



## Late alpine ultra- to high potassic volcanic rocks in Republic of Macedonia: Mineralogy, geochemistry, and age

Yotzo Yanev<sup>1</sup>, Blazo Boev<sup>2</sup>, Carlo Doglioni<sup>3</sup>, Fabrizio Innocenti<sup>4,5</sup>, Piero Manetti<sup>5</sup>, Zoltan Pecskey<sup>6</sup>, Sonia Tonarini<sup>5</sup>, Massimo D'Orazio<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria; E-mail: yotzo@geology.bas.bg

<sup>2</sup> University St Cyril and Metodii, Faculty of Mining and Geology, Shtip, R. of Macedonia; E-mail: bboev@rgf.ukim.edu.mk

<sup>3</sup> Università di Roma, Dipart. di Scienze della Terra, 00184 Roma, Italia; E-mail: carlo.doglioni@uniroma1.it

<sup>4</sup> Università di Pisa, Dipart. di Scienze della Terra, 50126 Pisa, Italia; E-mail: innocen@dst.unipi.it

<sup>5</sup> Istituto di Geoscienze e Georisorse, 56124 Pisa, Italy; E-mail: manetti@cesit1.unifi.it

<sup>6</sup> ATOMKI, Hungarian Academy of Sciences, H-4001 Debrecen, Hungary; E-mail: pecskay@namafia.atomki.hu

**Key words:** ultrapotassic volcanics, UK-latites, Vardar zone, Macedonia, Ti-tetraferriphlogopite

**Abstract.** The studied volcanics outcrop in the Vardar zone and span in age from the Pliocene (2.04–3.24 Ma) to the Pleistocene (1.47–1.81 Ma). According to the TAS diagram and K/Na ratio they are ultrapotassic (phonotephrites to ultrapotassic shoshonites and latites) and high potassic rocks (shoshonites and latites to trachytes). The ultrapotassic volcanics contain phenocrysts of forsterite, Al-containing diopside-augite, flogopite ± leucite or amphibole in a groundmass of microlites and sub-phenocrysts of the above minerals, Ba-Ti flogopite ± anorthoclase (poicilitic embedded in Na-sanidine), ± Sr-rich oligoclase and Mg-containing calcite. According to mineral composition the rocks are not lamproites but leucite phonotephrites of Roman type. The normalized spidergrams exhibit extreme enrichment in LILE,

Th and Pb as well as negative Ta-Nb and Hf anomalies — typical features of magma that was generated in metasomatized mantle. The Sr isotopic ratio varies from 0.708 to 0.7106 and correlates with the increasing content of Mg and K. The variation of the Sr isotopic ratio with respect to SiO<sub>2</sub> points to the AFC process as a probable reason for magma evolution with prevailing fractionation crystallization. According to the proposed genetic model, the discussed volcanics were generated in metasomatized lithospheric mantle, which was metasomatized probably during the Late Cretaceous subduction of the Vardar Ocean and the Apulian plate. They are related to the Pliocene-Pleistocene extension in the Vardar zone as a result of the opposite movement of Tizsa plate to the NE and the Aegean plate to the SSW.

## Младоалпийски ултра- до висикокалиеви вулканити в Република Македонија: минералогия, геохимия и възраст

Йоцо Янев<sup>1</sup>, Блажо Боев<sup>2</sup>, Карло Долиони<sup>3</sup>, Фабрицио Иноченци<sup>4,5</sup>, Пиеро Манети<sup>5</sup>, Золтан Печкај<sup>6</sup>, Сонја Тонарини<sup>5</sup>, Масимо Д'Орацио<sup>4</sup>

### Въведение

По определението на Foley et al. (1987) ултракалиеви (УК) магматити са тези, които съдържат K<sub>2</sub>O > 3%, MgO > 3% и имат отношение K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O > 2. Ултракалиевите вулканити на Р. Македонија, заедно с придружавашите ги висококалиеви (шошонитови) вулканити са част от младоалпийската централнобалканска ултра- до висококалиева вулканска провинция. Тя представлява

една зона със ССЗ посока, пресичаща основните тектонски единици. В нея вулканските прояви се подмладяват от север на юг както следва:

