

HYDROTERMÁLNÍ MINERALIZACE V JÍLOVCÍCH LHOTECKÉHO SOUVRSTVÍ U CHORYNĚ (SLEZSKÁ JEDNOTKA, VNĚJŠÍ ZÁPADNÍ KARPATY)

Hydrothermal mineralization in claystones of Lhota Formation near Choryně (Silesian Unit, Outer West Carpathians)

Tomáš Urubek, Zdeněk Dolníček

Katedra geologie, Univerzita Palackého, Třída Svobody 26, 771 46 Olomouc; e-mail: urubek.tomas@seznam.cz

(25–14 Hranice)

Key words: Silesian Unit, hydrothermal mineralization, calcite, fluid inclusions, stable isotopes, REE

Abstract

Studied locality Choryně is situated in the Silesian Unit of the Outer Western Carpathian's flysch. Hydrothermal veins up to 1.5 cm thick are present in greyish blue Lower Cretaceous claystones belonging to the Lhota Formation. The studied mineralization is mineralogically very simple, being composed only of calcite. Hydrothermal veins are apparently deformed. Homogenization temperatures of primary aqueous fluid inclusions present in calcite vary between 110 and 147 °C. The fluids have generally low salinities (0.5 to 3.1 wt. % NaCl equiv.), positive $\delta^{18}\text{O}$ values between +3.5 and +7.0 ‰ SMOW and $\delta^{13}\text{C}$ around -8 ‰ PDB. Chondrite-normalized REE pattern of calcite is different from those of the host claystone (MREE-enriched calcite vs. LREE-enriched claystone) and shows a negative Eu and Ce anomalies. The origin of the mineralization was probably related to the diagenetic processes that took place in the host rocks.

Úvod

V sv. části Hostýnských vrchů poblíž Valašského Meziříčí byly v rámci studia genetických aspektů hydrotermální mineralizace v západní části slezské jednotky menilito-krosněnské skupiny příkrovů Vnějších Západních Karpat (připravovaná diplomová práce prvního z autorů) podrobněji studovány projevy hydrotermální mineralizace zastížené i v jílovcu u obce Choryně poblíž Valašského Meziříčí.

Hydrotermální mineralizace je na území západní části slezské jednotky, které má typickou flyšovou stavbu, mineralogicky chudá a poměrně málo četná. V dané oblasti byly produkty hydrotermální mineralizace pozorovány zejména ve vyvřelých horninách těšínitové asociace (Urubek 2006, Urubek a Dolníček 2008). Výskyt hydrotermálních žil v sedimentech slezské jednotky byl podrobně studován v diplomové práci Polácha (2008). Cílem tohoto příspěvku je stanovit podmínky formování hydrotermální mineralizace v jílovcu na lokalitě Choryně za použití modernějších metod (stopové prvky, stabilní izotopy kyslíku a uhlíku i studium fluidních inkluzí).

Lokalita se nachází na pravém břehu přirozeného zářezu řeky Bečvy, cca 100 m východně od mostu k obci Choryně. Výchoz náleží ke lhoteckému souvrství slezské jednotky, která zde tvoří tektonickou šupinu začleněnou do podslezské jednotky (Krejčí et al. 1999). Stáří souvrství odpovídá spodnímu až svrchnímu albu.

Horninový výchoz vystupuje na pravém břehu z říčních štěrků a povodňových hlín. Má délku cca 15 m a výšku cca 2 m. Jedná se o střípkovitě se rozpadající šedomodré jílovce místy s ojedinělou bochníkovitou polohou pískovce o průměru až 30 cm.

Metodika

Vzorok pro mikrotermometrické studium fluidních inkluzí (štěpné úlomky kalcitu) byly studovány na zařízení Linkam THMSG 600 na katedře geologie PŘF UP v Olomouci. Přístroj byl kalibrován anorganickými standardy a syntetickými fluidními inkluzemi na teploty od -56,6 do 374,1 °C. Salinita fluid byla počítána z hodnot teploty tání posledního krystalu podle Bodnara (1993).

