

# PŮVOD A CHEMICKÉ SLOŽENÍ FLUID POVARISKÉ HYDROTERMÁLNÍ MINERALIZACE NA LOKALITĚ ZLATÝ DŮL U HLUBOČEK (SPODNÍ KARBON NÍZKÉHO JESENÍKU)

Origin and chemical composition of fluids of post-Variscan hydrothermal mineralization at locality Zlatý důl near Hlubočky (Lower Carboniferous of the Nížký Jeseník Upland)

Michaela Kotlánová<sup>1,2</sup>, Zdeněk Dolníček<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 267/2, 611 37, Brno; e-mail: kotlmi@seznam.cz

<sup>2</sup> Katedra geologie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, 17. listopadu 12, 771 46, Olomouc; e-mail: dolnicek@prfnw.upol.cz

(25-11 Hlubočky)

**Key words:** Lower Carboniferous, Nížký Jeseník, hydrothermal mineralization, fluid inclusions, stable isotopes, crush-leach analyses

## Abstract

Origin and chemical composition of fluids of hydrothermal ore veins at historical deposit Zlatý důl near Hlubočky (Lower Carboniferous of the Nížký Jeseník Upland) were studied using petrography, microthermometry and crush-leach analysis of fluid inclusions and analysis of stable isotopes of oxygen and carbon in carbonates, oxygen in quartz and sulphur in sulphides. Studied mineralization has epithermal and partly mesothermal character ( $T_h = < 50$  to 293 °C). The  $H_2O$ -NaCl-CaCl<sub>2</sub> system is mostly enclosed in the primary fluid inclusions in minerals of post-Variscan ore veins. These fluids had low to medium homogenization temperatures (68 to 293 °C) and moderate to high salinities (19–27 wt. % NaCl eq.). In contrast, low to moderate salinity (0–10 wt. % NaCl eq.) fluids of the system  $H_2O$ -NaCl-KCl-(MgCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>2</sub>) with low homogenization temperatures (< 50 to 110 °C) were enclosed in secondary fluid inclusions. The main source of water was probably evaporated seawater for older fluids. The source of carbon was in carbon of the homogenized Earth's crust and partly in carbon of organic matter. Meteoric water is the main source for younger fluids. Origin of sulphur of sulphides is in the surrounding Lower Carboniferous sediments (shales). The high content of SO<sub>4</sub> in fluids hosted by Fe-rich dolomite suggests the origin of the fluids in the evaporated Permian basins. Studied older quartz-galena vein is probably Variscan in age. Genetically similar mineralization can be found also at other localities in the Moravo-Silesian Lower Carboniferous (Culm, siliciclastics of the Lower Carboniferous age).

## Úvod

Lokalita Zlatý důl se nachází v kulmu Nížkého Jeseníku, konkrétně v moravickém souvrství, cca 9 km sv. od Olomouce. Ve středověku se zde těžily polymetalické Cu-Pb-(Au?)-(Ag?) rudy, zejména galenit, ze kterého bylo získáváno stříbro (Novák – Štěpán 1984). Horninové prostředí v okolí lokality je reprezentováno kulmskými sedimenty (klastika spodního karbonu), převážně jílovými břidlicemi a prachovci, které se střídají s polohami drob. Podél potoka Zlatý důl, který je pravostranným přítokem řeky Bystřice, můžeme nalézt haldičky s úlomky hydrotermální žiloviny. Hlušina žil je křemenná, křemen-karbonátová či karbonátová. Sulfidické minerály jsou zastoupeny hlavně chalkopyritem a galenitem, méně pak sfaleritem a pyritem. Nalezen byl i primární chalkozín (Novotný – Pauliš 2006), anatas (Zimák 1984), baryt a minerály vzácných zemin (synchysit, xenotim a minerály skupiny crandallitu) (Dolníček 2010; Kotlánová 2015). Na žilách ve Zlatém dole byly zjištěny dvě generace křemene. Starší mléčně bílý hrubozrnný křemen tvoří samostatné žíly a z rudních minerálů je na něj vázán pouze galenit. Mladší křemen je našedlý, jemnozrnný až středně zrnitý, uzavírá v sobě chalkopyrit a další sulfidické minerály. Z karbonátů je hojný dolomitický karbonát, který svým chemickým složením odpovídá dolomitu až Fe-bohatému dolomitu (Zimák – Večeřa 1991; Kotlánová 2015), méně pak kalcit. Hydrotermální mineralizací ze Zlatého dolu se již zabývala

řada autorů (např. Dolníček 2010; Dolníček – Filip 2008; Kotlánová – Dolníček 2014; Novotný – Pauliš 2006, 2009; Novotný et al. 2008; Zimák – Večeřa 1991; Zimák et al. 2002). Většina uvedených publikací byla zaměřena hlavně na mineralogii hydrotermálních žil, ovšem o podmínkách vzniku žil, původu a chemickém složení fluid formujících mineralizaci zatím příliš mnoho poznatků nemáme. Zimák et al. (2002) studovali fluidní inkluze v jednom vzorku mladšího křemene ze Zlatého dolu. U primárních inkluzí byly změřeny homogenizační teploty v rozmezí 114–132 °C a salinita byla okolo 23 hm. % NaCl ekv. Zimák a Večeřa (1991) analyzovali stabilní izotopy síry v sulfidech a uvažují o původu síry v kulmských sedimentech.

## Metodika a materiál

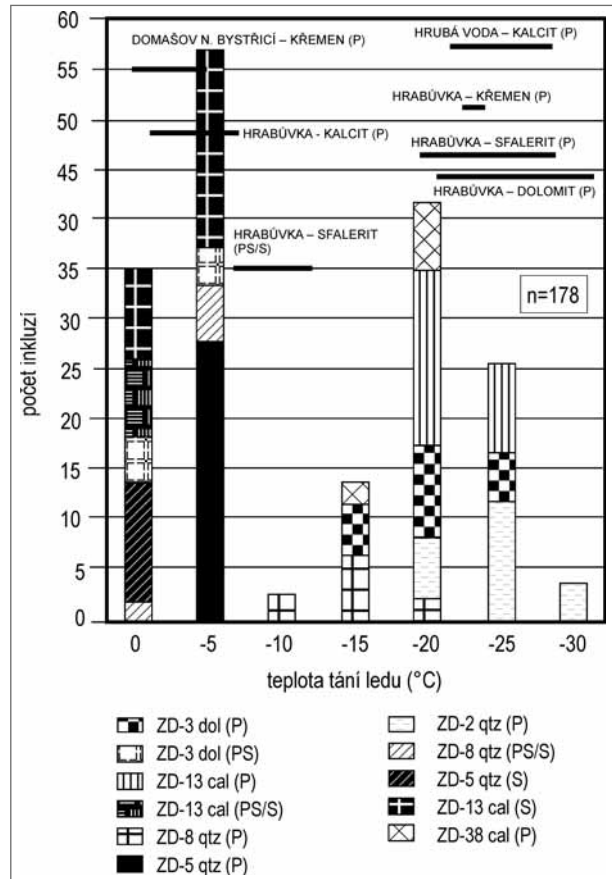
Na haldách ve Zlatém dole byly v letech 2012–2015 odebrány vzorky žiloviny k následnému studiu. Z reprezentativních vzorků byly vyhotoveny oboustranně leštěné destičky. Mikrotermometrická měření byla provedena na aparatuře Linkam THMSG 600 instalované na polarizačním mikroskopu Olympus BX-51 na Katedře geologie PŘF UP v Olomouci. U inkluzí byly měřeny následující parametry:  $T_f$  – teplota zamrznutí,  $T_h$  – teplota homogenizace,  $T_{mice}$  – teplota tání posledního krystalku ledu a  $T_e$  – teplota eutektika. Salinita byla vypočítána dle Bodnara (1993). Pro genetické typy fluidních inkluzí byly použity

