

## KRYSTALOVANÝ SIDERIT ZE SPODNOKARBONSKÝCH ALEUROPELITŮ V HRABŮVCE (KULM NÍZKÉHO JESENÍKU)

Siderite crystals from the Lower Carboniferous aleuropelites in Hrabůvka (Culm of the Nížký Jeseník Upland)

Zdeněk Dolníček<sup>1</sup>, Petr Gadas<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Ústav geologických věd PřF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno; e-mail: pgadas@centrum.cz

(25-12 Hranice)

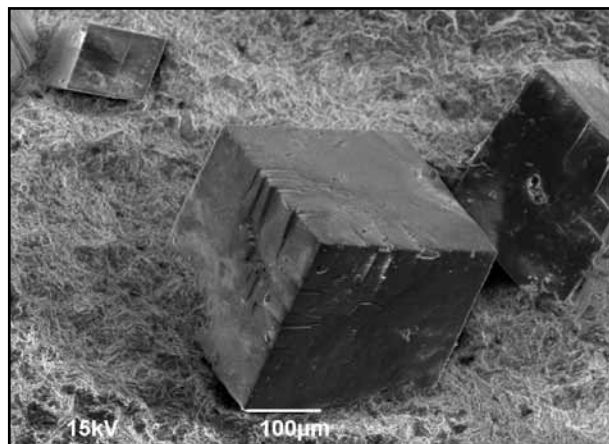
**Key words:** Moravo-Silesian Culm, Nížký Jeseník, ore vein, siderite, chemical composition, stable isotopes

### Abstract

Fine siderite crystals form abundant druses coating walls of open fissures in the Lower Carboniferous aleuropelites of the Hrabůvka Quarry. Siderite crystals are composed of 76.2–78.9 mol. % siderite, 9.9–13.0 mol. % calcite, 9.5–11.0 mol. % magnesite, and 0.0–0.9 mol. % rhodochrosite. Locally, small isometric crystals of calcite (2.4–2.8 wt. % FeO, 0.1–0.2 wt. % MgO, 0.07–0.08 wt. % MnO) preceded crystallization of siderite. In addition, small colourless rhombs of almost pure calcite also can overgrow siderite crystals. Siderite contains small all-liquid aqueous fluid inclusions suggesting very low crystallization temperatures. Stable isotope data ( $\delta^{13}\text{C} = -6.1\text{‰ PDB}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -5.4\text{‰ PDB}$ ) are comparable to those of local Tertiary sediments and vein mineralizations that are partly associated with these sediments. It is concluded that the origin of the siderite was probably also related to the Cenozoic reactivation and associated fluid circulation.

### Úvod

Siderit je v oblasti kulmu Nížkého Jeseníku obecně poměrně vzácným minerálem. Analyticky doložený je zatím pouze ze tří lokalit a na všech se vyskytuje jen v akcesorickém množství. Zimák et al. (2002) popisují siderit z Nejdku (se zvýšeným obsahem zinku – 0,4–0,8 hmot. % ZnO) a z Lošova-Zlatého dolu. Z posledně jmenované lokality byl jeho výskyt nově potvrzen i Dolníčkem (2010). Na obou zmíněných lokalitách je siderit součástí polymetalických rudních žil, kde vystupuje vždy jako krystalizačně nejstarší karbonát (Zimák et al. 2002, Dolníček 2010). Odlišný charakter má výskyt sideritu v lomu v Hrabůvce, popsany Dolníčkem (2009), kde šlo o jemnozrnnou masivní výplň mladší pukliny v polymetalické žile se sfaleritem. V tomto příspěvku uveřejňujeme popis dalšího nálezu sideritové mineralizace odlišného charakteru z téhož lomu.



