

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Géol. Penins. Balk.	61	2	401–417	Београд, децембар 1997 Belgrade, Decembre 1997
--	----	---	---------	---

УДК 549.08:549.618:552.321.3(497.11)

Оригинални научни рад

МАГМАТСКИ ЕПИДОТ ЖЕЉИНА (ЦЕНТРАЛИА СРБИЈА)

од

Миленка Вукова*, Иштвана Фориша**
и Миховила Логара*

У раду су приказани резултати хемијског и минералогског (ДТА) проучавања епидота из стена гранитоидног плутона Жељина. Анализирана је, према савременим експерименталним и емпиријским подацима, могућност образовања једне генерације жељинског епидота (mEp) у магматским условима. За разматрања су коришћене утврђене (као и публиковане) хемијско-минералогске особине коегзистентних минерала: Ep, Vt и Hbl, као одговарајуће хемијске карактеристике стена.

Кључне речи: магматски епидот, секундарни епидот, хемизам, физичко-хемијски услови.

УВОД

До скоро није било значајних радова који третирају образовање епидота у магматским условима. Проблем магматског епидота, у последње време, побуђује све већу пажњу те је података о њему све више и то за различите регионе света, нпр. за Европу (Reusser, 1989); Африку (Stussi and Mortaji, 1988; Mortaji and Stussi, 1989), Северну Америку (Zen and Hammarstrom, 1984; Zen, 1985, 1988; Moench, 1986, Owen, 1991; Dawes and Evans, 1991; Ghent et al., 1991; Vyhnał et al., 1991; Brew, 1992; Cullers et al., 1992; Farrow and Barr, 1992; Hammarstrom and Zen, 1992), Јужну Америку (Almeida et al., 1971; Saavedra et al., 1987; Sial, 1990, 1993), Индију (Rogers, 1988) и Нови Зеланд (Tulloch, 1983, 1986).

Са актуелизацијом овог проблема започињу и експериментална проучавања која потврђују могућност магматске кристализације епидота при одговарајућим условима из гранодiorитских (Naney, 1983) и тропидејитских система (Johnston and Wyllie, 1988; Van der Laan et al., 1992). Дефиницију се, такође, хемијске и структурне карактеристике магматских епидота (Tulloch, 1979; Zen and Hammarstrom, 1984).

Сва досадашња проучавања, међутим, нису дала дискриминативне карактеристике епидота (минералогске, хемијске, кристалографске), које би непосредно указивале на

* Рударско-геолошки факултет Универзитета у Београду, Булевар 7, Београд.

** Laboratory for Geochemical Research of the Hungarian Academy of Sciences, 1112, Budapest, Budapest ut 45, Hungary.

његово образовање из магматског растопа, као што је то случај са неким геотермомегарским и/или термобарометарским минералима и минералним паровима.

На простору Југославије забележена је само једна појава магматског епидота која је везана за стене гранитоидног плутона Жељина (Вуков, 1988, 1989; Foris et al., 1989, 1996; Логар и др., 1996) и која је предмет проучавања овог рада.

Овим радом желимо да размотримо могућност образовања жељинског епидота (mEp) у магматским условима, на основу нових, као и раније публикованих, аналитичких података и у светлу најновијих експерименталних и емпиријских сазнања.

Основни циљ наших упорних хемијско–минералošких проучавања епидота и конститутивних минерала из жељинских као и других степа, је дефинисање дискриминантних критеријума за разликовање магматског од немагматског епидота.

ПЕТРОЛОГИЈА

Степе жељинског плутона су зрнасте структуре и светлосиве до тампосиве боје. Промењливог су квантитативног и углавном сталног квалитативног минералног састава. Изграђени су од: кварца, плагиокласа (Al_{29}), ортокласа (Or_{90}), мirmekита, биотита, хорибленде, епидота (mEp), сфена, апатита, циркона, магнетита, алашита, затим секундарних серицита, хлорита, епидота (sEp), калцита, минерала глина, као и 40–ак акцесорних минерала (пањених у шлиху).

Образовање плутона, пре 17–24 мил. год., обавило се монофазно са јасно одвојене две потфазе (Vukov, 1990). У првој магматској потфази образовани су кварцдиорити и тоналити, које карактерише низак садржај К–фелдспата и карактеристике I–типа. Накнадном касномагматском до постмагматском (метасоматском) кристализацијом К–фелдспата у стенама основног типа, формираше су степе гранодиоритског до гранитског (подређено) састава, са неким обележјима гранитоида S–типа (Вуков, 1995).

Степе карактерише присуство две генерације епидота, тзв. магматског епидота (mEp) и секундарног епидота (sEp).

Прва генерација епидота (mEp) образују идиоморфе, релативно крупне (до 2 mm) кристале, без значајних реакционих односа са другим минералима. Често је потпуно поиклитски захваћена биотитом, док сама повремено уклапа хорибленду. Редовно је присутна у свим врстама стена и деловима масива и гради до око 4% вол. стене.

Секундарни епидот (sEp) има битно другачије особине у односу на магматски. Гради ситна (до 30 μm) ксеноморфна зрна у пукотинама свих примарних минерала (Hbl, Bt, Pl, mEp). Његово присуство, на индиректан начин, помера образовања првог (mEp) ка магматском стадијуму.

Идеја о магматској кристализацији жељинског епидота (mEp) произишла је управо из његових структурних особина, тј. величине, идиоморфизма, односима према Bt и Hbl, као и одсуства трансформације последњих. Ове особине епидота идентичне су структурним особинама магматских епидота познатих у свету (Fulloch, 1979; Zen and Hammarstrom, 1984).

АНАЛИТИЧКИ ПОСТУПАК

У циљу опредељења услова образовања епидота из степа Жељинског гранитоидног плутона урађене су анализе хемијског састава магматског и секундарног епидота,

помоћу микроскопе марке ЈХА-5 у Лабораторији за геохемијска истраживања АН (Laboratory for Geochemical Research Hungarian Academy of Sciences) у Будимпешти.

Урађена је и диференцијално термичка анализа магматског епидота Жељина, као и епидота из пегматита (Дуње, Македонија), у Институту за геологију рудних лежишта, петрографију, минералогiju и геохемију АН (Русија) у Москви.

Папомињемо да су раније анализе епидота урађене на истим и различитим зрнима, као и из различитих врста стена и делова масива. При утврђивању састава коришћене су различите аналитичке методе, нпр. класична хемијска, рендгенска дифракција праха, као и електронска микроанализа. Анализе су урађене у референтним и реномираним лабораторијама (Москви, Вашингтону, Берну, Хамбургу, Будимпешти и Београду). Анализе амфибола и биотита урађене су класичним хемијским путем и електронском микроанализом у истим лабораторијама.

