

# Karbonátová hydrotermální žilná mineralizace v granitoidních horninách středočeského plutonu na ložisku zlata Mokrsko-západ

Carbonate hydrothermal vein mineralization in granitoid rocks of the Central Bohemian Pluton at the Mokrsko-West gold deposit, Czech Republic

PETR DOBEŠ<sup>1</sup> – VLADIMÍR ŽÁČEK<sup>1</sup> – IVANA JAČKOVÁ<sup>1</sup> – BOHUSLAVA ČEJKOVÁ<sup>1</sup> – ZDENKA LNĚNIČKOVÁ<sup>1</sup> – JIŘÍ FILIP<sup>2</sup> – FRANTIŠEK VESELOVSKÝ<sup>1</sup> – JAKUB DRAHOTA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Česká geologická služba, Klárov 3, 118 21 Praha 1;

petr.dobes@geology.cz

<sup>2</sup> Geologický ústav AV ČR, v. v. i., Rozvojová 269, 165 00 Praha 6

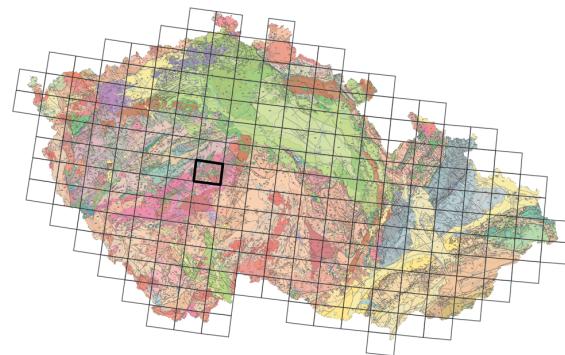
**Key words:** Bohemian Massif, Central Bohemian Pluton, fracture filling, fluid inclusions, stable isotopes, trace elements and REE, AFT analysis

**Summary:** The Mokrsko-West underground research laboratory (50 km S of Prague) is a part of the Čelina-Mokrsko gold deposit, which represents the largest gold accumulation in the Bohemian Massif. At present, the Josef Gallery – the Josef UEF – an underground educational facility at the Mokrsko-West deposit enables the research of the interactions between the geological environment and construction materials, and tests on the long-term stability of materials.

The older type of hydrothermal veins is formed by steeply dipping Au-bearing quartz veins of E-W strike. Au (> 850/1000), and sparse Au<sub>2</sub>Bi occur in arsenopyrite. Au-bearing quartz veins were formed at the temperature up to 400 °C at the low-salinity H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>±CH<sub>4</sub> fluids (Boiron et al. 2001).

In this contribution, we focused on the later type of hydrothermal veins represented by steep calcite veins of N-S, and E-W strike, and subhorizontal calcite veins of NW-SE strike, dipping to NW.

Only fluids of the H<sub>2</sub>O-type were found in inclusions in the calcite. Temperatures of homogenization yielded valuable data in the range from 60 to 160 °C, and the salinity of the solution was found to be from 0.2 to 9.3 mass % NaCl equiv.



(12-44 Týnec nad Sázavou)

The fluids depositing the calcite had  $\delta^{13}\text{C}$  values ranging from -7.9 to -14.65 ‰ PDB, and  $\delta^{18}\text{O}$  values between -0.87 and 6.45 ‰ SMOW. It means that the waters of deeper circulation in metamorphic rocks and meteoric waters of shallow circulation can be considered to be the mature fluids.

The values of Sr content higher than 100 ppm, together with REE pattern indicate the hydrothermal origin of calcites. On the basis of structural position of the veins, and the fission track analyses in apatites, the calcite veins are believed to be Post-Variscan.

AFT analysis was used for the age measurement and time-temperature modeling. All samples revealed very similar time-temperature paths. The rocks were uplifted from zone of total annealing ( $\geq 120$  °C) in 180 Ma, then the temperature slowly decreased from 120 °C to 80 °C, subsequently stagnated, and finally (10 Ma ago) quickly decreased to the present temperature.

