

FERRIERIT-Mg Z KALCITOVÉ ŽÍLY V MONCHIQUITU NA LOKALITĚ ŽILINA U NOVÉHO JIČÍNA (SLEZSKÁ JEDNOTKA, VNĚJŠÍ ZÁPADNÍ KARPATY)

Ferrierite-Mg from calcite vein hosted by monchiquite at Žilina near Nový Jičín (Silesian Unit, Outer Western Carpathians)

Tomáš Urubek^{1,2}, Zdeněk Dolníček²

¹ Ústav geologických věd PŘF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno; e-mail: 386921@mail.muni.cz

² Katedra geologie PŘF UP, tř. 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc

(25-15 Nový Jičín)

Key words: Silesian Unit, ferrierite, chemical composition, monchiquite, Nový Jičín

Abstract

Studied locality is situated in western part of the Silesian Unit of the Outer Western Carpathians. In an abandoned monchiquite quarry at Žilina village near Nový Jičín NW-SE-trending calcite veinlet containing ferrierite-Mg has been found. Ferrierite-Mg forms colorless to red aggregates of acicular crystals about 400 μm in size. Fluid inclusions hosted by younger vein calcite showed low both homogenization temperatures (90–130 °C) and salinities (0.5–2.6 wt. % NaCl eq.). These data are consistent with vein formation during the later stage of postmagmatic hydrothermal alteration. The hydrothermal solutions represented mixed heated seawater and diagenetic water pointing to an open-system hydrothermal circulation during this stage.

Úvod

Zeolity jsou výjimečnou skupinou tektosilikátů, která se od ostatních zástupců této třídy vymezuje svými charakteristickými vlastnostmi. Za typický znak těchto alumosilikátů můžeme považovat charakter jejich vnitřní stavby, která je založena na prostorově uspořádaných tetraedrech SiO₄ a AlO₄, jež jsou navzájem propojeny přes vrcholové atomy kyslíku. Prostorové propojení tetraedrů vytváří síť vzájemně spojených dutin a kanálů, které obsahují nepříliš pevně vázané nebo volné molekuly vody a kationty alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Toto vnitřní uspořádání uděluje zeolitům mimořádné absorpční vlastnosti a schopnost výměny kationtů. Pro tyto chemické a fyzikální vlastnosti jsou dnes zeolity žádanou a vyhledávanou nerostnou surovinou (Skála 1996, Nesse 2000).

Pro geologickou stavbu slezského příkrovu je charakteristická přítomnost vulkanických hornin pikrit-těšinitové asociace, které tvoří plošně většinou malé výskyty asociované s jílenci svrchní části těšínsko-hradištského souvrství (Menčík et al. 1983). Tyto horniny, jejichž stáří odpovídá spodní křídě (berrias-apt) (Lucińska-Anckiewicz et al. 2002), označil Šmíd (1962) za produkt podmořských subvulkanických intruzí a výlevů alkalického až alkalicko-vápenatého magmatu na mořské dno. Podle Dostala a Owena (1998) spadají vyvrělé horniny těšinitové asociace do skupiny vnitrodeskových alkalických bazaltů. Během postmagmatických alterací bylo v důsledku serpentinizace, chloritizace, silicifikace, karbonatizace a zeolitizace částečně až úplně zastřeno výchozí minerální složení hornin a starší minerály byly nahrazeny nerostnou asociací bohatou na vodu (chlorit, minerály serpentínové skupiny, analcim, zeolity...) i minerály bezvodými (karbonáty, křemen) (Menčík et al. 1983).

Dosavadní výzkum zeolitů křídových vulkanických hornin slezské jednotky ukazuje, že zeolity – analcim,

heulandit, ferrierit, harmotom, natrolit – vyplňují spolu s karbonáty pukliny a mandle zejména v horninách skupiny pikritu. Jejich geneze je spojována s nejposlednějším projevem postmagmatické hydrotermální aktivity (Pacák 1926, Kudělásková et al. 1990, Smutný 1998, Dolníček et al. 2010).

Tento příspěvek si klade za cíl rozšířit znalosti o výskytu a chemismu zeolitů ve vulkanitech slezské jednotky o nový nález, uskutečněný v opuštěném lomu u Žiliny.