ХЕМИЗАМ ЕПИДОТА

Извршене анализе хемијског састава магматског епидота (mEp) Жељина, како најновије (Табела 1), тако и раније публиковани подаци (Вуков, 1988; Forisz et al., 1989, 1995; Логар и др., 1996) дефинитивно потврђују констатацију да исти поседује уједначен састав, Pct=26–28%, како у једном зрну тако и у различитим зрнима, врстама стена и деловима масива. Ова чињеница указује да се кристализација епидота обавила у стабилним PТ-условима, у каквим се, заправо, образују плутонске магматске стене.

Друга генерација епидота (sEp) има, у односу на прву, гвожђем богатији и променљив, Pct=34–40%, састав (Табела 1), зависан од састава минерала од којих је образован.

Магматски епидот (mEp) Жељина садржи, према диференцијално–термичкој анализи, око 1.5% воде, што је иначе сагласно саставу утврђеном другим методама. DT–анализа показује, такође, да се кристална структура жељинског епидота разграђује на вишим температурама, T=985°C од епидот пегматита (Дуње, Македонија) који се разграђује на T=965°C, (уз губитак 1.7% воде). Пошто су садржај воде и температура разградње решетке несумњиво узроковани физичко–хемијским условима образовања, њима у будуће треба посветити више пажње.

PТ–УСЛОВИ КРИСТАЛИЗАЦИЈЕ АМФИБОЛА И БИОТИТА

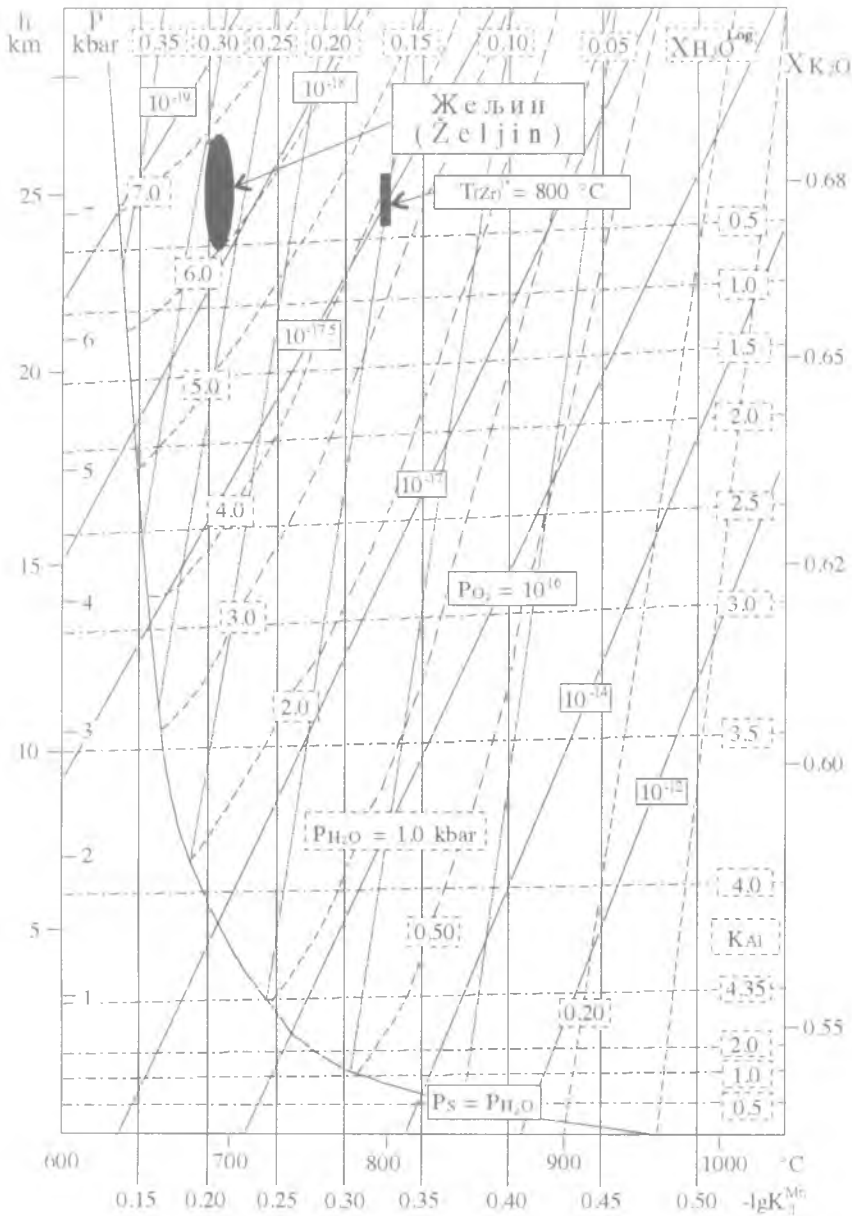
За магматску кристализацију епидота, судећи по експерименталним подацима (Naney, 1983; Johnston and Wyllie, 1988; Van der Laan et al., 1992), неопходни су врло специфични физичко–хемијски услови. Познато је такође да је за образовање епидота као Fe–силиката, значајно присуство других Fe(Mg)–силиката (Hbl, Bt) са којима мора бити у хемијској равнотежи. Због тога је сасвим разумљиво да за објашњење генезе жељинског епидота (mEp), прворазредни значај има одређење физичко–хемијских услова кристализације коегзистентних биотита и амфибола. Одређење физичко–хемијских услова кристализације, извршено према разноврсним хемијским коефицијентима и параметрима стена (Табела 2) и минерала (Табела 3), може се сумирати у следећем:

Табела 1. Хемијски састав хорнбленде, биотита и епидота Жељина
 Table 1. Chemical compositions of hornblende, biotite and epidote of Zeljin.