V uplynulých letech byly v rámci projektu FR-TI3/325 Výzkum termální zátěže hornin – perspektivy podzemního skladování tepelné energie studovány žilné hydrotermální mineralizace ve štole Josef na ložisku Mokrsko-západ, které se nachází v severní části ložiska Čelina-Mokrsko a reprezentuje největší ložisko zlata v Českém masivu (Morávek et al. 1992, Zachariáš et al. 2014). Zlato je společně se sulfidy vázán na křemenné žíly směru V-Z, stáří žil je podle datování Re-Os v molybdenitech spodně karbonské, 342–349 Ma (Stein et al. 1997). Na základě časové a prostorové vazby k variské orogenezi byl tento žilný systém zařazen mezi „orogenic gold deposits“ (Groves et al. 1998).

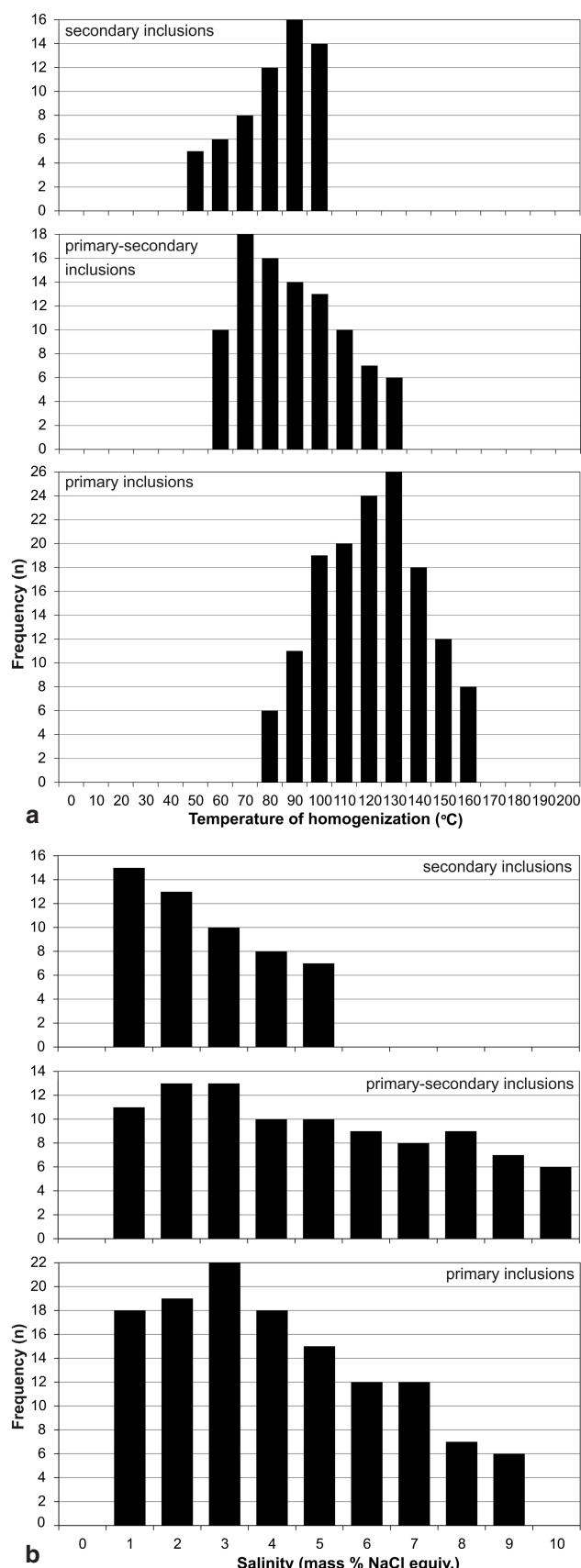
Tento příspěvek je věnován geochemii mladší, poveriské

karbonátové hydrotermální žilné mineralizaci, která se ve třech strukturních směrech vyskytuje ve štole Josef.

