

SEKUNDARNE MINERALNE PARAGENEZE U MAFITNIM EKSTRUZIVNIM STIJENAMA IZ OFIOLITNOG MELANŽA MEDVEDNICE (HRVATSKA)

SECONDARY MINERAL PARAGENESIS IN THE MAFIC EXTRUSIVE ROCKS FROM THE MT. MEDVEDNICA OPHIOLITE MÉLANGE (CROATIA)

DAMIR SLOVENEČ¹, BOŠKO LUGOVIĆ², DRAGUTIN SLOVENEČ²¹Institut za geološka istraživanja, Sachsova 2, Zagreb, Hrvatska²Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska**Ključne riječi:** sekundarni minerali, hidrotermalne alteracije, bazaltni ekstruzivi, ofiolitni melanž, Medvednica**Key words:** secondary minerals, hydrothermal alterations, basaltic extrusives, ophiolite mélange, Mt. Medvednica

Sažetak

Uzorci djelomično ili potpuno izmijenjenih bazaltnih ekstruzivnih stijena iz ofiolitnog melanža Medvednice analizirani su primjenom optičke mikroskopije i rendgenske difrakcije u prahu. Kemijski sastav minerala u različitim paragenezama određen je pomoću elektronske mikroskopske, a strukture analiziranih mikrodomena su dokumentirane slikama unatrag raspršenih elektrona.

Glavni alteracijski procesi uključuju albitizaciju, kloritizaciju, epidotizaciju, prehnitizaciju, pumpellyitizaciju, zeolitizaciju i titanitizaciju. Sporedni procesi su limonitizacija, kalcitizacija, zoisitizacija, sideritizacija, hematitizacija, manganizacija, piritizacija i silicifikacija koji nisu detaljno razmatrani. Albitizacija plagioklasa je dominantni alteracijski proces čije je postupno napredovanje jasno vidljivo na slikama unatrag raspršenih elektrona. Komponente izlužene alteracijom plagioklasa i klinopiroksena, moguće i uz komponente izlužene iz sekundarnih minerala prve generacije, omogućuju stvaranje klorita, epidota, pumpellyita i kalcita. U izvorno vitričnim uzorcima dio klorita i pumpellyita je nastao devitifikacijom vulkanskog stakla. Alteracijom plagioklasa također nastaju i prehnit i laumontit. Obilato zastupljene nakupine *leukoksena* u svim uzorcima stijena predstavljaju guste agregate nanokristalnog titanita. Titan za stvaranje *leukoksena* potječe iz ilmenita odnosno titanom bogatog magnetita. Parageneze s epidotom bilježe komparativno najviši stupanj hidrotermalne alteracije koji odgovara srednjem odjeljku facijsa zelenih škriljavaca.

Uvod

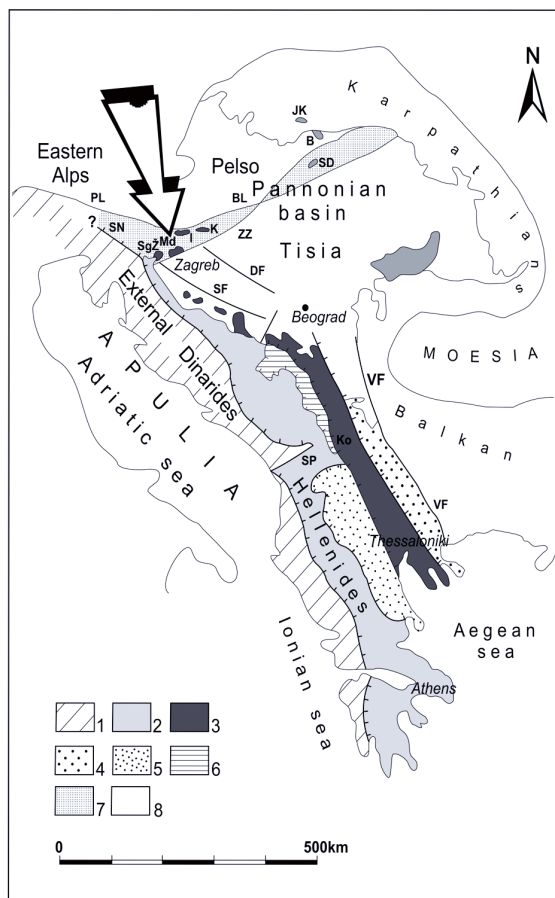
Medvednica je smještena na tromeđi Južnih-istočnih Alpa, Dinarida i Tise, a u geotektonskom smislu zajedno s Kalnikom i Ivanšćicom pripada jugozapadnom dijelu Zagorje-srednjotransdunubijske smične zone (Sl. 1).

Abstract

The samples of partly or completely altered basaltic extrusive rocks from Mt. Medvednica ophiolite mélange were analysed by the optical microscopy and by X-ray powder diffraction (XRD). The chemical composition of minerals from different paragenetic assemblages were determined by electron probe microanalysis (EPMA) and the measured microdomains were documented by back-scattered electrons (BSE) imagery.

The most widespread alteration processes that affected analysed rocks are albitization, chloritization, epidotization, prehnitization, pumpellyitization, zeolitization and titanitization. Subordinate processes that include formation of limonite, calcite, zoisite, siderite, hematite, Mn-oxydes, pyrite and SiO₂-phases were not constrained in this paper. Albitization is fairly dominant alteration process in all rock and its progradation throughout a plagioclase grain is clearly documented by BSE microphotographs and microprobe chemical analysis. Prehnite and laumontite are sporadic alteration products of plagioclases. The chemical components released during the alterations of plagioclases and/or clinopyroxenes along with components from circulating and percolating heated see water and fluids enable formation of chlorites, epidote and pumpellyite. Chlorites and pumpellyite formed also by devitification of volcanic glass in vitric rim of pillow lavas. Small patches of *leucoxene*, that is abundant in all samples, represent dense aggregates of titanite nanocrystals replacing ilmenite and/or Ti-magnetite. Epidote-bearing paragenesis in the analyzed rocks record comparatively the highest alterations grade that correspond to the middle grade of greenschist facies metamorphism typical of upper sequence of a see floor crust.

Izgrađena je od stijena kontinentalnog i oceanskog podrijetla koje su razvrstane u četiri tektonostratigrafske jedinice: 1) paleozojsko-trijaska sukcesija stijena koja je završno metamorfozirana u donjoj kredi, 2) trijaska sekvencije pretežno karbonatnog platformskog facijsa,



Slika 1. Geotektonska skica Alpa, Dinarida i Helenida pokazuje položaj Periadriatsko-Sava-Vardarske suturne zone (prema Pamiću 2000). Legenda: 1–Vanjske jedinice (Vanjski Dinaridi i Alpe); 2–Unutarnje jedinice [Pasivni kontinentalni rub, Središnji dinaridski ofiolitni pojas (CDOB), Mirdita Zona]; 3–Periadriatsko-Sava-Vardarska Zona; 4–Srpsko-Makedonski Masiv; 5–Pelagonidi; 6–Golija Zona; 7–Zagorje-Srednjo-Transdanubijska Zona; 7A–Sava jedinica, 7B–Bükk jedinica; 8–Panonski Bazen. Rasjedi: BL–Balaton; DF–Drava; PL–Periadriatic; SF–Sava; SP–Scutari-Peč; SN–Sava Nape; VF–Vardar; ZZ–Zagreb-Zemplin. Planine: I–Ivanščica; K–Kalnik; Ko–Kopaonik; Md–Medvednica; SgŽ–Samoborska gora i Žumberačko gorje; SD–Szarvaskő-Darnó. B–Bódva valley; JK–Jaklovce

Figure 1. Geotectonic sketch map of Alps, Dinarides and Hellenides showing the position of the Periadriatic-Sava-Vardar suture zone (after Pamić 2000). Legend: 1–External units (External Dinarides and Alps); 2–Internal units [Passive continental margin, Central Dinaride Ophiolite Belt (CDOB), Mirdita Zone]; 3–Periadriatic-Sava-Vardar Zone; 4–Serbo-Macedonian Massif; 5–Pelagonides; 6–Golija Zone; 7–Zagorje-Mid-Transdanubian Zone; 7A–Sava Unit, 7B–Bükk Unit; 8–Panonian Basin. Faults: BL–Balaton; DF–Drava; PL–Periadriatic; SF–Sava; SP–Scutari-Peč; SN–Sava Nape; VF–Vardar; ZZ–Zagreb-Zemplin. Mountains: I–Ivanščica; K–Kalnik; Ko–Kopaonik; Md–Medvednica; SgŽ–Samoborska gora and Mts. Žumberak; SD–Szarvaskő-Darnó. B–Bódva valley; JK–Jaklovce

3) tektonizirani ofiolitni melanž formiran tijekom jure i donje krede, 4) kredne i paleocenske sedimentne stijene (Sl. 2; Pamić & Tomljenović, 1998). Ofiolitni melanž Medvednice zajedno s melanžima Kalnika i Ivanščice čini zasebnu tektonostratigrafsku cjelinu znanu kao jedi-

nica Kalnik (Haas et al. 2000). Melanž je formiran u zasebnoj oceanskoj oblasti Dinaridskog dijela Tetisa, prema Babić et al. (2002) nazvanoj Repno, a u novijoj literaturi se prepoznaje kao Repno Oceanska Domena (ROD; Slovenec & Lugović 2009). Jedinica Kalnik je kaotičan sedimentacijsko-tektonski kompleks kojeg izgrađuju blokovi sedimentnih i magmatskih stijena uklopljeni u pelitno-siltozni matriks (Sl. 2) donjokredne do srednjokredne (bajocijan) starosti koji je nastajao i u donjoj kredi do hauteriva (Slovenec & Pamić 2002; Babić et al. 2002). Sedimentne stijene u blokovima zastupljene su pješčenjacima i rožnjacima trijasko i jurske starosti, te vapnencima i klastitima donjokredne starosti. Većina blokova magmatskih stijena, metarske do kilometarske veličine, predstavljaju fragmentiranu srednjokrednu oceansku koru, odnosno potječu iz vršnih litoloških članova ofiolitne sekvencije. Zastupljeni su ogromnom većinom masivnim i jastučastim (pillow) bazaltima i dijabazima afirne do porfirne strukture koji su ponekad ispresjecani mafitnim dajkovima; sve navedene litologije imaju tolelitne geokemijske karakteristike (Slovenec & Lugović 2009). Izuzetno rijetko dolaze fragmenti srednjotrijaskih alkalijskih bazalta koji ne pripadaju ofiolitnoj sekvenciji (Slovenec et al. 2010). Magmaška **strukturno-teksturna obilježja bazaltnih stijena** ostala su u potpunosti sačuvana, ali su mineraloške promjene u pravilu intenzivne, prvenstveno plagioklasa u albit, zbog čega se navedene stijene većinom klasificiraju kao **spiliti odnosno metabazalti**. **Bazaltne lave su se izlile** na oceansko dno i u kontaktu s morskom vodom naglo se hladile. Hladna morska voda je prodirala relativno duboko u toplu oceansku koru i pri tome postala hidroterma koja je tijekom povratka intenzivno alterirala primarne minerale u svim stijenama iznad, tj. u stupcu vršnog dijela kore. Sekundarne mineralne parageneze nastale ovim hidrotermalnim alteracijama ekvivalentne su paragenezama zeolitnog, prehnit-pumpellyitnog facijesa i nižeg do srednjeg odsječka facijesa zelenih škrljajavaca.