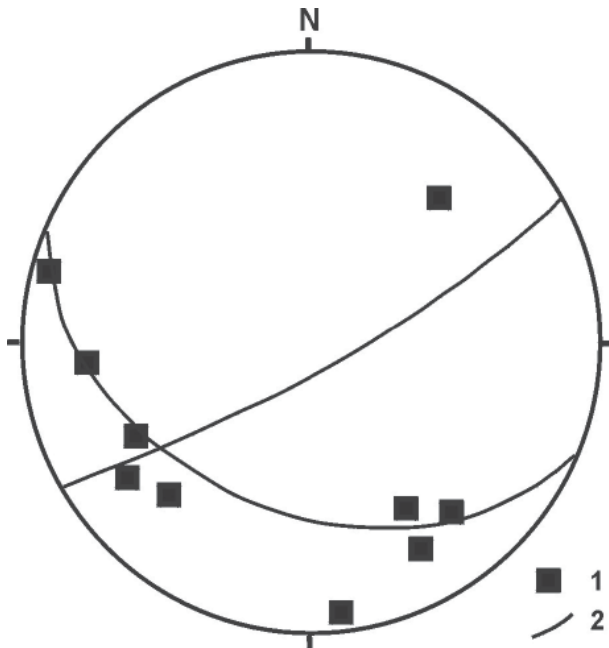
Izotopové analýzy kyslíku a uhlíku byly změřeny v laboratoři ČGS v Praze Mgr. I. Jačkovou. Izotopické složení matečných fluid bylo vypočítáno pro naměřené Th fluidních inkluzí pomocí rovnic teplotní závislosti frakcionačního faktoru mezi kalcitem a vodou (O'Neil et al. 1969, Deines et al. 1974).

Stopové prvky byly analyzovány v laboratořích ACME ve Vancouveru v Kanadě metodami ICP-MS a ICP-AES. Velikost Eu anomálie byla vypočítána podle vztahu $\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_{\text{CN}}/\sqrt{(\text{Sm}_{\text{CN}} \cdot \text{Gd}_{\text{CN}})}$, velikost Ce anomálie podle vztahu $\text{Ce}/\text{Ce}^* = \text{Ce}_{\text{CN}}/\sqrt{(\text{La}_{\text{CN}} \cdot \text{Pr}_{\text{CN}})}$.

Charakteristika mineralizace

Studovaná lokalita se vyznačuje dvěma systémy pravidelných, drobných kalcitových žilek, které se liší svými směry. Starší systém mineralizovaných puklin má převážně směr ZJZ–VSV, se sklonem 60 až 80° k SSZ. Mladší systém žilek se naopak vyznačuje převažujícím směrem SSZ–JJV a úklonem pod obdobným úhlem k VSV (obr. 1). Žilky nabývají mocnosti cca od 0,5 do 1,5 cm a jsou tvořeny kalcitem, který je makroskopicky bílý, ojediněle průhledný a bezbarvý. Na hydrotermálních žilkách je místy patrné tektonické rýhování ve směrech ZSZ–VJV a SSZ–JJV.

Ve výbrusech byla pozorována izometrická hypautomorfně omezená zrna kalcitu o velikosti až 0,4 cm. Jsou u nich patrné dvojčatné lamely, které jsou hustě uspořádané. U některých zrn kalcitu byly zjištěny projevy tektonické



Obr. 1: Diagram pólů kalcitových žil (1) a orientace vrstevnatosti okolního jílovce (2). Spodní polokoule Lambertovy projekce.
Fig. 1: Pole diagram of calcite veins (1) and orientation of bedding of host claystone (2). Lower hemisphere of Lambert's projection.

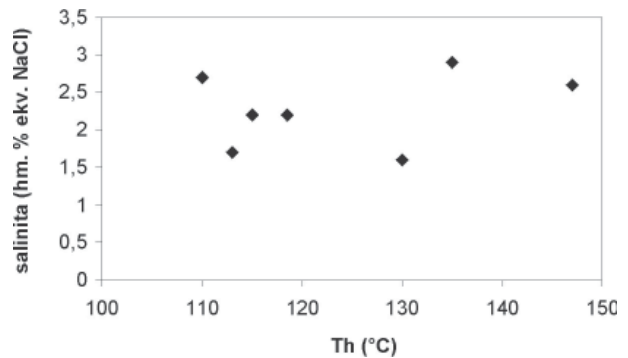
deformace (dvojitě lamely jsou zprohýbány). Jiné hydrotermální minerální fáze nebyly nalezeny. Ve výbrusech byly dále zjištěny mladší kalcitové žilky o mocnosti cca 0,1 mm, jež jsou tvořeny hypautomorfně omezenými zrny kalcitu o velikostech 0,025 až 0,1 mm.

