

CHEMICKÉ A IZOTOPICKÉ SLOŽENÍ KARBONÁTŮ Z HYDROTERMÁLNÍCH ŽIL V KULMU NÍZKÉHO JESENÍKU A ODERSKÝCH VRCHŮ

Chemical and isotopic composition of carbonates from hydrothermal veins in Culm of the Nízký Jeseník Upland and Oderské vrchy Mts.

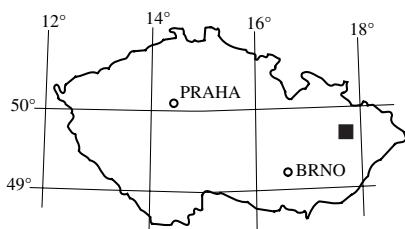
ZDENĚK LOSOS¹ – JANA HLADÍKOVÁ² – JIŘÍ ZIMÁK³

¹ Katedra mineralogie, petrologie a geochemie, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno; losos@sci.muni.cz

² Česká geologická služba, Klárov 3/131, 118 21 Praha 1; hladika@cgu.cz

³ Katedra geologie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého, Svobody 26, 771 46 Olomouc, zimak@prfnw.upol.cz

(15-31 Bruntál, 15-33 Moravský Beroun, 15-34 Vítkov, 25-11 Hlubočky, 25-12 Hranice, 25-13 Přerov)



Key words: Moravo-Silesian Culm, Lower Carboniferous sediments, hydrothermal mineralization, carbonates, carbon isotopes, oxygen isotopes, fluids

Abstract: Chemistry and isotopic composition of carbonates from hydrothermal veins in Culm rocks of the Nízký Jeseník Upland and Oderské vrchy Mts were studied. Isotopic compositions of carbon and oxygen from vein carbonates indicate origin of hydrotherms in Culm clastic sediments. Meteoric waters represent the dominant part of hydrothermal solutions. The studied carbonates (calcite, small part of dolomite) crystallize probably at temperatures between 100–130 °C.

Úvod

Variské flyšové (kulmské) sekvence Nízkého Jeseníku a Oderských vrchů jsou tvořeny různými typy psamitů (hlavně drobami), konglomeráty, jílovými břidlicemi až prachovci a lokálně také karbonátovými horninami.

V tomto horninovém prostředí se běžně vyskytuje křemenné a křemen-karbonátové žíly alpského typu, jejichž vedlejší složkou je chlorit klinochlor-chamositové řady. Na některých žilách je v malém množství přítomen albit. Spíše výjimečnou součástí hydrotermální mineralizace je baryt. Typickou akcesorií je apatit; na několika lokalitách byly zjištěny i REE-minerály a minerály skupiny TiO₂. Některé z těchto žil obsahují sulfidy Fe, Cu, Pb a Zn, jmenovitě pyrit, chalkopyrit, galenit a sfalerit; jen lokálně je přítomen markazit a arzenopyrit.

Kromě četných rudních výskytů bez ekonomického významu je tato mineralizace přítomna ve čtyřech historických rudních revírech (budišovský, fulnecký, bystrický a podhořský), v nichž byly těženy zejména rudy stříbra a olova. Podrobnější údaje o charakteru hydrotermální mineralizace

v kulmu Nízkého Jeseníku a Oderských vrchů uvádí LOSERT (1957, 1962), ČERMÁK et al. (1986), ZIMÁK a VEČERKA (1991) a ZIMÁK (1999a, b).

Karbonáty jsou zastoupeny hlavně kalcitem. Na některých lokalitách jsou běžné karbonáty dolomit-ankeritové řady, složením odpovídající hlavně Fe-dolomitu, dolomitu s. s. a někdy Mg-ankeritu; siderit byl dosud zjištěn jen na lokalitě Nejdek (ZIMÁK 1999b).