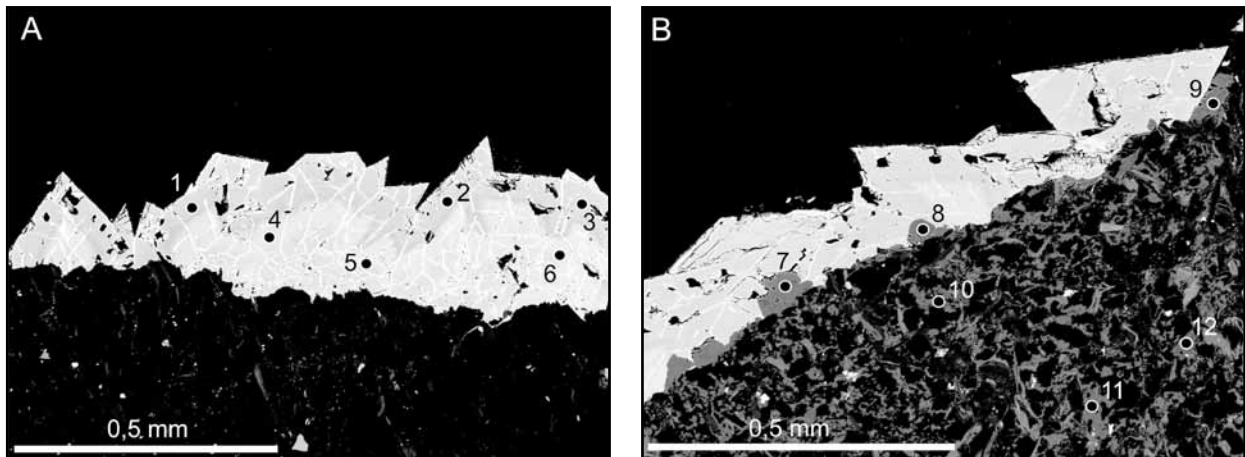
Obr. 1: Izolované automorfně vyvinuté krystaly sideritu na puklině kulmského sedimentu. Obraz v sekundárních elektronech (Foto P. Gadas).

Fig. 1: Isolated euhedral crystals of siderite in fissure of Culmian sediment. Secondary electron image (Photo by P. Gadas).

### Charakteristika mineralizace

Hojné drúzové výplně maximálně několik mm mocných trhlin s krystalovými karbonáty byly nalezeny ve střední části lomu na 3. etáži. Trhliny s popisovanou mineralizací jsou orientovány většinou strmě až téměř kolmo k vrstevnatosti kulmských aleuropelitů a pod různými úhly navzájem. Pukliny orientované paralelně s vrstevnatostí byly pozorovány pouze výjimečně. Výplně mají makroskopicky charakter silně lesklých, zlatavě červených povlaků, místy s náběhovými barvami, vyvinutých na plochách o velikosti až několik dm<sup>2</sup>. Jsou tvořeny buď dokonale vyvinutými izolovanými nízkými romboedry sideritu o velikosti až 0,5 mm (obr. 1), častěji se však vyskytují ve formě navzájem srůstajících krystalů tvořících tak téměř souvislou polohu (obr. 2). Průhledné krystaly jsou skelně lesklé a mají žlutou až tmavě hnědočervenou barvu. Ojedinele na krystaly sideritu narůstají drobné čokovitě, korodované, do 0,2 mm velké, zcela čiré a bezbarvé krystalky, které dle orientační EDX analýzy odpovídají téměř čistému kalcitu.

Chemické složení sideritu bylo stanoveno na elektronové mikrosondě Cameca SX-100 na PřF MU v Brně (analytik P. Gadas) za následujících podmínek: urychlovací napětí 15 kV, proud 10 nA, šířka elektronového svazku 5  $\mu\text{m}$ . Jako standardy byly použity přírodní i syntetické fáze. Naměřená data byla korigována PAP korekcí (Pouchou a Pichoir 1985). Karbonát vykazuje v obraze odražených elektronů růstovou zonálnost. Starší části krystalů sideritu se v BSE obraze jeví jako poněkud světlejší, jejich okraje tmavší (obr. 2A). Krystaly jsou poměrně silně rozpraskané; trhliny jsou vyplněny limonitem (obr. 2A). Navíc byly místy zjištěny i starší drobné izometrické krystalky kalcitu, přerůstající krystaly sideritu (obr. 2B). Podle provedených bodových WDX analýz (tab. 1, analýzy č. 1–6)



Obr. 2: A – Krystalovaný siderit (šedobílý, zonální) narůstající na puklině aleuropelitu (tmavý, nehomogenní, ve spodní části obrázku). Na puklinách sideritu je limonit (bílý). B – Krystalovaný siderit (bílý) narůstající na drobné krystalky kalcitu (šedý) na puklině aleuropelitu (nehomogenní ve spodní části obrázku). Obrázky BSE, foto P. Gadas. Čísla indikují místa WDX analýz z tab. 1.