	Hbl(22)	Bt(33)	магматски епидот (igneous epidote)				секундарни епидот (metamorphic epidote)			
SiO ₂	42.40	36.75	38.18	38.18	38.09	37.67	36.87	36.78	37.62	37.22
TiO ₂	1.16	2.50	0.29	0.11	0.10	0.14	0.20	0.42	0.17	0.43
Al ₂ O ₃	10.84	15.24	22.91	23.31	23.43	23.51	19.18	19.70	20.43	19.69
Cr ₂ O ₃	0.01	0.01								
Fe ₂ O ₃ [*]			13.17	13.67	13.38	13.32	19.73	17.80	16.67	16.63
FeO	17.76 ^{**}	18.53 ^{**}								
MnO	0.53	0.38	0.24	0.23	0.25	0.21	0.03	0.13	0.04	0.12
MgO	9.47	11.65	0.10	0.03	0.02	0.06	0.09	0.12	0.05	0.09
CaO	12.06	0.05	22.89	23.02	23.16	23.30	22.21	22.61	22.86	22.56
Na ₂ O	1.26	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.07	0.00
K ₂ O	1.35	9.54	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ	96.84	97.74	97.79	98.85	98.44	98.21	98.32	97.61	97.91	96.75
	O=23	O=22	O=12.5							
Si	6.48	5.62	3.04	3.02	3.02	2.99	2.99	2.99	3.03	3.04
Ti	0.13	0.29	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.03
Al	1.95	2.75	2.15	2.17	2.19	2.20	1.83	1.89	1.94	1.90
Fe ^{+2,3}	0.88	0.72	0.79	0.81	0.80	0.80	1.20	1.09	1.01	1.02
Fe ²⁺³	1.39	1.65								
Mn	0.07	0.05	0.02	0.02	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
Mg	2.16	2.66	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
Ca	1.98	0.01	1.95	1.95	1.97	1.98	1.93	1.97	1.97	1.97
Na	0.37	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00
K	0.26	1.86								
Pst			26.85	27.24	26.72	26.56	39.66	36.60	34.25	35.04

Хемијске анализе: Hbl и Bt (Вуков, 1988) приказане су као заокружене вредности на други децимал, док је прерачун извршен према не заокруженим вредностима; анализе епидота – урађене у Лабораторији за геохемијска истраживања АН у Будимпешти: (n) – број анализа; * – укупно гвожђе као Fe₂O₃; ** – гвожђе као FeO+Fe₂O₃; ¹ Fe²⁺/Fe³⁺ (Bt и Hbl) извршена је према односима тих компоненти у анализама где је класичном методом утврђен однос Fe²⁺: Fe³⁺.

Chemical analyses: Hbl and Bt (Vukov, 1988) are given in quantities rounded to second decimal, and calculations are made using unrounded quantities; epidote is analysed in the Laboratory for Geochemical Research of the AS, Budapest; (n) – is number of analyses; * – total iron as Fe₂O₃; ** – iron as FeO+Fe₂O₃; ¹ Fe²⁺/Fe³⁺ (Bt and Hbl) distribution relative to the components ratio in analyses where Fe²⁺/Fe³⁺ was found by the conventional method.



Сл. 1. Дијаграм за оцену термодинамичких параметара кристализације биотит–амфиболских гранитоида према средњим вредностима параметара састава коегзистентних биотита и хорнбленде (Перчук и Федкин, 1976). T^* – Температура ликвидуса добијена по формули $T(^{\circ}\text{C}) = -273 + 12900 / 17.18 - \ln(\text{Zr})$ (Watson, 1987).

Fig. 1. A diagram to determine the thermodynamic conditions of biotite–amphibole granulites crystallization, according to the average composition of coexisting Bt and Hbl (Perchuk and Fedkin, 1976). T^* – temperature liquidus calculated using formula $T(^{\circ}\text{C}) = -273 + 12900 / 17.18 - \ln(\text{Zr})$ (Watson, 1987).

Температура ликвидуса жељинске магме одређена према садржају Zr у стенама (Табела 2) и одговарајуће формуле (Watson, 1987) износи око 800°C, у доброј је сагласности са другим параметрима кристализације минерала (сл. 1).

Табела 2. Температуре ликвидуса Жељинске магме према засићењу са Zr.

Table 2. Liquids of Željinska magma by Zr saturation.

Zr (ppm)	107	165	217	162	168	185	171	219	Σ=174
T (°C)	758	795	820	794	797	805	798	821	800

Прерачун температуре према формули $T^{\circ}\text{C} = -273 + 12900 / (17.18 - \ln(\text{Zr}))$ (Watson, 1987).

Temperature calculated using formula $T^{\circ}\text{C} = -273 + 12900 / (17.18 - \ln(\text{Zr}))$ (Watson, 1987).

Магматска хомогенизација (завршетак кристализације) амфибола и биотита обавила се у врло великим дубинама $h=24-25$ km, и високим притисцима $P_s=7.7-6.5$ kbar, на $T=690-705^{\circ}\text{C}$, и при $P_{\text{H}_2\text{O}}=6-7.2$ kbar и $f_{\text{O}_2} \leq 10^{-18.2}$ bar (Vuков, 1990). Ови физичко-хемијски параметри добијени су коришћењем хемијског састава коезистентних петрогенних минерала (Табела 3; сл. 1); тј. термобарометарског минералног пара Hbl-Bt (Перчук и Федкин, 1976).

Табела 3. Коefицијенти и параметри хемијског састава биотита (Bt) и амфибола (Hbl) по Перчук и Федкин, 1976.

Table 3. Coefficient and parameters of biotite (Bt) and amphibole (Hbl) chemical compositions (after Perchuk and Fedkin, 1976)

	X_{Mn}	K_d^{Mn}	$-\lg K_d^{\text{Mn}}$	$X_{\text{Al}}^{(6)}$	$K_d^{\text{Al}(6)}$	X_{K}	$X_{\text{K}_2\text{O}}$
Bt	0.0096			0.0064		0.9849	
Hbl	0.0153			0.0869		0.4316	
Bt Hbl		0.6256	0.204		0.741		0.699
$X_{\text{Mn}} = \text{Mn} : (\text{Mn} + \text{Fe} + \text{Mg})$		$K_d^{\text{Mn}} = [X_{\text{Mn}} \cdot (1 - X_{\text{Mn}})]^{\text{Bt}} \cdot [(1 - X_{\text{Mn}}) \cdot X_{\text{Mn}}]^{\text{Hbl}}$					
$X_{\text{Al}}^{(6)} = \text{Al}^{(6)} : (\text{Al}^{(6)} + \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Ti})$				$K_d^{\text{Al}(6)} = X_{\text{Al}}^{\text{Bt}} \cdot X_{\text{Al}}^{\text{Hbl}}$			
$X_{\text{K}} = \text{K} : (\text{Na} + \text{K})$				$X_{\text{K}_2\text{O}} = 0.5 \cdot (X_{\text{K}}^{\text{Bt}} + X_{\text{K}}^{\text{Hbl}})$			