Údaje o izotopickém složení uhlíku a kyslíku žilných karbonátů byly dosud publikovány jen z lokalit Hrabůvka a Janovice. Podle SLOBODNÍKA a DOLNÍČKA (2001) a DOLNÍČKA, SLOBODNÍKA a ZIMÁKA (2001) je izotopické složení žilných dolomitů s.l. z Hrabůvky poměrně homogenní, hodnoty ¹³C jsou mezi -1,4 a -5,0 ‰ V-PDB, hodnoty ¹⁸O jsou mezi -12,7 a -13,1 ‰ V-PDB; izotopická analýza jednoho vzorku kalcitu poskytla hodnoty: ¹³C = -5,7 ‰ V-PDB a ¹⁸O = -16,3 ‰ V-PDB. Pro kalcit z hydrotermální mineralizace zastižené vrtem Janovice-9 (jv. od Frýdku-Místku) byla zjištěna hodnota ¹³C = -1,6 ‰ V-PDB a hodnota ¹⁸O = -9,4 ‰ V-PDB (DOLNÍČEK – FOJT – SLOBODNÍK 2001).

Studovaný materiál a metody

Izotopické složení žilných karbonátů bylo sledováno na vzorcích pocházejících z devíti lokalit v kulmu Nízkého Jeseníku a Oderských vrchů. Ve všech případech jde o lokality, umožňující dobře zhodnotit i charakter horninového prostředí, v němž se studovaná hydrotermální mineralizace vyskytuje (jde o lomy nebo o štoly). V tabulce 2 je uvedena vždy pouze hornina, která tvoří bezprostřední okolí hydrotermální mineralizace. Analyzované karbonáty pocházejí jednak z žil se sulfidickými minerály, jednak z žil bez zrudnění.

Karbonátové vzorky byly ve vakuu rozkládány 100% H₃PO₄ při 25 °C (McCREA 1950). Uvolněný oxid uhličitý byl měřen na hmotnostním spektrometru Finnigan MAT 251. Výsledky jsou uváděny v hodnotách (‰) a vztaženy ke standardu V-PDB, pro úplnost je uváděn i přepočet hodnot ¹⁸O na standard V-SMOW.

Chemismus karbonátů

Údaje o chemismu studovaných karbonátů byly získány pomocí parciálních chemických analýz, jimiž byly sledo-

Tabulka 1. Chemismus studovaných karbonátů dolomit-ankeritové řady (počty kationtů kalkulovány na bázi $\text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Mn}^{2+} = 2$)

| vz. č. | lokalita | CaO hmot. % | MgO hmot. % | FeO hmot. % | MnO hmot. % | Ca^{2+} at. % | Fe^{2+} at. % | Mg^{2+} at. % | Mn^{2+} at. % |
|--------|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| HR-11 | Hrabůvka | 30,45 | 15,99 | 5,96 | 1,15 | 1,05 | 0,16 | 0,76 | 0,03 |
| HR-13 | Hrabůvka | 32,37 | 15,38 | 4,18 | 1,31 | 1,11 | 0,11 | 0,74 | 0,04 |
| HR-15 | Hrabůvka | 30,50 | 16,94 | 4,74 | 0,98 | 1,04 | 0,14 | 0,80 | 0,02 |
| BOH-1 | Bohučovice | 30,24 | 10,31 | 13,23 | 1,05 | 1,08 | 0,37 | 0,52 | 0,03 |

vány obsahy CaO, MgO, FeO, MnO a v některých vzorcích kalcitu také SrO (analytik P. Kadlec, PřF MU Brno). Analyzované kalcity kromě dominantního CaCO_3 obsahují 0,2–1,3 mol. % FeCO_3 , 0,1–1,6 mol. % MgCO_3 , 0,2–1,1 mol. % MnCO_3 a max. 0,2 mol. % SrCO_3 . Údaje o chemismu karbonátů dolomit-ankeritové řady jsou uvedeny v tab. 1.

