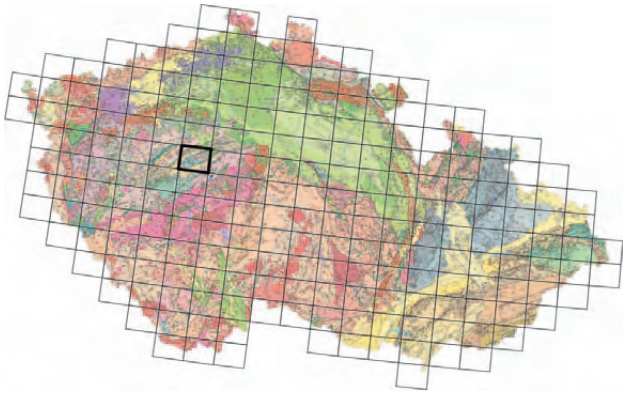
Typy organických fluid pražské synformy Barrandienu mobilizované během variské tektogeneze

Types of organic fluids of the Praque synform of the Barrandian mobilized during Variscan tectogenesis

MAREK SLOBODNÍK [1] – ROSTISLAV MELICHAR [1] – RONALD BAKKER [2] – LUBOMÍR PROKEŠ [3]

[1] *Ústav geologických věd Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno; marek@sci.muni.cz*
[2] *Department Angewandte Geowissenschaften und Geophysik (Mineralogie und Petrologie), Montanuniversität Leoben*
[3] *Ústav chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno*

(12-41 Beroun)



Key words: Prague Synform, variscan veins, hydrocarbons, fluid inclusions

Abstract: Syntectonic variscan veins occur throughout whole stratigraphic units of the Prague synform and Palaeozoic of the Barrandian. They differ from other (younger) vein generations in its characteristic structural positions and types of the parent fluids. Presence of organic components in fluid inclusions and within a vein mineral assemblage is much characteristic. Calcite and quartz are the principal hydrothermal phases of the veins which are somewhere completed by solid organic matter. Fluid inclusions of the minerals have been investigated by microthermometry, Raman spectrometry and fluorescence technique. Determination of organic matter was completed by gas chromatography (GS-MS).

Two major fluid systems containing organic compounds are trapped in fluid inclusions: 1. liquid hydrocarbons ± aqueous solution, 2. aqueous solution ± CH_4. Liquid hydrocarbons have a variable composition – from heavy black oil to volatile oil. Solid bitumens in vein cavities are interpreted as residual hydrocarbons. Aqueous solutions within studied fluid systems have generally lower salinities (2.6–7.2 mass% NaCl eq).

Occurrence and distribution of organic compounds well reflect stratigraphic position and related temperature of origin – they were derived just from the surrounding host-rocks under particular burial/metamorphic conditions.

V systematickém studiu migrace fluid a s rozlišením vztahu fluidních systémů a stáří hydrotermálních žil bylo v paleozoiku Barrandienu zatím učiněno málo.

Během dosavadních výzkumů byly mikrotermometricky studovány zejména fluidní inkluze s vodnými systémy (Suchý et al. 2000, 2002) a většinou bez rozlišení vztahu hydrotermálních žil ke geologickým strukturám. Postupně ale přibývá informací o jednotlivých generacích žil (Halavínová – Slobodník 2007). V tomto příspěvku se soustředíme na variské mineralizace a jejich organické komponenty. IR spektrální analýza uhlovodíkových inkluzí odhalila přítomnost zejména kapalných uhlovodíků variabilního složení, obsah CH_4 a menší množství CO_2 na několika studovaných lokalitách (např. Grimmer et al. 2002). Relativně podrobně se např. složením uhlovodíků uzavřených ve fluidních inkluzích zabývalo jen málo autorů (např. Volk et al. 2002). Teplotní historie je v centru pozornosti několika prací (např. Glasmacher et al. 2002), přičemž s hloubkou pohřbení je konstatován teplotní nárůst, který byl modelován např. na profilu vrtu Tobolka-1 (Franců et al. 1998).