Fig. 2: A – Siderite crystals (white-grey, zoned) growing up on fractured aleuropelite (dark, inhomogeneous, in lower part of photo). Fissures in siderite are filled by limonite (white). B – Siderite crystals (white) growing up on small calcite crystals (grey) on fractured aleuropelite (inhomogeneous, in lower part of photo). BSE images, photo by P. Gadas. The numbers refer to points of WDX analyses from Table 1.

je hlavní komponentou sideritu složka sideritová (76,2–78,9 mol. %), podstatně méně zastoupena je i složka kalcitová (9,9–13,0 mol. %), magnezitová (9,5–11,0 mol. %), v nepatrném množství i rodochrozitová (0,0–0,9 mol. %) a smithsonitová (0,0–0,2 mol. %). V klasifikačním schématu Trdličky a Hoffmana (1976) spadají všechny analýzy do pole sideritu. Z provedených analýz je zřejmé, že starší (v BSE obraze světlejší) partie jsou poněkud chudší na Ca a Mg a naopak bohatší na Mn a Fe, než mladší okraje sideritových krystalů. Z obrázku 3 je patrné vzájemné porovnání obsahů vedlejších složek v sideritu ze všech dosud známých lokalit v kulmu Nížkého Jeseníku. Rámcově lze konstatovat u všech výskytů určité rozdíly jak v obsazích prvků, tak v trendech, jež analýzy naznačují. To může být způsobeno jednak topominerálním vlivem okolního horninového pro-

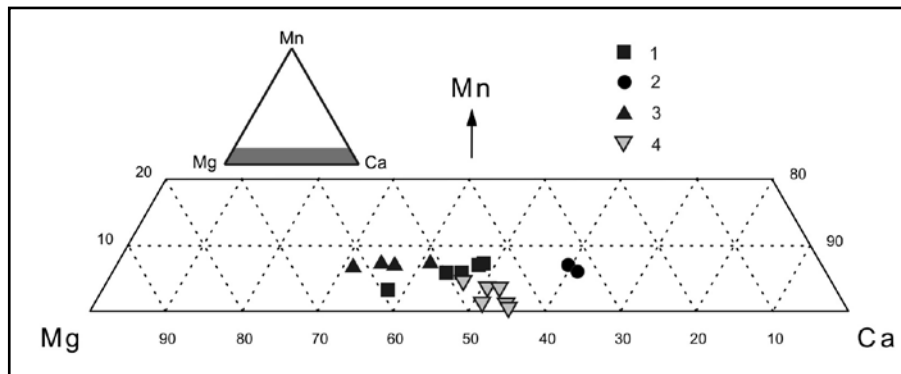
středí, jednak rozdílným původem (a tedy i chemismem) matečných hydroterm ze zjevně odlišných paragenezí. Z diagramu jsou patrné relativně nejnižší obsahy Mn u námi studovaného krystalovaného sideritu z Hrabůvky. Dále byly na mikrosondě analyzovány i starší krystalky kalcitu z dané mineralizace (tab. 1, analýzy č. 7–9), které obsahují mírně zvýšený podíl železa (2,4–2,8 hmot. % FeO) a nízký obsah hořčíku (0,1–0,2 hmot. % MgO) a manganu (0,07–0,08 hmot. % MnO). Pro porovnání byl analyzován i horninotvorný karbonát z okolního aleuropelitu: tři analýzy (tab. 1, analýzy č. 10–12) ukázaly přítomnost kalcitu s relativně nízkým zastoupením železa (0,15–0,87 hmot. % FeO), vyšším obsahem hořčíku (0,24–1,03 hmot. % MgO) a kolísavým obsahem manganu (0,05–0,67 hmot. % MnO) v porovnání s kalcitem ze sideritové mineralizace.