Izotopické složení uhlíku a kyslíku karbonátů a hydrotermálních roztoků

Izotopické složení hydrotermálních karbonátů z žil v moravskoslezském kulmu (tab. 2) se pohybuje v nepříliš širokém rozmezí. Hodnoty ^{13}C jsou od –9 do –4 ‰ V-PDB,

hodnoty ^{18}O od –19 do –13 ‰ V-PDB, s výjimkou několika karbonátů ze souboru vzorků z Hrabůvky.

V izotopickém složení karbonátů lze vysledovat určitou prostorovou závislost – žilné karbonáty z údolí Bystřice (lokality Domašov, Hrubá Voda a Hlubočky) mají nižší hodnoty ^{13}C ve srovnání s karbonáty z ostatních studovaných lokalit (tab. 2). Tato skutečnost možná souvisí s vyšším zastoupení jílových břidlic relativně bohatých organickou hmotou v kulmských sedimentech v prostoru lokalit v údolí Bystřice.

Známe-li teplotu krystalizace kalcitů a jejich izotopové složení, můžeme pomocí těchto údajů a publikovaných rovnic (HOEFS 1997) vypočítat izotopické složení kyslíku a uhlíku hydrotermálního roztoku, z něhož kalcity krystalyovaly. SLOBODNÍK a DOLNÍČEK (2001) uvádějí z lokality

Tabulka 2. Izotopické složení uhlíku a kyslíku žilných karbonátů

| vz. č. | lokalita | horninové prostředí | žilný karbonát | ^{13}C ‰ V-PDB | ^{18}O ‰ V-PDB | ^{18}O ‰ V-SMOW |
|--------|----------------------|---------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| DOM-6 | Domašov nad Bystřicí | droba | kalcit | –7,5 | –16,6 | 13,8 |
| DOM-8 | Domašov nad Bystřicí | droba | kalcit | –7,0 | –18,1 | 12,3 |
| DOM-20 | Domašov nad Bystřicí | droba | kalcit | –6,8 | –19,1 | 11,2 |
| HRV-12 | Hrubá Voda | droba | kalcit | –8,9 | –19,2 | 11,1 |
| HRV-13 | Hrubá Voda | droba | kalcit | –9,7 | –19,1 | 11,2 |
| HRV-15 | Hrubá Voda | droba | kalcit | –8,2 | –18,3 | 12,0 |
| HLU-1 | Hlubočky | droba | kalcit | –7,9 | –16,9 | 13,5 |
| HLU-2 | Hlubočky | droba | kalcit | –7,5 | –18,6 | 11,7 |
| HLU-5 | Hlubočky | droba | kalcit | –8,6 | –18,7 | 11,7 |
| TEP-1 | Tepenec | droba | kalcit | –4,6 | –19,2 | 11,1 |
| POH-1 | Pohořany | jílová břidlice | kalcit | –5,3 | –18,2 | 12,1 |
| POH-2 | Pohořany | jílová břidlice | kalcit | –3,1 | –17,9 | 12,5 |
| JAK-1 | Jakartovice | jílová břidlice | kalcit | –5,7 | –17,7 | 12,7 |
| JAK-2 | Jakartovice | jílová břidlice | kalcit | –6,0 | –15,2 | 15,2 |
| PH-2 | Týn nad Bečvou | droba | kalcit | –5,2 | –18,8 | 11,5 |
| PH-3 | Týn nad Bečvou | droba | kalcit | –4,2 | –16,7 | 13,6 |
| PH-4 | Týn nad Bečvou | droba | kalcit | –4,8 | –17,4 | 12,9 |
| HR-4 | Hrabůvka | droba | kalcit | –15,3 | –6,2 | 24,6 |
| HR-12 | Hrabůvka | droba | kalcit | –5,7 | –16,3 | 14,1 |
| HR-11 | Hrabůvka | droba | dolomit s.s. | –5,0 | –13,0 | 17,5 |
| HR-13 | Hrabůvka | droba | dolomit s.s. | –1,4 | –13,1 | 17,4 |
| HR-15 | Hrabůvka | droba | dolomit s.s. | –4,7 | –12,8 | 17,7 |
| BOH-1 | Bohušovice | droba | Fe-dolomit | –4,5 | –7,9 | 22,8 |