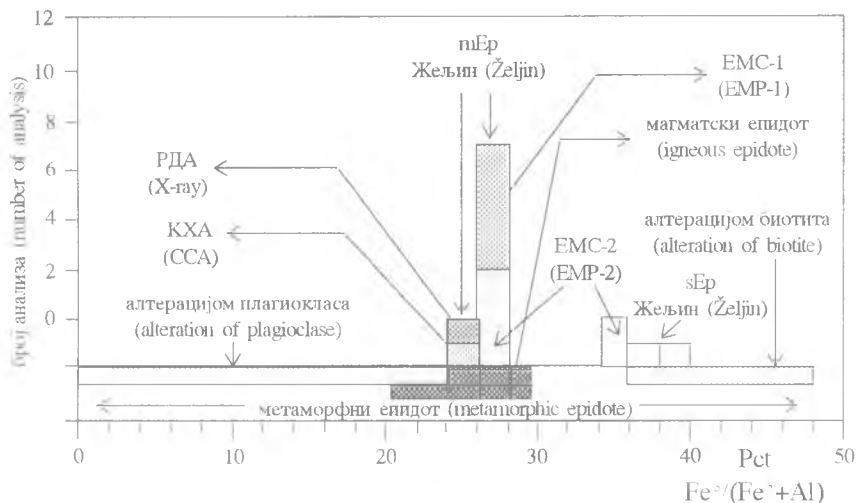
Блиске вредности притиска, $P_s=7.2 \pm 1$ kbar, добијене су (Forisz et al., 1989, 1995) применом хорнбленде као геобарометра (предложили Hammarstrom and Zen, 1986, усвршили Hollister et al., 1987, а калибрисали Rutter and Wyllie, 1988) тј. на бази садржаја алуминијума.

Садржај вредности у магми, $X_{\text{H}_2\text{O}}=13-14$ %, за време кристализације Hbl и Bt одређен је, према $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (Hamilton et al., 1964; Burnham and Davis, 1971).

КРИСТАЛИЗАЦИЈА ЕПИДОТА

Експериментални и емпиријски подаци показују да је у магматским условима могућа примарна кристализација епидота (сл. 2-4) уједначене и умерене гвожђе-витости ($P_{\text{ct}_{20-30}}$) при врло високим притисцима (P_s и $P_{\text{H}_2\text{O}}$) и садржају воде ($X_{\text{H}_2\text{O}}$), као и на умереним температурама (T) и потенцијалу кисеоника (f_{O_2}).

Поређењем хемизма, тј. физичко–хемијски услови кристализације (израчунати на бази хемијског састава) коегзистентних петрогених минерала жељинских стена: епидота (mEp), биотита и амфибола, са одговарајућим литературним подацима, уочава се њихова врло велика блискост и/или идентичност. Закључак о могућој кристализацији епидота (mEp) у магматским условима добијени су према: 1. саставу епидота (сл. 2), 2. саставу епидота и физичко–хемијским вредностима (f_{O_2} , T) кристализације биотита и амфибола (сл. 3), као и 3. физичко–хемијским условима (T, H_2O) кристализације биотита и амфибола (сл. 4).

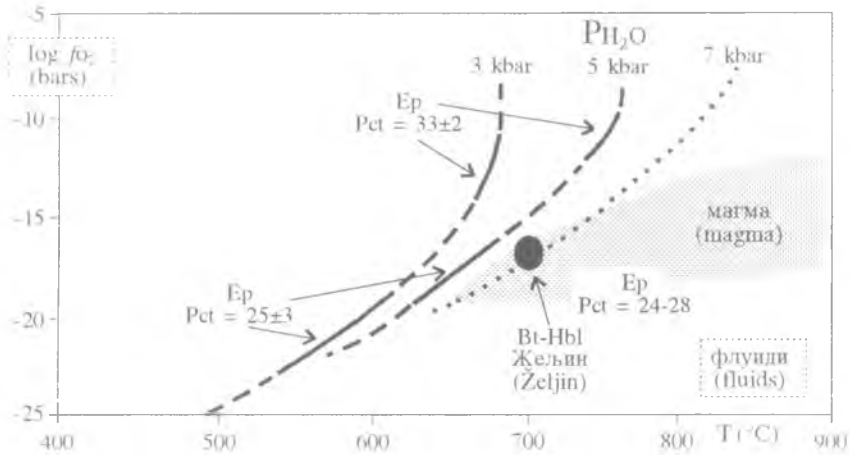


Сл. 2. Дијаграм састава епидота (Pct, mol. %) образованих: магматском кристаллизацијом (Johanson and Wyllie, 1988) и алтерацијом плагиокласа и биотита (Tulloch, 1979). Састави епидота Жељина магматског (mEp) и секундарног (sEp) добијени: РДА– рендгенском дифракцијом праха (Јогар и др., 1996); КХА– класичном хемијском анализом (исто), EMC-1– електронском микросондом (Вуков, 1988. Табела 1) и EMC-2– исто (Табела 2).

Fig. 2. Composition diagram of epidotes (Pct, mol. %) formed by: igneous crystallization (Johanson and Wyllie, 1988) or alteration of plagioclase and biotite (Tulloch, 1979). Compositions of Željina epidotes, igneous (mEp) and metamorphic (sEp), are obtained using: X-ray powder diffraction (Jogar et al., 1996); CCA– conventional chemical analysis (ibid.); EMP-1– electron microprobe (Vukov, 1988); and EMP-2– ibid. (Tab. 1).

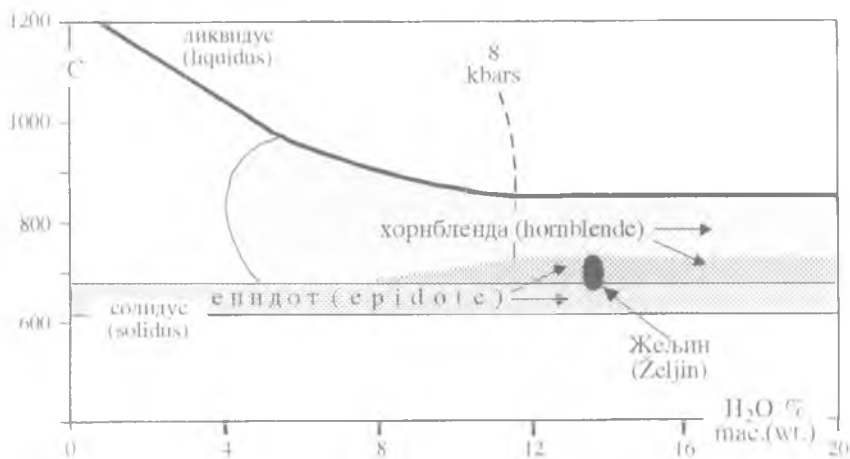
1. Хемијски састави жељинских епидота, магматског (mEp) и секундарног (sEp), у целини се добро слажу са одговарајућим епидотима из литературе (сл. 2). Магматски (mEp) има састав, Pct=24–28, и налази се у интервалу састава одговарајућег из литературе, Pct=20–30, док састав секундарног, Pct=34–40, одговара истом образованом алтерацијом биотита, Pct>36. Треба, међутим, рећи да исти хемијски састав као магматски епидоти могу имати и метаморфни епидоти, те се зато састав епидота не може узети као дискриминаната за поуздано утврђивање генезе.