Mineraloške, petrološke i geokemijske karakteristike bazaltnih stijena ofiolitnog melanža Medvednice poslužile su za njihovu tektonomagmatsku korelaciju u sklopu jedinice Kalnik (Slovenec & Lugović 2009; Slovenec et al. 2010). Težište interpretacije je temeljeno na primarnim mineralnim fazama dok su sekundarne mineralne parageneze ostale nedovoljno istražene. Namjera je ovog rada proširiti i nadopuniti postojeće znanje o tim vrlo važnim procesima izmjene i njihovim faznim produktima od kojih je većina nastala interakcijom morske vode i stijena u sustavu formiranja oceanske kore.

Analičke tehnike

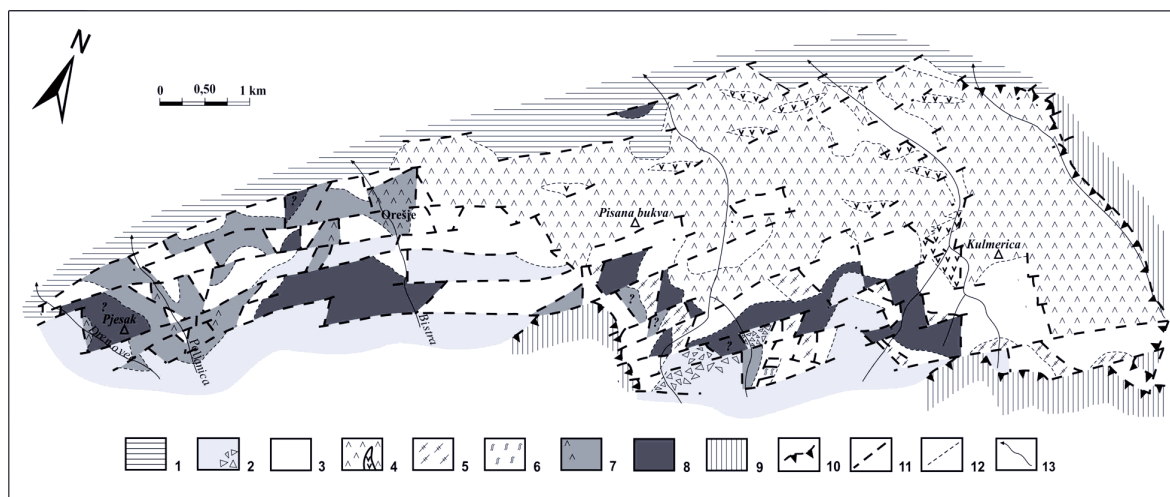
Metodom optičkog mikroskopiranja pomoću polarizacijskog mikroskopa, odabrani su reprezentativni uzorci izmijenjenih bazalta čiji je mineralni sastav analiziran primjenom rendgenske difrakcije u prahu (XRD). XRD analize su načinjene na RGN fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Rendgenske difrakcijske slike praha snimljene su pomoću

Philipsovog difraktometra (goniometer PW 1050/25, electronic measuring panel PW 1370; proporcionalni brojač, zračenje $\text{CuK}\alpha$, grafitni monokromator). Prvo su snimljene difrakcijske slike cijelih uzoraka stijena. Potom su, radi jednoznačnije identifikacije, iz većine uzoraka pomoću magnetskog separatora, stereomikroskopa, Thouletove otopine i bromoforma izdvojene frakcije s visokim sadržajem pojedinih minerala, a zatim su snimljene njihove difrakcijske slike. Izdvajanje frakcija plagioklasa iz uzoraka stijena provedeno je zbog određivanja prosječnog komponentnog sastava plagioklasa. Određivanje je provedeno u skladu s Bambauerom et al. (1967) prema kutnim razmacima u 2θ između refleksa plagioklasa 131 i 1-31 te refleksa -241 i -2-41. Kemijski sastav minerala određen je elektronskom mikroanalizom pomoću mikrosonde (EPMA) CAMECA SX-51 u Mineraloškom institutu Sveučilišta u Heidelbergu (Njemačka). Mjerenja su vršena pri naponu pobuđivanja ("accelerating voltage") od 15 kV i jakosti struje ("beam current") od 20 nA. Feldspati su mjereni defokusiranim snopom promjera oko 10 μm , a ostali minerali snopom promjera oko 1 μm . Kao standardi su korišteni prirodni silikatni i nesilikatni minerali. Relativna pogreška mjerenja je manja od 1%. Mjerenja su vršena metodom točkaste ana-

lize sastava u sredini zrna i/ili na njegovom rubu, ili metodom profiliranja kroz zrno minerala. Mjesta mjerenja i njihov raspored u svakom uzorku prikazani su na snimkama povratnih raspršenih elektrona ("back-scattered electrons", BSE). Izmjerene vrijednosti su korigirane pomoću kompjutorskog programa Cameca Quantiview. Za preračun podataka kemijskih analize na standardnu formulu minerala korišten je kompjutorski program MINPET. Kemijske analize preračunate su prema odgovarajućem broju atoma kisika u broj kationa na formulu jedinicu (k.n.f.j.), kako bi se mogle dalje koristiti u diskriminacijskim dijagramima i za klasifikaciju minerala.

Rezultati i diskusija

Interakcijom morske vode i oceanske kore mijenja se kemijski sastav, kako morske vode tako i mineralnih faza vršnih sekvencija oceanske kore. Kemijske promjene u interaktivnim participantima istraživane su u širokom rasponu varijacija temperature, tlaka i sastava katalitičkih fluida uz različite omjere morske vode i stijena (npr. Mottl 1983; Seyfried 1986).



Slika 2. Pojednostavljena geološka karta dijela Medvednice izgrađene uglavnom od tektoniziranog ofiolitnog melanža (izmijenjeno prema Halamiću 1998). Legenda: 1–neogenske i pleistocenske sedimentne stijene; 2–gornjokredno-paleocenski fliš uključujući senonske karbonatne breče; 3–ofiolitni melanž s blokovima; 4–bazalta ispresjecanog doleritnim dajkovima, 5–gabra, 6–kumulatnog peridotita, 7–trijasko-jurkih radiolarita i šejlova s olistolitima bazalta i karbonatnih olistolita; 8–alb-cenomanski vapnenci i klastične stijene (šejl, silit i pješčenjak); 9–donjokredni metamorfni kompleks; 10–reversni ili navlačni rasjedi; 11–normalni rasjedi; 12–geološka granica; 13–glavni potoci

Figure 2. Simplified geological map of the part of the Medvednica Mt. composed mainly of tectonized ophiolite mélangé (modified after Halamić 1998). Legend: 1–Neogene and Pleistocene sedimentary rocks; 2–Late Cretaceous–Paleocene flysch including Senonian carbonate breccias; 3–ophiolite mélangé with blocks of; 4–basalt intersected by dolerite dikes, 5–gabbros, 6–cumulate peridotites, 7–Triassic–Jurassic radiolarites and shales with basalt and carbonate olistoliths; 8–Alb–Cenomanian limestones and clastic rocks (shale, siltite and sandstone); 9–Lower Cretaceous metamorphic complex; 10–reverse or thrust faults; 11–normal faults; 12–geological contact line; 13–main creeks

Bazaltne stijene oceanske kore reagiraju s cirkulirajućim i perkolirajućim fluidima odnosno temperiranim likvidnim fazama pri čemu se postojeći, primarni magmatski minerali mijenjaju u nove paragenetske minerale ili takvi novi, sekundarni minerali kristaliziraju izravno. Interaktivni procesi su alokemijski i imaju za posljedicu

promjenu kemijskog sastava stijena kroz selektivno povećanje sadržaja ili izluživanje pojedinih kemijskih komponenata.

Erzinger (1989) je izdvojio tri tipa alteracijskih procesa oceanske kore. *Alteracijski tip 1* zbiva se ubrzo nakon ekstruzije uz visoki aktivitet morske vode pri niskoj tem-

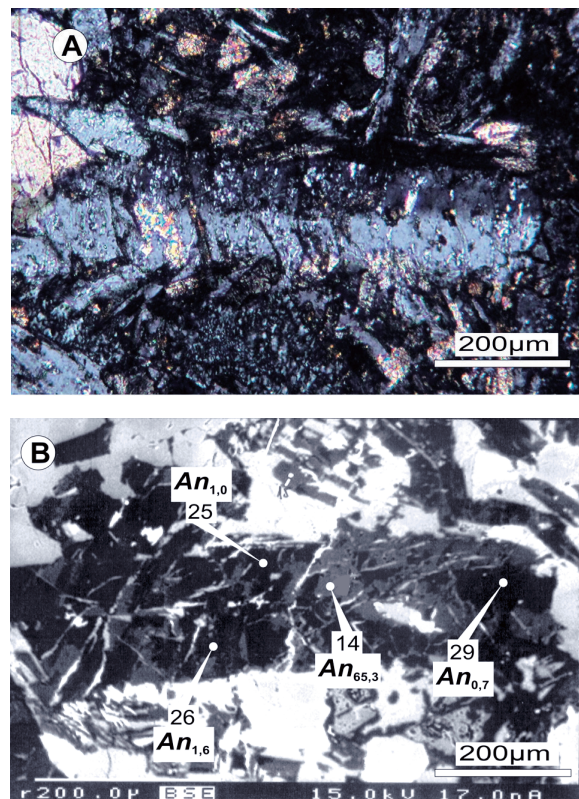
peraturi i tako predstavlja "trošenje" kore na oceanskom dnu. **Ovaj tip alteracije, karakteriziran smektitima i selodinitima u analiziranim bazaltima Medvednice nisu registrirani.** *Alteracijski tip II* zbiva se u ranom stadiju alteracija na relativno višoj temperaturi (< 150 °C) karakterističnoj za dijagenetski segment zeolitnog facijesa uz niski do srednji aktivitet morske vode. U analiziranim stijenama zabilježen je alteracijom plagioklasa u zeolite u njihovom pukotinskom sustavu. **Uz postupno slabljenje oksidacijskog potencijala sredine, zeolitu se može pridružiti i pirit.** *Alteracijski tip III* vezan je za kasniji stadij, a uobičajeno se naziva hidrotermalnim metamorfizmom morskog dna. Zbiva se u reduktivnim uvjetima uz nizak aktivitet morske vode na temperaturama većim od 200 °C. U istraženim bazaltnim stijenama hidrotermalne alteracije vezane za ovaj stadij najintenzivnije su izražene i očituju se u složenoj paragenezi koju u analiziranim uzorcima čine albit, klorit, epidot i zoisit/klinozoisit kao najobilnije zastupljeni sekundarni minerali, uz titanit, magnetit, kvarc i neoalbit (albit druge generacije). Za karakterizaciju uvjeta hidrotermalne alteracije posebno je značajno prisustvo pumpellyita i prehnita u sekundarnim paragenazama u ponekim analiziranim bazaltima.

