



PODMÍNKY VZNIKU HYDROTERMÁLNÍ KALCIT-KŘEMEN-SULFIDICKÉ MINERALIZACE U HRANIC

Formation conditions of the calcite-quartz-sulphidic hydrothermal mineralization near Hranice

Marek Slobodník¹, Jiří Zimák², Zdeněk Dolníček²

¹ Katedra geologie a paleontologie PřF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno, e-mail: marek@sci.muni.cz

² Katedra geologie PřF UP, tř. Svobody 26, 771 46 Olomouc, e-mail: zimak@prfnw.upol.cz, dolnicek@prfnw.upol.cz

(25-12 Hranice)

Key words: Devonian, veins, calcite, fluids, isotopes

Abstract

There are numerous calcite veins with quartz and little sulphides that cut through the Devonian limestones near Hranice. They are assumed to be a post-Variscan mineralization stage. Low temperature fluids (50 to 100 °C), from which hydrothermal minerals precipitated, can be best interpreted as mainly basinal fluids (type H₂O-NaCl-CaCl₂). The fluid system has been influenced by meteoric and marine water (δ¹⁸O of fluids between -7 and 0 ‰ SMOW). Highly variable precipitation conditions are indicated by zonal structures of most mineral phases. Such conditions are comparable with other vein type mineralizations in the Moravo-Silesian Paleozoic.

Úvod

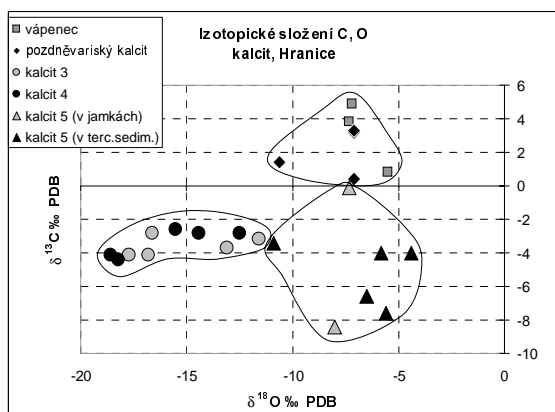
V devonských vápencích v okolí Hranic jsou četné výskyty hydrotermální mineralizace žilného typu, která je předmětem systematického výzkumu zaměřeného na hydrotermální procesy v moravskoslezském paleozoiku (grant GAČR 205/00/0356). Lokalita Hranice (lom cementárny, sv. okraj kry Maleníku, v. od města Hranice) reprezentuje významnější mineralizaci v karbonátovém prostředí a navazuje na výzkumy hydrotermálních procesů v karbonátech Moravského krasu (Slobodník et al. 1999) nebo na Ostravsku ve vrtech NT-1 a Ja-9 (Slobodník et al. 2001, Dolníček et al. 2001). V devonských vápencích uvedených oblastí byly zatím vždy zjištěny dvě základní skupiny hydrotermálních žil. Pozdně variské, prakticky čistě kalcitové žíly (± malé množství křemene) jsou strukturálně a geneticky spjaty s variskými plastickými deformacemi. Tato mineralizace je přítomna i v hranickém devonu (kalcity 1 a 2) – jde o žilky tvořené mléčně bílým kalcitem s mocnostmi do 1-2 cm, různé prostorové orientace, často nepravidelně se křížující a síťovitě prostupující devonskými vápenci (popis těchto žilek uvádí již Losert 1955). Mladší povariskou mineralizací se zabývá tento příspěvek.

V rámci mineralogických a ložiskově geologických výzkumů v prostoru Nížkého Jeseníku a Oderských vrchů byly hydrotermálními projevy v hranickém devonu studovány Losertem (1955), který je geneticky spojoval se skrytým granitoidním magmatismem. V posledním období se mineralogii hydrotermálních výskytů v hranickém devonu zabývali Gadas – Hrazdil (2000).