## Geologie a mineralogie

Ložisko Čelina-Mokrsko se nachází 50 km jižně od Prahy ve svrchně proterozoických vulkanosedimentárních nízko metamorfovaných horninách tzv. jílovského pásma (~ 640–700 Ma) a v amfibol-biotitickém tonalitu středočeského plutonu (320–360 Ma; Morávek et al. 1992).

Ve štole Josef na ložisku Mokrsko-západ byly studovány žilné a puklinové minerální výplně v návaznosti na výsledky strukturně geologického průzkumu. Starší žily tvoří



Obr. 1. Histogram teplot homogenizace a salinity fluidních inkluze vodného roztoku v žilných kalcitech ze štoly Josef / Fig. 1. Histogram of homogenization temperatures and salinity of aqueous inclusions in vein calcites from the Josef Gallery.

především křemen, mladší kalcit, v celé řadě případů jsou u okrajů žil patrné alterační lemy. Puklinový systém s křemennými žílami byl reaktivován, křemenné žíly byly často drceny a pukliny vyhojeny mladším kalcitem.

Starší křemenné žíly jsou převážně strmé, mají směr V-Z a obsahují sulfidickou mineralizaci se zlatem ( $> 850/1000$ ), vzácně Au<sub>2</sub>Bi. Zlato ve formě inkluzí ryzího kovu je zřejmě vázán výhradně na arzenopyrit. Zlatonosné křemenné žíly se tvořily při teplotě do 400 °C z nízkosalinálních H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>±CH<sub>4</sub> roztoků (Boiron et al. 2001). Dále jsou přítomny pyrit, pyrohotin, Bi-Te minerály, méně scheelit a molybdenit. Vedle křemene se objevuje adulár a albit (Vondrovic et al. 2013).

Mladší kalcitové žíly jsou převážně strmé, s orientací V-Z nebo S-J, ale vyskytuje se i subhorizontální kalcitové žíly sz.-jv. orientace se sklonem k SZ. Kalcit je na všech žílách krystalický, drobně až hrubě zrnitý, čirý, bílý, nažloutlý až narůžovělý. Žíly mají většinou podobu nepravidelných prožilků, mocnější žíly (až 30 cm) mají masivní texturu, žíly s výraznou páskovanou texturou nebyly nalezeny. Kalcit je často zatlačován laumontitem a wairakitem, místo je přítomen chalcedon. Jako vedlejší minerály jsou zde křemen, albit, K-živec, chlorit a chloritizovaný biotit. Akcesorie tvoří titanit, apatit, zirkon, arzenopyrit, pyrit a galenit.

## Fluidní inkluze

V kalcitech všech tří strukturálních systémů žil byly nalezeny pouze inkluze vodného roztoku. Primární inkluze v kalcitech mají většinou tvar daný krystalografickým omezením, velikost 5–60 µm. V inkuzích s pravidelným poměrem kapalné a plynné fáze (LVR = L/L + V = 0,8–0,95) byly měřeny teploty homogenizace 72–158 °C (obr. 1a). Salinita vodného roztoku je nízká, pohybuje se od 0,4 do 8,0 hmot. % NaCl ekv. (obr. 1b). Teplota eutektika byla pozorována kolem -35 °C, což znamená, že vodný roztok obsahuje především chloridy Na, K a Mg.

Primárně-sekundární inkluze se většinou vyskytují podél krátkých vyhojených puklin, mají stálý poměr kapalné a plynné fáze (0,9–0,99). Teploty homogenizace dosahovaly hodnot 54–129 °C, salinita vodného roztoku se pohybovala v rozmezí 0,4–9,3 hmot. % NaCl ekv. Teplota eutektika byla pozorována pouze výjimečně, při -23,5 °C nebo -32,5 °C, což indikuje přítomnost Na, K, popř. Mg chloridů v roztoku.