následující zkratky: P – primární, PS – pseudosekundární a S – sekundární.

Vzorky křemene a karbonátu, určené pro studium výluhů fluidních inkluzí, byly podrceny na frakci 0,3–1,1 mm a vzorky křemene byly povařeny v HNO<sub>3</sub> a následně v destilované vodě. Vzorky byly vysušeny a pod binokulárním mikroskopem z nich byly odseparovány jiné minerální fáze a nečistoty. Odvážené množství (1 g) bylo odesláno na Montanuniversität do Leobenu, kde následovalo promytí vzorků v deionizované vodě a následné sušení vzorků při teplotě 50 °C. Vysušený vzorek o hmotnosti 1 g byl poté rozetřen v achátové misce společně s 5 ml deionizované vody. Vzniklá suspenze byla přefiltrována přes 0,2 μm nylonový filtr. Filtrát byl analyzován v iontovém chromatografu Dionex DX-500. Detekční limity: Cl (10 ppb), Br (2 ppb), F (5 ppb), I (0,1 ppb) a SO<sub>4</sub> (10 ppb). Analýzy provedl prof. W. Prochaska.

Izotopové složení C a O v karbonátech a S galenitů bylo analyzováno v ČGS v Praze na hmotnostním spektrometru Finnigan MAT 251 Mgr. I. Jačkovou. Z karbonátů byl 100 % kyselinou fosforečnou ve vakuu uvolněn CO<sub>2</sub>. Sulfidy byly ve vakuu oxidovány oxidem měďnatým na SO<sub>2</sub> za teploty 800 °C. Jako standardů bylo použito pro uhlík PDB, pro kyslík SMOW a pro síru CDT. Přesnost měření pro kyslík byla ±0,1 ‰, pro uhlík ±0,05 ‰ a pro síru ±0,2 ‰. Pro výpočet izotopového složení C, O a S fluid byly použity rovnice dle Zheng (1993, 1999), Ohmoto – Rye (1979) a O’Neila et al. (1969).

Vzorky křemene pro studium izotopů kyslíku byly odseparovány od okolní horniny a jiných minerálních fází. Následně byly vzorky povařeny v HCl a následně i v HNO<sub>3</sub>. Následovalo propláchnutí vzorků ve vroucí destilované vodě. Usušené vzorky byly rozetřeny na analytickou jemnost v achátové misce. Poté byly vzorky odeslány na analýzy na pracoviště izotopové geochemie na univerzitě v Tübingenu. Analýzy byly provedeny dr. H. Taubaldem na hmotnostním spektrometru Finnigan MAT 253. Kyslík se z křemene uvolňoval fluoračním činidlem BrF<sub>5</sub> za teploty 500–650 °C a následně se redukoval uhlíkem na CO<sub>2</sub>. Chyba měření je max. 0,1 ‰.



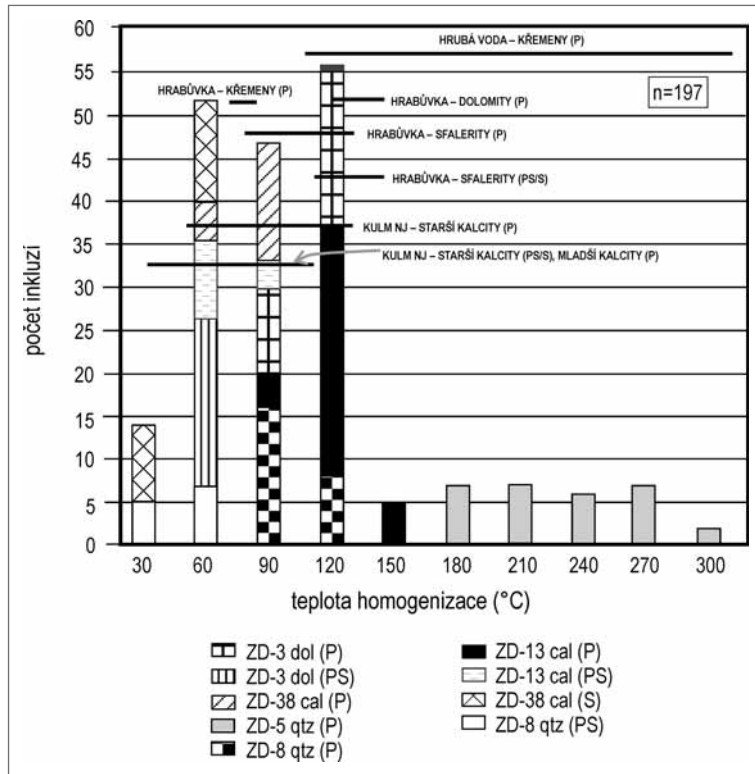
Obr. 1: Graf četnosti naměřených teplot tání posledního krystalu ledu fluidních inkluzí v minerálech povariských rudních žil ze Zlatého dolu a srovnání s dříve publikovanými daty (vodorovné pruhy) pro Hrabůvku (Slobodník – Dolníček 2001), Hrubou Vodou (Dolníček et al. 2003) a ostatní lokality kulmu Nížkého Jeseníku (Kučera 2009).

Fig. 1: Chart of frequency of measured melting temperatures of the last ice crystal in fluid inclusions in minerals from post-Variscan ore veins from Zlatý důl and comparison with previously published data (horizontal bands) for Hrabůvka (Slobodník – Dolníček 2001), Hrubá Voda (Dolníček et al. 2003) and other localities in Culm of the Nizký Jeseník Upland (Kučera 2009).

Tab. 1: Mikrotermometrická data fluidních inkluzí v minerálech rudních žil ze Zlatého dolu.