Metodika

Chemická analýza zeolitu byla provedena elektronovou mikroskopou CAMECA SX 100 na pracovišti elektronové mikroskopie a mikroanalýzy PŘF MU a ČGS v Brně. Analýzy byly provedeny P. Gadasem ve vlnově disperzním analyzátoru (WDA). Pro analyzovaný zeolit bylo použito urychlovací napětí 15 kV, proud 10 nA a průměr elektronového svazku 5 μm. Jako standardy byly použity syntetické fáze a dobře definované minerály. Vzorky pro mikrotermometrické studium fluidních inkluzí (štěpné úlomky kalcitu) byly studovány na zařízení Linkam THM-SG 600 na katedře geologie PŘF UP v Olomouci. Přístroj byl kalibrován anorganickými standardy a syntetickými fluidními inkluzemi na teploty od -56,6 do 374,1 °C. Salinita fluid byla počítána podle Bodnara (1993).

Výsledky a diskuze

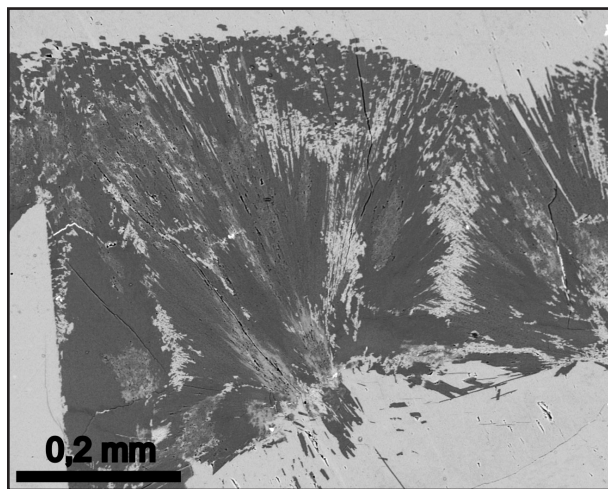
Studovaná lokalita se nachází v s. části Podbeskydské pahorkatiny, cca 300 m v. od hlavní silnice procházející obcí Žilina (silnice mezi N. Jičínem a Mořkovem) na zelené turistické značce vedoucí z obce do Štramberka (GPS souřadnice lokality jsou 49°34,527'N a 18°02,788'E). Jedná se o menší opuštěný stěnový lom (délka 30 m, výška 5 m), v němž vystupuje subhorizontálně uložená ložní žíla horniny těšinitové skupiny. Ve svrchní části výchozu je

patrný nadložní kontakt žilné intruze vulkanitu s okolními modrošedými jílovci těšínsko-hradištského souvrství. Kontaktní lem se v sedimentární hornině vyznačuje výskytem porcelanitu světle šedé barvy o malé mocnosti (do 5 cm). Pro absenci podložního kontaktu nemohla být stanovena pravá mocnost intrudujícího tělesa.

Nezvětralé vzorky horniny se vyznačují makroskopicky zelenošedou až tmavošedou barvou, jemně až středně zrnitou strukturou. Tato zrnitost hrubne se vzrůstající vzdáleností od kontaktu s okolními sedimenty. Na povrchu vulkanitu zvětrává v rezavě hnědou drť a vyniká silným mechanickým porušením (rozpukání). Ve výbrusech byly viditelné četné vyrostlice pyroxenu a amfibolu ve sklovité základní hmotě. Amfibol vytváří sloupcovité krystaly červenohnědé barvy se zřetelným pleochroismem, zatímco zrna pyroxenu vykazují světle zelenou barvu a pleochroismus. Oba minerály jsou postiženy chloritizací. Na stavbě základní hmoty se podílí četná nepravidelná zrnka opakních minerálů a zejména lupínky chloritu o velikosti cca 0,01 mm, díky kterým získává matrix horniny světle zelenou barvu. V mnohem menší míře je v hornině zastoupen i biotit světle hnědé barvy, rovněž chloritizovaný. Na základě stavebních znaků i minerálního složení můžeme horninu typově zařadit do monchiquitové skupiny vulkanitů těšínitové asociace (Kudělásková 1987, Hovorka – Spišiak 1988). Novojičínsko spadá do oblasti, na jejíž geologické stavbě se podílí právě tento typ horniny (Buriánek 2010).