V kalcitech se dále vyskytuje více generací sekundárních inkluzí podél vyhojených puklin. Inkluze mají oválný, popř. obdélníkový tvar, velikost 2–30 µm a obsahují vodný roztok. Inkluze jsou buď jednofázové kapalné, nebo dvoufázové s malou plynnou boubinkou, LVR je 0,95–0,99. Teploty homogenizace těchto inkluzí se pohybují v intervalu 44–97 °C, salinita roztoku je velmi nízká, 0,4–3,6 hmot. % NaCl ekv.

## Stabilní izotopy

V kalcitových žílách tří strukturálních směrů byly analyzovány izotopy uhlíku a kyslíku (obr. 2). Hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  se

Tabulka 1. Obsahy stopových prvků a prvků vzácných zemin ve vybraných vzorcích hydrotermálních žilných kalcitů ze štoly Josef / Table 1. Contents of trace elements and REE in the selected samples of hydrothermal vein calcites from the Josef Gallery

Vzorek	Cr	Ga	Hf	Nb	Ni	Pb	Rb	Ta	Th	U	V	Y	Zr	Sr	Sc	Ba
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
MOK 1	9,2	0,9	6,6	174,9	7,5	3	< 0,2	24,2	19,7	1	4,3	62,5	7,9	135,5	< 1,0	12,1
MOK 2	15	0,8	9,1	125,6	3,7	7,5	2,2	10,2	6,7	0,4	6	44,1	7,6	119,9	< 1,0	14,6
MOK 3	6,6	2,3	1,6	39,3	6,5	2,8	< 0,2	9,3	4,9	0,3	5,5	20,2	4	221,9	< 1,0	64,1
MOK 4	10,2	4,1	1,2	28,7	6,9	2,8	< 0,2	8,1	3,7	0,3	6,2	3,5	4,7	165,2	< 1,0	109
MOK 6	5,8	0,2	0,7	11,8	6,2	1,9	< 0,2	< 5,0	2,1	0,4	3,6	2,3	2,7	95,8	< 1,0	9,9
MOK 11	8,4	0,8	0,9	15,3	6,9	2,1	< 0,2	6,1	2,2	0,2	5	45,4	3,9	407	< 1,0	10,8
MOK 12	5,5	0,3	2,8	37,4	5,5	2	< 0,2	8,6	< 0,1	0,6	5,1	25,9	3,4	239,2	< 1,0	39,5
MOK 14	8,2	2,1	0,7	7,3	6,5	3,8	6,4	< 5,0	2	1,2	10,4	38,5	4,1	135	< 1,0	79,6
MOK 20	15,6	1,6	0,7	4,4	8,4	4,7	0,9	< 5,0	1,8	0,6	7,5	88,7	7	134,3	< 1,0	43,3
Vzorek	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
MOK 1	14,7	25,6	3,15	13,5	3,42	0,74	4,09	0,98	6,66	1,71	4,64	0,72	4,61	0,88		
MOK 2	28,7	48,4	5,50	21,8	4,51	1,00	4,64	0,89	5,28	1,22	3,08	0,41	2,38	0,43		
MOK 3	7,6	13,0	1,85	8,9	2,36	0,39	2,14	0,44	2,60	0,62	1,63	0,28	1,80	0,31		
MOK 4	7,0	8,2	0,74	2,8	0,49	0,13	0,46	0,09	0,55	0,13	0,40	0,08	0,75	0,16		
MOK 6	4,1	5,2	0,50	1,6	0,25	0,04	0,26	0,04	0,23	0,05	0,17	0,03	0,18	0,04		
MOK 11	9,2	19,8	2,97	13,9	4,79	1,43	4,92	1,11	6,76	1,39	3,37	0,49	2,97	0,43		
MOK 12	9,6	15,6	1,96	8,8	2,54	0,68	2,56	0,55	3,46	0,74	1,85	0,28	1,71	0,28		
MOK 14	46,2	68,4	7,07	26,5	5,49	1,13	5,27	1,04	6,24	1,41	3,75	0,60	4,01	0,71		
MOK 20	29,0	57,5	7,47	32,1	9,53	2,42	9,99	2,21	14,22	3,07	7,44	1,01	5,59	0,81		

