

## FLUIDNÍ INKLUZE V GROSULÁRU „PLOVOUCÍCH GRANÁTŮ“ Z MRAMORU Z VÁPENNÉ V PLÁŠTI ŽULOVSKÉHO PLUTONU

Fluid inclusions in grossularite porphyroblasts “floating garnet” in marble from Vápenná, mantle of the Žulová Pluton, Czech Republic

Martin Schreier<sup>1</sup>, Zdeněk Dolníček<sup>1</sup>, Vlastimil Mašek<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Katedra geologie PřF UP, tř. 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc; e-mail: martin.schreier01@upol.cz

<sup>2</sup> Ústav molekulární a translační medicíny LF UP, Hněvotínská 5, 779 00 Olomouc

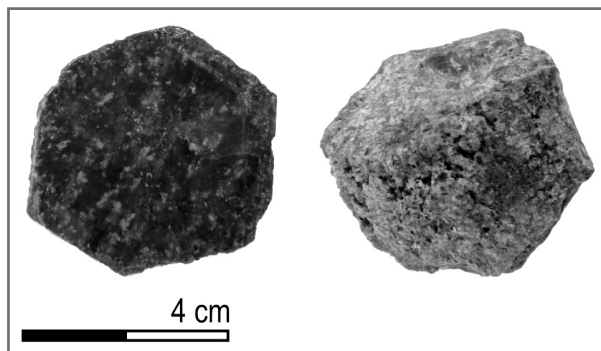
**Key words:** grossularite, tactite, fluid inclusions, microthermometry, isochores, Žulová Pluton, Czech Republic

### Abstract

Fluid inclusions from large euhedral grossularite porphyroblasts enclosed in marble (so called “floating garnets”) were studied. Grossularite occurs in the assemblage with wollastonite, vesuvianite, epidote, and other minerals in the contact metasomatic zone of the Variscan granitic Žulová Pluton (Silesian Unit, Jeseníky Mts., Czech Republic). “Floating garnets” formed from low-salinity aqueous fluids (1.2–4.7 wt. % NaCl eq.). The growth of crystals occurred in two stages, characterized by different homogenization temperatures (edge of the crystal 181–353 °C, centre of the crystal 321–362 °C) The formation of clathrate in some inclusions is consistent with the presence of methane (0.3–10.0 mol. %) confirmed by Raman spectrometry. The position of isochores of primary fluid inclusions in P-T space suggest that the composition and density of the fluids are consistent with previously published estimates of P-T conditions for periplutonic metamorphism of the Žulová Pluton.

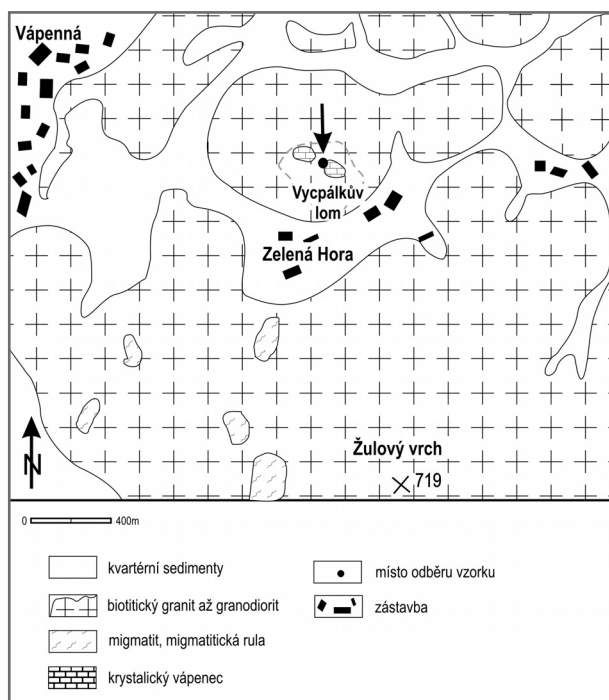
### Úvod

V plášti žulovského plutonu, na kontaktech s tělesy mramorů, vystupují kontaktně metasomatické vápenato-silikátové horniny – taktity, které obsahují charakteristické společenstvo minerálů. K nejhojnějším minerálům patří diopsid, vesuvian, epidot, wollastonit a grosulár. V kontaktní aureole žulovského plutonu a ve velkých krách metamorfítů uzavřených v plutonu je velké množství lokalit



Obr. 2: Krystal grosuláru z Vycpálkova lomu použitý ke studiu fluidních inkluzí.