Hrabůvka izotopické teploty, vypočtené z páru galenit-sfalerit v rozmezí 190–205 °C, které jsou pravděpodobně příliš vysoké a sami autoři je hodnotí jako nereálné vzhledem ke geologické situaci. Další teplotní údaje lze najít v nepublikované závěrečné zprávě Novotného a ZIMÁKA (2001), kde jsou zařazena také měření fluidních inkluzí metodou optické mikrotermometrie (analytik P. Dobeš, ČGÚ Praha). U vzorků z Hrabůvky, Kobylí, Lipníka nad Bečvou a Mariánského údolí se indikované teploty krystalizace karbonátů a křemene pohybují nejčastěji v intervalu 100–130 °C. Tyto teploty se jeví jako reálné a použili jsme je pro následující výpočty.

Izotopické složení kyslíku vody hydrotermálního roztoku

Kalcity s $^{18}\text{O} = 11\text{\textperthousand}$ V-SMOW krystalizovaly při teplotě 100 °C z roztoku, jehož voda měla $^{18}\text{O} = -5\text{\textperthousand}$, kalcity s $^{18}\text{O} = 14\text{\textperthousand}$ pak z vody mající $-2\text{\textperthousand}$, a kalcity s $^{18}\text{O} = 15\text{\textperthousand}$ z vody o $-1\text{\textperthousand}$ V-SMOW. Při teplotě 130 °C tytéž kalcity krystalizovaly z hydrotermálního roztoku o izotopickém složení kyslíku vody $^{18}\text{O} = -2\text{\textperthousand}$ V-SMOW, respektive s $^{18}\text{O} = 0\text{\textperthousand}$ a $+1\text{\textperthousand}$ V-SMOW.

Dolomit z Hrabůvky s $^{18}\text{O} = 17\text{\textperthousand}$ vznikal za teploty 100 °C z vody o izotopickém složení kyslíku $-4\text{\textperthousand}$ V-SMOW, a dolomit s $^{18}\text{O} = 18\text{\textperthousand}$ krystalizoval z vody s hodnotou $^{18}\text{O} = -3\text{\textperthousand}$ V-SMOW. Při teplotě 130 °C tytéž dolomity krystalizovaly z hydrotermálního roztoku s izotopickým složením kyslíku vody $-1\text{\textperthousand}$ V-SMOW, respektive 0\textperthousand V-SMOW.

Nízké hodnoty ^{18}O vypočítané pro hydrotermální roztoky indikují, že voda byla meteorického původu (HOEFS 1997). Při interakci vody s okolními horninami docházelo k izotopické výměně kyslíku mezi vodou a horninami a tím i ke zvyšování hodnot ^{18}O vody.

Izotopické složení uhlíku hydrotermálního roztoku

Pro teploty kolem 100 °C je v roztoku dominantní složkou HCO_3^- . Izotopické složení uhlíku vznikajícího kalcitu je přibližně o 3\textperthousand vyšší než izotopické složení uhlíku HCO_3^- v roztoku (HOEFS 1997). To znamená, že kalcity s hodnotou

$^{13}\text{C} = -7\text{\textperthousand}$ vznikaly z roztoku, jehož hydrogenuhličitan měl hodnotu $^{13}\text{C} = -10\text{\textperthousand}$, kalcity s $^{13}\text{C} = -10\text{\textperthousand}$ pak z roztoku, v němž hydrogenuhličitan měl $^{13}\text{C} = -13\text{\textperthousand}$. Tyto nízké hodnoty svědčí o tom, že v hydrotermálním roztoku byl přítomen hydrogenuhličitan pocházející z oxidované organické hmoty.