|                               | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0,05  | 0,01  | 0,00  | 0,02  | 0,03  | 0,04  | 0,04  | 0,05  | 0,07  | 0,03  | 0,03  | 0,03  |
| SO <sub>2</sub>               | 0,02  | 0,01  | 0,02  | 0,00  | 0,00  | 0,01  | 0,01  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,01  | 0,00  |
| SiO <sub>2</sub>              | 0,02  | 0,02  | 0,00  | 0,02  | 0,01  | 0,00  | 0,01  | 0,02  | 0,00  | 0,07  | 0,04  | 0,16  |
| FeO                           | 51,22 | 51,05 | 50,92 | 50,05 | 49,25 | 49,18 | 2,79  | 2,40  | 2,44  | 0,45  | 0,15  | 0,87  |
| MnO                           | 0,55  | 0,38  | 0,38  | 0,09  | 0,09  | 0,02  | 0,07  | 0,08  | 0,07  | 0,47  | 0,05  | 0,67  |
| MgO                           | 3,71  | 3,53  | 3,46  | 4,00  | 3,82  | 3,81  | 0,13  | 0,21  | 0,10  | 0,24  | 1,03  | 0,34  |
| CaO                           | 5,04  | 5,42  | 5,69  | 6,01  | 6,50  | 6,55  | 53,34 | 54,41 | 56,85 | 54,99 | 54,45 | 54,26 |
| SrO                           | 0,04  | 0,00  | 0,01  | 0,04  | 0,05  | 0,04  | 0,11  | 0,01  | 0,12  | 0,07  | 0,11  | 0,57  |
| ZnO                           | 0,12  | 0,00  | 0,00  | 0,13  | 0,14  | 0,12  | 0,00  | 0,00  | 0,02  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |
| K <sub>2</sub> O              | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,01  | 0,01  | 0,02  | 0,00  | 0,01  | 0,03  | 0,03  |
| Celkem                        | 60,77 | 60,43 | 60,46 | 60,37 | 59,89 | 59,76 | 56,50 | 57,21 | 59,68 | 56,33 | 55,91 | 56,93 |

|        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Fe     | 0,788 | 0,789 | 0,786 | 0,769 | 0,762 | 0,762 | 0,039 | 0,033 | 0,032 | 0,006 | 0,002 | 0,012 |
| Mn     | 0,009 | 0,006 | 0,006 | 0,001 | 0,001 | 0,000 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,007 | 0,001 | 0,009 |
| Mg     | 0,102 | 0,097 | 0,095 | 0,110 | 0,105 | 0,105 | 0,003 | 0,005 | 0,002 | 0,006 | 0,025 | 0,008 |
| Ca     | 0,099 | 0,107 | 0,113 | 0,118 | 0,129 | 0,130 | 0,956 | 0,960 | 0,963 | 0,980 | 0,971 | 0,965 |
| Sr     | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 0,000 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,005 |
| Zn     | 0,002 | 0,000 | 0,000 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Celkem | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |

Tab. 1: Bodové WDX analýzy krystalovaného sideritu (anal. č. 1–6) a staršího kalcitu (anal. č. 7–9), a kalcitu z okolní horniny (anal. č. 10–12) z Hrabůvky (hmot. %) a empirické vzorce přepočtené na základ 1 kationtu ve vzorcové jednotce.

Tab. 1: Spot WDX analyses of siderite (anal. No. 1–6) and older calcite (anal. No. 7–9) crystals, and calcite from the host rock (anal. No. 10–12) from Hrabůvka (wt. %) and empirical formulae recalculated on the basis of 1 cation per formula unit.



Obr. 3: Porovnání obsahů vedlejších prvků v sideritech z kulmu Nížkého Jeseníku. Hodnoty v apfu, normalizováno na sumu Ca+Mg+Mn = 100. Vysvětlivky: 1 – siderit z polymetalické mineralizace v Nejdku (Zimák et al. 2002), 2 – siderit z polymetalické mineralizace v Lošově-Zlatém dole (Dolníček 2010), 3 – jemnozrnná mladší výplň polymetalické žíly z Hrabůvky (Dolníček 2009), 4 – krystalovaný siderit z Hrabůvky (tato práce).

Fig. 3: Comparison of contents of minor elements in siderites from Nížký Jeseník Culm. The values in apfu, normalized to sum Ca+Mg+Mn = 100. Explanations: 1 – siderite from polymetallic mineralization in Nejdek (Zimák et al. 2002), 2 – siderite from polymetallic mineralization in Lošov-Zlatý důl (Dolníček 2010), 3 – fine-grained younger fill of polymetallic vein in Hrabůvka (Dolníček 2009), 4 – siderite crystals from Hrabůvka (this work).