Výchoz je pronikán dvěma systémy hydrotermálních žil, které jsou vyplněny mléčně bílým kalcitem. Vyhojené pukliny dosahují mocnosti od 0,3 do 1,5 cm a nabývají směru SZ–JV a SV–JZ s poměrně strmým úklonem (70 až 85°) k JZ, resp. SZ. Oba systémy žil, u nichž na výchozu není čitelný jejich vzájemný sukcesní vztah, jsou charakteristické minimálními variacemi jejich sklonu a směru.

Zeolit nalezený ve spodní části lomu narůstá v asociaci s kalcitem na stěnu hydrotermální žíly směru SZ–JV. Ve výbrusu vytváří bezbarvé či načervenalé jehlicovité radiálně paprscité agregáty (obr. 1) o velikosti cca 1 až



Obr. 1: Radiálně paprscitý agregát růstově zonálního ferrieritu v BSE snímku. Foto P. Gadas.

Fig. 1: Spherulitic aggregate of zoned ferrierite in BSE image. Photo by P. Gadas.

1,5 mm a je provázen drobnými xenomorfními zrny mléčně bílého kalcitu. Červené zbarvení, způsobené jemně dispergovaným železitým pigmentem, je charakteristické pro celou řadu minerálů ze skupiny zeolitů (Kudělásková et al. 1990). V BSE obraze vyazuje známky zonálnosti, kdy centrální část má nehomogenní tmavě šedou barvu, zatímco okrajové partie jehlic se vyznačují světlejším odstínem šedé barvy (obr. 1). Tato zonálnost se odráží i v níže uvedeném chemickém složení minerálu.

č. vzorku	1	2	3
SiO ₂	69,23	69,68	79,80
TiO ₂	0,01	0,03	0,02
Al ₂ O ₃	11,17	11,33	8,74
BaO	0,76	0,91	1,45
CaO	1,23	1,30	0,55
FeO	0,12	0,02	0,27
MgO	2,51	2,40	1,66
MnO	0,06		
SrO	0,73	0,95	0,43
K ₂ O	1,28	1,27	0,97
Na ₂ O	0,06	0,16	0,18
H ₂ O	13,70	13,8	14,9
SUMA	100,846	101,836	108,953
Si ⁴⁺	30,205	30,155	31,913
Ti ⁴⁺	0,003	0,01	0,007
Al ³⁺	5,743	5,777	4,119
Ba ²⁺	0,13	0,154	0,227
Ca ²⁺	0,574	0,602	0,234
Fe ²⁺	0,043	0,007	0,089
Mg ²⁺	1,629	1,545	0,989
Mn ²⁺	0,021		
Sr ²⁺	0,184	0,238	0,099
K ⁺	0,711	0,701	0,494
Na ⁺	0,053	0,131	0,137
H ₂ O	19,854	19,918	19,871
SUMA	59,157	59,238	58,179
Si/Al	5,26	5,22	7,75
Si/Si+Al	0,84	0,84	0,89
Si/Si+Al+Fe	0,84	0,84	0,88

Tab. 1: Chemické složení ferrieritu ze Žiliny u Nového Jičína. Empirické vzorce jsou přepočteny na bázi 72 kyslíků. H₂O bylo dopočítáno podle stechiometrického vzorce. Legenda: č. vzorku 1, 2 – okraj ferrieritu, 3 – střed ferrieritu.

Tab. 1: Chemical composition of ferrierite from Žilina near Nový Jičín. The empirical formulae are recalculated on the basis of 72 atoms of oxygen.

Studium chemického složení ukázalo, že se jedná o ferrierit. Chemické analýzy zkoumaného minerálu a jejich přepočtení na bázi 72 kyslíků jsou patrné z tabulky 1. Analýzy vykazují určité kolísání zejména u výměnných kationtů. Sumárně lze složení analyzovaného zeolitu vyjádřit empirickým vzorcem: K_{0,71-0,49} Na_{0,14-0,05} Mg_{1,63-0,99} Ca_{0,63-0,23} Ba_{0,23-0,13} [Al_{5,78-4,12} Si_{31,91-30,16} O₇₂] · 20H₂O. Toto složení je blízké literárním údajům pro ferrierity z jiných výskytů, např. z vulkanických hornin miocenních formací v Japonsku (Utada 1988), ze sedimentárních sekvencí v Lovelock v Nevadě (Ahmad – Dyer 1988), i z pikritických hornin na Hončově hůrce u Příbora (Kudělásková et al. 1990).