Tab. 1: Microthermometric data of fluid inclusions in minerals of the ore veins from Zlatý důl.

Vzorek	Minerál	Geneze	Fázové složení (stupeň zaplnění)	Velikost (μm)	T <sub>mice</sub> (°C)	T <sub>h</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	Salinita (hm. % NaCl ekv.)
ZD-3	Fe-bohatý dolomit	P	L, L+V (0,95)	2 až 7	-25,7 až -15,8	99 až 138	-55,7 až -46,8	19,5 až 26,3
		PS/S	L+V (0,95)	2 až 4	-4,3 až -0,5	49 až 62	-22,3 až -20,9	1,7 až 6,5
ZD-5	Křemen	P	L+V (0,70–0,95)	3 až 12	-4,1 až -7,0	182 až 293	-37,1 až -36,0	6,5 až 10,5
		S	L	4 až 7	-1,2 až -0,7			1,5 až 2,0
ZD-8	Křemen	P	L, L+V (0,70–0,95)	3 až 20	-22,8 až -16,2	77 až 134	-55,4 až -37,8	19,5 až 24,5
		PS	L, L+V (0,95)	2 až 5	-5,6 až -0,8	42 až 68	-23,2	1,7 až 9,2
		S	L	2 až 4	-4,3 až -0,3		-52,1 až -49,0	0,4 až 6,5
ZD-2	Křemen	P	L, L+V (0,95)	3 až 7	-26,0 až -22,3	99 až 201		24,2 až 26,3
ZD-13	Kalcit	P	L+V (0,70–0,95)	3 až 8	-27,6 až -18,4	116 až 139	-56,0 až -46,8	21,3 až 27,2
		PS	L	4 až 5	-0,3 až 0,0			0,0 až 0,4
		S	L, L+V (0,90–0,95)	4 až 8	-6,2 až -4,5	56 až 110	-37,3 až -36,8	7,0 až 9,2
ZD-38	Kalcit	P	L+V (0,95)	2 až 10	-22,1 až -16,4	68 až 94	-52,1 až -43,1	19,5 až 24,2



Obr. 2: Graf četnosti naměřených teplot homogenizace fluidních inkluzí v minerálech rudních žil ze Zlatého dolu a srovnání s dříve publikovanými daty (vodorovné pruhy) pro Hrabůvku (Slobodník – Dolníček 2001), Hrubou Vodu (Dolníček et al. 2003) a ostatní lokality kulmu Nížkého Jeseníku (Kučera 2009).  
 Fig. 2: Chart of frequency of measured homogenization temperatures of fluid inclusions in minerals from ore veins from Zlatý důl and comparison with previously published data (horizontal bands) for Hrabůvka (Slobodník – Dolníček 2001), Hrubá Voda (Dolníček et al. 2003) and other localities in Culm of the Nížký Jeseník Upland (Kučera 2009).

**Petrografie a mikrotermometrie fluidních inkluzí**

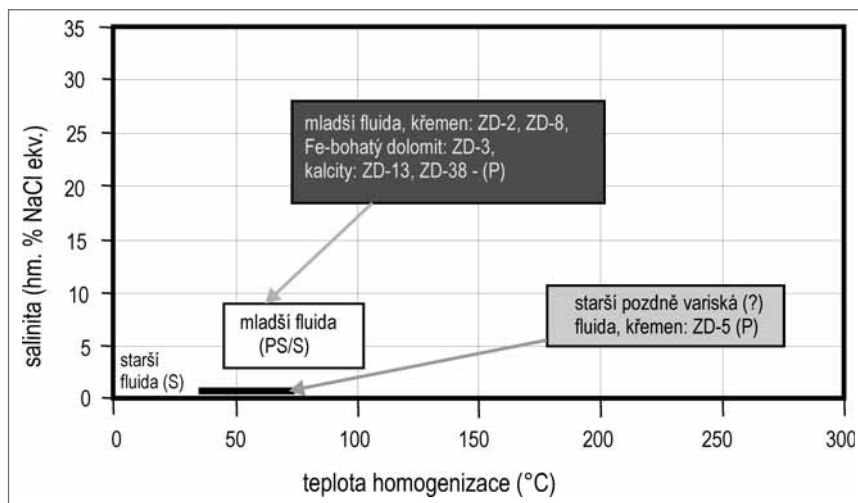
Fluidní inkluze byly studovány v křemenech (vzorky ZD-2, ZD-5, ZD-8), kalcitech (vzorky ZD-13, ZD-38) a dolomiticém karbonátu (vzorek ZD-3) z rudních žil.

Z genetického hlediska převažují u všech vzorků inkluze primární, které nalézáme podél růstových zón či soliterně nebo ve skupinkách po několika inkluzích. Dle fázového složení se jedná o plynokapalné inkluze, obsah plynné fáze je nejčastěji okolo 5 až 10 obj. %, méně často zaujímá plynná fáze až 30 obj. % (ZD-5). Tvary inkluzí jsou nejčastěji nepravidelné, spíše nahodile i tvaru negativního krystalu. U křemene (ZD-8) byly nalezeny i inkluze ve tvaru kapky. P inkluze dosahují max. velikosti 20 µm, avšak nejčastěji měřené inkluze měly velikost 4 až 8 µm. PS i S inkluze jsou nejčastěji jednofázové, kapalné. Méně často jsou dvofázové, kdy plyn zaujímá okolo 5 obj. %. Inkluze jsou většinou velmi malé (do 5 µm) a nejčastěji mají tvar kapky, oválný nebo nepravidelný.

Obsah fluidních inkluzí vymrzá za teplot -33 až -72 °C. Nejčastěji naměřené teploty eutektika (-56,0 až -43,1 °C) indikují, že ve fluidních inkluzích je uzavřen systém H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub>. U křemene starší generace (ZD-5) byl v primárních inkluzích rozpoznán i systém H<sub>2</sub>O-NaCl s příměsí Mg či Fe chloridů (T<sub>c</sub> v rozmezí -37,1 až -36,0 °C; Borisenko 1977). Teplota tání posledního krystalku ledu se pohybuje v širokém rozpětí (-27,6 až 0 °C; obr. 1), což odpovídá salinitě 0 až 27,2 hm. % NaCl ekv.

V primárních inkluzích ve všech minerálech, vyjma křemene starší generace, jsou nejčastěji uzavírána středně až výšesalinní fluida. Vysoké salinity byly zjištěny u kalcitu ze vzorku ZD-13 (21,3 až 27,2 hm. % NaCl ekv.) a u Fe-bohatého dolomitu ze vzorku ZD-3 (19,5 až 26,3 hm. % NaCl ekv.) (tab. 1). Pouze primární inkluze ve starším křemenu uzavírají nízkosalinní fluida (6,5 až 10,5 hm. % NaCl ekv.). Nejvyšší homogenizační teploty primárních inkluzí byly změřeny u křemene starší generace (ZD-5, 182 až 293 °C), nejnižší (68 až 94 °C) pak u kalcitu ze vzorku ZD-38 (tab. 1, obr. 2).