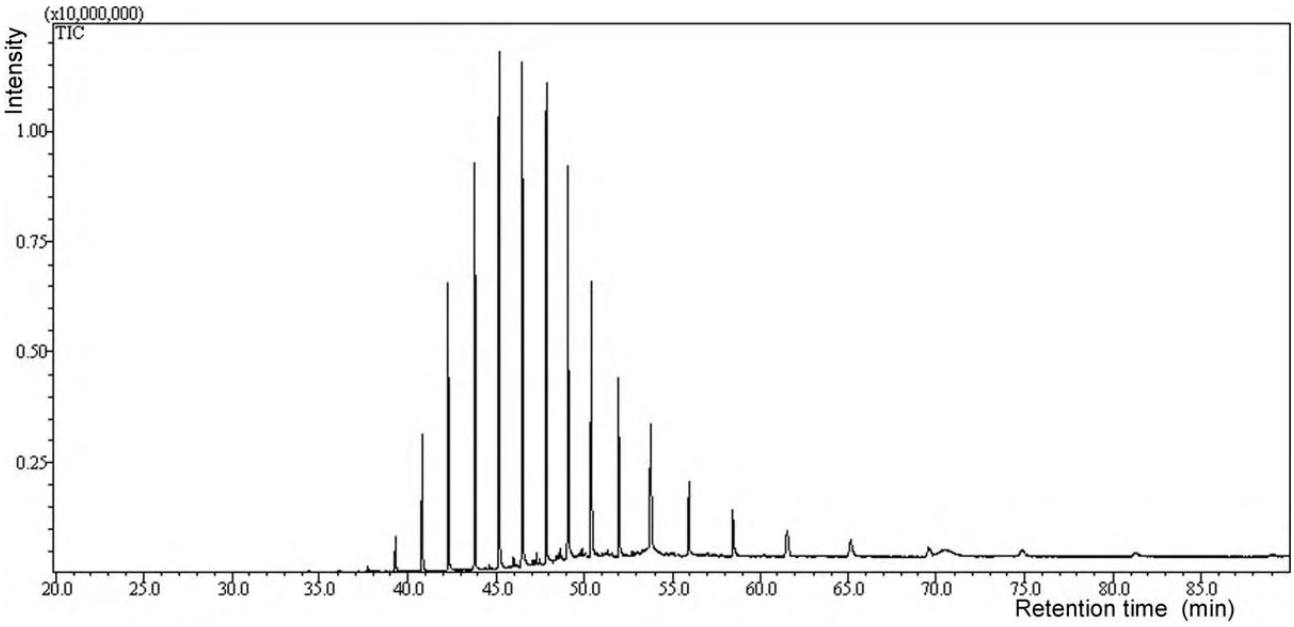
Žíly variské generace (vzniklé přibližně v intervalu frasn–visé) vznikly na puklinách, zlomech, ve vrásových ohybech jako střižné a tahové struktury (např. Janečka 2004). Jejich systémy jsou často orientovány paralelně či kolmo k vrásovým osám deformovaných hornin, což vylučuje jejich pretektonické stáří.

Metody

Studované vzorky pocházejí z různých částí pražské synformy (devět lokalit). Pro determinaci a zjištění základních vlastností organických látek a fluid s organickými látkami byla použita optická mikrotermometrie, ramanova spektrometrie, fluorescenční mikroskopie a plynová chromatografie. Posledně jmenovaná technika byla aplikována na pevné bitumeny, rozpuštěné v dichlormetanu a chromatografická analýza byla provedena na GC-MS QP 2010 (Shimadzu) při teplotě nástřiku 280 °C, s teplotním programem: 80 °C po dobu jedné minuty, potom zahřívání rychlostí 5 °C/min do 320 °C a nakonec setrvání při této teplotě po dobu 40 minut s použitím elektronové ionizace s energií 70 eV; měření byla prováděna v módu Scan (m/z 40–1000).

Charakter fluidních inkluzí

Fluida s organickými látkami byla zjištěna v inkluzích v obou hlavních minerálních fázích žil, v kalcitech a křemenech. V čistých rifových devonských vápencích (jako např. na lokalitě Srbsko-Chlum) byly na žílách jenom kalcity, naopak v klastikách ordoviku jenom křemen. V těchto horninových prostředích fluidní inkluze hydrotermálních minerálů obsahovaly pouze vodné fluidní systémy typu



Obr. 1. Chromatogram medově žlutého bitumenu z dutiny kalcitové žíly ve Velké Chuchli (silur).

H_2O-NaCl±$MgCl_2$. V horninách siluru a ordoviku (např. Vonoklasy, Černotín) jsou významně zastoupeny fluidní systémy s organickými látkami dvou typů. První typ s kapalnými uhlovodíky a vodným roztokem je svázán s horninami siluru a můžeme jej označit jako hc ± H_2O. Druhý typ s vodou a metanem označujeme jako H_2O-NaCl-CH_4; je typický pro křemenné žíly v křemencích ordoviku.