Albitizacija

Albitizacija plagioklasa je dominantni proces izmjene u analiziranim stijenama i **podjednako je prisutan u masivnim i pillow lavama neovisno o njihovim strukturno-teksturnim karakteristikama ili geotektonskom okolišu nastanka.** Albitizacija je metasomatski proces koji se odvija u prisutnosti zagrijane morske vode obogaćene silicijem i pospješena je interakcijom s fluidima s visokim omjerom $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ (Seewald 1987; Seyfried et al. 1988), a najčešće se to učinkovito zbiva u zonama s visokim aktivitetom morske vode na umjerenim temperaturama i/ili u zonama izdizanja plašta (engl. upwelling zones) (Seyfried et al. 1988). Povećanje omjera $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ i obogaćenje silicijem u interaktivnim fluidima uzrokovano je i kloritizacijom intersticijskog stakla (Seewald 1987). Temperature pri kojima se zbiva albitizacija u bazaltima oceanske kore variraju od 100 °C do iznad 250 °C (npr. Alt et al. 1986; Alt 1995).

Albitizacija plagioklasa ne zapaža se uvijek jasno pomoću **optičkog mikroskopa (Sl. 3A) dok se njeno napredovanje jasno ilustrira na snimkama odnosno slikovnim zapisima povratno raspršenih elektrona (BSE snimke).** Na BSE slici uzorka vh-426 uočavaju se sive i tamnije do crne domene unutar istog zrna koje ukazuju na bazični

plagioklas odnosno albit (Sl. 3B i 4). **U označenim točkama** mjereni kemijski sastav minerala naveden je u tablici 1. Primarni labrador sastava $\text{An}_{63,3}$, sada zastupljen kao reliktni mineral (Sl. 4 točka 13) potiskuje se albitom sastava $\text{An}_{2,1}$ (točka 12) koji je zahvatio veći dio zrna. Kalcit je u ovom slučaju albitizacije istovremeni alteracijski produkt. Poprečne žilice kroz ovo zrno ispunjene su također albitom. Na slici 3B prikazana je albitizacija letvičastog primarnog plagioklasa sastava $\text{An}_{65,3}$ unutar domene intergranularne strukture (an. 14) koji je u većem dijelu alteriran u čisti albit sastava $\text{An}_{0,7-1,6}$ (an. 25-29)



Slika 3. (A) Mikrofotografija djelomično izmijenjenog bazalta (uzorak vh-426) iz ofiolitnog melanža Medvednice u prolaznoj polariziranoj svjetlosti. N+. (B) Prikaz istog segmenta stijene na BSE mikrofotografiji pokazuje albitizirane dijelove zrna (crno) s reliktima bazičnog plagioklasa (sivo). Kemijski sastav domena mjereno točkama označenim brojevima prikazan je selektivno u tablici 1.

Figure 3. (A) Microphotography of partly altered basalt (sample vh-426 from the Mt. Medvednica ophiolite mélangé; N+). (B) Back-scattered electrons (BSE) image of the same basalt segment presented on the left microphotography, showing albitized parts (black) of basic plagioclase (grey) grain. The numbers correspond to the microprobe spot presented in the Table 1

Tablica 1. Odbrane analize i strukturno-kemijske formule albita, klorita, epidota, prehnita, pumpellyita i titanita iz bazaltnih stijena u ofiolitnom melanzu Medvednice.
Table 1 Selected microprobe analyses and structural-chemical formulae of albit, chlorite, epidote, prehnite, pumpellyite and titanite from basaltic rocks in Mt. Medvednica ophiolite mélange.

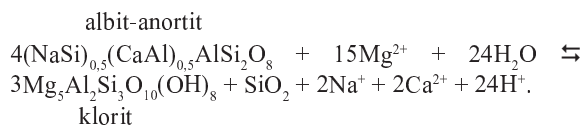
| Mineral | Albit | | | Klorit | | | Epidot | | | Prehnit | | | Pumpellyit | | | Titanit | | | |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-----------------|-------------------|--------------------|------------------|------------------|--------------------|------------------|------------------|--------------------|-------------------|
| | vh-426 1 PB | vh-426 3 MB | vh-426 12 MB | vh-426 25 MB | vh-426 26 MB | vk-372 4 PB | vk-372 32 PB | vh-426 2 MB | vs-486 24 PB | kv-1 4 DD | vs-372 7 PB | vs-486 11 PB | kv-1 17 DD | kv-1 18 DD | vs-486 18 PB | kv-1 13 DD | kv-1 14 DD | vh-426 24 MB | vs-334 9 PB |
| SiO ₂ | 61.28 | 66.09 | 66.79 | 68.12 | 67.31 | 68.21 | 27.18 | 29.23 | 27.87 | 32.15 | 37.32 | 37.83 | 43.12 | 43.59 | 37.54 | 36.03 | 36.17 | 31.81 | 30.52 |
| TiO ₂ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.02 | 0.01 | 0.05 | 0.08 | 0.06 | 29.65 | 34.39 |
| Al ₂ O ₃ | 19.94 | 20.95 | 20.16 | 19.97 | 20.03 | 19.90 | 18.34 | 15.82 | 17.82 | 14.19 | 23.19 | 22.25 | 23.93 | 23.27 | 24.57 | 19.64 | 20.55 | 5.05 | 2.56 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.01 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.04 | 0.04 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.11 | 0.03 | 0.09 | 0.25 | 0.24 | 0.10 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 13.46 | 13.92 | 1.09 | 1.91 | 0.25 | 8.17 | 7.07 | 2.17 | 1.42 |
| FeO | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 27.34 | 26.76 | 25.41 | 25.33 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 4.26 | 4.60 | 3.98 | 0.00 | 0.00 |
| MnO | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.35 | 0.95 | 0.47 | 0.22 | 0.20 | 0.18 | 0.07 | 0.00 | 0.18 | 0.04 | 0.13 | 0.02 | 0.02 |
| MgO | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 13.42 | 14.35 | 15.39 | 13.58 | 0.12 | 0.10 | 0.14 | 0.17 | 2.38 | 1.71 | 2.18 | 0.58 | 0.11 |
| CaO | 0.50 | 0.98 | 0.45 | 0.21 | 0.33 | 0.23 | 0.04 | 0.20 | 0.05 | 0.92 | 22.80 | 23.05 | 26.33 | 26.04 | 22.33 | 21.94 | 21.86 | 27.62 | 27.99 |
| Na ₂ O | 11.38 | 11.25 | 11.56 | 11.81 | 11.80 | 11.75 | 0.01 | 0.07 | 0.00 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.03 | 0.04 |
| K ₂ O | 0.02 | 0.05 | 0.06 | 0.03 | 0.11 | 0.05 | 0.16 | 0.04 | 0.01 | 0.88 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.02 |
| H ₂ O | - | - | - | - | - | - | 11.15 | 11.25 | 11.30 | 11.36 | 1.87 | 1.87 | 4.31 | 4.32 | 6.43 | 6.26 | 6.29 | - | - |
| Ukupno | 99.22 | 99.35 | 99.11 | 100.39 | 99.82 | 100.24 | 98.01 | 98.71 | 98.34 | 98.67 | 99.01 | 99.27 | 98.78 | 99.01 | 98.06 | 98.54 | 98.36 | 96.98 | 97.10 |
| Si | 2.965 | 2.917 | 2.951 | 2.971 | 2.957 | 2.976 | 2.924 | 3.115 | 2.958 | 3.395 | 2.997 | 3.036 | 3.002 | 3.033 | 3.064 | 3.020 | 3.015 | 1.059 | 1.023 |
| Ti | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 0.005 | 0.004 | 0.742 | 0.867 |
| Al | 1.036 | 1.090 | 1.050 | 1.026 | 1.036 | 1.023 | 2.325 | 1.988 | 2.229 | 1.766 | 2.194 | 2.104 | 1.962 | 1.907 | 2.364 | 1.940 | 2.018 | 0.198 | 0.101 |
| Cr | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.002 | 0.004 | 0.000 | 0.000 | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| Fe ³⁺ | 0.004 | 0.001 | 0.003 | 0.009 | 0.009 | 0.003 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.813 | 0.839 | 0.063 | 0.111 | 0.015 | 0.515 | 0.443 | 0.054 | 0.036 |
| Fe ²⁺ | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 2.460 | 2.385 | 2.236 | 2.236 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.290 | 0.323 | 0.278 | 0.000 | 0.000 |
| Mn | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.032 | 0.086 | 0.042 | 0.020 | 0.014 | 0.012 | 0.004 | 0.000 | 0.012 | 0.003 | 0.009 | 0.001 | 0.001 |
| Mg | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 2.153 | 2.280 | 2.434 | 2.138 | 0.014 | 0.012 | 0.015 | 0.018 | 0.290 | 0.214 | 0.271 | 0.029 | 0.005 |
| Ca | 0.024 | 0.046 | 0.021 | 0.010 | 0.016 | 0.011 | 0.005 | 0.022 | 0.006 | 0.104 | 1.962 | 1.981 | 1.964 | 1.941 | 1.952 | 1.971 | 1.953 | 0.985 | 1.005 |
| Na | 0.974 | 0.962 | 0.990 | 0.999 | 1.005 | 0.994 | 0.002 | 0.014 | 0.001 | 0.003 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.006 | 0.008 | 0.008 | 0.002 | 0.002 |
| K | 0.001 | 0.003 | 0.003 | 0.002 | 0.006 | 0.003 | 0.022 | 0.005 | 0.001 | 0.119 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.004 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.001 |
| Ukupno | 5.002 | 5.020 | 5.019 | 5.017 | 5.020 | 5.009 | 9.920 | 9.899 | 9.928 | 9.782 | 7.998 | 7.990 | 7.015 | 7.012 | 8.000 | 8.000 | 8.000 | 3.072 | 3.043 |
| An | 2.4 | 4.6 | 2.1 | 1.0 | 1.6 | 1.1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Mg# | - | - | - | - | - | - | 46.7 | 48.9 | 51.9 | 48.9 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Formule minerala su računane na bazi 8 atoma kisika i ukupnog Fe kao Fe³⁺ za albit; 14 atoma kisika i ukupnog Fe kao Fe³⁺ za klorit; 12,5 atoma kisika i ukupnog Fe kao Fe³⁺ za epidot; 11 atoma kisika i ukupnog Fe kao Fe³⁺ za prehnit; 12,25 atoma kisika i ukupno 8 kationa za pumpellyit; 5 atoma kisika i ukupnog Fe kao Fe³⁺ za titanit. Sadržaj H₂O je izračunat i stehiometrijski odgovara 8 (OH) na formulsku jedinicu klorita, 1 (OH) u epidotu, 2 (OH) u prehnitu, 1 i 1,5 (OH) i 1H₂O u pumpellyitu. MB = masivni bazalt, PB = justučasti bazalt, DD = doleritni dajk. An = 100*(Ca/(Ca+Na+K)); Mg# = 100*(Mg/(Mg+Fe²⁺)).
Mineral formulae calculated on the basis of 8 oxygens and all Fe as Fe³⁺ for albit; 14 oxygens and all Fe as Fe³⁺ for chlorite; 12.5 oxygens and all Fe as Fe³⁺ for epidote; 11 oxygens and all Fe as Fe³⁺ for prehnite; 12.25 oxygens and fixed number of 8 cations for pumpellyite; 5 oxygens and all Fe as Fe³⁺ for titanite. H₂O is calculated and corresponds to 8 (OH), 1 (OH), 2 (OH), and 1.5 (OH) p.f.u. in chlorite, epidote, prehnite and pumpellyite, respectively. MB = massive basalt, PB = pillow basalt, DD = dolerite dyke. An = 100*(Ca/(Ca+Na+K)); Mg# = 100*(Mg/(Mg+Fe²⁺)).