Světlejší (mladší) partie na obrazu BSE vykazují vyšší zastoupení hliníku (5,7–5,8 hm. % Al_2O_3), hořčíku (1,5–1,6 hm. % MgO), vápníku (0,5–0,6 hm. % CaO) a draslíku (0,7 hm. % K_2O), zatímco obsah křemíku (30,2 hm. % SiO_2) a barya (0,1–0,2 hm. % BaO) je vůči centrální části zeolitu nižší (tab. 1). Tento trend v obsazení iontů v krystalové struktuře ferrieritu se podobá podle Neuhoffa a Ruhla (2005) tzv. čtvrtému substitučnímu modelu, podle něhož je křemík v průběhu precipitace nahrazován ve struktuře hliníkem. Tato substituce vede v rámci zachování elektro-neutrality ke zvýšení obsahu kationtů (zejména alkalických kovů) ve vnější stavební kostře zeolitu bez výrazného zvýšení obsahu vápníku a jiných iontů.

Poměr RT ($\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{Fe})$) řadí studovaný minerál do kyselé řady zeolitů, u nichž je $\text{RT} > 0,75$. V klasifikaci založené na výstavbě skeletu spadá tento zeolit do strukturálního typu dachiarditu (Strunz 1982). Podle poměru Si/Al , který kolísá mezi 5,2 až 5,3, náleží zeolit do mordenitové skupiny. Krystalová struktura minerálů této skupiny, které se vyznačují sloupcovitým nebo jehličkovitým tvarem krystalů, štěpností ve směru protažení vláken a tvorbou paprscitých agregátů, je zatím málo známa (Neuhoff – Ruhl 2005). Mezi výměnnými kationty převládá hořčík, a proto je možné ferrierit ze Žiliny podle nového klasifikačního schématu IMA označit jako ferrierit-Mg (Coombs et al. 1997). Obsah H_2O u provedených analýz byl dopočítán na 24 molekul podle složení (obsah H_2O u ferrieritu-Mg z Hončovy hůrky je dopočítán na 24 molekul vody). Z typové lokality Kamploops se uvádí obsah 9 molekul H_2O , zatímco v encyklopedickém přehledu minerálů je u vzorce ferrieritu uvedeno 20 molekul H_2O (Bernard et al. 1992).

Studium fluidních inkluzí ukázalo, že kalcit obřůstající ferrierit krystalizoval z nízkosalinních roztoků (0,5 až 2,6 hm. % NaCl ekv.) a za nízkých teplot ($T_h = 90$

až $130\text{ }^\circ\text{C}$). Poměr $\text{Si}/\text{Al} = 5,2\text{--}7,8$ u námi studovaného minerálu odpovídá hodnotám zjištěným u zeolitů, jejichž vznik je obvykle vázán na výšeteplotní (nad $150\text{ }^\circ\text{C}$) roztoky (Gottardi – Alberti 1988). Okraje jehlic ferrieritu mají vyšší obsahy draslíku, který je za zvyšující se teploty mateřského fluida rozsáhle nahrazován jinými ionty v krystalové struktuře minerálu (Ahmad – Dyer 1988). Poměr Si/Al klesá směrem k vnějším okrajům jehlic (tab. 1), z čehož lze vyvodit, že v iniciální fázi vzniku ferrieritu se mohla teplota hydrotermálního roztoku pohybovat i okolo $150\text{ }^\circ\text{C}$ a teprve v průběhu krystalizace ferrieritu došlo k postupnému ochlazení fluidní fáze. Výsledky studia fluidních inkluzí kalcitu ze žiloviny ukazují na to, že teplota mateřského roztoku hydrotermálního systému v rámci dané žíly nebyla pravděpodobně nižší než $90\text{ }^\circ\text{C}$. K výměně iontů může u zeolitů docházet i za teplot nižších než $100\text{ }^\circ\text{C}$ (Skála 1996).

Závěr

Zeolit zastižený při okraji hydrotermální žíly pronikající monchiquitem na lokalitě Žilina u Nového Jičína odpovídá svým chemismem a morfologií ferrieritu-Mg. Tento druh zeolitu je udáván i z lokality Hončova hůrka u Příbora, kde se rovněž váže na pukliny i dutiny vulkanitů pikritického typu. Vznik ferrieritu-Mg můžeme spojovat s tzv. druhou etapou postmagmatické hydrotermální alterace ve vulkanických horninách slezské jednotky (Dolníček et al. 2010). Vznik dané minerální asociace pravděpodobně souvisí s interakcí mezi hostitelskou magmatickou horninou a cirkulující mořskou vodou (zeolit je obohacen o hořčík), resp. „diagenetickými“ hydrotermálními roztoky, které byly generovány ze sedimentů nasycených vodou (Dolníček et al. 2010).