- в Централна Сърбия те са олигоценски (напр. Авала, Рудник, Велики Майден — Svetković et al., 2004);

- в Южна Сърбия — миоценски (напр. Требише, Коритник, Гниляне, Славувци — Svetković et al., 2004);

• в Македония (вкл. Цер в Южна Сърбия) — плиоценски и плейстоценски. Те са обект на настоящето съобщение, което има за цел да даде нови данни за минералния и химически състав (а оттам и за точното им название), за изотопните отношения на тези скали и за първи път точно да ги датира. Досега съществуваша само две възрастови определения (Terzić, Švešnjikova, 1986 — 9,5 и 5,5 МА), които са в противоречие със съществуващите геоложки взаимоотношения. Всичко това, съчетано с данните на други автори (Altherr et al., 2004) дава основа за някои генетични тълкувания.

Преглед на съществуващата литература е направен в Воев, Yanev (2001).

### Възраст и връзка с разломните структури

Разглежданите ултра- и висококалиевите вулкани формиращи две възрастови групи:

- плиоценска, включваща Ежово Брдо — 3,24 МА (до гр. Щип), Джурище — 3,19 МА (до гр. Св. Николе) и Корешничка Крста — 2,04 МА (до гр. Демир Капия);

- плейстоценска, включваща Мало Нагоричане — 1,81 МА (до гр. Куманово), Градище — 1,70 МА (до гр. Св. Николе) и Кишино — 1,47 МА (до гр. Велес).

Има и няколко недатирани находища като Никущак, Малино и Островица.

Всичките разглеждани вулкани са разположени във Вардарската зона. Някой (напр. Ежово Брдо и Корешничка Крста) показват ясна привързаност към съвременни активни разломи (според картата на разломите на Dumurdzanov et al., 2005). Болшинството от вулканитите се разкриват в пространството между СЗ ориентираните разломи около Скопие и разлома Лъкавица (северозападно от гр. Струмица).

### Петрохимична характеристика

Според  $K_2O/Na_2O$  отношение и имайки предвид положението им на TAS диаграма се оформят две петрохимически групи:

- ултракалиева: Ежово Брдо и Мало Нагоричане (фонотефрити), Корешничка Крста (УК-шошонити до фонотефрити), Градище и Кишино (латити до УК-латити);

- висококалиева (шошонитова), включваща Джурище, Никущак и Островица (шошонити до латити и трахити).

Горните параметри не позволяват точното определение на ултракалиевите скали. Поради това се налага използването на други диаграми, на първо място на диаграмата  $CaO$  vs.  $Al_2O_3$  (Foley et al., 1987). За съжаление на тази диаграма разглежданите вулкани попадат в недобре дефинираната област между лампроитите и левцитсъдържащите скали от Романската провин-

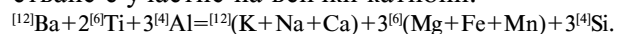
ция в Италия (Yanev et al., 2003). Въпреки тази неопределеност Altherr et al. (2004) и Vožović et al. (2005) ги отнасят към лампроитите. За по-точното им определяне ние обаче ще прибегнем до минераложките критерии както препоръчва IUGS подкомисия по систематика на магмените скали (Le Maitre, 1989).

### Петрографски състав

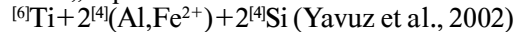
1) Латитите и шошошнитите са изградени от оливинови (Fo до 88), диопсид-авгитови и флогопитови (Mg# до 83) порфири сред трахитов тип основна маса. Тя е съставена от микролитите на горните минерали + Ti-магнетит и Na-санидин (Or 35—55).

2) Ултракалиевите вулкани са изградени също от оливинови (Fo до 93), диопсид-авгитови ( $Al_2O_3$  между 0,43 и 4,95 тег. %) и флогопитови (Mg# до 92) порфири, понякога с амфибол (Altherr et al., 2004) или левцит. Основната маса е от левцитови субпорфири (непроменени само в Мало Нагоричане и Кишино, в другите — променени в зеолити + глина) ± анортоклаз (Or 8—29), пироксенови микролити, пойкилитно включени в големи Na-санидинови (Or 48—55) и Ti-Ва флогопитови (Mg# до 67—82) кристали. В основната маса понякога се наблюдава богат на Sr (Koponova et al., 1987) олигоклаз (в Ежово Брдо) и Mg-калцит (в Ежово Брдо и Кишино).