elektronskim snopom dijelom zahvaćeni i drugi minerali. Prema broju oktaedarskih kationa kloriti su trioktaedarski, što je u skladu s rezultatima rendgenske analize. Idealno, trioktaedarski kloriti sadrže 6 oktaedarskih k.n.f.j. dok u prirodnim uzorcima taj broj varira od 5,45 do 6,05 (Bailey 1988). U analiziranim kloritima zbroj oktaedarskih kationa (Al, Cr, Fe²⁺, Mn i Mg) ne odstupa bitno od idealnog broja zapsjednutih oktaedarskih pozicija i iznosi prosječno 5,86 (5,79 - 5,96).

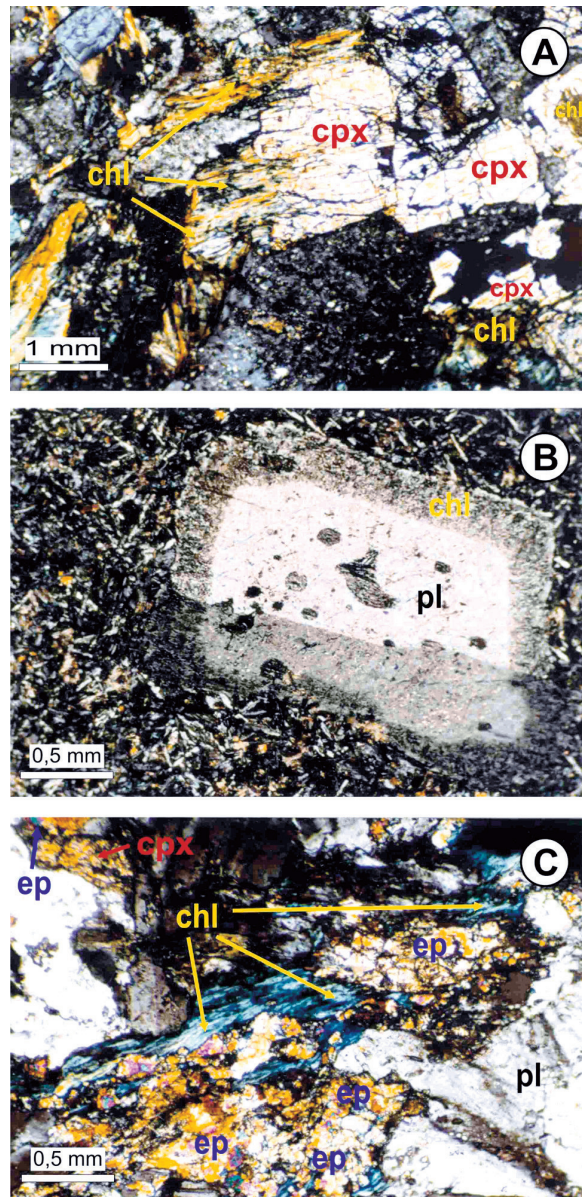
U skladu s CMS ("Clay Minerals Society") Komitetom za nomenklaturu (Bailey 1988), vrste analiziranih klorita određene su prema dominantnom dvovalentnom kationu. U svim kloritima sadržaj Fe²⁺ i Mg je znan. Kloriti u uzorcima vk-372, vh-426 i kv-1 su nešto više Fe²⁺-željezoviti. Prosječne vrijednosti omjera Fe²⁺/Mg iznose redom 1,05, 1,11 i 1,23 u uzorcima vh-426, vk-372 i kv-1. Stoga kloriti u ovim uzorcima pripadaju chamositu sa znatnim udjelom klinoklorne komponente. Kloriti u uzorku bazalta vs-486 su više magnezični s prosječnom vrijednošću omjera Fe²⁺/Mg od 0,90 pa su određeni kao klinoklor uz znatan udio chamositne komponente.

Najveći dio komponenata za tvorbu klorita potječe iz piroksena (Sl. 5A). Podređeni dio klorita nalazi se i u alteriranim plagioklasima gdje je nastao ugradnjom magnezija iz morske vode. Ovakav klorit nastaje kod temperature od 230 do 275 °C (Kristmannsdottir 1975) prema reakciji:



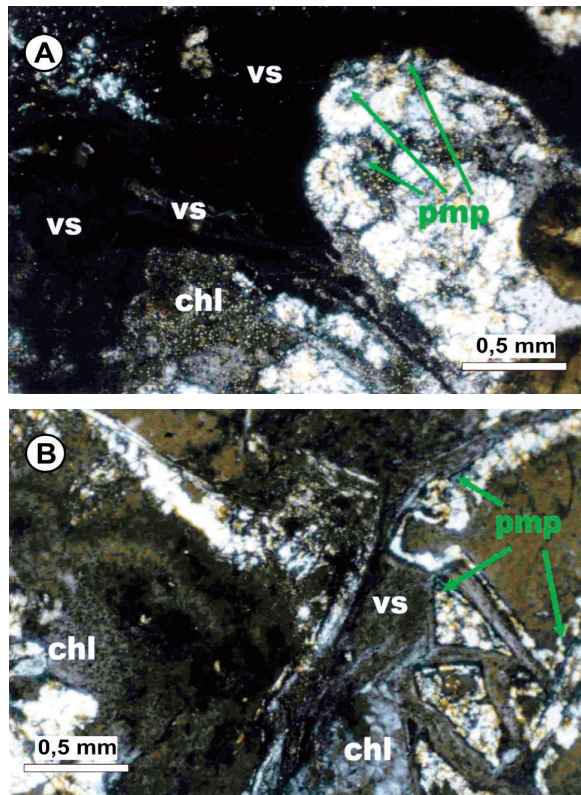
Ovu reakciju (Von Damm 1995) potkrepljuje pojava albitiziranih zrna plagioklasa u uzorku vh-426 koja su ispresijecana žilicama klorita (Sl. 4). Klorit sastava dijabantita (tablica 1; an. 2) nalazi se duž pukotina kalavosti albitiziranih plagioklasa. Željezo za tvorbu ovog klorita potječe iz primarnih plagioklasa. Analizirani primarni plagioklasi mogu sadržavati preko 1,0 mas.% Fe₂O₃, dok je udio Fe₂O₃ u albitu neznatan (tablica 1, an. 1). Taj podatak, kao i mikrostrukturni položaj žilica klorita u zrnima plagioklasa (Sl. 5B-C) ukazuju da su albitizacija plagioklasa i kristalizacija klorita bili istovremeni ili vremenski bliski procesi.

U rubnim dijelovima istraženih jastučastih lava kloriti su nastali devitifikacijom vulkanskog stakla (Sl. 6).



Slika 5. (A) Potiskivanje augita sitnolišćavim kloritom u bazaltu uzorak vh-426, N+. (B) Fenokristal albitiziranog plagioklasa s kloritiziranim rubom u obliku vijenca u izmijenjenom bazaltu uzorak kv-57, N+. (C) Pojavljivanje lavandasto plavog intersticijskog klorita i sitnozrnatog epidota u izmijenjenom bazaltu uzorak m-15, N+. Legenda: cpx – klinopiroksen (augit), chl – klorit, pl – plagioklas, ep – epidot

Figure 5. (A) Fine-grained chlorite replaces augite in coarse-grained basalt sample vh-426, N+. (B) Phenocryst of albitized plagioclase with chlorite concentrated at the rim in altered basalt sample kv-57, N+. (C) Blue-green chlorite and fine-grained epidote replace interstitial clinopyroxene in altered basalt sample m-15, N+. Legend: cpx – clinopyroxene (augite), chl – chlorite, pl – plagioclase, ep – epidote



Slika 6. (A-B) Mikrofotografija rubnog dijela jastuka u uzorku bazalta pi-1r. Kora je izgrađena od vulkanskog stakla devitificiranog u nakupine sitnozmatog pumpellyita i sitnolištičavog klorita, N+. Legenda: vs – vulkansko staklo, pmp – pumpellyit, chl – klorit

Figure 6. (A-B) Microphotography of a pillow crust in sample pi-1r shows devitification of volcanic glass to aggregates of fine-grained pumpellyite and/or chlorite, N+. Legend: vs – volcanic glass, pmp – pumpellyite, chl – chlorite

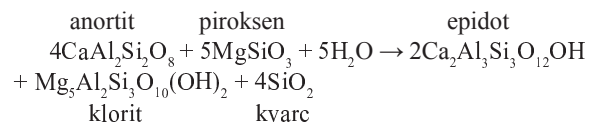
Epidotizacija

Epidotizacija u vulkanskim stijenama iz ofiolitnog melanža Medvednice čest je proces alteracije, naročito zastupljen u zonama izražene tektonizacije bazalta i dijabaza.