pohybují v rozmezí od  $-5,43$  do  $-12,15 \text{ ‰}$  PDB, hodnoty  $\delta^{18}\text{O}$  pak od  $-7,2$  do  $-14,3 \text{ ‰}$  PDB. Údaje z kalcitových žil všech tří směrů tvoří poměrně homogenní skupinu. Na základě izotopových dat C a O žilných kalcitů a teplot homogenizace příslušných fluidních inkluze lze odvodit izotopové složení kyslíku a uhlíku matečních paleofluidů. Hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  se pohybují pod  $8 \text{ ‰}$  PDB, což odpovídá hodnotám pro organický uhlík.  $\delta^{18}\text{O}$  fluida klesají od lehce pozitivních hodnot, až  $+6,45 \text{ ‰}$  SMOW, k hodnotám negativním, až  $-0,87 \text{ ‰}$  SMOW. Zdrojovými roztoky byly zřejmě vody obíhající v okolních metamorfních horninách a granitoidech za nižších teplot. Negativní hodnoty  $\delta^{18}\text{O}$  roz toku pak pravděpodobně odpovídají meteorickým vodám.

### Analýza stopových prvků a prvků vzácných zemin

Kvantitativní analýza stopových prvků a prvků vzácných zemin (REE) v žilných kalcitech, které byly označeny jako MOK 1–20, byla provedena pomocí metody ICP-MS v laboratořích České geologické služby. Bylo stanoveno 16 prvků (Cr, Ga, Hf, Nb, Ni, Pb, Rb, Ta, Th, U, V, Y, Zr, Sr, Sc a Ba) a prvky vzácných zemin (tab. 1).

Křivky normalizovaných obsahů prvků vzácných zemin jednotlivých vzorků mají obdobný trend, kromě dvou vzorků vykazují mírný pokles od LREE k HREE, Eu ano-

málie je poměrně nevýrazná (obr. 3, GCDkit – Janoušek et al. 2006).

Obsah Sr v analyzovaných vzorcích je roven nebo vyšší než 100 ppm, což svědčí pro jejich hydrotermální původ (Tullborg et al. 2008).

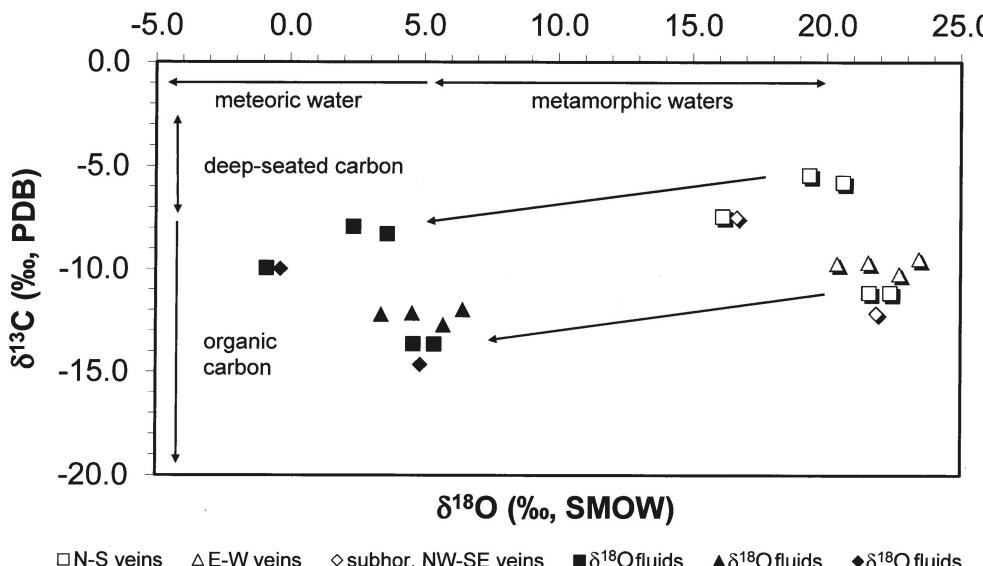
Obdobně charakter křivek REE může poskytnout informaci o zdrojích matečních fluidů. Hydrotermální roztoky s  $\text{HCO}_3^-$  komplexy vykazují obvykle méně frakcionovanou křivku REE než nízkoteplotní kalcity, při jejichž vzniku byly přítomny převážně organické komplexy (Tullborg et al. 2008).