Fluidní inkluze

Ke studiu fluidních inkluzí byly vybrány vzorky bílého kalcitu ze žilek, které prorážejí jílovcem v obou převažujících směrech. Inkluze v kalcitových zrnech jsou převážně sekundární, protáhlého tvaru a vyskytují se ve formě protáhlých skupin, které vyplňují vyhojené trhliny. Velikost těchto inkluzí se pohybuje v rozsahu 8 až 20 μm. Za pokojové teploty jsou jednofázové kapalné (typ L), a tak u nich nemohly být zjištěny teploty homogenizace. Po „natažení“ inkluzí přehřátím na teplotu ~200 °C bylo možné změřit alespoň kryometrické údaje. Inkluze zamrzaly při teplotě -39 až -45 °C. Poslední led tál při teplotách od -0,3 do -1,0 °C (n = 6), což odpovídá salinitě od 0,5 do 1,7 hm. % NaCl ekv. (Bodnar 1993). Teplota eutektika nebyla vzhledem k nepříznivým pozorovacím podmínkám (nepatrná velikost inkluzí a nezatelné postupné odtávání obsahu inkluzí) stanovena.

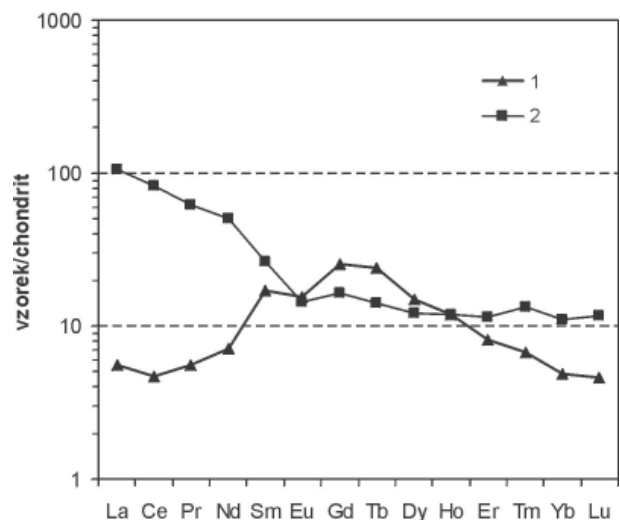
Ve vzorku byly dále studovány i ojediněle se vyskytující primární inkluze, které se nacházely v kalcitu jednotlivě nebo v izolovaných skupinkách. Za pokojové teploty u nich převažují jednofázové L-inkluze nad dvoufázovými inkluzemi typu L+V. Inkluze typu L+V byly kapalnou fází zaplněny z cca 90%. Teploty homogenizace na kapalinu (T_h) dvoufázových inkluzí se pohybují v rozsahu od 110 do 147 °C (n = 9). Inkluze úplně zamrzaly (T_f) při teplotách mezi -42 a -45 °C. Teploty posledního tání ledu (T_m), které byly stanoveny v rozmezí od -1,0 do -1,8 °C (n = 11), vypovídají o tom, že hydrotermální roztok měl salinitu v rozsahu

1,7 až 3,1 hm. % NaCl ekv. (Bodnar 1993). V ojedinělých případech bylo u primárních inkluzí pozorováno zajímavé chování plynné bubliny při kryometrii. Zamrznutím těchto dvoufázových inkluzí nedošlo v důsledku expanze ledu k úplné eliminaci bubliny, pouze k její deformaci. Při následném zahřátí na cca -14 °C však bublina zmizela a zase se objevila až za teplot blízkých 0 °C. Na základě takového chování inkluzí nemůžeme vyloučit přítomnost menšího množství klatrátotvorného plynu (CO_2 , CH_4) v jejich obsahu.



Obr. 2: Diagram T_h -salinita pro dvoufázové L+V inkluze v kalcitu z Choryně.
Fig. 2: T_h -salinity plot for two-phase L+V inclusions hosted by calcite from Choryně.

V diagramu salinita vs. T_h dvoufázových fluidních inkluzí (obr. 2) je patrný značný rozptyl dat s naznačeným subhorizontálním trendem (variabilní teplota homogenizace za poměrně stabilní salinity). To může být odrazem 1) míchání dvou typů fluid se stejnou salinitou a rozdílnou teplotou, 2) změny tlaku či teploty fluida během krystalizace kalcitu a/nebo 3) „natažení“ některých inkluzí během naložených tektonických deformací.