Epidot je rendgenski identificiran u manjem broju uzoraka. Kemijski sastav i strukturno-kemijske formule su prikazane u tablici 1. Analizirani epidoti imaju relativno uzak raspon Fe^{3+} (0,769-0,894 k.n.f.j.) i Al^{VI} (2,081-2,198 k.n.f.j.) uz gotovo konstantni udio Ca od 1,918 do 2,081 k.n.f.j. Udio Mn-komponente je nizak što se očituje u niskom sadržaju MnO koji doduše varira u relativno širokom rasponu (0,01-0,20 mas.%). Temperaturni režim formiranja epidota u različitim uzorcima može se odrediti prema vrijednosti omjera $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Al)$ budući da taj omjer u epidotu raste sniženjem temperature (Liou et al. 1985). U analiziranim epidotima uzorka nisko-Ti spilita vk-372 $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Al)$ omjer varira od 0,26 do 0,27 ukazujući na neznatno više relativne temperature

postanka u usporedbi sa epidotom visoko-Ti bazalta vs-486 čiji $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Al)$ omjer iznosi 0,29. U analiziranim stijenama epidot je sekundarni mineral nastao prilikom albitizacije plagioklasa i alteracije klinopiroksena (Sl. 5C). Mikrostrukturni odnosi ukazuju da se epidotizacija u analiziranim bazaltnim stijenama Medvednice zbivala se kod temperatura između 375 i 425 °C pri niskom aktivitetu morske vode, što je u skladu s eksperimentalnim rezultatima Berndt et al. (1989) i prema Miyashiro et al. (1971) odražava uvjete niskog tlaka. Proces epidotizacije u analiziranim stijenama odražava uvjete alteracije koji su inače karakteristični za srednji odjeljak facijesa zelenih škrljavaca. Te stijene s epidotom odražavaju komparativno najviše temperature alteracije.

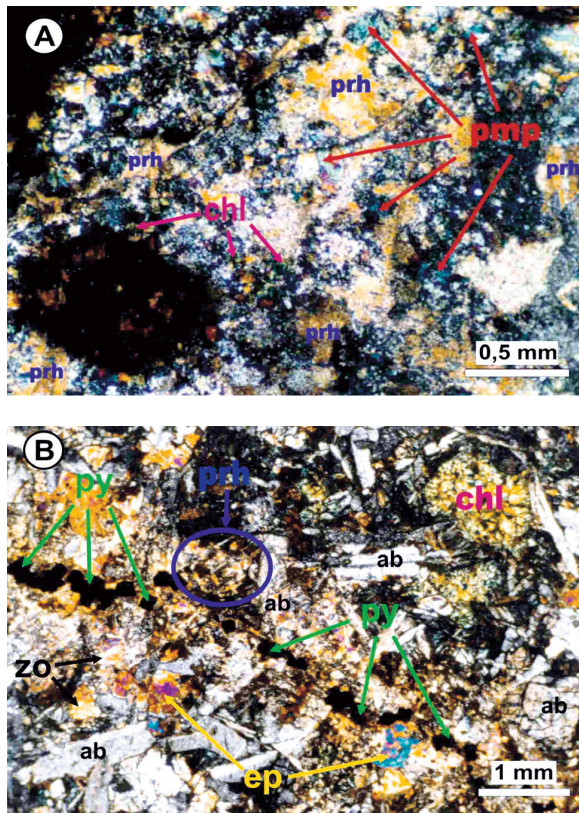
Stvaranje minerala grupe epidota alteracijskom reakcijom komponenata plagioklasa i piroksena u bazičnim stijenama Medvednice u uvjetima facijesa zelenih škrljavaca prema Deer et al. (1997) mogu se prikazati jednadžbom:



Prehntizacija

Proces prehntizacije zapažen je kod dijela mafitnih vulkanskih stijena iz ofiolitnog melanža Medvednice. Udio prehnta je u većini analiziranih masivnih bazaltnih stijena neznatan, osim u kori jastučastih lava gdje je paragenetski mineral zajedno s pumpellyitom (Sl. 7A). Prehnt se nalazi u igličastim do pločastim agregatima često poput snopa ili parketa s karakterističnim nejednolikim potamnjenjem (Sl. 7A i B). U dijelu uzoraka prehnt je određen rendgenski.

Kemijski sastav i strukturno-kemijske formule prehnta su prikazani u tablici 1. Vrijednosti u svim analizama ne odstupaju od idealnog sastava prehnta. Maseni udjeli komponenata SiO_2 , Al_2O_3 i CaO su uglavnom konstantni i kreću se redom oko 44 %, 24 % i 26 %. Neznatne strukturne zamjene Na, K, Mn i nešto značajnije zamjene Al s Fe su u prehntu uobičajene (Deer et al. 1967). Stvaranje prehnta u analiziranim uzorcima vezano je za proces albitizacije plagioklasa koji su bili izvor kalcija. Međutim, u nekim izmijenjenim bazaltima zapaženo je i potiskivanje albita prehntom druge generacije (Sl. 7B). Ove izmjene vežu se za Ca-metasomatizam uzrokovan fluidima pozitivnog temperaturnog gradijenta što omogućuje zadržavanje Ca u krutim alteracijskim fazama i premještanje Na u fluid pri čemu nastaje prehnt uz, moguće i neke druge Ca-Al-silikate (Giggenbach 1984). Nastanak prehnta u istraživanim bazaltnim stijenama treba vezati za uvjete vrlo niskog tlaka (≤ 1 kbar) i temperature (160-230°C), karakteristične za prehnt-pumpellyitni facijes (Liou et al. 1985, 1987).



Slika 7. (A) Mikrofotografija rubnog dijela bazalnog jastuka uzorka pi-1r s pojavom prehnita i pumpellyita, N+. (B) Mikrofotografija žilice ispunjene albitom, prehnitom, epidotom, kloritom i piritom u uzorku izmijenjenog bazalta vk-372, N+. Legenda: prh – prehnit, pmp – pumpellyit, chl – klorit, ep – epidot, zo – zoisit/klinozoisit, ab – albit, py – pirit

Figure 7. (A) Microphotography of a pillow-rim from basalt sample pi-1r with appearance of prehnite and pumpellyite, N+. (B) Microphotography of a veinlet filled with albite, prehnite, epidote, chlorite and pyrite in altered basalt sample vk-372, N+. Legend: prh – prehnite, pmp – pumpellyite, chl – chlorite, ep – epidote, zo – zoisite/clinozoisite, ab – albite, py – pyrite

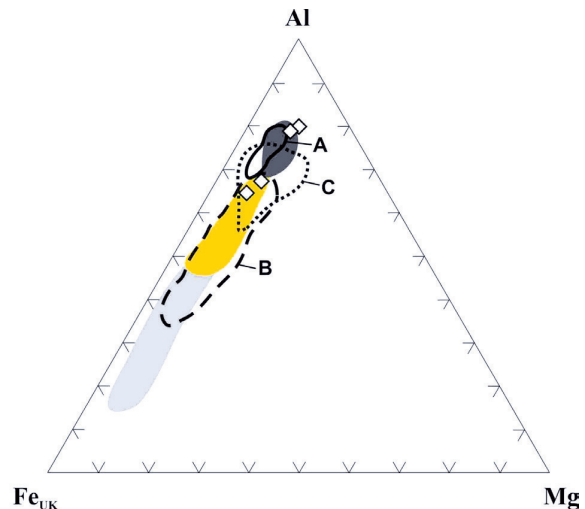
Pumpellyitizacija

Kemijski sastav pumpellyita i broj iona u strukturnoj formuli nalaze se u tablici 1. Na temelju odnosa elemenata u trokomponentnom dijagramu $Fe_{uk} - Mg - Al$ analizirani pumpellyiti odgovaraju tipu s visokim udjelom Al i vrlo niskim udjelom Mg (Sl. 8) karakterističnom za pumpellyite nastale iz plagioklasa tijekom hidrotermalnih procesa (Alldahan 1989; Ishizuka 1991).

Proces pumpellyitizacije u analiziranim stijenama Medvednice najintenzivnije se odrazio u jastučastim bazaltima (Sl. 6A-B i Sl. 7A). Znatno manjim udjelom, ponekad i kao akcesoran, pumpellyit se nalazi u masivnim bazaltima i dekametarskim dajkovima dolerita utisnutim u glavno vulkansko tijelo Medvednice (Sl. 2).

U pojedinačnim pillowima intenzitet pumpellyitizacije ovisi o permeabilnosti, tj. propusnosti jastuka (Spoo-

ner et al. 1977a i 1977b) odnosno o različitim aktivitetu zagrijane morske vode u njihovim središnjim i rubnim dijelovima (Seyfried & Bischoff 1981). Stoga je normalno da je pumpellyitizacija u pojedinačnim analiziranim jastucima najizraženija u rubnim dijelovima, odnosno u njihovoj kori. (Sl. 6A-B). Kora analizirane jastučaste lave, debljine od 0,5 do 1,0 cm, pretežno je izgrađena od vezikularnog, mikro- do kriptokristalasto devitrificiranog vulkanskog stakla u kojem se naziru relativno svježije vitrične domene. Povišen sadržaj stakla u rubnim dijelovima jastuka također utječe na jači inenzitet alteracije (Caperdi et al. 1980). Unutar devitrificiranog agregata metodom rendgenske difrakcije pumpellyit je identificiran uz klorit, prehnit, titanit i kvarc. Mikrostrukturne karakteristike devitrificiranih domena jastučastih lava i navedena asocijacija paragenetskih minerala jasno ukazuju da je stvaranje pumpellyita rezultat devitrifikacije stakla tijekom hidrotermalne aktivnosti na oceanskom dnu.