2. У условима кристализације жељинског биотита и амфибола (сл. 3), тј. на $T=700^{\circ}\text{C}$, $P_{H_2O}\geq 6.6$ kbar и при $f_{O_2}=10^{-18.5}$ bar (који одговарају условима магматског стадијума), а сагласно литературним подацима, могуће је образовање епидота састава Pct=25±3, тј. аналoгног састава епидоту (mEp) жељина (Pct=24–28).



Сл. 3. T-f₀ дијаграм стабилности епидота у експерименталним системима при P_{H₂O}=3 и 5 kbar (Liou, 1973). Крива P_{H₂O}=7 kbar добијена је екстраполацијом према кривама од 3 и 5 kbar; састав магме приказан је према литературним подацима (Перчук и Федкин, 1976). Положај епидота Жељина добијен према: T, f₀, P_{H₂O} за биотит и хорнбленду (Перчук и Федкин, 1976).

Fig. 3. T-f₀ diagram of epidote stability in experimental systems at P_{H₂O}=3 and 5 kbar (Liou, 1973). Curve P_{H₂O} 7 kbar is extrapolated on curves of 3 and 5 kbar; magma composition is based on reference data (Perchuk and Fedkin, 1976). The point of Želj'in according to T, f₀, P_{H₂O} for biotite and hornblende (Perchuk and Fedkin, 1976).



Сл. 4. T-H₂O дијаграм стабилности епидота и амфибола у синтетичном гранодиориту, при P_s=8 kbar (Naney, 1983). Могући положај магматског епидота Жељина (mEp) добијен према условима кристализације биотита и амфибола, тј. температури (Перчук и Федкин, 1976) и садржају воде у магми (Hamilton et al., 1964; Burnham and Devis, 1971).

Fig. 4. T-H₂O diagram of epidote and amphibole stability in synthetic granodiorite at P_s=8 kbar (Naney, 1983). Likely locus of Želj'in igneous epidote (mEp) according to crystallization conditions of biotite and amphibole, i.e. temperature (Perchuk and Fedkin, 1976) and water content in magma (Hamilton et al., 1964; Burnham and Davis, 1971).

3. Сагласно експерименталним подацима о кристализацији гранодиоритских система на високим притисцима и при високим садржајима воде (сл. 4), који су врло блиски истим за време кристализације жељинске магме (Vt, Hbl), може се закључити да је из жељинске магме могао кристалисати примарни епидот.

Скрећемо пажњу на једну, за генезу епидота као тровалентним гвожђем богатог минерала, значајну чињеницу. То је да жељински епидот (mEp) садржи готово искључиво Fe^{3+} (Јогар и др., 1996), и да је однос фери:феро у жељинским стенама необично висок, $Fe^{3+}:(Fe^{3+}+Fe^{2+})=0.382$ (Вуков, 1995), виши чак од већине гранитоида (0.315) I–типа (Chappell and White, 1984). Биотит и амфибол Жељина, такође имају врло висок однос фери:феро, 0.302, односно 0.293.

ЗАКЉУЧАК

У стенама гранитоидног плутона Жељина утврђено је присуство, поред примарних петрогених минерала: плагиокласа, кварца, хорнбленде, биотита и две генерације епидота, тзв. магматског епидота (mEp) и секундарног епидота (sEp).

На основу извршених петролошко–минералошко–хемијских проучавања стена и минерала гранитоидног плутона Жељина може се закључити:

1. Да су морфолошко–структурне особине епидота – mEp (величина, идиоморфизам, однос према примарним минералима) еквивалентне минералима образованим у магматским условима, као и да је епидот завршио кристализацију пре биотита и, вероватно, заједно са амфиболом.

2. Да се кристализација биотита и амфибола обавила у врло великим дубинама, $h=24-25$ km, високим притисцима $P_s \geq 7$ kbar, на $T \approx 700^\circ C$ и при, $P_{H_2O}=6.6$ kbar и при $X_{H_2O}=13-14\%$ и $f_{O_2}=10^{-18.5}$ bar.

3. Да је састав магматског епидота Жељина ($Pct=24-28\%$) еквивалентан епидотима образованим у експерименталним и природним системима, при врло блиским физичко–хемијским условима (P_s , T , X_{H_2O} и f_{O_2}) у којима су образовани главни петрогени минерали (Hbl, Vt) из жељинских стена.

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Géol. Penins. Balk.	61	2	401-417	Београд, децембар 1997 Belgrade, Decembre 1997
--	----	---	---------	---

UDC 549.08:549.618:552.321.3(497.11)

Original scientific paper

IGNEOUS EPIDOTE OF ŽELJIN (CENTRAL SERBIA)

by

Milenko Vukov*, Istvan Forizs**
and Mihovil Logar*

This paper discusses the results of a chemical and mineralogical (DTA) study of epidote from the granitoid pluton of Željina. The available experimental and empirical data are analysed to study the possible formation of a Željina epidote generation (mEp) under igneous conditions. The established (and published) chemical and mineralogical properties of coexistent minerals: Ep, Bt, and Hbl, and respective chemical attributes of rocks, are used in the consideration.

Key words: Igneous epidote, metamorphic epidote, chemistry, physical and chemical conditions.

INTRODUCTION

There was not until recently any significant publication treating epidote formation under igneous conditions. The increasing interest lately in igneous epidote has produced relevant information for different regions of the world, e.g. for Europe (Reusser, 1989); Africa (Stussi and Mortaji, 1988; Mortaji and Stussi, 1989); North America (Zen and Hammarstrom, 1984; Zen, 1985, 1988; Moench, 1986; Owen, 1991; Dawes and Evans, 1991; Ghent et al., 1991; Vyhnaľ et al., 1991; Brew, 1992; Cullers et al., 1992; Farrow and Barr, 1992; Hammarstrom and Zen, 1992); South America (Almeida et al., 1971; Saavedra et al., 1987; Sial, 1990, 1993); India (Rogers, 1988); New Zealand (Tulloch, 1983, 1986).