Obr. 3: Chondritem normalizované distribuce prvků vzácných zemin. Normalizováno C1 chondritem podle Andersa a Grevesseho (1989). 1 – kalcit, 2 – host claystone.
Fig. 3: Chondrite-normalized REE patterns. Normalized by C1 chondrite according to Anders and Grevesse (1989). 1 – calcite, 2 – host claystone.

vzorek	jílovec	kalcit	vzorek	jílovec	kalcit
Ba	435	37	Sb	<0,1	<0,1
Be	2	<1	Bi	0.5	<0,1
Co	10.6	<0,2	Ag	0.2	<0,1
Cs	6.9	<0,1	Au	1.8	3.2
Ga	13.7	<0,5	Hg	0.04	0.02
Hf	3.7	<0,1	Tl	<0,1	<0,1
Nb	11.2	<0,1	Se	<0,5	<0,5
Rb	86.8	0.3	La	24.9	1.3
Sn	3	<1	Ce	50.1	2.8
Sr	108	1453	Pr	5.53	0.49
Ta	0.8	<0,1	Nd	22.9	3.2
Th	9.8	<0,2	Sm	3.86	2.50
U	2.1	<0,1	Eu	0.81	0.87
V	88	<8	Gd	3.21	4.97
W	1.9	<0,5	Tb	0.51	0.86
Zr	123	0.5	Dy	2.92	3.64
Y	19.0	26.2	Ho	0.66	0.66
Mo	<0,1	<0,1	Er	1.82	1.30
Cu	56.6	0.1	Tm	0.32	0.16
Pb	23.6	1.1	Yb	1.80	0.79
Zn	60	<1	Lu	0.28	0.11
Ni	30.8	<0,1	Σ REE	119.62	23.65
As	5.4	<0,5	Eu/Eu*	0.70	0.75
Cd	<0,1	<0,1	Ce/Ce*	1.02	0.84

Tab. 1: Obsahy stopových prvků v jílovcu a kalcitu. Všechny hodnoty v ppm, pouze zlato v ppb.

Tab. 1: Trace element abundances in claystone and calcite. All values in ppm except Au in ppb.

Stopové prvky

Ke studiu stopových prvků byly odebrány dva vzorky, a to bílý kalcit z mladší žilky a okolní hornina (jílovec).

Ze všech stopových prvků jsou v kalcitu nejvíce obsaženy stroncium (1453 ppm), baryum (37 ppm), yttrium (26 ppm). Obsahy těžkých kovů jsou převážně pod limitem stanovitelnosti (v rozsahu 0,1 až 1 ppm) nebo jsou přítomny jen mírně nad touto hranicí. Koncentrace prvků vzácných zemin (REE) jsou v kalcitu nízké (celkový obsah REE je 24 ppm) (tab. 1). Ostatní prvky jsou obsaženy v minimálním množství nebo se jejich obsahy pohybují pod limitem stanovitelnosti (v rozsahu 0,1 až 8 ppm). Okolní jílovec má oproti kalcitu vyšší obsahy barya (435 ppm), zirkonia (123 ppm), rubidia (87 ppm) a naopak nižší obsahy stroncia (108 ppm) a yttria (11 ppm).

Distribuce REE normalizovaných na chondrit vykazuje u kalcitu nabohacení na MREE (obr. 3). Danou skutečnost je možno interpretovat tak, že hydrotermální roztok buď obsahoval zvýšené množství komplexotvorných komponent (ligandů), nebo byly LREE z roztoků vázány ještě před krystalizací kalcitu do samostatné LREE-bohaté fáze. Z obr. 3 je zřejmé, že chondritem normalizovaná distribuce REE je v kalcitu odlišná od distribuce REE v okolní hornině (jílovcu), která vykazuje obvyklý svrchnokorový vzor (plynulý pokles od La k Lu). Vzhledem k tomu, že v kalcitu byla zjištěna negativní Eu anomálie ($Eu/Eu^* = 0,75$) a také negativní Ce anomálie ($Ce/Ce^* = 0,84$), docházelo ke srážení kalcitu z nízkoteplotního roztoku v redukčních podmínkách za přítomnosti mořské vody (McLennan 1989).

Okolní hornina vykazuje podobně výraznou negativní Eu anomálii ($Eu/Eu^* = 0,70$) jako žilný kalcit (tab. 1).

Stabilní izotopy

Izotopová analýza kalcitu ukazuje hodnotu $\delta^{18}O = -11,0 \text{ ‰}$ (PDB) a $\delta^{13}C = -6,1 \text{ ‰}$ (PDB). Matečná fluida vykazují při použití rovnice O'Neila et al. (1969) a teplot homogenizace primárních fluidních inkluzí hodnoty $\delta^{18}O$ od +3,5 do +7,0 ‰ SMOW. Vypočtené hodnoty $\delta^{13}C$ fluida kolísají mezi -8,0 a -8,1 ‰ PDB dle rovnice Deines et al. (1974).