Fluidní systémy typu hc ± H_2O (1. typ)

Tento fluidní systém je dominantní pro prostředí silurských hornin. Přítomnost kapalných uhlovodíků je dobře detekována typickou světle modrou fluorescencí. Skupiny a řady těchto inkluzí jsou mladší než řady inkluzí se žlutým odstínem fluorescence, která ukazuje na přítomnost i těžších uhlovodíků. Fluidní inkluze s kapalnými uhlovodíky často obsahují menší podíl vodné fáze, která smáčí stěny inkluzí, tvoří na nich jen tenký film a kapalné uhlovodíky s plynnou fází jsou v centrálních částech inkluzí.

Velmi běžně je tento typ inkluzí jednofázový, když jsou vyplněny jen kapalnými uhlovodíky. Přítomnost metanu v plynné fázi nemohla být zjištěna ramanovou spektrometrií v důsledku intenzivní fluorescence kapalných uhlovodíků. Hydráty metanu během kryotermometrie zjištěny nebyly.

Během mikrotermometrických měření byly v přítomnosti plynné fáze zjištěny fázové přechody typu L+V → L, L+L+V → L+L. Teploty homogenizace ($T_h$hc) uhlovodíkových dvoufázových inkluzí se pohybují v rozmezí 37 °C až 95 °C. Pro bližší determinaci uzavřených uhlovodíků bylo využito postupu podle Bourdeta et al. (2008), který k určení typu a rámcového složení kapalných uhlovodíků využívá $T_h$hc a objemového zlomku plynné fáze (φ_{vap}). Zjištěné složení se pohybuje v širokém rozsahu mezi typovými ropami 1 (North American black oil) a 6 (North American critical fluid).

V rámci tohoto systému, resp. v asociaci s inkluzemi typu hc ± H_2O se vyskytují vzácnější dvoufázové inkluze bez uhlovodíků, tedy jen s vodnými fluidy. Je možné se domnívat, že společný výskyt vodných a uhlovodíkových fluid je způsoben nemísitelností těchto fází a že vodná fluida byla uzavřena ve stejném čase společně s uhlovodíkovými. Inkluze s vodným systémem poskytují hodnoty T_h příznačně vyšší – okolo +95 °C. Salinita vodného roztoku je okolo 7,2 hm. % ekv. NaCl (podle teplot tání ledu jako poslední pevné fáze – $T_m$ice = –4,5 °C, Bodnar 1993). Tyto hodnoty jsou pak srovnatelné s inkluzemi v žilných minerálech, obsahujícími pouze čistá vodná fluida (např. Suchý et al. 2000, Halavínová – Slobodník 2007).

Fluidní systémy typu H_2O-NaCl-CH_4 (2. typ)

Fluidní systém obsahující vodný roztok a menší množství CH_4 byl zjištěn v inkluzích hydrotermálního křemene v ordovických křemencích. Fázové přechody v inkluzích s tímto systémem jsou typu L+V → L. Rozsah T_h je ve vyšších hodnotách mezi +124 a +184 °C, salinita roztoku v rozmezí 4,8 a 2,6 hm. % NaCl. Eutektické teploty systému mezi –25 a –35 °C naznačují přítomnost zejména NaCl, příp. s $MgCl_2$, v roztoku (Spencer 1990). Detekce metanu a jeho množství byly zjišťovány ze záznamu ramanova spektra, z poměru plochy píků metanu a vody (s použitím programu PeakFit4.12). Množství CH_4 se pohybuje v poměrně nízkých hodnotách od 0,055 do 0,122 mol. %.

Hustota tohoto typu fluid pro střední hodnotu T_h a koncentraci CH_4 je 0,92748 g/cm^3 (s použitím modelu Duana et al. 2006).

Pevné organické fáze

V silurských horninách byly zjištěny též pevné organické fáze, které jsou makroskopicky rozeznatelné jako černé a medové. Černá organická hmota často vystupuje v jádrech

křemenných zrn nebo mezi zrny hydrotermálních karbonátů. Ramanovou spektrometrií byla determinována jako směs kalcitu a grafitem bohaté hmoty. V drúzovitých texturách žil byla dále zjištěna i medově hnědá organická hmota podobná vosku.

Z analýzy světle hnědé organické látky voskové povahy vyplývá, že komponenty organické substance jsou členy jedné homologické řady lineárních *n*-alkanů s dlouhým řetězcem (obr. 1). Tyto sloučeniny jsou charakteristické pro bitumen. Substanci tvoří směs lineárních *n*-alkanů ($C_n H_{2n+2}$) s dlouhým řetězcem („parafiny"), zhruba s $n > 25$ atomů uhlíku v molekule. Tomu nasvědčuje světle hnědé zbarvení vzorku i jeho vosková konzistence. Tyto bitumeny jsou z hlediska jejich pozice a složení zatím interpretovány jako reziduum po úniku lehčích uhlovodíků z původní bohaté směsi kapalných uhlovodíků se širokou škálou alkanů.