V jemně nadrceném sideritu byly hledány fluidní inkluze. Inkluze jsou v daném minerálu přítomny, jsou však velice vzácné. Většinou jsou solitérní, bez zřejmé vazby na trhliny. Mají izometrický, trojrozměrný tvar, někdy byl pozorován náběh na tvar negativního krystalu (klence). Dosahují jen nepatrných velikostí (max. 6  $\mu\text{m}$ ). Všechny nalezené inkluze byly za pokojové teploty jednofázové. Při opakovaném zmrazování a rozmrazování v nich nebyly pozorovány žádné fázové změny. Následně proto byly zahřívány s cílem dosáhnout roztažení objemu dutiny, snížení hustoty jejich obsahu, nukleace plynné fáze a umožnění změření alespoň kryometrických parametrů. Při přehřátí do teplot 350  $^{\circ}\text{C}$  nebyly pozorovány žádné změny, při zahřátí na 400  $^{\circ}\text{C}$  dvě inkluze dekrepitovaly. V jednom případě došlo k náhlému ztmavnutí celého prostoru inkluze (= kompletní únik vyvařeného fluida po trhlíně), ve druhém došlo k náhlému objevení velké plynné bubliny (cca 50 % objemu inkluze). Fázové změny při následném mrazení bohužel nebyly v této inkluzi pro příliš velký podíl plynné fáze pozorovatelné. Závěrem lze shrnout, že chování inkluzí nasvědčuje tomu, že siderit krystalizoval z fluid charakteru vodných roztoků, které měly velmi nízkou teplotu (cca pod 100  $^{\circ}\text{C}$ ).

Izotopová analýza uhlíku a kyslíku karbonátu byla provedena v laboratořích ČGS Praha. Hodnota  $\delta^{13}\text{C}$  je rovna -6,1 ‰ PDB, hodnota  $\delta^{18}\text{O}$  = -5,4 ‰ PDB (naměřená hodnota  $\delta^{18}\text{O}$  byla korigována na izotopickou frakcionaci při rozkladu vzorku k měření o hodnotu +1,44). Porovnáme-li izotopovou analýzu s dalšími dostupnými údaji, lze konstatovat pouze částečnou podobnost s jemnozrnným masivním sideritem z výplně pukliny v polymetalické žíle ( $\delta^{13}\text{C}$  = -3,1 ‰ PDB,  $\delta^{18}\text{O}$  = -0,7 ‰ PDB; Dolníček 2009) či hydrotermálním dolomitem z povariských polymetalických žil ( $\delta^{13}\text{C}$  = -4,8 až -5,0 ‰ PDB,  $\delta^{18}\text{O}$  = -12,7 až -13,2 ‰ PDB; Slobodník a Dolníček, nepubl. data). Relativně nejlepší shodu, pokud jde o kyslík, lze konstatovat při porovnání s kalcitit z kalcit-pyrit-markazitových žil (pro-

tínajících místy i „izotopicky anomální vápenec“), jejichž hodnoty  $\delta^{18}\text{O}$  kolísají mezi -2,5 a -8,2 ‰ PDB (Dolníček a Slobodník 2002), případně se samotným „izotopicky anomálním vápenecem“ ( $\delta^{18}\text{O}$  = -2,9 až -5,6 ‰ PDB; Dolníček et al. 2002). Je-li známa teplota krystalizace karbonátu, je možné vypočítat z izotopového složení C a O minerálu izotopické složení uhlíku a kyslíku fluida a interpretovat jejich zdroje. Pro modelový teplotní rozsah krystalizace 50–100  $^{\circ}\text{C}$  vychází s použitím rovnice teplotní závislosti frakcionačního faktoru siderit-voda podle Carotherse et al. (1988) hodnota  $\delta^{18}\text{O}$  vody hydrotermálního

roztoku mezi -1,0 a +8,1 ‰ SMOW, což v daném prostředí může nasvědčovat přítomnosti mořské či diagenetické vody (srov. Sheppard 1986). Hodnotu  $\delta^{13}\text{C}$  fluid lze s použitím grafu podle Golyševa et al. (1981) in Žák a Dobeš (1991) pro teplotu 100  $^{\circ}\text{C}$  odhadnout na cca -14 ‰ PDB. Tato hodnota nasvědčuje směsi uhlíku „hlubinného“, příp. uhlíku tzv. homogenizované zemské kůry (s hodnotami  $\delta^{13}\text{C}$  mezi -5 a -8 ‰ PDB) s uhlíkem organického původu (silně negativní hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$ , pod cca -20 ‰ PDB; Hoefs 1997).