Vypočítané izotopové hodnoty $\delta^{18}O$ indikují přítomnost metamorfních, magmatických či diagenetických vod v hydrotermálním systému (Hladíková 1988, Sheppard 1986). Na základě výše uvedených hodnot $\delta^{13}C$ je uhlík pravděpodobně „hlubinného“ původu nebo jde o uhlík tzv. „homogenizované zemské kůry“, zprůměrovaný z různých zdrojů během migrace fluid (Hoefs 1997).

Závěr

Hydrotermální mineralizace zastižená ve spodnokřídovém tmavém jílovcu má charakter pravidelných kalcitových žilek o mocnostech 0,5 až 1,5 cm, které jsou převážně orientovány ve směrech ZJZ-VSV a SSZ-JJV. Žilný kalcit krystalizoval z nízkosalinních roztoků (0,5 až 3,1 hm. % NaCl ekv.) a za nízkých teplot ($T_h = 110$ až 147 °C). Chondritem normalizovaná distribuce REE obohacená o MREE může indikovat zvýšené obsahy silných REE-komplexotvorných komponent v matečném roztoku či existenci samostatné fáze obohacené na LREE, k jejíž krystalizaci došlo před vznikem námi studovaného kalcitu. Negativní Eu anomálie nasvědčuje krystalizaci kalcitu v redukčním prostředí. Izotopové složení kyslíku fluida přepočtené z izotopových analýz kalcitu pomocí naměřených homogenizačních teplot primárních fluidních inkluzí ukazuje pozitivní hodnoty (ca +3,5 až +7,0 ‰ SMOW), což nasvědčuje významné interakci fluid s horninovým prostředím. Zcela srovnatelné hodnoty $\delta^{18}O$ byly zjištěny v rámci lhotického souvrství i z mineralizace vyplňující synerezní trhliny v pelosideritu Poláchem et al. (2008).

Na základě geologické pozice hydrotermální mineralizace a provedených laboratorních analýz lze soudit, že k precipitaci kalcitu v puklinách jílovice docházelo z hydrotermálních roztoků, které byly generovány při diagenetické konsolidaci okolního horninového prostředí.

Deformace dvojčatných lamel a tektonické rýhování pozorované u některých žil ukazuje na naložené tektonické postižení mineralizace, pravděpodobně některou z etap alpské orogeneze.

Poděkování

Výzkum byl proveden díky finanční podpoře grantu GAČR 205/07/P130.

Literatura

- Anders, E. – Grevesse, N. (1989): Abundance of the elements: Meteoritic and solar. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 197–214.
- Bodnar, R. J. (1993): Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 683–684.
- Deines, P. – Langmuir, D. – Harmon, R. S. (1974): Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 1147–1164.
- Hladíková, J. (1988): *Základy geochemie stabilních izotopů lehkých prvků*. – Skriptum PřF MU, Brno.
- Hoefs, J. (1997): *Stable isotope geochemistry*, 4th ed. – Springer Verlag, Berlin, New York.
- Krejčí, O. – Adamová, M. – Bubík, M. – Fojt, B. – Přichystal, A. – Švábenická, L. (1999): Geologická stavba slezské a podslezské jednotky v řečišti Bečvy u Choryně po odkrytí během povodně v roce 1997. – *Geol. Výzk. Mor. Slez.* v r. 1998, 59–65. Brno.
- McLennan, S. M. (1989): Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. – *Rev. Mineral.*, 21, 169–200.
- O'Neil, J. R. – Clayton, R. A. – Mayeda, T. K. (1969): Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. – *J. Chem. Phys.*, 51, 5547–5558.
- Polách, M. (2008): Hydrotermální mineralizace ve východní části Moravskoslezských Beskyd (Vnější Západní Karpaty). – MS, diplomová práce. PřF UP Olomouc.
- Polách, M. – Dolníček, Z. – Malý, K. (2008): Hydrotermální mineralizace na lokalitě Pindula u Frenštátu pod Radhoštěm (slezská jednotka, Vnější Západní Karpaty). – *Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.*, 93, 127–135. Brno.
- Sheppard, S. M. F. (1986): Characterization and isotopic variations in natural waters. – *Rev. Mineral.*, 16, 165–183.
- Urubek, T. (2006): Hydrotermální mineralizace v západní části slezské jednotky (Vnější Západní Karpaty). – MS, bakalářská práce. PřF UP Olomouc.
- Urubek, T. – Dolníček, Z. (2008): Hydrotermální mineralizace v hornině těšínitové asociace z Hodslavic u Nového Jičína (slezská jednotka, Vnější Západní Karpaty). – *Čas. Slez. Muz. Opava (A)*, 57, 21–30. Opava.