### Analýza štěpných stop v apatitech

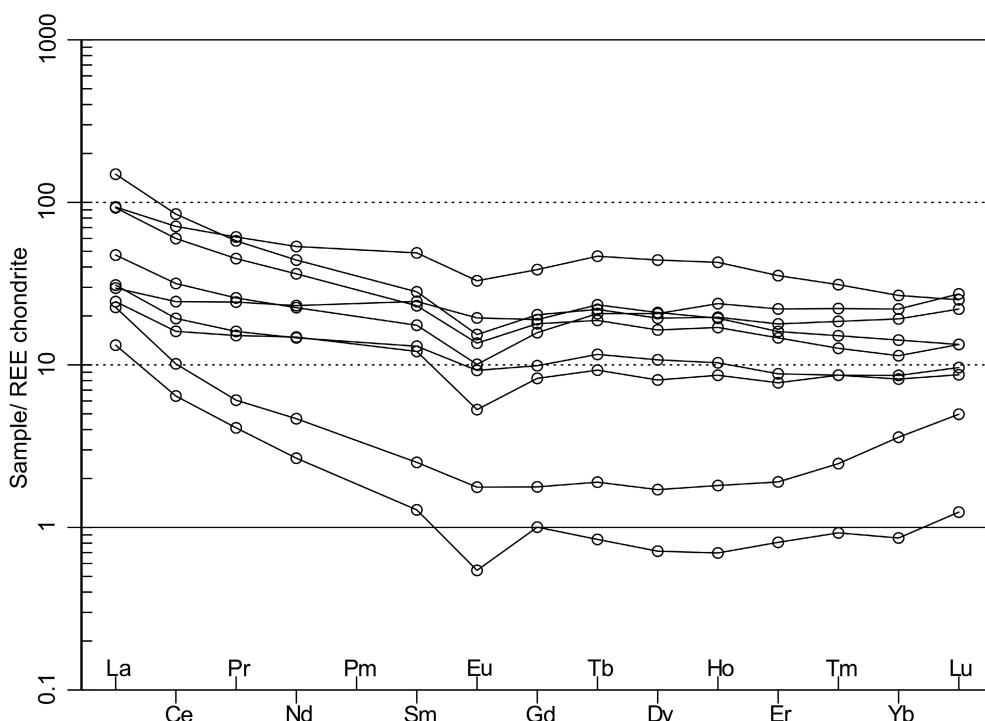
Pro datování metodou štěpných stop v apatitech bylo odebráno šest vzorků z rozrážek SP-35, JP-49 a JP-65.

Vzorky z rozrážky SP-35 vykazují stáří 142–148 Ma a jsou zhruba o 20 Ma starší než vzorky z rozrážek JP-49 a JP-65, které vykazují stejně stáří v rámci zjištěné směrodatné odchylky (120–124 Ma). Uzavřené stopy jsou významně zkráceny z původní iniciální délky 16,3  $\mu\text{m}$  na přibližně 10,6  $\mu\text{m}$  u všech vzorků. To znamená, že po vyrobení ze zóny úplného vyžíhání (120 °C) probíhalo další žihání a délky štěpných stop byly dále zkracovány.

Rovněž tvary délkového rozdělení uzavřených štěpných stop u všech vzorků jsou mírně nesymetrické, s posunutím vrcholu píku ke kratším délkám (10  $\mu\text{m}$ ).



Obr. 2. Izotopové složení uhliku a kyslíku v žilných kalcitech ze štoly Josef / Fig. 2. Isotopic composition of carbon and oxygen in vein calcites from the Josef Gallery.