Základní znaky povariské mineralizace

Za produkt povariských hydrotermálních procesů v lomu u Hranic lze považovat relativně mohutné žíly (o mocnosti obvykle do 0,5 m) převážně směřů VSV-ZJZ a SSV-JJZ, pro něž je typická minerální asociace křemen-kalcit±sulfidy. Žilovina má převážně masivní texturu, v některých úsecích je páskovaná, jinde brekciovitá, příp. i kokardovitá. Vedle křemene šedé až mléčně bílé barvy je přítomen záhnědovitý křemen i křemen lehce nafialovělý (až ametyst). Karbonáty jsou v námi studovaných vzorcích zastoupeny pouze kalcitem (Losertem 1955 uváděné karbonáty dolomit-ankeritové řady jsme nezjistili). Křemen a kalcit byly ve studovaném materiálu zjištěny ve dvou generacích (kalcity 3 a 4). Sulfidy jsou zastoupeny zřídka, hlavně chalkopyritem a pyritem. Fluorit popisovaný Losertem (1955) zatím nebyl během posledních výzkumů nalezen.

Do mladšího mineralizačního stádia patří kalcit 5, jenž bývá výrazně hrubozrnnější, čistější, s odstíny šedé, béžové až medově žlutohnědé. Kromě sporadických žilek ve vápenci tvoří kalcit 5 i nepravidelné agregáty až koule s radiálním uspořádáním kalcitových zrn, uložené v jílovitopísčitéch sedimentech, které tvoří výplň širokých poruch a krasových kapes ve vápencích. Proto se domníváme, že jde o tercierní sedimenty (Dvořák 1957) a stáří těchto kalcitů by mělo být stejné či menší. Totéž platí i o nálezech kalcitů v jamkách (vrtbách) v devonském vápenci po vrtavých tercierních mořských organismech (Mikuláš – Pek 1995).

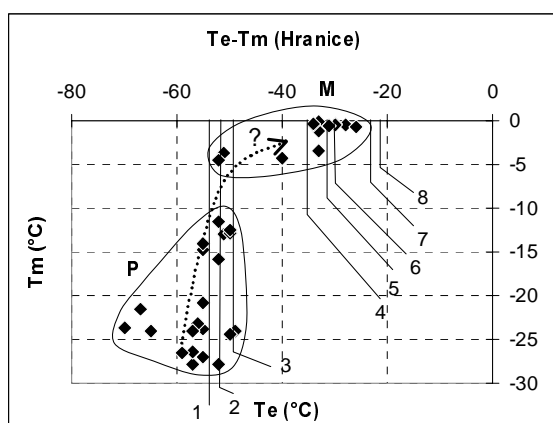


Obr. 1 - Izotopické složení C a O ve vápenci a hydrotermálních kalcitech (Hranice).

Fig. 1 - Isotopic composition of C and O in limestone and hydrothermal calcites (Hranice).

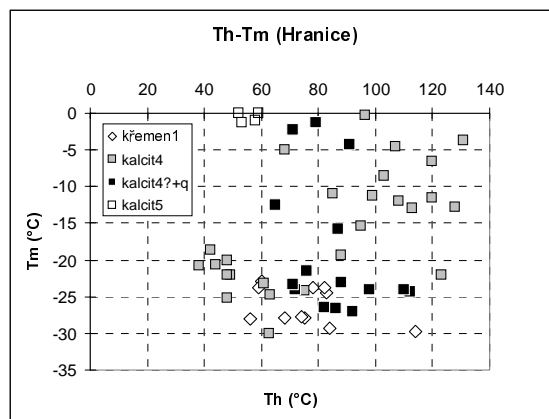
Izotopická charakteristika hydrotermálních karbonátů

Diagram izotopického složení O a C v kalcitech (obr. 1) zřetelně ukazuje tři oddělené skupiny analýz odpovídající jednotlivým generacím. Studovaná skupina kalcitu 3 a 4 vykazuje menší rozptyl v hodnotách $\delta^{13}\text{C}$ (-2,6 až -4,4 ‰ PDB) a větší rozptyl hodnot $\delta^{18}\text{O}$ (-11,6 až -18,6 ‰ PDB). Výsledky provedených izotopických analýz naznačují genetickou podobnost kalcitu 3 a 4 (lze předpokládat jejich vznik z fluid obdobného charakteru). V případě skupiny kalcitů 5 (ze zřetelných terciérních struktur) je patrný rozptyl jak u izotopů O tak C. Třetí skupina, která leží již v kladných hodnotách $\delta^{13}\text{C}$, patří analýzám vápenců a pozdněvariským syntektonickým kalcitům.