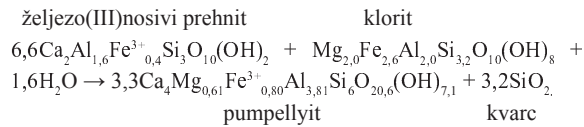
Slika 8. Pozicije pumpellyita iz bazaltnih stijena ofiolitnog melanža Medvednice u dijagramu $Al - Fe_{uk} - Mg$ (Coombs et al. 1976). A – visokoalumijski pumpellyiti iz Vema rasjedne zone srednjooatlantskog hrpta (MAR), zapadnog Tihog oceana i Kostarikanskog rifa nastali izmjenom plagioklasa; B – nisko-alumijski pumpellyiti iz Horokanai ofiolita i ofiolita istočnog Tajvana (Ishizuka 1999); C – željezoviti pumpellyiti (Passaglia & Gottardi 1973); zeolitna zona (svijetlosivo polje), pumpellyitna zona (žuto polje) i epidotna zona (tamnosivo polje) su prema Everts & Schiffman 1983

Figure 8. Position of pumpellyites from basaltic rocks of Mt. Medvednica ophiolite melange in the $Al - Fe_{uk} - Mg$ diagram (Coombs et al. 1976). A – high-Al pumpellyites from MAR Vema fault zone, west Pacific ocean and Costa Rica rift formed by plagioclase alteration; B – low-Al pumpellyites from Horokanai and east Taiwan ophiolites (Ishizuka 1999); C – Fe-pumpellyites (Passaglia & Gottardi 1973); zeolite zone (light gray field), pumpellyite zone (yellow field) and epidote zone (dark gray field) are after Everts & Schiffman 1983

ner et al. 1977a i 1977b) odnosno o različitim aktivitetu zagrijane morske vode u njihovim središnjim i rubnim dijelovima (Seyfried & Bischoff 1981). Stoga je normalno da je pumpellyitizacija u pojedinačnim analiziranim jastucima najizraženija u rubnim dijelovima, odnosno u njihovoj kori. (Sl. 6A-B). Kora analizirane jastučaste lave, debljine od 0,5 do 1,0 cm, pretežno je izgrađena od vezikularnog, mikro- do kriptokristalasto devitrificiranog vulkanskog stakla u kojem se naziru relativno svježije vitrične domene. Povišen sadržaj stakla u rubnim dijelovima jastuka također utječe na jači inenzitet alteracije (Caperdi et al. 1980). Unutar devitrificiranog agregata metodom rendgenske difrakcije pumpellyit je identificiran uz klorit, prehnit, titanit i kvarc. Mikrostrukturne karakteristike devitrificiranih domena jastučastih lava i navedena asocijacija paragenetskih minerala jasno ukazuju da je stvaranje pumpellyita rezultat devitrifikacije stakla tijekom hidrotermalne aktivnosti na oceanskom dnu.

U holokristalnim domenama analiziranih uzoraka bazalta glavni izvor Al za tvorbu pumpellyita bili su bazični plagioklasi prilikom njihove izmjene u albit (Sl. 9A). Analizirani pumpellyiti s manjim udjelom Al nastali su

alteracijom iz klinopiroksena (Sl. 9B). Pumpellyiti s manjim udjelom Al, a većim udjelom Fe (Sl. 7A) mogli su nastati reakcijom željezo(III)nosivog prehnita i klorita kao u primjeru kojeg navode Deer et al. (1997):

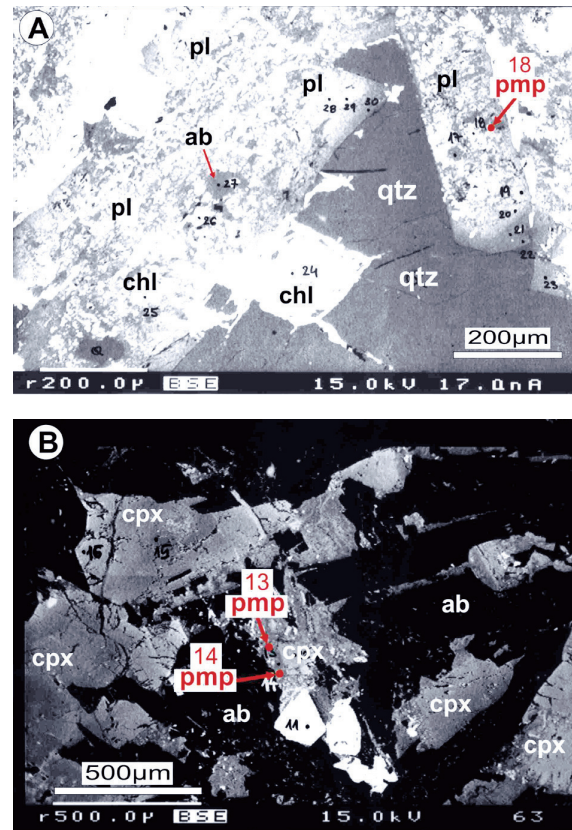


Sastav analiziranih pumpellyita prikazan je u trokomponentnom dijagramu Fe_{uk} – Mg – Al (Sl. 8). Pumpellyiti s manjim udjelom Al, a većim udjelom Fe nalaze se unutar klasifikacijskog polja Fe-pumpellyita i odgovaraju pumpellyitima iz pumpellyitne zone, dok oni s više Al odgovaraju pumpellyitima iz epidotne zone. Pumpellyiti bogatiji s Al u paragenezama bez zeolita ukazuju na alteraciju pri višim temperaturama (Ishizuka 1991, 1999). Budući da pumpellyit s vrlo niskim sadržajem Mg ne ukazuje na povišeni tlak (Mével 1981), zaključuje se da u bazaltnim stijenama ofiolitnog melanža Medvednice ovaj dijagnostički mineral, u skladu s Coombs et al. (1970) indicira prehnit-pumpellyitni facijes hidrotermalnih alteracija. Na temelju identičnih alteracijskih parageneza koje su odredili Liou et al. (1985, 1987) i Ishizuka (1999) u metabazaltima iz područja Tajvana zaključno se može reći da su navedene parageneze s pumpellyitima relativno niskog sadržaja Al nastale hidrotermalnim alteracijama unutar temperaturnog intervala od 160 do 230 °C uz tlak niži od 0,2 GPa odnosno 2,0 kbara.

Pumpellyit iz dolerita s visokim sadržajem Al (2,363 k.n.f.j.) i visokim omjerom Al/Fe od 7,72 ukazuje na postanak pri povišenom tlaku (3-5 kbara) karakterističnom za pumpellyit-aktinolitni facijes (Coombs et al 1976; Mével 1981; Liou et al. 1985), što podrazumijeva komparativno veću dubinu alteracije.

Slične parageneze sa pumpellyitom mogu nastati u blokovima metabazita tijekom obdukcije ofiolitnog melanža. Budući da pelitno-siltozni matriks ofiolitnog melanža Medvednice sadrži samo dijagenetske autigene minerale (Judik et al. 2004), može se pouzdano zaključiti da su parageneze prehnit-pumpellyitnog i pumpellyit-aktinolitnog facijesa u mafitnim ekstruzivima ovog melanža nastale hidrotermalnom alteracijom prije smještanja ofiolita, odnosno ofiolitnog melanža Medvednice. Stoga su opisane parageneze rezultat pervazivne metasomatoze uzrokovane cirkulacijom i perkolacijom zagrijane morske vode duž mikrofraktura u bazaltnoj kori za vrijeme ili netom nakon konsolidacije na dnu oceana, najvjerojatnije na hrptu zalučnog (back-arc) bazena (Slovenec & Lugović 2009). Magmatske strukture izvornih stijena pri alteracijama ostaju u njima u potpunosti sačuvane što znači da po definiciji metamorfizma analizirane stijene ne spadaju u genetsku skupinu metamorfnih stijena. Metamorfne promjene koje se inače zbivaju u akrecijskoj prizmi subdukcijske zone nisu zabilježene u analiziranim sti-

jenama. Stoga će daljnja geološka i petrološka istraživanja vjerojatno ponuditi odgovore na preostala još nepotpuno razjašnjena pitanja mogućeg polimetamorfizma.



Slika 9. (A) BSE mikrofotografija djelomično izmijenjenog uzorka bazalta vs-486 pokazuje nastanak pumpellyita iz plagioklasa. (B) BSE mikrofotografija uzorka dolerita kv-1 dokazuje postanak pumpellyita iz klinopiroksena (augita). Numerirane točke označavaju mjesta analize kemijskog sastava, a rezultati odabranih analiza prikazani su u tablici 1. Legenda: pl – plagioklas, ab – albit, cpx – klinopiroksen, chl – klorit, pmp – pumpellyit, qtz – kvarc

Figure 9. (A) BSE microphotography of partly altered basalt sample vs-486 shows pumpellyite formed after plagioclase. (B) BSE microphotography dolerite sample displays pumpellyite replacing clinopyroxene (augite). The numbers correspond to the pumpellyite microprobe spot analyses selectively presented in Table 1. Legend: pl – plagioclase, ab – albite, cpx – clinopyroxene, chl – chlorite, pmp – pumpellyite, qtz – quartz

Zeolitizacija – laumontitizacija

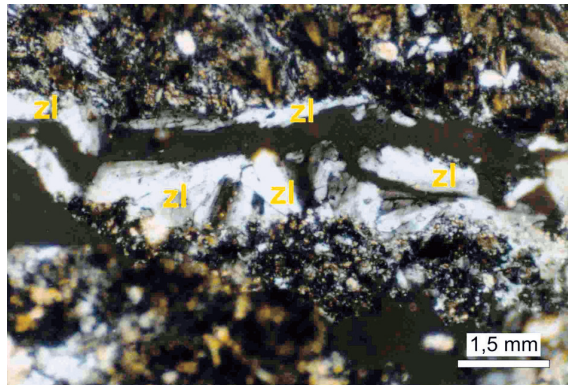
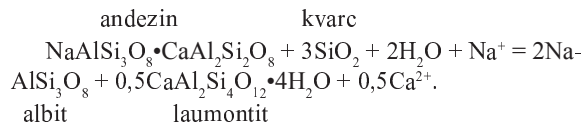
Pojave zeolita opažene su samo u dva uzorka analiziranih vulkanita iz ofiolitnog melanža Medvednice. U izmijenjenom bazaltu ofitne strukture pojava sitnozrnatog zeolita bijele boje je ograničena u žilicama debljine oko 1,5 mm (Sl. 10). Izdvajanjem materijala iz žilica dobiven je praktički čisti uzorak zeolita koji je prema rendgenskoj difrakcijskoj slici praha identificiran kao laumontit. Laumontit pripada skupini zeolita s idealnom formulom $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Vrijednosti parametara jedinične ćelije identificiranog laumontita izračunate prema poznatim

indeksima refleksa u skladu s prostornom grupom *Cm* (Bartl & Ficher 1967) iznose:

$$\begin{aligned} a &= 14,76 \text{ \AA} & b &= 13,11 \text{ \AA} \\ c &= 7,58 \text{ \AA} & \beta &= 112,1 \text{ \AA} \end{aligned}$$

te su u dobrom skladu s podacima navedenim u literaturi.