Специално внимание трябва да се обърне на слюдата в основната маса, която варира от чист флогопит (в Градище) до Ti-тетраферифлогопит с различно съдържание на Ва (до 8,2 wt.%), което го доближава до киношталита и анандита. В тази слюда Ва показва отрицателна корелация със Si, Ti, K и Al. Това е дало основание на Yavuz et al. (2002) да считат, че Ва влиза в структурата на слюдата чрез много сложно изоморфно заместване с участие на всички катиони:



Тази субституция води до намаление на Al, създавайки „тетраедичен дефицит“, запълнен от  $Fe^{3+}$  (което дава името на тази слюда). Ti обаче има „чермакитов“ тип заместване:



### Минераложки критерии за определение на УК вулкани

Както беше посочено по-горе Altherr et al. (2004) и Vožović et al. (2005) определят разглежданите ултракалиевите вулкани като лампроити. Наистина те съдържат задължителните за лампроитите богати на Ti (2—10%) и бедни на Al (5—12%) флогопитови кристали, форстеритов оливин, а в основната маса — тетраферифлогопит. Според IUGS подкомисия по систематика на магмените скали (Le Maitre, 1989) обаче „присъствието на следните минерали изключва възможността включващите ги скали да бъдат определени като

лампроити: първичен плагиоклаз (присъства в Ежово Брдо), богат на Na санидин (присъства във всички разглеждани ултракалиеви вулкани, на места заедно с анортоклаз), Al-съдържащ клинопироксен ( $Al_2O_3 > 1wt\%$ ). Следователно разглежданите вулкани не са лампроити, а левцитови фонотефрити от типа на Романската ултракалиева провинция в Италия (Yanev et al., 2003).

## Елементи – следи

Според съдържанието на елементите-следи разглежданите скали имат характеристиката на вътрешноплочови вулкани (Bovev, Yanev, 2001). И двете петрохимични групи вулкани са силно обогатени с LILE, Th, леки и средни REE спрямо съдържанието им в първичната мантия. За отбелязване е положителната аномалия на Pb, както и отрицателните аномалии на Ta-Nb, Hf и Eu (последната независимо от отсъствието на ранна плагиоклазова кристализация).

Корелацията на някои елементи с MgO (напр. на La) е противоположна в двете групи вулкани (Yanev et al., 2003): в ултракалиевите тя е отрицателна, а във висококалиевите – слабо положителна. Това говори за различен ход на фракционната кристализация в двете групи.

## Изотопна характеристика (фиг. 1)

- 1) С увеличаване съдържанието на MgO (от 5,5 на 10%) се увеличава  $^{87}Sr/^{86}Sr$  отношение (от 0,708 на 0,7106). Най-високо Sr отношение имат УК-латити на Градище, а най-ниско – шохонитите и латитите на Цер и Джурище.
- 2) В групата на плиоценските вулкани по-младите скали са с по-високо  $^{87}Sr/^{86}Sr$  отношение, съответно те са по-калиеви и по-магнезиеви.
- 3) На диаграмата  $^{87}Sr/^{86}Sr$  vs.  $SiO_2$  се наблюдават три, вероятно генетични двойки находища: Ежово