Obr. 2 - Eutektické teploty a teploty tání ledu fluidních systémů naměřené v inkluzích křemene a kalcitů generace 3, 4 a 5. Číslované linie vyznačují T_e čistých systémů (Borisenko 1977): 1 – NaCl-CaCl₂-H₂O ($T_e = -55^\circ\text{C}$), 2 – MgCl₂-CaCl₂-H₂O ($T_e = -52,2^\circ\text{C}$), 3 – CaCl₂-H₂O ($T_e = -49,8^\circ\text{C}$), 4 – MgCl₂-KCl-H₂O ($T_e = -37,8^\circ\text{C}$), 5 – MgCl₂-NaCl-H₂O ($T_e = -35,0^\circ\text{C}$), 6 – MgCl₂-H₂O ($T_e = -33,6^\circ\text{C}$), 7 – NaCl-KCl-H₂O ($T_e = -23,5^\circ\text{C}$), 8 – NaCl-H₂O ($T_e = -21,2^\circ\text{C}$)

Fig. 2 - Eutectic temperatures (T_e) and melting temperatures of ice (T_m) of fluid systems measured in inclusions of quartz and generations of calcites 3, 4 and 5. Numbered lines indicate T_e of pure fluid systems (Borisenko 1977).



Obr. 3 - Teploty T_H a T_M z inkluzí hydrotermálních minerálů (Hranice).

Fig. 3 - Temperatures of T_H and T_M from inclusions of hydrothermal minerals (Hranice).

Chemické a fyzikální vlastnosti hydrotermálních roztoků

Naměřené eutektické teploty (T_e) v primárních inkluzích kalcitů 3 a 4 spadají nejčastěji do skupiny P a jen málo do skupiny M (obr. 2). To znamená, že dominantními kationty chloridových roztoků byl Ca²⁺, Na⁺ a Mg²⁺. Trend změny chloridových systémů naznačený na obr. 2 není zatím jednoznačně potvrzen.

Skupina hodnot M reprezentuje fluida s vyššími T_M , tzn. nižšími salinitami. Vyšší T_e indikují jiné chloridové systémy s Mg²⁺, Na⁺ a K⁺. T_e blízko $-21,2^\circ\text{C}$ zaznamenány nebyly, a proto čistý systém H₂O-NaCl v inkluzích nelze předpokládat. Nízkosalinní chloridové systémy ukazují na podíl mořské vody (např. Dubois – Marignac 1997).

Teploty homogenizace (T_H) se u inkluzí v kalcitech 3 a 4 a v křemenu pohybují nejčastěji mezi 50 až 100°C. Vyšší T_H patrně na diagramu (obr. 3) je možné vysvětlit deformačním porušením hermetičnosti inkluzí. Projevuje se zvětšenou bublinou plynu při pokojové teplotě a u kalcitů k němu dochází snadno. Zásadní rozdíly v rozsahu T_H mezi těmito minerálními fázemi nejsou patrné. Salinity jsou spíše vyšší, soustředěné v intervalu 21,7 až 27,4 hm. % ekv. NaCl (indikované T_M mezi -19 až -28°C , Bodnar 1993). Zřetelný je však rozptyl až do velmi nízkých salinit (vysoké T_M). Protože všechny minerální fáze jsou zřetelně zonální, je možné uvažovat o měnícím se charakteru fluid a podmínek krystalizace minerálů. Příčinou může být izotermální (v rozsahu zjištěných T_H) míchání dvou fluid s rozdílnou salinitou. Nízkosalinní a nízkoteplotní fluida jsou běžně zjišťována v inkluzích mladšího kalcitu 5 (obr. 3).

Geneze fluid

Pro výpočet izotopického složení hydrotermálních fluid (frakcionační rovnice podle O'Neil et al. 1969, Friedman – O'Neil 1977) byly použity teploty homogenizace (pro kalcit 3 a 4) a nebo pouze odhadnuté teploty uzavření fluid (kalcit 5). V tab. 1 jsou uvedeny rozsahy izotopického složení kyslíku fluid pro jednotlivé generace kalcitu.

typ kalcitu	85°C (T_H)	50°C	30°C
kalcit 3 a 4	-7,1/-0,1		
kalcit v "koulích"		-4.2	-7.8
kalcit ve "vrtbách"		-0.6	-4.2
kalcit medový		+2,3	-1.3

Tab. 1 - Izotopické složení mateřských fluid ($\delta^{18}\text{O}$ ‰ SMOW) kalcitů pro různé teploty vzniku.

Tab. 1 - Isotopic composition of the parent fluids of calcites ($\delta^{18}\text{O}$ ‰ SMOW) for different origin temperatures.