The growing interest has involved experimental study which confirms that igneous crystallization of epidote is possible under certain conditions from granodiorite (Naney, 1983) and trondhjemite (Johnston and Wyllie, 1988; Van den Laane et al., 1992) systems. Also, chemical and structural features of igneous epidote are defined (Tulloch, 1979; Zen and Hammarstrom, 1984).

*University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Djušina 7, Belgrade.

**Laboratory for Geochemical Research of the Hungarian Academy of Sciences, 1112, Budapest, Budaorsi ut 45, Hungary.

All studies up to date, however, have not given discriminant characteristics (mineralogical, chemical, crystallographic) of epidote, which would directly indicate its formation from igneous melt, as in the case of some geothermometric and/or thermobarometric minerals and mineral pairs.

A single occurrence of igneous epidote has been registered in Yugoslavia, associated with rocks of the Željnj granitoid pluton (Vukov, 1988, 1989; Forizs et al., 1989, 1996; Logar et al., 1996), which is considered in this paper.

This work considers possibilities of Željnj epidote (mEp) formation under igneous conditions, on the basis of new, and the earlier published, analytical data and in the light of the latest experimental and empirical attainments.

The principal goal of our persistent chemical and mineralogical studies of epidote and coexistent minerals from Željnj and other rocks, is to define discriminant criteria for distinguishing igneous from non-igneous epidote.

PETROLOGY

Rocks of the Željnj pluton are granular, light grey to dark grey in colour. They vary in quantitative and are mostly consistent in qualitative mineral composition. The rocks are composed of: quartz, plagioclase (An_{30}), orthoclase (Or_{70}), myrmekite, biotite, hornblende, epidote (mEp), sphene, apatite, zircon, magnetite, allanite, and secondary sericite, chlorite, epidote (sEp), calcite, clay minerals, and some forty accessory minerals (found in the pan).

The pluton formation, before 17–24 m.y., was a single-stage process of two distinct substages (Vukov, 1990). Products of the earlier substage are quartz diorite and tonalite, of low K-feldspar and I-granitic characteristics. Subsequent late-igneous to post-igneous (metasomatic) K-feldspar crystallization in primary rocks resulted in formation of granodiortitic to granitic (subordinately) rocks with some S-granitic characteristics (Vukov, 1995).

There are two generations of epidote in these rocks: igneous epidote (mEp) and metamorphic epidote (sEp).

The first-generation epidote (mEp) forms idiomorphic, relatively large (to 2 mm) crystals, without significant reaction with other minerals, often poikilitic in biotite, whilst it sometimes encloses hornblende. It is always contained in all types of rocks and parts of the massif by about 4 % vol. of rocks.

Metamorphic epidote (sEp) is essentially different from the igneous epidote. It forms small (to 30 μm) xenomorphic grains in fissures of all primary minerals (Hbl, Bt, Pl, mEp). Its presence indirectly suggests the primary epidote (mEp) formation nearer the igneous stage.

The notion of igneous crystallization of Željnj epidote (mEp) was suggested by its textural properties: size, idiomorphism, relation to Bt and Hbl, and non-transformation of the latter. These epidote attributes are identical with the textural properties of igneous epidote elsewhere in the world (Tulloch, 1979; Zen and Hammarstrom, 1984).

ANALYSIS

For identification of the epidote formation conditions from Željnj granitoid pluton rocks, igneous and metamorphic epidotes were chemically analysed, using JXA-5 micro-

probe, in the Laboratory for Geochemical Research of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest.

Also, Željín igneous epidote, and epidote from pegmatite (Dunje, Macedonia), were subjected to differential thermal analysis in the Institute for Geology of Mineral Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow.

Note that earlier analyses of epidote were made on the same and different grains, and from different types of rocks and parts of the massif. For composition, various analytical methods were used, such as classical chemical, X-ray powder diffraction, and electron microanalysis. The analyses were conducted in renowned laboratories (Moscow, Washington, Bern, Hamburg, Budapest, and Belgrade). Analyses of amphibole and biotite were conventional chemical and electron microanalysis in the laboratories.

CHEMISTRY OF EPIDOTE

Chemical analyses of igneous epidote (mEp) from Željín, according to the latest (Tab. 1) and earlier data (Vukov, 1988; Forizs et al., 1989, 1995; Logar et al., 1996), definitely substantiate the statement that this epidote is uniform in composition, Pct=24–28%, both in one and different grains, types of rocks and parts of the massif. It suggests epidote crystallization under stable PT conditions, as those in which the plutonic igneous rocks were formed.

The second epidote (sEp) generation is iron-richer and variable, compared with the first, with the Pct=34–40 % composition (Tab. 1) depending on the primary mineral composition.

Igneous epidote (mEp) of Željín contains, according to differential-thermal analysis, about 1.5 % of water, which is congruous with the content found by other methods. The DT analysis also shows that the crystal structure of Željín epidote disintegrates at higher temperatures, $T=885$ °C, that epidote from pegmatite (Dunje, Macedonia) which disintegrates at $T=965$ °C (at 1.7 % water loss). As the water content and temperature of lattice disintegration are certainly caused by physical and chemical formation conditions, they should be given more consideration in the future.

PT-CONDITIONS OF AMPHIBOLE AND BIOTITE CRYSTALLIZATION

Igneous epidote crystallization, according to experimental data (Naney, 1983; Johnston and Wyllie, 1988; Van der Laan et al., 1992), requires special physical and chemical conditions. Also, the formation of epidote as Fe-silicate needs the presence of other ferro-magnesian silicates (Hbl, Bt) with which it is in chemical equilibrium. That is why the determination of physical and chemical crystallization conditions of coexistent biotite and amphibole has the primary importance for the explanation of the Željín epidote (mEp) genesis. Determination of the physical and chemical crystallization conditions, by various chemical coefficients and parameters of rocks (Tab. 2) and minerals (Tab. 3), is summarized in the table below.

The liquidus of Željín magma, determined by Zr content in rocks (Tab. 2) and respective formula (Watson, 1987), is about 800 °C, in good agreement with other parameters of mineral crystallization (Fig. 1).

Magma homogenized (completed crystallization of amphibole and biotite) at great depths, 24 to 25 km, and high pressures, 7.7 to 6.5 kbar, at temperatures from 690 to 705 °C and P_{H_2O} of 6 to 7.2 kbar and $fO_2 \leq 10^{-18.2}$ bar (Vukov, 1990). These physical and chemical parameters are obtained using chemical compositions of essential geoexistent petrogenic minerals (Tab. 3; Fig. 1), or the thermobarometric mineral pair Hbl–Bt (Perchuk and Fedkin, 1976).