Závěr

Produkty teplotní (metamorfní) transformace organické hmoty v paleozoických horninách pražské synformy jsou kapalné, plynné a tuhé organické fáze. První dvě jsou uzavírané ve fluidních inkluzích, tuhé jsou černé a hnědé látky uzavírané v centrech zrn jako pevné inkluze nebo jsou mezi zrny hydrotermálních minerálů. Studium systémů ve fluidních inkluzích s organickými látkami naznačuje, že každý z obou vymezených typů je vázán na určité litostratigrafické úrovně: 1 – hc-H_2O (devon, hlavně silur), 2 – H_2O-NaCl-CH_4 (klastika ordoviku). Jejich distribuce a výskyt jsou svázány s přítomností organických látek v okolních horninách a odpovídají zjištěným teplotním parametrům – s rostoucí teplotou na nižších stratigrafických úrovních se objevuje dominantní CH_4. Pevné bitumeny jsou interpretovány jako reziduum po úniku těkavých lehkých uhlovodíků z hydrotermálních fluid v otevřených prostorech žil.

Poděkování. Autoři děkují J. Janečkovi za zapůjčení některých vzorků. Výzkum byl umožněn díky finanční podpoře z grantu AV ČR IAA3013406, MSM0021622412 a Kontakt 6-06-11.

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.

BOURDET, J. – PIRONON, J. – LEVRESSE, G. – TRITLLA, J. (2008): Petroleum type determination through homogenization temperature and vapour volume fraction measurements in fluid inclusions. – Geofluids, 8, 46–59.

DUAN, Z. H. – MAO, S. D. (2006): A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523 K and from 1 to 2000 bar. – Geochim. cosmochim. Acta, 70 (13), 3369–3386.

FRANCŮ, E. – MANN, U. – SUCHÝ, V. – VOLK, H. (1998): Model of burial and thermal history of the Tobolka-1 borehole in the Prague basin. – Acta Univ. Carol., Geol., 42(2), 248–249.

GLASMACHER, U. A. – MANN, U. – WAGNER, G. A. (2002): Thermotectonic evolution of the Barrandian, Czech Republic, as revealed by apatite fission-track analysis. – Tectonophysics, 359, 381–402.

GRIMMER, J. O. W. – PIRONON, J. – SUCHÝ, V. – DOBEŠ, P. (2002): Petroleum inclusions in the Barrandian Palaeozoic basin, Czech Republic: P, T, X modeling. – Abstract PACROFI 2002, 32–34.

HALAVÍNOVÁ, M. – SLOBODNÍK, M. (2007): Determination of fluid systems linked with Variscan structure of the Prague Synform (Barrandien Area). In: VENERA, Z., Ed.: CzechTec07 – 5th Meeting of the Central European Tectonic Studies Group and 12th Meeting of the Czech Tectonic Studies Group, April 11–14, 2007, Teplá, Czech Republic. 25–26. – Čes. geol. služba, Praha.

JANEČKA, J. (2004): Analýza očkovského a kodského zlomu a tektonika přilehlého území v širším okolí Zadní Třebaně. Diplom. práce, 59 str. – MS Úst. geol. věd Přírodověd. fak. Masaryk. univ. Brno.

SPENCER, R. J. – MÖLLER, N. – WEARE, J. H. (1990): The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO_4-H_2O systems at the temperatures below 25 °C. – Geochim. cosmochim. Acta, 54, 575–590.

SUCHÝ, V. – DOBEŠ, P. – FILIP, J. – STEJSKAL, M. – ZEMAN, A. (2002): Conditions for veining in the Barrandian Basin (Lower Palaeozoic), Czech Republic: Evidence from fluid inclusion and apatite fission track analysis. – Tectonophysics, 348, 1–3, 25–50.

SUCHÝ, V. – HEIJLEN, W. – SÝKOROVÁ, I. – MUCHEZ, P. H. – DOBEŠ, P. – HLADÍKOVÁ, J. – JAČKOVÁ, I. – ŠAFANDA, J. – ZEMAN, A. (2000): Geochemical study of calcite veins in the Silurian and Devonian of the Barrandian Basin (Czech Republic): evidence for widespread post-Variscan fluid flow in the central part of the Bohemian Massif. – Sediment. Geol., 131, 201–219.

VOLK, H. – HORSFIELD, B. – MANN, U. – SUCHÝ, V. (2002): Variability of petroleum inclusions in vein, fossil and vug cements – a geochemical study in the Barrandian Basin (Lower Palaeozoic, Czech Republic). – Org. Geochem., 33, 1319–1341.