V PS a S inkluzích je často uzavírán systém H<sub>2</sub>O-NaCl, H<sub>2</sub>O-KCl nebo pouze čistá voda.



Obr. 3: Graf závislosti teplot homogenizace a salinity fluid ve fluidních inkluzích (P, PS, S – primární, pseudosekundární, sekundární) uzavíraných v minerálech rudních žil ze Zlatého dolu. Šipka značí vývojový trend fluid.

Fig. 3: Chart of relationship between homogenization temperatures and salinity of fluids in fluid inclusions (P, PS, S – primary, pseudosecondary, secondary) enclosed in minerals of the ore veins from Zlatý důl. Arrow shows fluid evolution trend.

Tab. 2: Výsledky analýz izotopového složení kyslíku a uhlíku v karbonátech a kyslíku v křemenech ze Zlatého dolu a vypočtené izotopové složení fluid.

Tab. 2: The results of analysis of isotopic composition of oxygen and carbon in carbonates and oxygen in quartz from Zlatý důl and calculated isotopic composition of fluids.

Vzorek	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{fluid}}$ (‰ PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ (‰ SMOW)	Th (°C)
kalcit (ZD-13)	-7,9	-11,0 až -9,9	-11,9	18,6	3,1 až 5,2	116 až 139
Fe-bohatý dolomit (ZD-3)	-1,7	-7,2 až -5,0	-17,3	13,1	-5,4 až -1,3	99 až 138
křemen (ZD-8)				15,2	-9,4 až -1,8	77 až 134
křemen (ZD-5)				15,4	2,5 až 8,1	182 až 295

Inkluze jsou často pouze jednofázové a jsou v nich uzavřena nízkosalinní fluida (0,0 až 9,2 hm. % NaCl ekv.). PS a S inkluze s obsahem plynné fáze homogenizují na kapalinu za teplot 42 až 110 °C. Nejvyšší homogenizační teploty PS/S inkluzí byly naměřeny u kalcitu (ZD-13), nejnižší naopak u křemene mladší generace (ZD-8, tab. 1, obr. 2).

V grafu závislosti teplot homogenizace a salinity fluid (obr. 3) můžeme pozorovat dva vývojové trendy:

1) Vývoj od starších středně teplotních (182 až 293 °C) (pozdně variských?), níže až středně salinních (6 až 10 hm. % NaCl ekv.) fluid systému  $\text{H}_2\text{O}$ -NaCl-( $\text{FeCl}_2$ - $\text{MgCl}_2$ ) v primárních inkluzích u staršího křemene (ZD-5) k nízkoteplotním (< 50 °C), nízkosalinním fluidům (okolo 2 hm. % NaCl ekv.) v sekundárních inkluzích z téhož vzorku.

2) Vývoj od středně teplotních (68 až 201 °C), výše salinních (19 až 27 hm. % NaCl ekv.) mladších fluid systému  $\text{H}_2\text{O}$ -NaCl- $\text{CaCl}_2$ -( $\text{MgCl}_2$ - $\text{FeCl}_2$ ) v primárních inkluzích v kalcitech, křemenech mladší generace a v dolomitickém karbonátu směrem k nízkoteplotním (< 50 až 68 °C), nízkosalinním (0 až 9 hm. % NaCl ekv.) fluidům systému  $\text{H}_2\text{O}$ -NaCl-( $\text{CaCl}_2$ -KCl) v S, případně PS inkluzích v uvedených minerálech.

### Izotopové složení S, C a O

Bylo studováno izotopové složení síry galenitu starší a mladší generace ze Zlatého dolu. U galenitu starší generace byla naměřena hodnota  $\delta^{34}\text{S}$  -19,2 ‰ CDT a u galenitu mladší generace byla zjištěna mírně vyšší hodnota  $\delta^{34}\text{S}$  -16,8 ‰ CDT. Obdobné hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  zjistili i Zimák a Večeřa (1991) u dalších sulfidických minerálů ze Zlatého dolu. Zmínění autoři uvádějí hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  pro pyrity v rozmezí od -16,6 do -19,0 ‰ CDT, pro sfalerity -17,0 až -18,6 ‰ CDT a pro chalkopyrity -17,0 až -18,0 ‰ CDT.

Analyzováno bylo i izotopové složení uhlíku a kyslíku dvou žilných karbonátů. Nižší hodnota  $\delta^{13}\text{C}$  (-7,9 ‰ PDB) byla zjištěna u hrubozrnného kalcitu (ZD-13; tab. 2), přičemž hodnota  $\delta^{18}\text{O}$  u téhož vzorku byla vyšší (18,6 ‰ SMOW) oproti dolomitickému karbonátu, u kterého byla hodnota  $\delta^{13}\text{C}$  -1,7 ‰ PDB a hodnota  $\delta^{18}\text{O}$  13,1 ‰ SMOW. Z těchto naměřených hodnot bylo za použití homogenizačních teplot fluidních inkluzí vypočítáno izotopové složení kyslíku a uhlíku fluid (tab. 2).

Izotopové složení kyslíku žilného křemene bylo studováno u starší a mladší generace křemene ze Zlatého dolu. Starší křemen ze vzorku ZD-5 měl hodnotu  $\delta^{18}\text{O}$  15,4 ‰ SMOW. U mladšího křemene (ZD-8) byla zjištěna hodnota 15,2 ‰ SMOW.

### Chemické složení výluhů fluidních inkluzí

Výluhy fluidních inkluzí byly analyzovány u tří vzorků – u křemene starší generace (ZD-5), křemene mladší generace (ZD-8) a Fe-bohatého dolomitu (ZD-3). U obou vzorků křemene převažují výrazně chloridy nad

ostatními anionty (tab. 3). Pouze u dolomitického karbonátu byl analyzován vyšší obsah síranů ( $\text{SO}_4/\text{Cl}$  je 1,12). Z kationtů ve všech vzorcích převažuje Na (tab. 3), méně jsou pak zastoupeny kationty Ca, K a Mg.