The approximating pressure values, $P_s = 7.2 \pm 1$ kbar, are obtained (Forizs et al., 1989, 1995) using hornblende as a geobarometer (proposed by Hammarstrom and Zen, 1986; revised by Hollister et al., 1987; and calibrated by Rutter and Wyllie, 1988), that is, on the aluminium–content basis.

Water content in magma, $X(H_2O) = 13\text{--}14\%$, during Hbl and Bt crystallization, is determined on P_{H_2O} (Hamilton et al., 1964; Burnham and Davis, 1971).

EPIDOTE CRYSTALLIZATION

According to experimental and empirical data, primary epidote of uniform and moderate iron content (Pct_{20-30}) can crystallize under igneous conditions, at high pressures (P_s and P_{H_2O}) and water (H_2O) content, at moderate temperatures (T) and oxygen potential (fO_2).

The chemistry, i.e. physical and chemical crystallization conditions (calculated on chemical composition) of coexistent petrogenic minerals of Željnj rocks: epidote (mEp), biotite and amphibole, compared with the published reference data, is very similar or identical. The likely epidote (mEp) crystallization under igneous conditions are inferred on the basis of: (1) composition of epidote (Fig. 2); (2) composition of epidote and physical and chemical data (fO_2 , T) of biotite and amphibole crystallization (Fig. 3), and (3) physical and chemical conditions (T , X_{H_2O}) of biotite and amphibole crystallization (Fig. 4).

1. Chemical compositions of Željnj epidotes, igneous (mEp) and metamorphic (sEp), are well comparable with respective epidotes in reference literature (Fig. 2). Igneous epidote (iEp) has composition $Pct = 24\text{--}28$, which is within the range of the reference $Pct = 20\text{--}30$; metamorphic epidote has $Pct = 34\text{--}40$ and corresponds to reference epidote from alteration of biotite, $Pct > 36$. It should be mentioned, however, that the chemical composition of igneous epidotes can be identical in metamorphic epidote; that is why the composition of epidote can not be taken for a discriminant in a reliable identification of its genesis.

2. Under the conditions of Željnj biotite and amphibole crystallization (Fig. 3), i.e. at the temperature of about 700 °C, $P_{H_2O} \geq 6.6$ kbar, and at $fO_2 = 10^{-18.2}$ bar (equivalent to igneous stage conditions), and consistent with reference data, epidote formation is possible of the composition $Pct = 25 \pm 3$, i.e. analogous in composition to epidote (mEp) of Željnj ($Pct = 24\text{--}28$).

3. Consistent with experimental data for crystallization of granodiorite systems at high pressures and high water contents (Fig. 4), which are approximated by those of Željnj magma crystallization (Bt, Hbl), it is inferred that primary epidote could have crystallized from Željnj magma.

The reader's attention is called to a fact significant for the origin of epidote as a trivalent iron–rich mineral: the Željnj epidote (mEp) contains almost only Fe^{3+} (Logar et

al., 1996), and ferri/ferro ratio in Željina rocks is extremely high, $Fe^{3+}:(Fe^{3+}+Fe^{2+})=0.382$ (Vukov, 1995), higher even than in the most of granites (0.315) of I-type (Chappell and White, 1984). The Željina biotite and amphibole also possess a high ferri/ferro ratio, 0.302 and 0.293, respectively.

CONCLUSION

In addition to primary petrogenic minerals: plagioclase, quartz, hornblende, biotite, rocks of the Željina granitoid pluton contain two generations of epidote, igneous epidote (mEp) and metamorphic epidote (sEp).

From the petrologic–mineralogic–chemical study of rocks and minerals from the Željina granitoid pluton, the following has been inferred:

1. Morphologic–textural properties of igneous epidote (size, idiomorphism, relation to primary minerals) are equivalent to those of minerals formed under igneous conditions; and epidote completed crystallization before biotite and, probably, simultaneously with amphibole.

2. Biotite and amphibole crystallized at great depths, 24 to 25 km, high pressures of $P_s \geq 7$ kbar, temperature about 700 °C, and at P_{H_2O} of 6.6 kbar, X_{H_2O} of 13–14 %, and f_{O_2} of $10^{-18.2}$ bar.

3. Composition of Željina igneous epidote ($Pct=24–26$ %) is equivalent to that of epidotes formed in experimental and natural systems, under very similar physical and chemical conditions (P_s , T , X_{H_2O} , f_{O_2}) with those in which the essential petrogenic minerals (Hbl, Bt) were formed from Željina rocks.

ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

- Almeida F. F., de Leonardos O. H. and Valença J., 1971: Review on Granitic Rocks of Northeast South America – Recife, IUGS/UNESCO, 41.
- Brew D. A., 1992: Origin and distribution of granitic rocks and related rocks in the coast plume–metamorphic complex, N. American Cordillera, southeastern Alaska, U.S.A.– The Second Hutton Symposium on the Origin of Granites and Related Rocks. Trans. Royal Soc. Earth Sci., 83, 1–2, 485, Edinburgh.
- Burnham C. W. and Davis N. F., 1971: The role H_2O in silicate melts.– Amer. J. Sci., 270, 1.
- Chappell B. W. and White B. W., 1984: I- and S-type granites in the Lachland Fold Belt, southeastern Australia.– Geology of granites and their metallogenic relations. Proceedings of International Symposium, Helderia Nanyang University, China. October, 26–30, 1982., Nanyang.
- Cullers R. L., Griffin T., Bickford E. M. and Andersen L., 1992: Origin and chemical evolution of the 1360 Ma San Isabel batholith Wet Mountains Colorado: a mid-crustal granite anorogenic affinities – Geol. Soc. Amer. Bull., 104, 316–328.
- Dawes R. L. and Evans B. W., 1991: Mineralogy and geothermobarometry of magmatic epidote-bearing dikes, Front Range, Colorado.– Geol. Soc. Amer. Bull., 103, 1017–1031.
- Forisz I., Vukov M. and Jović V., 1989: Petrological significance of primary and secondary epidote in the Željina pluton, Yugoslavia.– 14th Cong. of Carpatho-Balkan Geol. Assoc., Ext. Abs.: 202–205, Sofia.
- Forisz I., Vukov M. and Jović V., 1995: Significance of Magmatic Epidote in the Željina Pluton, Serbia.– The III Hutton Symposium on the Origin of Granites and Related Rocks. Maryland, USA, 53–54.