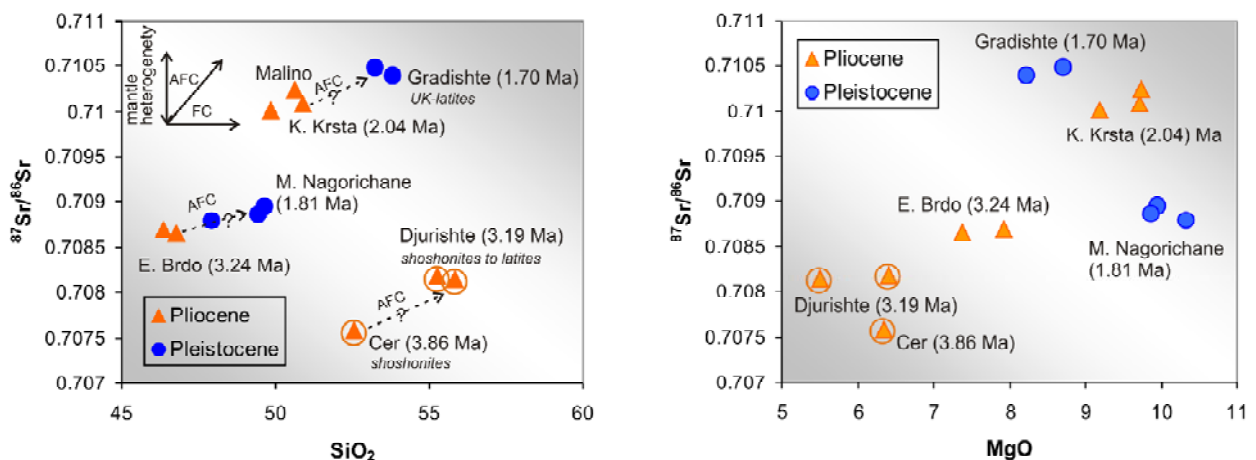
Брдо → Мало Нагоричане; Корешничка Крста → Градище и латит-шошонитите в Цер (в Ю. Сърбия, Cvetković et al., 2004) → Джурище. В тези двойки по-еволуиралата и съответно по-младата скала е с малко по-високо  $^{87}Sr/^{86}Sr$  отношение. Това сочи AFC процес (асимиляция + фракционна кристализация) като причина за еволюцията на магмите с по-силно влияние на фракционната кристализация.

4) Отношенията на Sr и Nd изотопи на разглежданите вулкани имат средни значения по отношение на вулканитите от цялата ултракалиево Средиземноморска провинция, простираща се от Испания до Турция и Сирия.

## Дискусия върху генезиса на ултрадо висококалиевите вулкани на Македония

Според схемата на Doglioni този вулканизъм се проявява следствие на екстензията, предизвикана от противоположното движение на плочата Тиса на СИ (с ротация по часовниковата стрелка) и Егейската плоча – на ЮЮЗ. Първата започва своето движение в олигоцен (Balla, 1986), поради което УК магматизъм най-напред се проявява в олигоцен в северната част на тази екстензионна зона (в Централна Сърбия). Егейската плоча започва своето движение по-късно, в миоцена, поради което по-младият (миоценски до плейстоценски) вулканизъм се проявява в южната част на екстензионната зона.

Следвайки идеята на Mitchell, Bergman (1991) и Rock (1991), че ултракалиевите вулкани са продукти на частично, нископроцентно топене на метасоматизирана литосферна мантия (в която са образувани флогопит, рихтерит и калцит) Bovev, Yanev (2001), Yanev et al. (2003) и Altherr et al. (2004), както и Cvetković et al. (2004) за Сърбия



Фиг. 1. Вариации на  $^{87}Sr/^{86}Sr$  отношение на македонските ултрадо висококалиевите вулкани в зависимост от  $SiO_2$  и  $MgO$  съдържание

обясняват разглежданите вулкани също като произлезли от мантия, метасоматизирана при една по-ранна субдукция. За такава предполагаме източноориентираната къснокредна субдукция на Вардарския океан и Апулийската плоча под ръба на Евроазиатската плоча (тук представена от Сърбо-Македонския масив) — Cavazza et al. (2004).

Като доказателство за произход от метасоматизирана мантия се привеждат геохимичната характеристика на разглежданите вулкани: обогатяване с LIL елементи и Th (500–1000 пъти над първичната мантия) и по-специално на Pb (надхвърлящ 200–300 пъти съдържанието в ман-

тията). Досега не са намерени метасоматизирани мантийни ксенолити, но Altherr et al. (2004) описват едри до 1 cm флогопитови кристали с типична мантийна характеристика (ниско съдържание на Ba и Ti, но високо — на Cr). Един трикомпонентен модел е предложен като възможен за формирането на тези топилки (Boev, Yanev, 2001; Prelević, 2006).