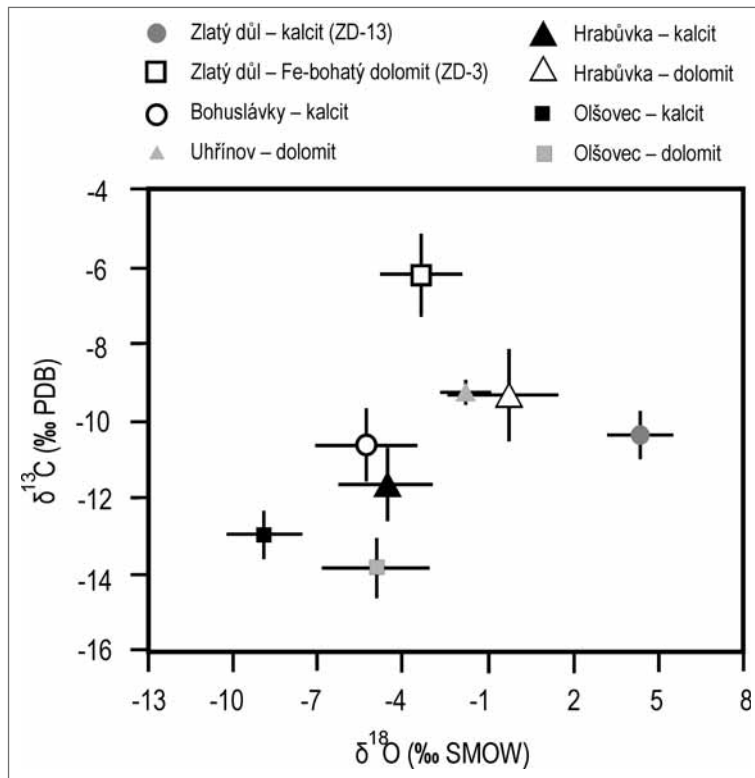
### Diskuze a závěry

Na lokalitě Zlatý důl byl prokázán vícefázový vznik mineralizace, byly zjištěny dvě generace křemene a galenitu. Ve fluidních inkluzích minerálů povariských rudních žil jsou uzavřena pouze fluida typu  $\text{H}_2\text{O}$ -soli. Dominantními kationty ve fluidech jsou Na a Ca, méně K, Mg, Fe (?). Z aniontů jsou dominantní chloridy, méně jsou zastoupeny sírany a dusičnany. Starší fluida uzavřená v primárních inkluzích křemene mladší generace, kalcitech a v dolomitickém karbonátu z povariských žil jsou středněsalinní až vysokosalinní (12 až 27 hm. % NaCl ekv.), níže až středně teplotní ( $T_h = 48$  až 201 °C). Mladší fluida v primárně-sekundárních a sekundárních inkluzích výše uvedených mi-

Tab. 3: Výsledky chemických analýz výluhů fluidních inkluzí v křemenech a Fe-bohatém dolomitu (hodnoty v ppb) a vypočtené molární poměry vybraných iontů a nábojová bilance ( $Q^+/O^-$ ). Obsahy  $\text{Fe}^{2+}$  dopočteny za předpokladu, že  $Q^+/Q^- = 1$ .

Tab. 3: The results of crush-leach analysis of fluid inclusions in quartz and Fe-rich dolomite (values in ppb) and calculated molar ratios of selected ions and charge balance ( $Q^+/O^-$ ). The contents of  $\text{Fe}^{2+}$  are calculated on the basis  $Q^+/Q^- = 1$ .

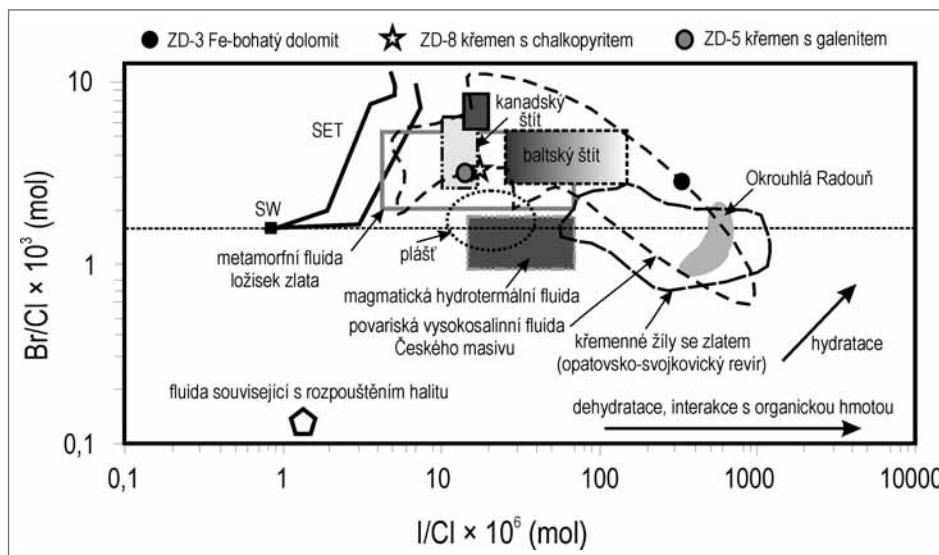
Minerál	křemen		Fe-bohatý dolomit
	ZD-8	ZD-5	ZD-3
Vzorek			
Li <sup>+</sup>	11	48	
Na <sup>+</sup>	12 913	21 440	3 578
K <sup>+</sup>	2 056	1 663	616
Mg <sup>2+</sup>	312	375	
Ca <sup>2+</sup>	5957	7196	
Fe <sup>2+</sup>	1,2	1,5	
F <sup>-</sup>	20	115	284
Cl <sup>-</sup>	31 883	51 341	5 250
Br	358	556	49
I	3,7	3,5	5,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4 320	1 108	503
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	298	433	5 880
Br/Cl × 10 <sup>3</sup>	5	4,8	4,2
I/Cl × 10 <sup>6</sup>	32	19	270
Cl/Br	201	208	240
K/Na	0,09	0,05	0,1
Ca/Na	0,26	0,19	
Cl/SO <sub>4</sub>	107	119	0,89
Q <sup>+</sup> /Q <sup>-</sup>	0,96	0,95	0,53



Obr. 4: Graf vypočtených hodnot  $\delta^{18}\text{O}$  a  $\delta^{13}\text{C}$  hydrotermálních fluid v karbonátech ze Zlatého dolu a z dalších lokalit z kulmu Nížkého Jeseníku (Kotlánová 2015). V grafu jsou vyneseny průměrné hodnoty  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$  a  $\delta^{13}\text{C}_{\text{fluid}}$ , čáry značí rozmezí hodnot  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$  a  $\delta^{13}\text{C}_{\text{fluid}}$ .  
 Fig. 4: Relationship between calculated  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  values of the hydrothermal fluids in carbonates from Zlatý důl and other localities from Culm of the Nížký Jeseník Upland (Kotlánová 2015). Data points represent average values of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$  and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{fluid}}$ , bars represent range of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$  and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{fluid}}$  values.