- Ghent E. D., Nichols J., Simony P. S., Sevigny J. H. and Stout M. Z., 1991: Hornblende geobarometry of the Nelson Batholith, southeastern British Columbia: tectonic implications - *Can. Jour. Earth-Sci.*, 28 (12), 1982-1991.
- Hamilton D. L., Burnham C. W. and Osborn E. F., 1964: The solubility of water and effects oxygen fugacity water content on crystallisation of mafic magmas.- *J. Petrol.*, 5, 1.
- Hammarstrom J. and Zen E., 1986: Aluminium in hornblende: An empirical igneous geobarometer.- *Am. Min.*, 71, 1297-1313.
- Hammarstrom J. and Zen E., 1992: Petrological characteristics of magmatic epidote-bearing granites of the western Cordilera of North America.- *The Second Hutton Symposium on the Origin of Granites and Related rocks. Trans. Royal Soc., Earth Sci.*, 83, 1-2, 490-491, Edinburgh.
- Hollister L. S., Grisson G. C., Peters E. K. and Stowell H. H., 1987: Confirmation of the empirical calibration of Al in hornblende with pressure of solidification of calc-alkaline plutons.- *Amer. Mineral.*, 72, 231-239.
- Johnston A. D. and Wyllie P. J., 1988: Constraints on the origin of Archean trondhjemites based of phase relationships of Nuk gneiss with H₂O at 15 kbar.- *Contrib. Mineral. Petrol.*, 100, 35-46.
- Liou J. G., 1973: Synthesis and stability relations of epidote, Ca₂Al₂FeSi₂O₁₂ (OH).- *Jour. Petrol.*, 14, 381-413.
- Logar M., Poharc-Logar V. и Вуков М. (=Logar et al.), 1996: Минералогичке карактеристике магматског епидота-Жељин.- *Геол. ан. Балк. пол.*, 60/2, 277-289, Београд.
- Moench R. H., 1986: Comment on "Implications of magmatic epidote-bearing plutons on crustal evolution in the accreted terranes of Northwestern North America" and "Magmatic epidote and its petrologic significance".- *Geology*, 14, 187-188.
- Mortaji A. and Stussi J. M., 1989: Les granitoides Precambriens de Tagragra d'Akka Anti-Atlas Occidental, Maroc.- *Colloque de Geologie Franco-Marocain, Strasburg, France*.
- Naney M., 1983: Phase equilibria of rocks-forming ferromagnesian silicates in granitic systems.- *Amer. Journal of Science*, 283, 993-1033.
- Owen J. V., 1991: Significance of epidote in orbicular diorite from the Grenville Front Zone, eastern Labrador.- *Mineral. Mag.*, 55, 173-181.
- Перчук Л. Л. и Федкин В. В. (=Perčuk and Fedkin), 1976: Температура и газовни режим формирања гранитоидов. Термодинамически режим метаморфизма.- *Наука, Москва*.
- Reusser E., 1989: The Al-hornblende geobarometer: a theoretical base and application to the Alpine Bergell tonalite intrusion - *TERRE, Abstracts*, 1, 272.
- Rogers J., 1988: The Arsiukere Granite of Southern India: Magmatism and metamorphism in a previously depleted crust.- *Chem. Geol.*, 67, 155-173.
- Rutter M. J. and Wyllie P. J., 1988: Experimental calibration of hornblende as a proposed empirical geobarometer.- *Transactions, Am. geophysical Union (EDS)*, 69(6), 86-89.
- Saavedra J., Toselli A. J., Rossi de Toselli J. N. and Rapela C. W., 1987: Role of tectonism and fractional crystallization in the origin of lower Paleozoic epidote-bearing granitoids northwestern Argentina - *Geology*, 15, 709-713.
- Sial A. N., 1990: Epidote-bearing calc-alkalic granitoids in Northeast Brazil - *Rev., Bras. Geoc.*, 20 (14), 88-100.
- Sial A. N., 1993: Contrasting Metaluminous Magmatic Epidote-Bearing Granitic Suites from two Precambrian Foldbelts in Northeast Brasil.- *An. Acad. Bras. Ci.*, 65, 141-162.
- Stussi J. M. and Mortaji A., 1988: Granites a epidote Precambriens de Tagragra d'Akka, anti-Atlas Occidental, Maroc - *12eme Reunion des Sciences de la Terre LILLE, Soc. Geol. Fr., edit.*, 122, Paris.
- Tulloch A., 1979: Secondary Ca-Al silicates as low-grade alteration products of granitoid biotite.- *Contrib. Mineral. Petrol.*, 69, 105-117.
- Tulloch A., 1983: Granitoid rocks of New Zealand-a brief review.- *Geol. Soc. Amer. Memoir*, 159, 5-20.
- Tulloch A., 1986: Comment on "Implications of magmatic epidote-bearing plutons on crustal evolution in the accreted terranes of northwestern North America" and "Magmatic epidote and its petrologic significance".- *Geology*, 14, 186-187.
- Van der Laan S. R. and Wyllie P. J., 1992: Constraints on Archean trondhjemite genesis from hydrous crystallization experiments on Nuk gneiss at 10-17 kbar - *Jour. Geol.*, 100, 57-68.

- Вуков М. (=Vukov), 1988: Хемизам петрогених гранитоида Жељина.– Геол. ан. Балк. пол., 52, 447–480, Београд.
- Vukov M., 1989: Petrologija i geohemija granitoida Zeljina.– Doktorska disertacija, Rud.-geol. fak. Univ. u Beogradu, 300, Beograd.
- Vukov M., 1990: Pt-uslovi kristalizacije željinskog granitoida.– XII kongres geologa Jugoslavije, II, 188–197.
- Вуков М. (=Vukov), 1995: Геиетска и геотектонска припадност гранитоида Жељина.– Геол. ан. Балк. пол., 59/2, 299–326, Београд.
- Vyhnal C. R., McSween H. Y. Jr. and Speer J. A., 1991: Hornblende chemistry in southern Appalachian granitoids: implications for aluminium hornblende thermobarometry and magmatic epidote stability.– *Amer. Mineral.*, 6, 176–188.
- Watson E. B., 1987: The role of accessory minerals in granitoid geochemistry – Hutton Conference of the origin of granites, Univ. Edinburgh, 209–211, Edinburgh.
- Zen E-an., 1985: Implications of magmatic epidote-bearing plutons on crustal evolution in the accreted terranes of northwestern North America.– *Geology*, 13, 266–269.
- Zen E-an., 1988: Tectonic significance of high-pressure rocks in the western Cordillera of North America. In: Ernst W. G. (ed.), Prentice-Hall; Englewood Cliffs, 42–67, New Jersey.
- Zen E-an. and Hammarstrom J. M., 1984: Magmatic epidote and its petrologic significance.– *Geology*, 12, 512–518.