Zeolitizacija je alteracijski proces u bazičnim efuzivnim stijenama karakterističan za uvjete vrlo niskog tlaka (< 1 kbar) i temperature ≤ 240 °C kojima je definiran zeolitni facijes (npr. Liou et al. 1985; Ishizuka 1999). Premda izvori materijala za tvorbu zeolita mogu biti različiti, u ovom slučaju moglo se utvrditi da je laumontit u žilicama bazalta nastao prilikom albitizacije plagioklasa. Boles (1981) navodi, da za razliku od drugih zeolita laumontit potiskuje plagioklase, te da su albitizacija i laumontitizacija plagioklasa istovremene reakcije koje se mogu prikazati jednadžbom:



Slika 10. Mikrofotografija žilice zeolita (laumontita) u uzorku izmijenjenog bazalta kv-3, N+

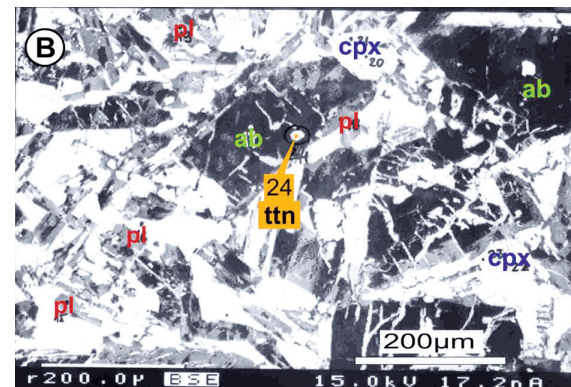
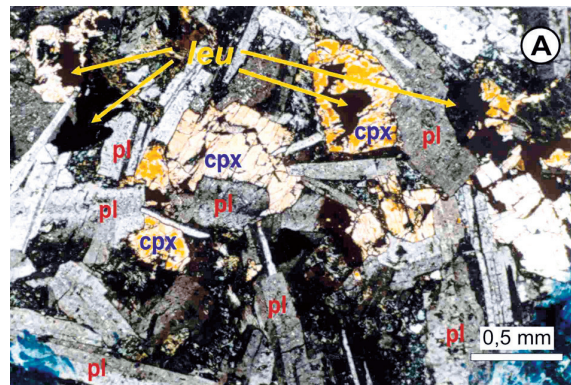
Figure 10. Microphotography of zeolite (laumontite) vein in the altered basalt sample kv-3, N+

Temperatura stvaranja ovog laumontita ostaje nepoznata jer se nalazi u monomineralnoj žilici. Može se pretpostaviti da iznosi oko 125 °C kao u zeolitnoj zoni dijagenetski izmijenjenih vulkanoklastičnih sedimenata u dubini od oko 4,6 km u naftnom polju Niigata u Japanu. Na toj dubini i kod te temperature postaju stabilni paragetski, autigeni, albit i laumontit, a prestaju se pojavljivati klinofilolit i mordenit.

Titanitizacija

Nakupine *leukoksena* gotovo se u pravilu nalaze u alteriranim bazaltnim stijenama iz ofiolitnog melanža Medvednice (Sl. 11A). To su gotovo neprozirni, gusti agregati krip-

tokristalastih sastojaka visokog reljefa. Pomoću elektronske mikroskopske mjerene su takve nakupine u zrnu albitiziranog plagioklasa (Sl. 11B) i unutar agregata sitnoslističavog klorita. Rezultati mjerenja prikazani odabranim analizama br. 24 i br. 9 u tablici 1 najbolje odgovaraju podacima koji se navode za titanit odnosno varijetet grotit (grothite) kad sadrži značajnu količinu Al i Fe (Deer et al. (1997). Takvi varijeteti titanita s dosta vakantnih mjesta u strukturi, što se očituje niskom sumom analiza (tablica 1) karakteristični su za stijene niskog stupnja metamorfoze koje odražavaju uvjete prehnit-pumpellyitnog facijesa i facijesa zelenih škrljavaca (Coombs et al. 1976; Mével 1981).

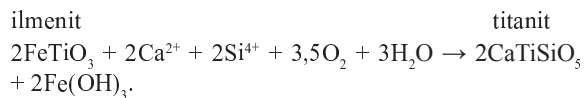


Slika 11. (A) Mikrofotografija pojave *leukoksena* u uzorku izmijenjenog bazalta vh-426, N+. (B) BSE mikrofotografija istog uzorka u kojoj se ističe titanit unutar *leukoksena* uklopljenog u albitiziranom plagioklasu. Brojevi označavaju položaj točkastih kemijskih analiza koje su selektivno prikazane u tablici 1. Legenda: cpx – klinopiroksen (augit), pl – plagioklas, ab – albit, ttn – titanit, leu – *leukoksen*

Figure 11. (A) Microphotography of leucoxene appearances in altered basalt sample vh-426, N+. (B) BSE microphotography of the same sample shows titanite within leucoxene inclusion in an albitized plagioclase. The numbers correspond to the microprobe spot analyses selectively shown in Table 1. Legend: cpx – clinopyroxene (augite), pl – plagioclase, ab – albite, chl – chlorite, ttn – titanite, leu – leucoxene

Titanit je dokazan i rendgenski u svim uzorcima stijena u kojima je opažen *leukoksen*. To dokazuje da *leukoksen* u ovim uzorcima predstavljaju nakupine vrlo sitnih kristalita titanita, a moguće je da se uz titanit kao njegov alteracijski produkt nalazi i anatas, koji je rendgenski utvrđen u nekoliko uzoraka.

Pojave titanita u kontekstu *leukoksena* vežu se u metabazitima za alteraciju ilmenita i/ili Ti-magnetita (npr. Haggerty 1976; Gillis & Thompson 1993). U svježim uzorcima bazalta Medvednice Fe-Ti-oksidi su kotetičke faze i kao takve često uklopljene u primarnim fazama (Slovenec & Lugović 2009) i zato se u alteriranim uzorcima nalaze kao *leukosken* unutar pseudomorfoza po plagioklasu i klinopiroksenu (Sl. 11). Kalcij potreban za tvorbu titanita dolazi iz plagioklasa odnosno klinopiroksena te se nastanak leukoksena može prikazati reakcijom:



Zaključak

- Alteracijski procesi u mafitnim ekstruzivnim stijevama iz ofiolitnog melanža Medvednice zbivali su se na oceanskom dnu, a samo manjim dijelom i tijekom njihovog izdizanja.

- Glavni procesi alteracije kojima su nastale sekundarne mineralne parageneze uključuju albitizaciju, kloritizaciju, epidotizaciju, prehnitizaciju, pumpellyitizaciju, zeolitizaciju i titanitizaciju, a sporedni procesi odnose se na limonitizaciju, kalcitizaciju, zoisitizaciju, sideritizaciju, hematitizaciju, manganizaciju, piritizaciju i silicifikaciju.

- Sekundarne mineralne parageneze odražavaju uvjete alteracije koji variraju od najnižeg zeolitnog facijesa (moguće i dijageneze) preko prehnit-pumpellyitnog facijesa do najvišeg, koji odgovara srednjem odjeljku facijesa zelenih škrljavaca.

- Neki od navedenih alteracijskih procesa mogu biti nepotpuni zbog čega se relikti primarne i sekundarne mineralne parageneze nalaze u istom mineralnom zrnju, što je naročito izraženo kod, u ovim stijenama dominantnog procesa albitizacije.

Zahvale

Predstavljeni rad je zajednički rezultat znanstvenih projekata "Mezozojske magmatske, plaštne i piroklastične stijene sjeveroistočne Hrvatske" (ugovor br. 181-1951126-1141 za Da. S.) i "Tektonomagmatska korelacija fragmentirane oceanske litosfere u Dinaridima" (ugovor br. 195-1951126-3205 za B. L.) financiranog od Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta Republike Hrvatske. Autori zahvaljuju V. Bermanecu, M. Belaku i V. Garašić na korisnim primjedbama koje su doprinjele poboljšanju konačne verzije manuskripta.

Literatura

Alldahan, A. A. (1989): The paragenesis of pumpellyite in granitic rocks from the Siljan area, central Sweden. *N. Jb. Miner. Mh.*, 8, 367-383.

Alt, J. C., Honnorez, J., Laverne, C. and Emmermann, R. (1986): Hydrothermal alteration of a 1-km section through the upper oceanic crust, Deep-Sea Drilling Project Hole 504b – mineralogy, che-

mistry, and evolution of seawater-basalt interactions. *J. Geophysical Res. – Solid Earth and Planets*, 91, 309-335.

Alt, J. C. (1995): Subseafloor processes in mid-ocean ridge hydrothermal system. In: Humphries, R. A., Zierenberg, L. S. M. and Thompson, R. E. (eds.): *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions*. AGU Monograph Series, American Geophysical Union, 91, 85-114 pp., Washington DC.

Babić, Lj., Hochuli, P. A. and Zupanić, J. (2002): The Jurassic ophiolitic mélange in the NE Dinarides: Dating, internal structure and geotectonic implications. *Eclogae Geol. Helvetiae*, 95, 263-275.

Bailey, S. W. (1988): Chlorites. In: Bailey, S.W. (ed.): *Hidrous Phyllosilicates*, *Rev. Miner.* 19, *Miner. Soc. America*, 347-403 pp.

Bambauer, H. U., Corlett, M., Eberhart, E. and Wiswanathan, K. (1967): Diagrams for the determination of plagioclases using X-ray powder methods. *Schweiz. Miner. Petr. Mitt.*, 47, 333-350.

Bartl, H. and Fischer, K. F. (1967): Untersuchung der kristallstruktur des Zeolites Laumontit. *N. Jb. Miner. Mh.*, 1, 33-42.

Berndt, N. E., Seyfried, W. E. and Jenecky, D. R. (1989): Plagioclase and epidote buffering of cations in mid-ocean ridge hydrothermal fluids: experimental results in and near the supercritical region. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 2283-2300.

Boles, J. R. (1981): Zeolites in low-grade metamorphic rocks. In: Mumpton, F. A. (ed.): *Mineralogy and geology of natural zeolites*, *Rev. Miner.* 4, *Miner. Soc. America*, 103-135 pp.

Caperdi, S., Venturelli, G., Bocchi, G., Dostal, J., Garuti, G. and Rossi, A. (1980): The geochemistry and petrogenesis of an Ophiolitic Sequence from Pindos, Greece. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 74, 189-200.

Coombs, D. S., Horodyski, R. J. and Naylor, R. S. (1970): Occurrence of prehnite-pumpellyite facies in northern Maine. *Am. J. Sci.*, 268, 142-156.

Coombs, D. S., Nakamura, Y. and Vuagnat, M. (1976): Pumpellyite-actinolite facies schist of the Taveyanne formation near Loeche, Valais, Switzerland. *J. Petrol.*, 17, 440-447.

Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J. (1967): *Rock-Forming Minerals*. Longmans, Vol. 2., 379 pp, London.

Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J. (1997): *Rock-Forming Minerals*. Longmans, Vol. 1A., 919 pp, London.

Deer, A., Howie, R., Wise, W. S. and Zussman, J. (2004): *Rock Forming Minerals. Framework silicates: silica minerals, Feldspatoids and the Zeolites*. The Geological Society, Vol. 4B, 982 pp, London.

Erzinger, J. (1989): Chemical alteration of the oceanic crust. *Geol. Rundschau*, 78, 731-740.