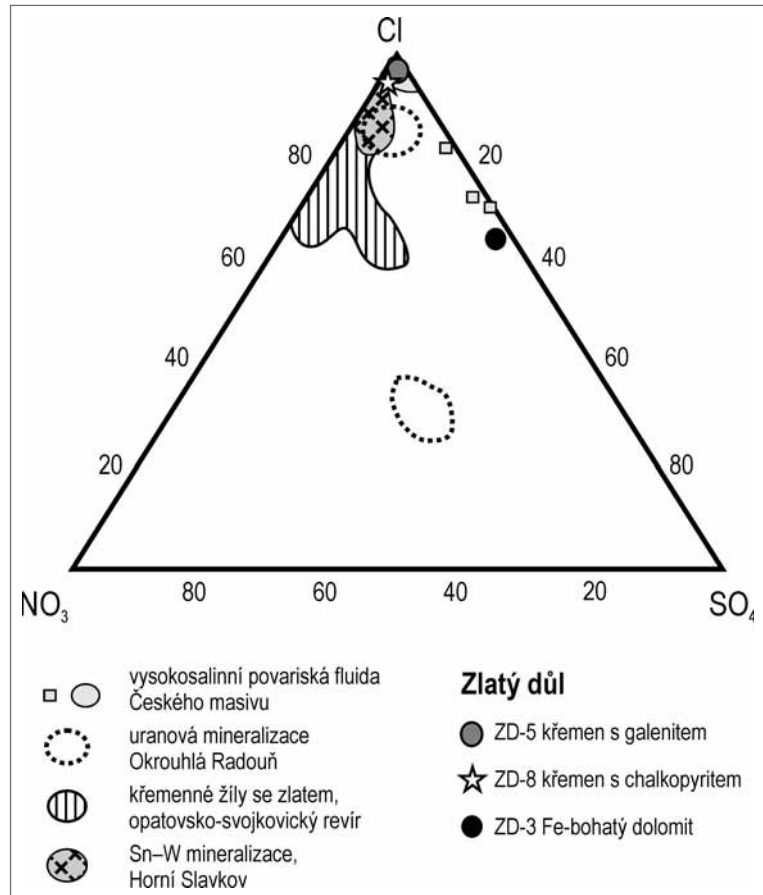
nerálů jsou nížesalinní (0 až 10 hm. % NaCl ekv.), nízkoteplotní ( $T_h = < 50$  až  $122$  °C). Mineralizace s galenitem ze vzorku ZD-5 je pravděpodobně pozdně variského stáří. Teploty homogenizace jsou poměrně vysoké ( $182$ – $293$  °C) a salinita nízká až střední (7 až 11 hm. % NaCl ekv.). Obdobnou křemennou mineralizaci s galenitem popisují Dolníček et al. (2003) z nedalekého lomu v Hrubé Vodě. Ovšem homogenizační teploty v křemenu z těchto žil jsou nižší ( $77$  až  $154$  °C pro inkluze se stupněm zaplnění 0,95, u inkluzí s větším obsahem plynu uvažují autoři o homogenizačních teplotách vyšších, pravděpodobně i nad  $350$  °C, ty však nebyly měřeny). Hodnoty  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$  kalcitu ukazují na zdroj fluid v mořské vodě, u dolomitického karbonátu se výrazněji uplatnila voda meteorická (Hladíková 1988; Hoefs 1997). Vypočtené izotopové složení uhlíku fluid odpovídá uhlíku homogenizované zemské kůry a částečně uhlíku organické hmoty (nejvíce záporné hodnoty u dolomitického karbonátu). Na obrázku 4 vidíme závislost  $\delta^{13}\text{C}_{\text{fluid}}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$  v karbonátech a porovnání s karbonáty z dalších lokalit v kulmu Nížkého Jeseníku. Karbonáty z ostatních lokalit vykazují velmi podobné hodnoty  $\delta^{13}\text{C}_{\text{fluid}}$  i  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ . Vypočítané izotopové složení kyslíku fluid křemene (tab. 2) ukazuje na zdroj v meteorické vodě a částečně i ve vodě mořské (Hladíková 1988; Hoefs 1997). Naměřené homogenizační teploty u všech

měřených inkluzí s velkou pravděpodobností neodpovídají skutečným teplotám krystalizace minerálů. Uvažujeme-li, že fluidní inkluze byly zachyceny z homogenního fluida, pak skutečné teploty vzniku budou vyšší a vypočítané izotopové složení fluid se bude posouvat směrem ke kladnějším hodnotám. V tomto případě je možné uvažovat i o dalším zdroji vyjma mořských a meteorických vod. V potaz přicházejí magmatické či metamorfní vody. Hoefs (1997) uvádí hodnoty  $\delta^{18}\text{O}$  mezi  $+6$  a  $+10$  ‰ SMOW pro magmatické vody. Pro metamorfní vody jsou typické hodnoty  $\delta^{18}\text{O}$   $+5$  až  $+25$  ‰ SMOW (Taylor



Obr. 5: Diagram I/Cl vs. Br/Cl výluhů fluidních inkluzí ze Zlatého dolu a jejich srovnání s fluidy různého původu (upraveno podle Dolníčka et al. 2009, SW – mořská voda, SET – linie evaporace mořské vody). Data pro opatovsko-svojkovický revír převzata z Potočkové (2013) a pro Okrouhlou Radouň z Dolníčka et al. (2014).  
 Fig. 5: I/Cl vs. Br/Cl plot of fluid inclusions leachates from Zlatý důl and comparison with fluids of various origins (modified from Dolníček et al. 2009), SW – seawater, SET – seawater evaporation trajectory. Data for Opatov-Svojkovice district are from Potočková (2013) and for Okrouhlá Radouň from Dolníček et al. (2014).

