geological data on the Croatian part of Mid-Transdanubian Zone. *Acta Geologica Hungarica*, 41, 389-340.

Pamić, J. (1999): Kristalina podloga južnih dijelova Panonskog bazena - temeljena na površinskim i bušotinskim podacima. *Nafta*, 50 (9), 291-310.

Pamić, J., Balen, D. (2005): Interaction between Permo-Triassic rifting, magmatism and initiation of the Adriatic-Dinaridic carbonate platform. *Acta Geologica Hungarica*, 45, 181-204.

Papike, J.J., Zoltai, T. (1967): Ordering of tetrahedral aluminium in prehnite. *American Mineralogist*, 52, 974-984.

Peng Sze-Tzung, Chou Kung-Du, Tang You-Chi (1959): The structure of prehnite. *Acta Chemistry Sinica*, 25, 56-63.

Salopek, M. (1939): About the tectonic framework of Triassic in Komiža Bay. *Rad Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti, Matematičko-prirodoslovni razred*, 263, 113-138.

Shabani, A.A.T. (2011): Occurrence of Prehnite, Pumpellyite and Garnet in Biotite from granitic rocks of the Canadian Appalachians: A mineral chemistry study using electron microprobe. *Journal of Sciences, Iran*, 22 (2), 135-142.

Slovenec, D., Bermanec, V. (2006): *Sistematska mineralogija - mineralogija silikata*. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Denona, Zagreb, 359 str.

Slovenec, D. (2011): *Opća mineralogija*. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 335 str.

Šćavničar, S., Međimorec, S., Šćavničar, B. (1975): Pumpellyite in the magmatic rocks of Komiža. *Bulletin scientifique, Conseil des académies des sciences et des arts de la RSF de Yougoslavie, Section A20*, 3.

Šimunić, A., Pikija, M., Hećimović, I. (1981): Tumač Osnovne geološke karte, list Varaždin 1:100 000. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd, 1-69.

Šimunić, A., Pikija, M., Hećimović, I. (1982): Osnovna geološka karta 1:100 000, list Varaždin L 33-69. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.

Šimunić, A. (1992): Geološki odnosi središnjeg dijela Hrvatskog zagorja, Neobjavljena doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu.

Šoufek, M., Tibljaš, D., Zebec, V., Slavković, R. (1995): Kalcedonsko-zeolitna žilna parageneza lepoglavskog andezitskog piroklastičnog kompleksa. Prvi Hrvatski geološki kongres, Knjiga sažetaka, Opatija-Zagreb, 89.

Šoufek, M. (2014): Ahat i Lepoglava. Priroda, Hrvatski prirodoslovni muzej, Zagreb, 32-35.

Tibljaš, D., Jelavić, S. (2013): Zeolite deposits in Croatia. 5th Serbian-Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites, Book of abstracts, 24-27.

Tulloch, A. J. (1979): Secondary Ca-Al silicates as low grade alteration products of granitoid biotite. *Con. Min. Pet.*, 69, 105-117.

Vlahović, I., Tišljar, J., Velić, I., Matičec, D. (2005): Evolution of the Adriatic Carbonate Platform: Paleogeography, main events and despositional dynamics. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 220, 333-360.

Whinston, C. (1996): *X-Ray Methods*, John Wiley & Sons, Chichester, 426 str.

8. Sažetak

Ena Topalović i Anja Paradžik

Mineraloške i gemološke karakteristike ahata i prehnita s područja Hrvatske

Pojave gemoloških materijala na području Hrvatske su prilično rijetke, a samo dva minerala mogu se smatrati dragim kamenjem - ahata i prehnit. Uzorci stijena s ispitivanim mineralima prikupljeni su u Gaveznici, napuštenom kamenolomu bazalta i andezita u blizini grada Lepoglave, te u Komiži na otoku Visu. Gaveznica je smještena na zapadnim obroncima Ivanščice koja pripada Zagorsko-srednjetransdanubijskoj zoni koja je dio Panonskog bazena. Pukotine i vezikule bazalta ispunjene su sekundarnim mineralima bogatim SiO_2 komponentom koji čine ahata. XRD metodom ustanovljena je prisutnost dva minerala iz grupe zeolita: mordenita i klinoptilolita. Na temelju provedenih analiza može se zaključiti da je ahata nastao kao posljedica dijageneze tonjenja što je uzrokovalo formiranje hidrotermalnih fluida bogatih silikom i time precipitaciju zeolita. Otok Vis pripada srednjedalmatinskim otocima smještenim na Jadranskoj karbonatnoj mikroploči formiranoj tijekom nekoliko tektonskih događaja. Strukturne promjene uslijed porasta temperature promatrane su XRD metodom. Ustanovljena je perzistentnost prehnita do $800\text{ }^\circ\text{C}$ i potpuni raspad na višim temperaturama na wollastonit i anortit uz fluid. U ovom radu po prvi put su određeni elementi u tragovima prehnita ICP-MS metodom. Rezultati su potvrdili pretpostavljenu genezu prehnita, odnosno da je nastao kao posljedica miješanja kemijskog sastava morske vode i bazalta. Kao gemološki značajan podatak, određeni su indeksi loma oba minerala koji su potvrdili njihovu klasifikaciju.