Evarts, R. C. and Shiffman, P. (1983): Submarine hydrothermal metamorphism of Del Puerto ophiolite, California. *Amer. J. Sci.*, 283, 289-340.

Giggenbach, W. F. (1984): Mass transfer in hydrothermal alteration systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 2693-2711.

Gillis, K. M. and Thompson, G. (1993): Metabasalts from the Mid-Atlantic Ridge: new insights into hydrothermal systems in slow-spreading crust. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 113, 502-523.

- Haas, J., Mioč, P., Pamić, J., Tomljenović, B., Árkai, P., Bérczi-Makk, A., Koroknai, B., Kovács, S. and R. Felgenhauer, E. (2000): Complex structural pattern of the Alpine-Dinaridic Pannonian triple junction. *Int. J. Earth Sci.*, 89, 377-389.
- Haggerty, S. E. (1976): Opaque mineral oxides in terrestrial igneous rocks. In: Rumble, D. III. (ed.): *Oxide minerals*. *Rev. Miner.*, 3, Miner. Soc. America., Hg.-101-Hg.-175. pp.
- Halamić, J. (1998): Litostratigrafska kategorizacija jurskih i krednih sedimenata s ofiolitima Medvednice, Kalnika i Ivanščice. *Doktorska disertacija*, Sveučilište u Zagrebu, Prirod.-mat. fakultet, pp. 184, Zagreb.
- Ilijima, A. and Utada, M. (1972): Zeolitic zoning of the Neogene pyroclastic rocks in Japan. *Japan J. Geol. Geog.*, 42, 61-83.
- Ishizuka, H. (1991): Pumpellyite from zeolite facies metabasites of the Horokanai ophiolite in the Kamuikotan zone, Hokkaido, Japan. *Contrib. Miner. Petrol.*, 107, 1-7.
- Ishizuka, H. (1999): Pumpellyite from the oceanic crust, DSDP/ODP Hole 504B. *Miner. Mag.*, 63, 891-900.
- Kristmannsdóttir, H. (1975): Hydrothermal alteration of basaltic rocks in Iceland geothermal areas. 2nd UN Symp. Dev. Use. Geothermal Resour. Conf. San Francisco Calif, May 20-29, p. 441-445., San Francisco.
- Judik, K., Árkai, P., Horváth, P., Dobosii, G., Tibljaš, D., Balen, D. and Tomljenović, B., Pamić, J. (2004): Diagenesis and low-temperature metamorphism of the Mt. Medvednica, Croatia: Mineral assemblages and phyllosilicate characteristics. *Acta. Geol. Hungarica*, 47, 151-176.
- Liou, J. G., Maruyama, S. and Cho, M. (1985): Phase equilibria and mineral parageneses of metabasites in low-grade metamorphism. *Miner. Magazine*, 49, 321-333.
- Liou, J. G., Maruyama, S. and Cho, M. (1987): Very low-grade metamorphism of volcanoclastic rocks-mineral assemblages and mineral facies. In: Frey, M. (ed.): *Very low-Grade Metamorphism*, Blackie and Son, 59-113 pp., New York.
- Mével, C. (1981): Occurrence of pumpellyite in hydrothermally altered basalts from Vema Fracture Zone (Mid-Atlantic Ridge). *Contrib. Miner. Petrol.*, 76, 386-393.
- Miyashiro, A., Shido, F. and Ewing, M. (1971): Metamorphism in the Mid-Atlantic ridge near 24° and 30° N. *Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A.*, pp. 589-603.
- Mottl, M. J. (1983): Metabasalts, axial hot springs, and the structure of hydrothermal systems at mid-ocean ridges. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 94, 161-180.
- Pamić, J. (2000): The Periadriatic-Sava-Vardar Suture Zone. In: Vlahović, I. and Biondić, R. (eds.). *Proceed. 2nd Croat. Geol. Congr., Inst. Geol., Zagreb, May 17-20, Dubrovnik*, 333-337 pp.
- Pamić, J. and Tomljenović, B. (1998): Basic geologic data from the Croatian part of the Mid-Transdanubian Zone. *Acta Geol. Hungarica*, 41, 389-400.
- Passaglia, E. and Gottardi, G. (1973): Crystal chemistry and nomenclature of pumpellyites and jugoldites. *Can. Mineral.*, 12, 219-223.
- Seewald, J.S. (1987): Na and Ca metasomatism during hydrothermal basalt alteration: an experimental and theoretical study. M. Sc. Thesis, Univ. Minnesota, 176 pp.
- Seyfried, Jr. W. E. (1986): Experimental and theoretical constraints on hydrothermal alteration processes at mid-ocean ridges. *Annual Rev. Earth Planet. Sci.*, 20, 509-542.
- Seyfried, Jr. W.E. and Bischoff, J.L. (1981): Experimental seawater-basalt interaction at 300 °C, 500 bara, chemical exchange, secondary mineral formation and implications for the transport of heavy metals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 135-147.
- Seyfried, Jr. W. E., Berndt, M. E. and Seewald J. S. (1988): Hydrothermal alteration processes at mid-ocean ridges: constraints from diagenetic alteration experiments, hot-spring fluids and composition of the oceanic crust. In: Barrett, T. J. and Jambor, J. L. (eds.): *Seafloor hydrothermal mineralization*. *Mineral. Assoc. Can.*, Vol. 26, 787-804 pp.
- Slovenec, Da. and Pamić, J. (2002): The Vardar Zone ophiolites of Mt. Medvednica located along the Zagreb-Zemlin line (NW Croatia). *Geol. Carpathica*, 53, 53-59.
- Slovenec, Da. and Lugović, B. (2009): Geochemistry and tectonomagmatic affinity of extrusive and dyke rocks from the ophiolite mélange in the SW Zagorje-Mid-Transdanubian Zone (Mt. Medvednica, Croatia). *Ofoliti*, 34, 63-80.
- Slovenec, Da., Lugović, B. and Vlahović, I. (2010): Geochemistry, petrology and tectonomagmatic significance of basaltic rocks from the ophiolite mélange at the NW External-Internal Dinarides junction (Croatia). *Geol. Carpathica*, 61, 273-294.
- Spooner, E. T. C., Chapman, H. J. and Smewing, J. D. (1977a): Strontium isotopic contamination and oxidation during ocean floor hydrothermal metamorphism of the ophiolitic rocks of the Troodos Massif, Cyprus. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 873-890.
- Spooner, E. T. C., Beckingsdale, R. D., England, P. C. and Senior, A. (1977b): Hydration, ¹⁸O enrichment and oxidation during ocean floor hydrothermal metamorphism of ophiolitic metabasic rocks from E. Liguria, Italy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 857-873.
- Turner, F. J. and Verhoogen, J. (1951): *Igneous and metamorphic petrology*. McGraw-Hill Company, 602 pp, New York.
- Von Damm, K. L. (1995): Controls on the chemistry and temporal variability of seafloor hydrothermal fluids. In: Humphries, R. A., Zierenberg, L. S. M. and Thompson, R. E. (eds.): *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions*. AGU Monograph Series, American Geophysical Union, Vol. 91, 222-247 pp., Washington DC.

SECONDARY MINERAL PARAGENESIS IN THE MAFIC EXTRUSIVE ROCKS FROM THE MT. MEDVEDNICA OPHIOLITE MÉLANGE (CROATIA)

The Mt. Medvednica belongs to the southwestern part of Zagorje-Mid-Transdanubian Shear Zone of Pannonian basin. The northwestern part of this mountain exposes an ophiolite mélange that formed from Early Jurassic to Early Cretaceous in the Repno oceanic domain, a discrete oceanic segment of Dinaric part of Tethys. The mélange is composed of metre-kilometre large magmatic and sedimentary rock blocks embedded in a pervasively sheared continent-derived pelitic to silty matrix. The blocks relevant to this work represent highly altered Jurassic ma-

ssive basalts and diabases and pillow basalts of tholeiitic affinity. Igneous textures of these basaltic rocks remained fully preserved, but the mineralogical changes due to hydrothermal alterations was intensive, resulting by a variety of secondary mineral paragenesis.

The samples of partly or completely altered basaltic extrusive rocks from Mt. Medvednica ophiolite mélange were analysed by the optical microscopy and by X-ray powder diffraction (XRD). The chemical compositions of minerals from different paragenetic assemblages measured by electron probe microanalysis (EPMA) and the measured microdomains were documented by back-scattered electrons (BSE) imagery.

Hydrothermal mineral paragenesis correspond to zeolite, prehnite-pumpellyite and lower to middle grade greenschist facies. The most widespread alteration processes that affected analysed rocks are albitization, chloritization, epidotization, prehnitization, pumpellyitization, zeolitization and titanitization. Subordinate processes that include formation of limonite, calcite, zoisite, siderite, hematite, Mn-oxydes, pyrite and SiO₂-phases were not constrained in this paper.

Albitization is fairly dominant alteration metasomatic process in all analyzed rocks that occur in zones with high seawater activity at moderate temperatures (100 to over 250 °C) and/or in upwelling zones. Progradation of the albitization throughout a plagioclase grain is clearly documented by BSE microphotographs and confirmed by microprobe chemical analysis. Plagioclase grains are albitized without any regularity, mostly along microfracture zones. In discrete microdomains a nascent albite

formed as several micrometer large crystallizing embryos. Increasing number of aggregated embryos formed homogeneous albite domains that indicate expansion of albitization, which may lead to the complete pseudomorphosis of albite after plagioclase.

The chemical components released during the alterations of plagioclase and/or clinopyroxene along with components from heated ascending sea water and related fluids enable formation of chlorites, epidote, pumpellyite and calcite. Chlorites and pumpellyite formed also by devitrification of volcanic glass in vitric rim of pillow lavas during hydrothermal activity on the ocean floor. Prehnite and laumontite are sporadic alteration products of plagioclases. Small patches of *leucoxene*, that is abundant in all samples, represent dense aggregates of titanite nanocrystals replacing ilmenite and/or Ti-magnetite. Epidote-bearing paragenesis in the analyzed rocks records comparatively the highest grade that corresponds to the middle grade of greenschist facies typical of hydrothermal alteration of an upper sequence of a sea floor crust.

Pelitic to silty matrix of Mt. Medvednica ophiolite mélange contains only authigenic diagenetic minerals. That fact may confidently prove that all secondary mineral parageneses in Mt. Medvednica tholeiitic mafic extrusives formed by hydrothermal alteration before emplacement of ophiolites and ophiolite mélange onto margin of Adriatic continental plate. Therefore, the analyzed parageneses that reflect pervasive metasomatism on the sea floor of Repno ocean domain affected upper portion of the crustal rocks during or shortly after the consolidation of the ocean floor.