1974). Vyšší hodnoty  $\delta^{18}\text{O}$  fluid mohou také znamenat, že došlo k izotopové výměně kyslíku fluid a hornin za zvýšených teplot (Hoefs 1997). Nicméně hlavním zdrojem fluid v křemenech, kalcitech a Fe-bohatém dolomitu je pravděpodobně mořská voda, ve většině případů středně až vysoce evaporovaná, která je obsažena zejména ve starších fluidech. Molární poměry Cl/Br ve fluidech ze Zlatého dolu (200–240) odpovídají evaporitovým solankám (Labus – Grmela 2004). I vysoké obsahy  $\text{SO}_4$  ve fluidech Fe-bohatého dolomitu ze Zlatého dolu podporují názor o původu fluid v kontinentálních evaporovaných jezerech, pravděpodobně permského stáří (Perry – Montgomery 1980; Schreiber et al. 2007). Na formování mineralizace se podílela i voda meteorická, která byla zjištěna dle hodnot  $\delta^{18}\text{O}$  ve fluidech mladší mineralizace. Tato fluida jsou převážně nízkosalinní. V grafu Br/Cl vs. I/Cl (obr. 5) vykazují oba analyzované vzorky křemene shodu s povariskými solankami Českého masivu a taktéž se solankami z kanadského štítu. Pro tyto solanky jsou charakteristické vysoké obsahy Na, Ca a Cl a nízké obsahy Mg, K a  $\text{SO}_4$ , obsahy Ca jsou většinou vyšší než obsah Na. Tyto solanky odpovídají dle izotopového složení kyslíku evaporované mořské vodě či sedimentárním pánevním solankám (Perry – Montgomery 1980). Poměr I/Cl je u všech vzorků vyšší než u mořské vody (obr. 5). U dolomitického karbonátu (ZD-3) byl poměr I/Cl nejvyšší ( $270 \times 10^{-6}$ ). Nárůst obsahu I může být způsoben interakcí s organickou hmotou (Kendrick et al. 2002), která může pocházet z okolních kulmských břidlic, s nimiž fluida interagovala. Molární poměry Cl/Br jsou poměrně nízké, nejnižší poměr byl analyzován u křemene mladší generace (201), naopak nejvyšší u Fe-bohatého dolomitu (240). Mladší křemen má nejvyšší obsah  $\text{NO}_3$  (4 320 ppb), kdežto u Fe-bohatého dolomitu byl analyzován obsah nejnižší (503 ppb). Obsahy Li a I jsou ve všech vzorcích velmi nízké (tab. 3), Br a F vykazují také poměrně nízké obsahy, nejvyšší obsah Br byl analyzován u staršího křemene (556 ppb). Nábojová bilance je vyrovnaná u obou vzorků křemene ( $Q^+/Q^-$  je 0,95 a 0,96). Hodnoty  $Q^+/Q^-$  nižší než 1 ukazují na přítomnost nějakého kationtu, který nebyl analyzován. Při mikrotermometrickém studiu fluidních inkluzí byly relativně často měřeny teploty eutektika od  $-36^\circ\text{C}$  do  $-38^\circ\text{C}$ , což by mohlo svědčit pro přítomnost  $\text{FeCl}_2$  v hydrotermálním roztoku (Borisenko 1977). Vypočítaný obsah  $\text{Fe}^{2+}$  ve výluhu (za předpokladu  $Q^+/Q^- = 1$ ) je však velmi nízký (pouze 1,2 a 1,4 ppb). U dolomitického karbonátu (ZD-3) je  $Q^+/Q^-$  rovno 0,53, což je zapříčiněno nestanovenými kationty Ca a Mg (jde o hlavní složky, jimiž je tvořena hostitelská minerální fáze a jejich koncentrace ve výluhu je dominantně řízena rozpouštěním minerální



Obr. 6: Ternární diagram Cl- $\text{NO}_3$ - $\text{SO}_4$  výluhů fluidních inkluzí z křemenu a Fe-bohatého dolomitu ze Zlatého dolu. Srovnávací data byla převzata z Potočkové (2013) pro opatovsko-svojkovický rudní revír, Dolníčka et al. (2012) pro Horní Slavkov, Dolníčka et al. (2009) pro povariské solanky Českého masivu a Dolníčka et al. (2014) pro Okrouhlou Radouň.

Fig. 6: Ternary plot Cl- $\text{NO}_3$ - $\text{SO}_4$  of fluid inclusions leachates from quartz and Fe-rich dolomite from Zlatý důl. Comparative data are from Potočková (2013) for Opatov-Svojkovice district, Dolníček et al. (2012) for Horní Slavkov, Dolníček et al. (2009) for post-Variscan brines and Dolníček et al. (2014) for Okrouhlá Radouň.

fáze). V ternárním diagramu Cl- $\text{NO}_3$ - $\text{SO}_4$  pro výluhy fluidních inkluzí (obr. 6) vykazují oba analyzované vzorky křemene shodu s povariskými solankami Českého masivu, částečně také s Sn-W mineralizací z Horního Slavkova. Dolomitický karbonát se odlišuje vyšším obsahem síranů (obr. 6).

Z izotopového složení síry sulfidů můžeme usuzovat na vyloučení síry z okolních kulmských sedimentů – jílových břidlic a prachovců (Hladíková 1988; Hoefs 1997). Zdrojem uhlíku fluid v karbonátech je pravděpodobně uhlík homogenizované zemské kůry nebo hlubinný uhlík. Částečně můžeme hledat zdroj uhlíku i v organické hmotě pocházející ze siliciklastických kulmských sedimentů.

Geneticky obdobné mineralizace jako ve Zlatém dole byly zjištěny i na dalších lokalitách v kulmu Nízkého Jeseníku. Srovnávací data pro mikrotermometrická měření fluidních inkluzí z vybraných lokalit viz obrázky 1 a 2. Kučera (2009) studoval fluidní inkluze v minerálech hydrotermálních žil v kulmu Nízkého Jeseníku, Dražanské vrchoviny a v hornoslezské pánvi. U dolomitů z kulmu Nízkého Jeseníku zjistil vyšší homogenizační teploty ( $64\text{--}148^\circ\text{C}$ )

než u dolomitů z hornoslezské pánve (67–112 °C). Fluidní systém  $H_2O$ -NaCl- $CaCl_2$  je podle uvedeného autora nejčastěji uzavírán ve starších fluidech, která jsou vysokosalinní (až 28 hmot. % NaCl ekv.). V mladších fluidech je uzavřen systém  $H_2O$ -NaCl-(KCl) nebo jen čistá  $H_2O$  a tato fluida jsou převážně nízkosalinní (do 11 hm. % NaCl ekv.). U dolomitů a sfaleritů byly naměřeny vyšší homogenizační teploty oproti kalcitům (do 121 °C). Původ starších fluid spočívá v evaporované mořské vodě, jen s malou příměsí nízkosalinních meteorických vod, zatímco u mladších fluid se uplatnila více voda meteorická (Kučera 2009).