Ključne riječi: ahata, prehnit, Gaveznica-Lepoglava, otok Vis, gemološki materijal, geneza minerala.

9. Summary

Ena Topalović & Anja Paradžik

Mineralogical and gemological properties of agate and prehnite from Croatia

Occurrences of gemstones in Croatia are quite rare. Only two minerals could be considered as semiprecious gems - agate and prehnite. Rock samples with investigated minerals were collected in Gaveznica, an abandoned quarry of basalt and andesite near Lepoglava, and at Komiža bay on Vis island. Gaveznica is situated on the west side of Mt. Ivanščica within the Zagorje-Mid-Transdanubian zone, a part of Panonian basin. The basalt's cracks and vesicles are filled with a variety of secondary minerals rich in SiO₂ that formed agate. X-ray diffraction results of the precipitates showed two different zeolite minerals: mordenite and clinoptilolite. Based on the performed analysis it was concluded that agate formed as a result of burial diagenesis which caused forming of hydrothermal fluids rich in silica and therefore precipitation of zeolites. The Vis island belongs to group of Middle Dalmatian islands which are part of Adriatic carbonate platform which was formed during several tectonic phases. Structural changes of prehnite under increased temperature were monitored by X-ray diffraction. It was concluded that prehnite is stable up to 800 °C and at higher temperatures shows complete degradation into wollastonite and anorthite with fluid. This work also shows the world's first analysis of prehnite trace elements using ICP-MS technique. The results confirmed the considered genesis model of prehnite. According to all conducted analysis it was concluded that both hot seawater and chemical composition of basalts had substantial influence on prehnite growth. Being a gemologically important property of gemstones, refractive indices of both analysed minerals was determined, which confirmed their classification.

Key words: agate, prehnite, Gaveznica-Lepoglava, Vis island, gemstones, mineral genesis.

10. Zahvale

Zahvaljujemo:

Našem mentoru prof.dr.sc. Goranu Kniewaldu na pruženoj prilici, konzultacijama, pomoći pri interpretaciji podataka i primjedbama koje su nam pomogle pri izradi rada.

Dipl.ing. Štefci Kampić i dr.sc. Željki Fiket na pomoći pri kemijskoj analizi minerala, kao i svim djelatnicima Laboratorija za anorgansku geokemiju okoliša Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu koji su pomogli oko pripreme i mjerenja na ICP uređaju.

Tehničaru Dejanu Vončini na pomoći pri izradi mikroskopskih preparata i poliranju uzoraka.

Dipl.ing. Marinu Šoufeku na uputama za mjerenje indeksa loma, kao i mr.sc. Snježani Mikulčić-Pavlaković, te svim djelatnicima Hrvatskog prirodoslovnog muzeja u Zagrebu.

Dr.sc. Ricardu Scholzu i Geološkom odsjeku Sveučilišta u Ouro Pretu u Brazilu na snimljenim rendgenogramima prehnita, te brušenim i facetiranim primjercima minerala.

Dr.sc. Zorici Petrincec na pomoći pri mikroskopiranju i izradi mikroskopskih fotografija.

Prof.dr.sc. Ladislavu Palinkašu i dipl.bibl. Danici Vujičić na pomoći pri odabiru literature.

Svim ostalim djelatnicima Mineraloško-petrografskog zavoda koji su na bilo koji način doprinjeli izradi ovog rada.

11. Životopisi

Ena Topalović

Rođena je 8. ožujka 1992. u Našicama. Godine 1998. upisuje osnovnu školu, a 2006. gimnaziju u Belom Manastiru. Istraživački studij fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu upisuje 2010., a godinu poslije preddiplomski studij geologije na istome fakultetu koji završava 2014. i stječe titulu prvostupnice geologije. Iste godine osvaja nagradu Fakultetskog vijeća za uspjeh u studiju. Trenutno je studentica prve godine diplomskog studija geologije, smjer mineralogija i petrologija.

Anja Paradžik

Rođena 4.12.1991. u Odžaku, Bosna i Hercegovina, gdje završava osnovnu školu i opću gimnaziju. 2011. upisuje preddiplomski studij geologije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu koji završava 17.09.2014. godine i stječe naziv prvostupnika geologije (univ.bacc.geol.). Iste godine upisuje diplomski studij geologije, smjer mineralogija i petrologija. Trenutno je studentica prve godine diplomskog studija.