Literatura

- Ahmad, Z. B. – Dyer, A. (1988): Ion Exchange in near-homoionic ferrierites. – In: Kalló, D. – Sherry H. S. (eds): Occurrence, properties and utilization of natural Zeolites, Akadémiai Kiadó, 431–448.
- Bernard, J. H. – Rost, R. a kol. (1992): Encyklopedický přehled minerálů. – Academia Praha.
- Bodnar, R. J. (1993): Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. – *Geochimica Cosmochimica Acta*, 57, 683–684.
- Buriánek, D. (2010): Magmatický a postmagmatický vývoj hornin monchiquit-pikritové skupiny v okolí Valašského Meziříčí. – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku*, 17, 117–123.
- Coombs, S. D. – Alberti, A. – Artioli, G. – Collella, C. – Galli, E. – Grice, D. J. – Liebau, F. – Mandarino, A. J. – Minato, H. – Nickel, H. E. – Passaglia, E. – Peacor, R. D. – Quartieri, S. – Rinaldi, R. – Ross, M. – Sheppard, A. R. – Tillmanns, E. – Vezzalini, G. (1998): Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the Subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. – In: Martin, F. R. (ed.): The nomenclature of minerals: a compilation of IMA reports, 91–126.
- Dolníček, Z. – Urubek, T. – Kropáč, K. (2010): Post-magmatic hydrothermal mineralization associated with Cretaceous picrite (Outer Western Carpathians, Czech Republic: interaction between host rock and externally derived fluid. – *Geologica Carpathica*, 4, 327–339.
- Dostal, J. – Owen, J. V. (1998): Cretaceous alkaline lamprophyres from northeastern Czech Republic – geochemistry and petrogenesis. – *Geologische Rundschau*, 87, 67–77.
- Gottardi, G. – Alberti, A. (1988): The tetrahedral framework of natural zeolites: silicon-aluminum distribution. – In: Kalló, D. – Sherry H. S. (eds): Occurrence properties and utilization of natural Zeolites, Akadémiai Kiadó, 223–243.
- Hovorka, D. – Spišiak, J. (1988): Vulkanizmus mezozoika Západných Karpát. – Slovenská Akadémia vied Bratislava.
- Kudělásková, J. (1987): Petrology and geochemistry of selected rock types of teschenite association, Outer Western Carpathians. – *Geologica Carpathica*, 38, 545–573.
- Kudělásková, M. – Kudělásek, V. – Matýsek, D. (1990): Zeolity v pikritech těšinitové asociace na lokalitě Hončova hůrka u Příbora. – *Časopis pro mineralogii a geologii*, 35, 3, 317–321.
- Lucinska-Anczkiewicz, A. – Villa, I. M. – Anczkiewicz, R. – Slaczka, A. (2002): ³⁹Ar/⁴⁰Ar dating of the alkaline lamprophyres from the Polish Western Carpathians. – *Geologica Carpathica*, 53, 1, 45–52.
- Menčík, E. – Adamová, M. – Dvořák, J. – Dudek, A. – Jetel, J. – Jurková, A. – Hanzlíková, E. (1983): Geologie Moravskoslezských Beskyd a Podbeskydské pahorkatiny. – MS, Ústřední ústav geologický Praha.
- Pacák, O. (1926): Sopečné horniny na severním úpatí Beskyd moravských. – Československá akademie věd a umění, 22.
- Šmíd, B. (1962): Přehled geologie a petrografie hornin těšinitové asociace na severním úpatí Beskyd. – *Geologické práce, Zoš.*, 63.
- Skála R. (1996): Přírodní zeolity. – *Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze*, 3, 178–187.
- Smutný, Z. (1998): Dvě lokality podbeskydských vyvřelin. – *Minerál*, 6, 4, 274.
- Utada, M. (1988): Occurrence and genesis of hydrothermal zeolites and related minerals from the Kuroko-type mineralization areas in Japan. – In: Kalló, D. – Sherry, H. S. (eds): Occurrence, properties and utilization of natural Zeolites, Akadémiai Kiadó, 39–48.