Obr. 3. Diagram obsahu prvků vzácných zemin v žilných kalcitech ze štoly Josef normalizovaný obsahem REE v chondritech (Boynton 1984) / Fig. 3. Chondrite-normalised REE patterns for vein calcites from the Josef Gallery (Boynton 1984).

Zpětným modelováním podle Carlsona et al. (1999) s použitím metody Monte Carlo byl stanoven časově-teplotní vývoj jednotlivých vzorků hornin (obr. 4).

Všechny vzorky vykazují podobný časově-teplotní vývoj. Po vynoření ze zóny úplného vyžíhaní před asi 180 Ma klesala teplota od 120 °C až na 80 °C, pak nastala doba stagnace, teplota byla téměř konstantní, až zhruba před 10 Ma došlo k rychlému poklesu teploty na teplotu recentní.

## Diskuse a závěr

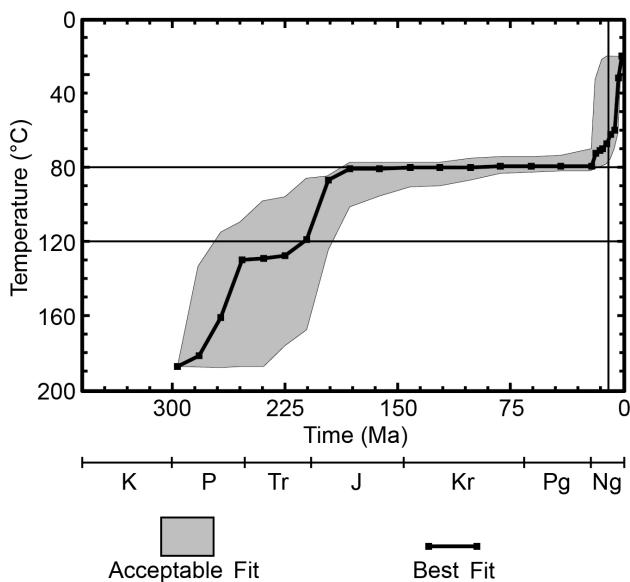
Kalcitové žíly se ve štole Josef ložiska Mokrsko-západ vyskytují převážně ve třech směrech – jako strmé žíly smě-

ru V-Z nebo S-J a jako subhorizontální žíly sz.-jv. směru se sklonem k SZ.

Kalcit obsahuje primární inkluze vodného roztoku s teplotami homogenizace 55–160 °C a nízkou salinitou do 9,3 hmot. % NaCl ekv.

Na základě izotopových dat C a O v kalcitech lze říci, že zdrojovými roztoky minerálů byly zřejmě juvenilní vody obíhající v okolních metamorfních horninách a granitoidech za nižších teplot. Negativní hodnoty  $\delta^{18}\text{O}$  roztoku pak pravděpodobně odpovídají meteorickým vodám.

Křivky normalizovaných obsahů prvků vzácných zemin vykazují obdobný trend, kromě dvou vzorků indikují mírný pokles od LREE k HREE, Eu anomálie je nevýrazná. To svědčí o genetické příbuznosti kalcitových žil všech tří směrů.



Obr. 4. Typický časově teplotní diagram modelové teplotní historie granitoidu ze štoly Josef / Fig. 4. Typical time-temperature path of granitoid rocks from the Josef Gallery.

Podle obsahu Sr lze odlišit hydrotermální kalcity od nízkoteplotních kalcitů. Hydrotermální kalcity mají obvykle obsah Sr vyšší než 100 ppm, většinou nad 200 ppm, zatímco nízkoteplotní kalcity mívají obsahy Sr nižší, 20–50 ppm. Obsahy Sr v analyzovaných kalcitech jsou vyšší než 100 ppm, což ukazuje na jejich hydrotermální původ.

Rovněž charakter křivek prvků vzácných zemin indikuje hydrotermální původ studovaných kalcitových žil. Hydrotermální roztoky s  $\text{HCO}_3^-$  komplexy vykazují obvykle méně frakcionovanou křivku REE než nízkoteplotní kalcity (Tullborg et al. 2008).