Fig. 2: Grossularite crystal from the Vycpálek quarry used for the study of fluid inclusions.



Obr. 1: Geologická mapa Vycpálkova lomu a okolí (upraveno podle Žáčka et al. 2005).

Fig. 1: Geological map of the Vycpálek quarry and its surroundings (modified from Žáček et al. 2005).

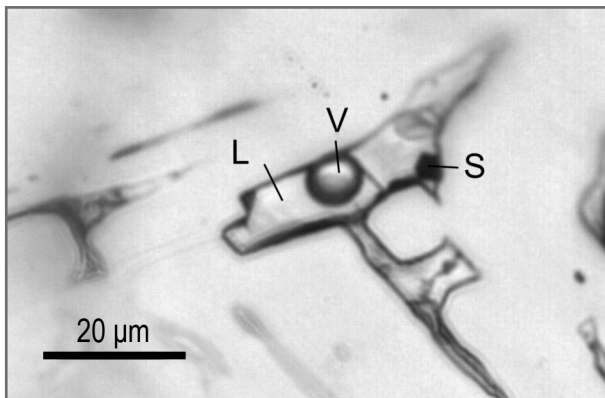
těchto minerálů (Kruřa 1973). K nejznámějším však patří Vycpálkův lom, který leží na jižním svahu kopce Haspelberku (505 m n. m.), asi jeden kilometr východně od obce Vápenná (obr. 1). Vedle taktitů s pěkně krystalovanými minerály se vyskytly i přes deset centimetrů velké idiomorfny porfyroblasty grosuláru „hessonitu“ ve tvaru dvanáctistěnu kosočtverečného zarostlé přímo do mramoru, které jsou označovány jako „plovoucí granáty“ (obr. 2). Vedle dalších badatelů (viz Kruřa 1973) se složením „plovoucích granátů“ zabývali Rybák (1972) a Talla (2007). Chemické složení „plovoucích granátů“ odpovídá grosuláru a je velmi málo proměnlivé (Zimák et al. 2003). Teploty formování taktitů v oblasti žulovského masivu odhadli Losos a Hladíková (1988) na 600 až 620 °C a to na základě grafit-karbonátového izotopického termometru. Tlakové podmínky této metamorfózy byly odhadnuty přibližně na 300–500 MPa (Losos et al. 1986). Tyto údaje jsou v souladu s poznatky Žáčka (2003). Charakteristika fluidních inkluzí v grosuláru je předmětem tohoto příspěvku.

**Metodika**

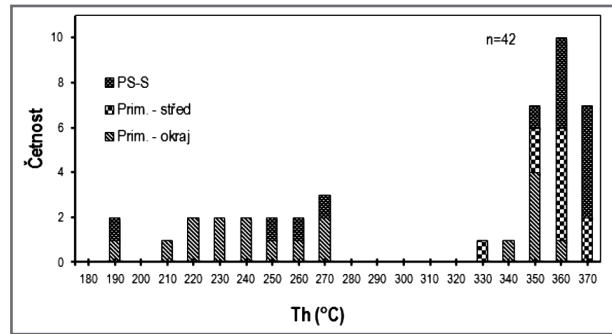
Vzorek grosuláru byl odebrán z půdního skeletu v těsné blízkosti taktitu. Volný vyvětralý krystal má tvar dvanáctistěnu kosočtverečného se silně korodovaným povrchem. Ze vzorku byla vyhotovena standardní oboustranně leštěná destička, lepená za studena vteřinovým lepidlem tak, aby byly zastiženy všechny růstové zóny (ve středu krystalu tmavé, na okraji světlé). Fluidní inkluze byly studovány nejprve pod mikroskopem a poté podrobeny mikrotermometrii a Ramanovské analýze. (Mikrometrické údaje byly měřeny na aparatuře Linkam THMSG 600 instalované na polarizačním mikroskopu Olympus BX-51 na Katedře geologie PřF UP v Olomouci). V inkluzích byly měřeny následující parametry: homogenizační teplota (Th), teplota zamrznutí (Tf), eutektická teplota (Te), teploty tání ledu (Tm ice – viz obrázek 5) a klatrátu (Tm cla). Složení a hustoty inkluzí s klatrátem byly počítány pomocí programu ICE s kalibrací podle Duana et al. (1996) a izochory pak přepočteny v programu ISOC (Bakker 2003). Složení, hustoty a izochory vodných inkluzí bez klatrátu byly vypočteny pomocí programu FLINCOR s kalibrací izochory podle Zhanga a Frantze (1987). Izochory pak byly vizualizovány v programu EXCEL. Vybrané inkluze byly analyzovány pomocí konfokálního Ramanova spektrometru (WITec Confocal Raman Imaging Microscope System alpha300 R+) s excitací o vlnové délce 532 nm (25 mW výkon dopadající na vzorek, objektiv 50x/NA 0.8). Výpočet chemického složení byl proveden z velikosti ploch píků podle postupu uváděného Burkem (2001).