### Závěr

Tenké drúzovité povlaky krystalovaného sideritu z Hrabůvky nasvědčují krystalizaci v relativně velmi mladých otevřených trhlínách – žádný jiný dosud zjištěný typ mineralizace v lomu Hrabůvka v takové míře drúzovité textury nevytváří (srov. např. Losert 1957, Slobodník a Dolníček 2001). S pravděpodobným nízkým stářím by byla v souladu i velmi nízká teplota krystalizace, indikovaná přítomností jednofázových fluidních inkluzí typu L. Velmi nízké teploty vzniku spolu s izotopovým složením kyslíku a uhlíku naznačují možnou vazbu na hydrotermální systémy, z nichž vznikaly izotopově anomální vápenec (Dolníček et al. 2002) a s nimi spojená kalcit-pyrit-markazitová žilná mineralizace (Dolníček – Slobodník 2002, Kučerová-Charvátová et al. 2005) a případně i mladší jemnozrnná sideritová výplň pukliny v povariské polymetalické žíle (Dolníček 2009), u nichž je buď paleontologicky doloženo či ze superpozice předpokládáno neoidní stáří. Zjištěné údaje tedy nevylučují možnost, že studovaný krystalovaný siderit je produktem cirkulace fluid spojené s tektonickou reaktivací dané oblasti v průběhu kenozoika.

### Poděkování

Laboratorní etapa práce byla provedena s podporou grantu GAČR 205/07/P130. Poděkování dále patří Mgr. I. Jačkové (ČGS Praha) za vyhotovení izotopické analýzy sideritu.

**Literatura**

- Carothers, W. W. – Adami, L. H. – Rosenbauer, R. J. (1988): Experimental oxygen isotope fractionation between siderite-water and phosphoric acid liberated CO<sub>2</sub> – siderite. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2445–2450.
- Dolníček, Z. (2009): Nález neobvyklé mladší sideritové výplně rudní žíly v Hrabůvce (kulm Nížkého Jeseníku). – *Geol. Výzk. Mor. Slez.*, 16, 86–89. Brno.
- Dolníček, Z. (2010): Xenotim – (Y) z rudní žíly na lokalitě Zlatý důl u Hluboček (kulm Nížkého Jeseníku). – *Geol. Výzk. Mor. Slez.*, 17, 13–15. Brno.
- Dolníček, Z. – Slobodník, M. (2002): Kalcit-markazitová mineralizace s uzavřeninami uhlovodíků v kulmských drobách u Hrabůvky, Nížký Jeseník. – Sborník abstraktů z konference Slovensko-česko-poľské mineralogicko-petrograficko-ložiskové dni (27.–29. 8. 2002, Herľany), 13. Herľany.
- Dolníček, Z. – Zimák, J. – Slobodník, M. (2002): Izotopicky anomální vápenec z Hrabůvky a jeho srovnání s podobnými výskyty na Moravě. – *Geol. Výzk. Mor. Slez.* v r. 2001, 9, 48–50. Brno.
- Hoefs, J. (1997): *Stable isotope geochemistry*. 1–201, 4<sup>th</sup> ed. – Springer Verlag, Berlin, New York.
- Kučerová-Charvátová, K. – Kučera, J. – Dolníček, Z. (2005): Origin and significance of calcite-marcasite-pyrite mineralisation in siliciclastic Lower Carboniferous rocks, eastern margin of the Bohemian massif, Czech Republic. – In: Mao, J. – Bierlein, F. P. (eds.): *Mineral deposit research: meeting the global challenge*, Vol. 1, 141–143. Springer Verlag, Berlin, New York, Heidelberg.
- Losert, J. (1957): Ložiska a výskyty olověno-zinkových rud v severomoravském kulmu. – *Rozpr. ČAVU*, 67, 4, 1–61. Praha.
- Pouchou, J. L. – Pichoir, F. (1985): „PAP“ procedure for improved quantitative microanalysis. – *Microbeam Analysis*, 20, 104–105.
- Sheppard, S. M. F. (1986): Characterization and isotopic variations in natural waters. – *Rev. mineral.*, 16, 165–183.
- Slobodník, M. – Dolníček, Z. (2001): Základní charakteristika fluid z hydrotermální mineralizace u Hrabůvky, Nížký Jeseník. – *Geol. Výzk. Mor. Slez.* v r. 2000, 8, 52–54. Brno.
- Trdlička, Z. – Hoffman, V. (1975): *Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung der Gangkarbonate von Kutná Hora (ČSSR)*. – Freiberg. *Forschungshefte*, 6, 29–81. Leipzig.
- Zimák, J. – Losos, Z. – Novotný, P. – Dobeš, P. – Hladíková, J. (2002): Study of vein carbonates and notes to the genesis of the hydrothermal mineralization in the Moravo-Silesian Culm. – *J. Czech Geol. Soc.*, 47, 3–4, 111–122. Praha.
- Žák, K. – Dobeš, P. (1991): Stable isotopes and fluid inclusion in hydrothermal deposits: The Příbram ore region. – *Rozpr. Čs. Akad. Věd*, 101, 5, 1–109. Praha.