Po celé období spodní jury, triasu a svrchního permu byl Český masiv místem denudace hornin. Orogenese v té době ustala a probíhalo pouze mírné izostatické vyklenování masivu. Na konci triasu byla aktivní nevýrazná starokimerská fáze vrásnění.

Na základě strukturní pozice kalcitových žil lze předpokládat, že jsou povariského stáří. Vzhledem k tomu, že kalcitové žíly se vyskytují ve třech zhruba kolmých směrech, je pravděpodobné, že vznikly během pozdního vývoje a odlehčení magmatického plutonu. Analýza štěpných stop

v apatitech naznačuje, že horniny se dostaly do nízkoteplotního prostředí dříve než před 180 Ma, teplota dál klesala pod 120 °C až na 80 °C, po dlouhém období stagnace došlo před cca 10 Ma k rychlému výzdvihu a poklesu teploty na teplotu recentní.

*Poděkování.* Tento projekt (FR-TI 3/325) byl realizován za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu ČR. Autoři děkují ing. M. Houskové a ing. K. Punčochářovi z České geologické služby za kvalitní analýzy stopových prvků a REE. Děkují také za připomínky recenzentům dr. J. Pertoldové a dr. A. Seifertovi.

## Literatura

- BOIRON, M. C. – BARAKAT, A. – CATHELINÉAU, M. – BANKS, D. A. – ŘURIŠOVÁ, J. – MORÁVEK, P. (2001): Geometry and P-V-T-X conditions of microfissile ore fluid migration: the Mokrsko gold deposit (Bohemia). – Chem. Geol. 173, 207–225.
- BOYNTON, W. V. (1984): Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: HENDERSON, P., ed.: Rare Earth Element Geochemistry, 63–114. – Elsevier, Amsterdam.
- CARLSON, W. D. – DONELICK, R. A. – KETCHAM, R. A. (1999): Variability of Apatite Fission Track Annealing Kinetics I: Experimental Results. – Amer. Mineralogist 84, 1213–1223.
- GROVES, D. I. – GOLDFARB, R. J. – GEBRE-MARIAM, M. – HAGEMANN, S. G. – ROBERT, F. (1998): Orogenic gold deposits: A proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types. – Ore Geol. Rev. 13, 7–27.
- JANOUŠEK, V. – FARROW, C. M. – ERBAN, V. (2006): Interpretation of whole-rock geochemical data in igneous geochemistry: introducing Geochemical Data Toolkit (GCDkit). – J. Petrology 47(6), 1255–1259.
- MORÁVEK, P. et al. (1992): Zlato v Českém masívu. – 246 str. Čes. geol. úst. Praha.
- STEIN, H. J. – MARKEY, R. J. – MORGAN, J. W. – HANNAH, J. L. – ŽAK, K. (1997): Re-Os dating of shear-hosted Au deposits using molybdenite. In: PAPUNEN, H. Z., ed.: Mineral Deposits: Research and Exploration – Where Do They Meet? 313–317. – Balkema, Rotterdam.
- TULLBORG, E-L. – DRAKE, H. – SANDSTROM, B. (2008): Palaeohydrology: A methodology based on fracture mineral studies. – Appl. Geochemistry 23, 1881–1897.
- VONDROVIC, L. – FRANĚK, J. – ZUNA, M. – NOVÁK, P. – DOLÁKOVÁ, E., ed. (2013): Výzkum termální zátěže hornin – perspektivy podzemního skladování tepelné energie. Roční zpráva za rok 2013, III. etapa – Dílčí výsledky laboratorního výzkumu. – Čes. geol. služba. Praha. (RZ 2013, příloha 1)
- ZACHARIÁŠ, J. – MORÁVEK, P. – GADAS, P. – PERTOLDOVÁ, J. (2014): The Mokrsko-West gold deposit, Bohemian Massif, Czech Republic: Mineralogy, deposit setting and classification. – Ore Geol. Rev. 58, 238–263.