**Fluidní inkluze**

V granátu byly nalezeny dva genetické typy fluidních inkluzí a to primární (obr. 3) a primárně sekundární či sekundární (PS-S). Primární inkluze jsou dále rozlišeny podle umístění, buď na okraji vzorku (Prim. – okraj) nebo uprostřed (Prim. – střed). Primární inkluze se na okraji i uprostřed vzorku vyskytují soliterně nebo v malých skupinách, jsou typu L+V+S méně často L+V (plynná fáze zaujímá 5–25 obj. %). Pevné fáze jsou dvou typů – část je opakní (obr. 3), část průhledná, bezbarvá, tvarem blížká klenci, s interferenční barvou bílou vyššího řádu (v tomto případě by mohlo jít o karbonát). Soliterní fluidní inkluze mají často nepravidelný tvar. Velikost primárních inkluzí se



Obr. 3: Primární inkluze (L+V+S) z okraje vzorku.  
Fig. 3: A primary inclusion (L+V+S) from the edge of the sample.



Obr. 4: Histogram teplot homogenizací u jednotlivých skupin inkluzí.

Fig. 4: Histogram of homogenization temperatures of individual types of fluid inclusions.

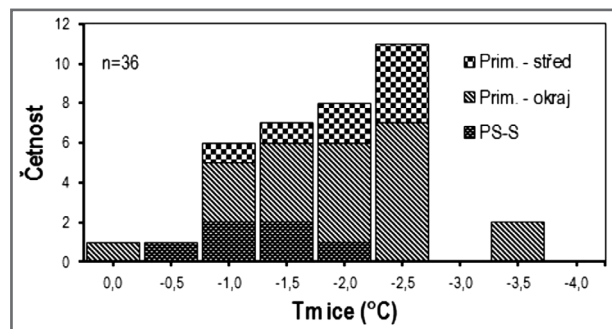
pohybuje okolo 40 μm, největší mají velikost až 90 μm. Primárně sekundární či sekundární inkluze mají pravidelnější oválný tvar a vyskytují se na vyhojených trhlinách. Fázové složení těchto fluidních inkluzí je výhradně L+V (plynná fáze zaujímá až 50 obj. %). Velikost primárně sekundárních či sekundárních inkluzí je okolo 15 μm.