#### **Poděkování**

*Autoři děkují Mgr. I. Jačkové z ČGS v Praze za provedení analýz izotopového složení uhlíku a kyslíku karbonátů a síry sulfidů, prof. W. Prochaskovi z Montanuniversität v Leobenu za provedení analýz výluhů fluidních inkluzí a dr. H. Taubaldovi z Institutu izotopové geochemie na univerzitě v Tübingenu za vyhotovení analýz izotopového složení kyslíku křemene. Laboratorní etapa byla finančně podpořena granty PrF/2014/010 a PrF/2015/014.*

*Dr. K. Malému a dr. P. Dobešovi děkujeme za recenzní připomínky, které přispěly k vylepšení rukopisu.*

## Literatura

- Bodnar, R. J. (1993) Revised equation and table for determining the freezing point depression of H<sub>2</sub>O-NaCl solutions. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 683–684.
- Borisenko, A. S. (1977): Izučeniye solevogo sostava rastvorov gazovožidkikh vključenij v mineralach metodom kriometrii. – *Geologia i Geofizika*, 8, 16–27.
- Dolníček, Z. (2010): Xenotim-(Y) z rudní žíly na lokalitě Zlatý důl u Hluboček (kulm Nížkého Jeseníku). – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v r. 2009*, 17, 133–135. Brno.
- Dolníček, Z. – Filip, J. (2008): Dickit z hydrotermální žíly na lokalitě Zlatý důl u Hluboček (kulm Nížkého Jeseníku). – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v r. 2007*, 15, 62–64. Brno.
- Dolníček, Z. – Fojt, B. – Prochaska, W. – Kučera, J. – Sulovský, P. (2009): Origin of the U-Ni-Co-As-Ag/Bi deposits, Bohemian Massif, Czech Republic: fluid inclusion and stable isotope constraints. – *Mineralium Deposita*, 44, 81–97.
- Dolníček, Z. – René, M. – Hermanová, S. – Prochaska, W. (2014): Origin of the Okrouhlá Radouň episyenite-hosted uranium deposit, Bohemian Massif, Czech Republic: fluid inclusion and stable isotope constraints. – *Mineralium Deposita*, 49, 4, 409–425.
- Dolníček, Z. – Zimák, J. – Slobodník, M. – Malý, K. (2003): Mineralogy and formation conditions of the four types of hydrothermal mineralization from the quarry in Hrubá Voda (Moravo-Silesian Culm). – *Acta Universitatis Palackianae Olomucensis, Facultas Rerum Naturalium, Geologica*, 38, 7–22. Olomouc.
- Hladíková, J. (1988): Základy geochemie stabilních izotopů lehkých prvků. – Skripta UJEP Brno, 95 str. Brno.
- Hladíková, J. – Kříbek, B. (1988): Distribution and isotopic composition of sulphidic sulfur in rocks of the north-eastern part of the Bohemian Massif. – *Časopis pro mineralogii a geologii*, 33, 2, 113–129.
- Hoefs, J. (1997): Stable isotope geochemistry. – Springer Verlag, Berlin-New York, 201 str.
- Kendrick, M. A. – Burgess, R. – Patrick, R. A. D. – Turner, G. (2002): Hydrothermal fluid origins in a fluorite-rich Mississippi Valley-type deposit: Combined noble gas (He, Ar, Kr) and halogen (Cl, Br, I) analysis of fluid inclusions from the South Pennine Orefield, United Kingdom. – *Economic Geology*, 97, 435–451.
- Kotlánová, M. (2015): Mineralogie a podmínky vzniku rudních žil z vybraných lokalit jihozápadní části nízkojesenického kulmu. – MS, diplomová práce. Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, 117 str. Olomouc.
- Kotlánová, M. – Dolníček, Z. (2014): Bornit z hydrotermální mineralizace historického ložiska Zlatý důl u Hluboček (kulm Nížkého Jeseníku). – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v r. 2013*, 21, 1–2, 54–56. Brno.
- Kučera, J. (2009): Povariské paleofluidní systémy v karbonských sedimentech moravskoslezského paleozoika. – MS, disertační práce. Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, 90 str. Brno.
- Labus, K. – Grmela, A. (2004): Isotopic composition of groundwater in the SW part of the Upper Silesian Coal Basin within territories of Poland and Czech Republic. – *Sborník vědeckých Prací Vysoké Školy báňské-Technické Univerzity, Řada hornicko-geologická*, 1, 57–68.
- Novák, J. – Štěpán, V. (1984): Báňsko-historický výzkum Hrubého Jeseníku a západní části Nížkého Jeseníku ložisek drahých a bavevných kovů, 4. Ložisková oblast Ag-Pb-Cu rud v povodí řeky Bystřice-Lošov, Velká Bystřice, Hlubočky, Hrubá Voda. – MS, Ústřední ústav geologický, 44 str. Praha.
- Novotný, P. – Pauliš, P. (2006): Stříbro z Mariánského Údolí a kalcipetersit z Domašova nad Bystřicí. *Zprávy Vlastivědného muzea v Olomouci, přírodní vědy*, 285–287, 2–32. Olomouc.
- Novotný, P. – Pauliš, P. (2009): Pyromorfit z Hluboček-Mariánského Údolí. – *Zprávy Vlastivědného muzea v Olomouci, přírodní vědy*, 297, 34–38. Olomouc.
- Novotný, P. – Král, J. – Zbirovský, J. (2008): Ověřovací práce v historických důlních dílech v okolí Velké Bystřice. – *Zprávy Vlastivědného muzea v Olomouci*, 293–295, 58–73. Olomouc.
- Ohmoto, H. – Rye, R. O. (1979): Isotopes of sulfur and carbon. Barnes H.L. (ed.) *Geochemistry of hydrothermal deposits*, 2<sup>nd</sup> edn. J. Wiley & Sons, 461–560. New York.
- O'Neil, J. R. – Clayton, R. N. – Mayeda, T. K. (1969): Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. – *Journal of Chemical and Physical Sciences*, 51, 5547–5558.
- Perry, J. – Montgomery, C. W. (1980): Isotopic studies of hydrologic processes. – Northern Illinois University Press, DeKalb.
- Potočková, T. (2013): Mineralogie a podmínky vzniku vybraných zlatonosných mineralizací na Českomoravské vrchovině. – MS, diplomová práce. Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, 90 str. Olomouc.
- Schreiber, B. C. – Lugli, S. – Babel, M. (2007): *Evaporites through Space and Time*. – Geological Society, London, Special Publications, 285, 373 str.
- Slobodník, M. – Dolníček, Z. (2001): Základní charakteristika fluid z hydrotermální mineralizace u Hrabůvky, Nížký Jeseník. – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v r. 2000*, 8, 52–54. Brno.
- Taylor, H. P. (1974): The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. – *Economic Geology*, 69, 843–883.
- Zheng, Y. F. (1993): Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 1079–1091.
- Zheng, Y. F. (1999): Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. – *Geochemical Journal*, 33, 109–126.
- Zimák, J. (1984): Výskyt anatasu na polymetalických rudních žilách v Mariánském Údolí u Olomouce. – *Zprávy Krajského Vlastivědného Muzea v Olomouci*, 227, 16–18. Olomouc.
- Zimák, J. – Večeřa, J. (1991): Mineralogická charakteristika Cu-Pb zrudnění na lokalitě „Zlatý důl“ u Hluboček-Mariánského Údolí u Olomouce. – *Acta Universitatis Palackianae Olomucensis, Facultas Rerum Naturalium, Geographica-Geologica*, 3, 30, 63–74. Olomouc.
- 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. – *Journal of the Czech Geological Society*, 47, 3–4, 111–122. Praha.