Pro kalcity 3 a 4 (pro průměrnou $T_H = +85^\circ\text{C}$) vychází izotopické složení, které odpovídá významnějším zastoupení meteorické vody v případě záporných hodnot (-7,1) až po výraznější zastoupení mořské vody (-0,1). U tzv. "terciérních kalcitů" (v koulích a vrtbách) je možné očekávat významný podíl meteorické vody, resp. mořské vody u medového kalcitu s hodnotami $\delta^{18}\text{O}$ okolo 0 ‰ SMOW (+2,3 až -1,3). Zápornější hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ pro tyto kalcity svědčí také pro výraznější zastoupení např. organické hmoty jako zdroje uhlíku.

Výzkum je součástí grantového úkolu GAČR 205/00/0356.

Literatura:

- Bodnar, R. J. (1993): Revised equation and table for determining the freezing point depression of H_2O -NaCl solutions. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 683-684.
- Borisenko, A. S (1977): Izučeniye solevovo sostava rastvorov gazovo-židkikh vklučeniij v mineralach metodom kriometrii. – *Akad. Nauk SSSR, Sibir. odd.*, 8, 16-27. Novosibirsk.
- Dolníček Z. – Fojt, B. – Slobodník, M. (2001): Podmínky vzniku hydrotermální mineralizace z vrtu Janovice-9. – *Geol. výzk. Mor. Slez. v r. 2000*, 8, 42-44. Brno.
- Dubois, M. – Marignac, C. (1997): The H_2O -NaCl- MgCl_2 ternary phase diagram with special application to fluid inclusion studies. – *Econ. Geol.*, 92, 114-119.
- Dvořák, J. (1957): Příbojový reliéf tortonského moře v oblasti hranického devonu. – *Čas. Mineral. Geol.*, 2, 2, 120-127. Praha.
- Friedman, I. – O'Neil, J. R. (1977): Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 440-KK, 49p.
- Gadas P. – Hrazdil V. (2000): Mineralogické nálezy v okolí Hranic na Moravě. – *Minerál*, 7, 5, 374-378. Brno.
- Losert, J. (1955): Význam hydrotermálních minerálů pro stanovení karpatského stáří některých střížných dislokací v hranickém devonu. – *Acta Univ. Carol., Geol.*, 1955, 229-264. Praha.
- Mikuláš, R. – Pek, I. (1995): Tertiary borings in Devonian limestone rockgrounds from Hranice (northern Moravia, Czech Republic). – *Věst. Čes. geol. Úst.*, 70, 1, 19-26. Praha.
- O'Neil, J. R. – Clayton, R. A. – Mayeda, T. K. (1969): Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. – *J. Chem. Phys.*, 51, 5547-5558.
- Slobodník, M. – Muchez, Ph. – Viaene, W. – Žák, L. (1999): Geologický význam výskytu Zn-Pb mineralizace v devonských vápencích Moravského krasu. – *Geol. výzk. Mor. Slez. v r. 1998*, 6, 90-92. Brno.
- Slobodník, M. – Muchez, Ph. – Dolníček, Z. (2001): Zn-Pb-Cu mineralization in reef carbonates beneath the Upper Silesian Basin, Czech Republic: possible extremity of the Silesian-Cracow MVT district. – In: A. Piestrzynski et al.: *Mineral deposits at the beginning of the 21st century*, A.A. Balkema Publishers, pp. 209-212.

Shrnutí a závěr

Fluida, z nichž vznikaly popsané křemen-kalcitové žíly se sulfidy, tvořily nízkoteplotní vodné chloridové systémy hlavně typu H_2O -NaCl- CaCl_2 a další roztoky s kationty Mg^{2+} a K^+ . Salinita roztoků kolísala. Vysokosalinní fluida typu H_2O -NaCl- CaCl_2 jsou typické sedimentární solanky, jejichž cirkulace v horninách a chemické složení jsou postupně ovlivňovány přínosy mořské a meteorické vody (velmi nízké salinity). Na takovou dynamickou cirkulaci ukazuje zonální stavba, mikrotermometrická a izotopická data.

Podobný charakter mineralizací i fluid byl již zjištěn i na dalších, dosti vzdálených lokalitách např. v Moravském krasu (Slobodník et al. 1999 aj.) nebo na Ostravsku. Získané výsledky ukazují na zdroj v sedimentárních souvrstvích a na migraci fluid v paleozoických, mezozoických a/nebo terciérních sedimentech.