**Mikrotermometrie**

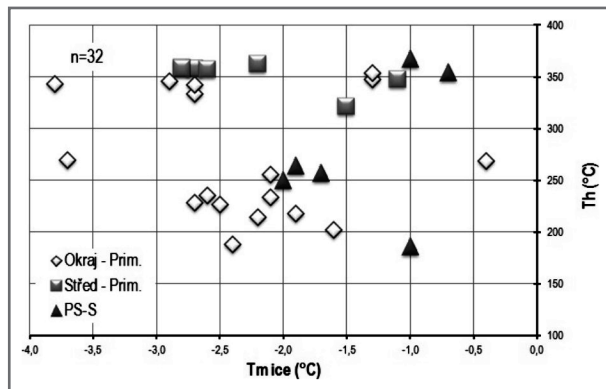
Mikrotermometrickému měření bylo podrobeno 24 primárních inkluzí z okraje krystalu, 10 ze středu krystalu a 14 primárně sekundárních či sekundárních inkluzí. Všechny inkluze homogenizovaly na kapalinu. Primární inkluze ze středu krystalu homogenizují za teplot 321–362 °C, z okraje za teplot 181–353 °C (viz obr. 4). Pevné fáze se při zahřívání nijak nemění. Teplota zamrznutí (Tf) se pohybovala od -51 do -18 °C. Teploty iniciálního tání (Te), které nebylo možné vždy měřit, dosahovaly nejčastěji hodnot -25 až -20 °C. Histogram teplot tání ledu zobrazuje obrázek 5. U primárních inkluzí ze středu krystalu se pohybují hodnoty Tm ice mezi -2,8 až -1,1 °C, u inkluzí z okraje granátu od -3,8 do -0,4 °C (obr. 6). U osmi primárních inkluzí byla změřena teplota tání klatrátu (Tm cla) v rozmezí 8,7–18,8 °C; u zbývajících inkluzí přítomnost klatrátu nebyla pozorována. Primárně sekundární či sekundární inkluze vykazovaly hodnoty Th 186–368 °C (obr. 4) a Tm ice -1,9 až -0,7 °C (obr. 5, 6).

**Chemické složení plynné fáze**

Plynná fáze ve dvou vybraných fluidních inkluzích byla podrobená Ramanově spektrometrii. V první inkluzi

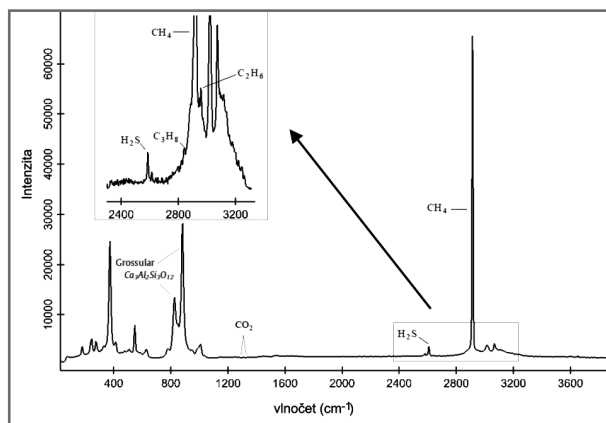


Obr. 5: Histogram teplot tání ledu u jednotlivých skupin inkluzí.  
Fig. 5: Histogram of melting temperatures of ice for the various groups of inclusions.



Obr. 6: Diagram Th-Tm pro fluidní inkluze.

Fig. 6: Diagram Th-Tm for fluid inclusions.



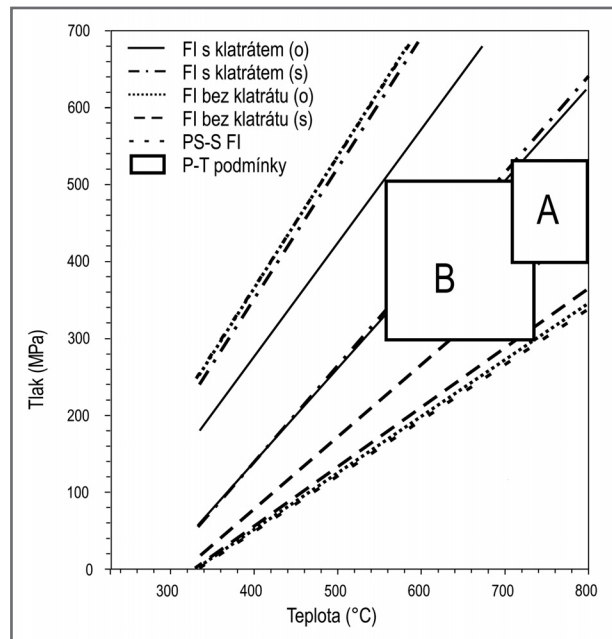
Obr. 7: Ramanovské spektrum plynné fáze z fluidní inkluze s klatrátem.