V tomto kontextu lze považovat za zajímavý vzorek HR-4 s hodnotou $^{13}\text{C} = -15,3\text{\textperthousand}$ V-PDB, který již při roztírání silně zapáchal uhlovodíky a jehož výrazně vyšší obsah izotopu ^{12}C indikuje přítomnost uhlíku organického původu.

Závěrem lze konstatovat, že izotopické složení uhlíku a kyslíku karbonátů (převážně kalcitů, zřídka dolomitů) ukazuje na původ hydroterm v mocných souvrstvích kulmského flyše, přičemž voda byla především meteorického původu. Krystalizace žilných karbonátů probíhala pravděpodobně při teplotách 100–130 °C.

Práce byla podpořena výzkumným záměrem J07/98: 143 100 004 a je také součástí projektu GAČR 205/00/0356.

Literatura

- ČERMÁK, F. – FOJT, B. – ZEMAN, J. – TRDLÍČKA, Z. – HOFFMAN, V. – FÁBERA, M. (1986): Mineralogcko-geochemický charakter Pb-Zn asociace z Veselí u Oder. – Sbor. geol. Věd, Technol. Geochem., 21, 181–207.
- DOLNÍČEK, Z. – FOJT, B. – SLOBODNÍK, M. (2001): Podmínky vzniku hydrotermální mineralizace z vrtu Janovice-9. – Moravskoslezské paleozoikum 2001, 3–4.
- DOLNÍČEK, Z. – SLOBODNÍK, M. – ZIMÁK, J. (2001): Podmínky vzniku hydrotermální mineralizace z Hrabůvky. – Moravskoslezské paleozoikum 2001, 4–5.
- HOEFS, J. (1997): Stable Isotope Geochemistry. – 4th Edition. Springer Verlag, Berlin, New York. 201pp.
- LOSERT, J. (1957): Ložiska a výskyty olověno-zinkových rud v severomoravském kulmu. Oderské vrchy-okolí Hrabůvky. – Rozpr. Čes. Akad. Věd, Ř. mat. přír. Věd, 67, 4, 1–61.
- LOSERT, J. (1962): Olověno-zinková ložiska a výskyty v Oderských vrších. – Slez. úst. Čs. akad. věd. Opava.
- MCCREA, J. M. (1950): On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperatures scale. – J. Chem. Phys., 8, 849–857.
- NOVOTNÝ, P. – ZIMÁK, J. (2001): Mineralogie žil alpského typu v severovýchodní části Českého masivu. Závěrečná zpráva projektu RK99P03OMG010. – MS Vlastivěd. muz. Olomouc.
- SLOBODNÍK, M. – DOLNÍČEK, Z. (2001): Základní charakteristika fluid z hydrotermální mineralizace u Hrabůvky, Nízký Jeseník. – Geol. Výzk. Mor. Slez. v Roce 2000, 52–54.
- TRDLÍČKA, Z. – HOFFMAN, V. (1976): Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung der Gangkarbonate von Kutná Hora (ČSSR). – Freiberg. Forsch.-H., C321, 29–81.
- ZIMÁK, J. (1999a): Chemistry of chlorites from hydrothermal veins in the Variscan flysch sequences of the Nízký Jeseník Upland (Czech Massif). – Věst. Čes. geol. Úst., 74, 43–46.
- ZIMÁK, J. (1999b): Chemistry of carbonates from hydrothermal veins in the Variscan flysch sequences of the Nízký Jeseník Upland (Bohemian Massif). – AUPO, Fac. R. Nat., Geologica 36, 75–79.
- ZIMÁK, J. (2000): Mineralogie hydrotermálních žil v lomech u Hrabůvky a Nejdku (moravskoslezský kulm). – Geol. výzk. Mor. Slez. v Roce 1999, 106–108.
- ZIMÁK, J. – VEČEŘA, J. (1991): Mineralogická charakteristika Cu-Pb zrudnění na lokalitě „Zlatý důl“ u Hluboček-Mariánského Údolí u Olomouce. – AUPO, Fac. rer. nat., Vol. 103, Geographica-Geologica, 30, 1991, 63–74.