Така възникналите в мантията магми еволюират в кората по пътя на фракционната кристализация (с участие и на асимилацията). Шошонитовите вулкани вероятно са продукти на друга магма, вероятно възникнала на по-високо ниво и еволюирала също по AFC модел.

## Литература

- Altherr, R., H.-P. Meyer, A. Holl, F. Volker, C. Alibert, M. T. McCulloch, V. Majer. 2004. Geochemical and Sr-Nd-Pb isotopic characteristics of Late Cenozoic leucite lamproites from the East European Alpine belt (Macedonia and Yugoslavia). — *Contrib. Mineral., Petrol.*, 147, 58–73.
- Balla, Z. 1986. Paleotectonic reconstruction of the central Alpine-Mediterranean Belt for the Neogene. — In: *Tectonics of the Eurasian Fold Belts*. Amsterdam, Elsevier, 213–243.
- Boev, B., Y. Yanev. 2001. Tertiary magmatism within the Republic of Macedonia: a review. — *Acta Vulcanol.*, 13 (2), 57–72.
- Božović, M., D. Prelević, V. Cvetković. 2005. Neogene lamproitic volcanism of Jezevo Brdo (Macedonia): petrography, geochemistry and geotectonic constraints. — In: *14<sup>th</sup> Congress of Geologists of Serbia and Montenegro, Book of Abstracts*. Novi Sad, p. 12.
- Cavazza, W., F. Roure, W. Spakman, G. Stampfli, P. Ziegler (Eds.). 2004. *The Transmed Atlas*. Berlin, Springer.
- Cvetković, V., D. Prelević, H. Downes, M. Jovanović, O. Vaselli, Z. Pécskay. 2004. Origin and geodynamic significance of Tertiary postcollisional basaltic magmatism in Serbia (central Balkan Peninsula). — *Lithos*, 73, 161–186.
- Dumurdzanov, N., T. Serafimovski, B. C. Burchfiel. 2005. Cenozoic tectonics of Macedonia and its relation to the South Balkan extensional regime. — *Geosphere*, 1, 1–22.
- Foley, S. F., G. Venturelli, D. H. Green, L. Toscani. 1987. The ultrapotassic rocks: Characteristics, classification, and constraints for petrogenetic models. — *Earth Sci. Rev.*, 24, 81–134.
- Kononova, V. A., M. Terzić, E. B. Svešnjikova. 1989. Petrochemical series of alkalin basalts in the Vardar zone and Carpathian-Balkans (Yugoslavia). — *Maced. Acad. Sci. and Arts Contrib. Section of Mathemat. and Technic. Sci.*, 8 (2), 29–44.
- Le Maitre, R. W. (Ed.). 1989. *A Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms. Recommendations of the IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks*. Oxford, Blackwell Sci. Public., 193 p.
- Mitchell, R. H., S. C. Bergman. 1991. *Petrology of Lamproites*. New York, Plenum Press, 447 p.
- Prelević, D. 2006. Mediterranean lamproites: geochemistry and geodynamic importance. — In: *Proceeding XVIIIth Congress of the CBGA*. Belgrade, 482–486.
- Rock, N. M. S. 1991. *Lamprophyres*. Glasgow, Blackie and Son, 285 p.
- Terzić, M., E. V. Svešnjikova. 1986. Age of the leucite rocks in Yugoslavia. — In: *Sbornik Serb. Acad. Nauki*, 3, 283–288 (in Serbian with English abstract).
- Yanev, Y., B. Boev, C. Doglioni, F. Innocenti, P. Manetti, S. Lepitkova. 2003. Neogene ultrapotassic-potassic volcanic association in the Vardar zone (Macedonia). — *C. R. Acad. bulg. Sci.*, 56, 4, 53–58.
- Yavuz, F., A. H. Gültekin, Y. Örgün, N. Çelik, M. Ç. Karakaya, A. Şaşmaz. 2002. Mineral chemistry of barium- and titanium-bearing biotites in calc-alkaline volcanic rocks from the Mezitler area (Balıkesir-Dursunbey), western Turkey. — *Geochem. Journ.*, 36, 563–580.