Fig. 7: Raman spectrum of gaseous phase from a clathrate-bearing fluid inclusion.

byl v plynné fázi přítomen pouze metan. Ve druhé inkluzi bylo v plynné fázi obsaženo 93,5 % metanu, 6,5 % sirovodíku a stopové množství etanu a propanu; oxid uhličitý nebyl identifikován (obr. 7).

## Diskuze

Teplota iniciálního tání pohybující se nejčastěji od -25 do -20 °C poukazuje, že solný obsah inkluzí je tvořen hlavně NaCl. V některých primárních inkluzích se vyskytuje klatrát. Pomocí Ramanovy spektrometrie byl v plynné fázi inkluzí zjištěn metan, někdy s malou příměsí sirovodíku. Modelujeme-li složení fluida systémem CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl, pak mikrotermometrické údaje jsou kompatibilní s 88,8–97,8 mol. % vody, 0,3–10,0 mol. % metanu a 1,2–2,8 mol. % NaCl. Salinita vodného roztoku se pohybuje mezi 2,1 a 4,7 hmot. % NaCl ekv. Molární objem fluida je 22,2–24,8 cm<sup>3</sup>/mol. Pro primární fluidní inkluze bez klatrátotvorného plynu (systém H<sub>2</sub>O-NaCl) byly vypočítány hodnoty molárního objemu fluida 20,3–33,5 cm<sup>3</sup>/mol. Salinita vodného roztoku v tomto případě byla 1,2–3,9 hmot. % NaCl ekv. Vzhledem ke skutečnosti, že fluidní inkluze vykazují stálé fázové poměry, lze předpokládat zachycení inkluzí z homogenního fluida. Stanovení reálných P-T podmínek je v takovém případě možné s použitím kombinace izochor a nezávislých



Obr. 8: P-T diagram s vynesnými krajními izochorami fluidních inkluzí (o - okraj krystalu, s - střed krystalu). Oblast A znázorňuje P-T podmínky vypočtené z migmatitů pláště žulovského plutonu podle Žáčka (2003). Oblast B reprezentuje vypočtené teplotní podmínky kontaktní metamorfózy podle Losose a Hladíkové (1988) a tlakové podmínky periplutonické metamorfózy podle Losose et al. (1986).

Fig. 8: P-T diagram with isochores of fluid inclusions (those from the edge of the crystal are marked „o“ and those from the centre of the crystal „s“). The area „A“ shows the P-T conditions calculated from migmatites from mantle of the Žulová Pluton according to Žáček (2003). Area „B“ represents the calculated temperature of contact metamorphism according to Hladíková and Losos (1988) and pressure conditions of periplutonic metamorphism from Losos et al. (1986).

termometrů či barometrů. Srovnání námi získaných dat je možné s publikovanými údaji o P-T podmínkách periplutonické metamorfózy žulovského plutonu. Losos a Hladíková (1988) odhadli teplotu vzniku taktitu na Boží hoře na 600 až 620 °C, Žáček (2003) uvádí teplotu migmatitizace z pláště žulovského plutonu mezi 711 a 947 °C (obr. 8). Tlakové podmínky při této metamorfóze byly odhadnuty přibližně na 300–500 MPa (Losos et al. 1986). Publikované P-T podmínky metamorfózy přibližně kopírují spodní hranici možného rozsahu P-T podmínek definovaných izochorami zkonstruovanými na základě studia fluidních inkluzí (obr. 8). Hustoty ani chemické složení fluid (zejména absence CO<sub>2</sub>, srov. Losos et al. 1986) tak nejsou v rozporu s představou metamorfogenního původu daných fluid. Z histogramu teplot homogenizací (obr. 4) vyplývá, že fluida působila (a zároveň granát rostl) ve dvou různých etapách, které se lišily teplotou a/nebo tlakem. Je možné, že níže temperované roztoky (zachycené v mladší růstové zóně granátu) reprezentují fázi chladnutí intruze. Za vznikem metanu může stát reakce grafitu, který je hojně obsažen v mramorech (Rybák 1972, Losos a Hladíková 1988), a vodných roztoků v redukčních podmínkách podle rovnice  $2C + 2H_2O = CH_4 + CO_2$  (Crespo et al. 2004). Velmi podobné složení „kontaktně-metamorfických“ fluid popsali

například Buriánek a Dolníček (2011), kteří zkoumali kontaktní aureolu batolitu křídového stáří v Nikaragui. Uvedenými autory zjištěné údaje o složení primárních fluidních inkluzí ve vesuvianu (88,9–93,8 mol. % vody, 3,4–9,9 mol. % metanu a 1,2–2,8 mol. % NaCl) a jejich teplotách homogenizací (225–355 °C) jsou velmi blízké hodnotám z grosuláru z Vycpálkova lomu.

### Závěr

Na formování „plovoucích granátů“ ve Vycpálkově lomu se podílela nízkosalinní fluida (1,2–4,7 hmot. % NaCl ekv.). Zachycení fluid spojené s růstem granátů

probíhalo ve dvou etapách, charakterizovaných rozdílnými teplotami Th (obr. 4, 6). Pomocí Ramanovy spektrometrie se u některých inkluzí podařilo zjistit v plynné fázi metan, jehož koncentrace ve fluidu dosahovala 0,3–10,0 mol. %. Porovnáním průběhu izochor s publikovanými údaji lze konstatovat, že složení a hustoty fluid rámcově odpovídají dříve zjištěným P-T podmínkám pro periplutonickou metamorfózu v plášti žulovského plutonu.

### Poděkování

Studie byla podpořena projekty IGA UP PrF/2011/010 a OPVK CZ.1.05/2.1.00/01.0030.

### Literatura

- Bakker, R. J. (2003): Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. – *Chemical Geology*, 194, 3–23.
- Buriánek, D. – Dolníček, Z. (2011): Metamorphic evolution of the contact aureole of the Dipilto Batholith, Eastern Chortis Terrane, Nicaragua. – *Journal of Geosciences*, 56, 9–26.
- Burke, E. A. J. (2001): Raman microspectrometry of fluid inclusions. – *Lithos*, 55, 139–158.
- Crespo, E. – Luque, J. – Fernandez Rodriguez, C. – Rodas, M. – Diaz Azpiroz, M. – Fernandez-Caliani, J. C. – Barrenechea, J. F. (2004): Significance of graphite occurrences in the Aracena Metamorphic Belt, Iberian Massif. – *Geological Magazine* 141: 687–697.
- Duan, Z. – Moller, R. N. – Weare, J. H. (1996): A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture PVTX properties. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 7: 1209–1216.
- Kruťa, T. (1973): Slezské minerály a jejich literatura. – MZM Brno.
- Losos, Z. – Fojt, B. – Hladíková, J. (1986): Mineralogická charakteristika sulfidického zrudnění u České Vsi u Jeseníku. – *Scripta UJEP, Geology*, 16, 3, 143–70, Brno.
- Losos, Z. – Hladíková, J. (1988): Izotopické složení grafitů a karbonátů z pláště žulovského masívu a jeho využití pro výpočet teplot metamorfozy. – *Scripta UJEP, Geology*, 18, 7, 261–272 Brno.
- Rybák, J. (1972): Asociace minerálů z kontaktních výskytů v okolí Žulové. – MS, diplomová práce, PŘF UJEP Brno.
- Talla, D. (2007): Mineralogie granátů z kontaktních skarnů žulovského, šumperského a brněnského masívu se zaměřením na anomální optické jevy. MS, diplomová práce, PŘF MU Brno.
- Zhang, Y. G. – Frantz, J. D. (1987): Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O using synthetic fluid inclusions. – *Chemical Geology*, 64, 335–350.
- Zimák, J. – Novotný, P. – Fojt, B. – Večeřa, J. – Losos, Z. – Vávra, V. – Večeřová, V. – Skácel, J. – Kopa, D. (2003): Exkurzní průvodce po mineralogických lokalitách v okolí Javorníku, Jeseníku a Zlatých Hor. – Vydavatelství UP Olomouc.
- Žáček, V. (2003): Thermal effects of the Žulová Granite Pluton, Silesicum, eastern Variscan front. – *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne Prace Specjalne*, 2003, 23, 1, 185–188.
- Žáček, V. – Nývlt, D. – Mixa, P. (2005): Základní geologická mapa České republiky 1 : 25 000, list 14-223 Lipová Lázně. – Archiv České geologické služby. Praha