

Generovanie rudných fluíd v procese progresívnej regionálnej metamorfózy

MARTIN RADVANEČ

Geologický prieskum, n. p., 052 40 Spišská Nová Ves

Doručené 24. 4. 1987

Генерирование рудных флюидов в процессе региональной метаморфозы

Осадочные породы содержат большое количество металлов для того, чтобы их мобилизацией возникли аккумуляции месторождений. Для этого необходимы процессы, которые могут из пород эти металлы извлечь, переносить и аккумулировать. Такие свойства имеют процессы метаморфозы. Температура, давление и дегидратационные реакции выделяют большое количество H_2O и CO_2 особенно из осадочных пород. Было подсчитано, что эти реакции из 1 км^3 пород освобождают даже $346 \cdot 10^9$ литров воды (вместе с процессами диагенеза). Этим способом освобождается и перегретая вода в процессе региональной метаморфозы становится активным геохимическим флюидом, который мобилизуется с подходящими породными металлическими элементами (свинец, медь, цинк) и преимущественно в хлоридном комплексе их переносит. В подходящих рудовмещающих структурах из геохимически активного флюида возникают месторождения.

The generation of ore fluids in the processes of regional metamorphism

Sedimentary rocks contain originally enough metals to form deposits by their mobilization. The processes, which are able to leach out metals from rocks, transport and concentrate them, are needed for this. The processes of regional metamorphism have such ability. Heat, pressure and dehydration reactions release huge quantities of H_2O and CO_2 mainly from sedimentary rocks. We have calculated that these reactions release $346 \cdot 10^9$ l of water from 1 км^3 of rock (along with the processes of diagenesis). This released and warmed water becomes geochemically active fluid in the process of regional metamorphism and mobilizes metal elements from suitable rocks and transports them mainly in chloride complex (Sn, Cu, Zn). Deposits are formed from geochemically active fluids in suitable ore-bearing structures.

Vzťah zrudnenia a metamorfózy patrili v minulosti medzi sporné a často diskutované otázky. Rudná geológia sa často prikláňala k rôznym modelom vzniku rudných roztokov. Raz to boli granitoidné,

inokedy juvenilné alebo metamorfogénne roztoky.

V ostatných rokoch sa študujú „materiálové rudné bilancie“ sprevádzajúce metamorfne procesy. Vychádzajú z geoche-

mického prejavu hlavných a stopových (najmä kovových) prvkov v priebehu progresívnej regionálnej metamorfózy. Vzťah zrudnenia a metamorfózy vstupuje do mnohých metalogenetických modelov.

Všeobecne možno progresívnu metamorfózu charakterizovať ako evolučný proces, ktorý spôsobuje uvoľnenie chemicky viazanej vody, teda dehydratáciu horniny.

Podmienkou mobilizácie a prenosu prvkov v progresívnej metamorfóze je vznik geochemicky aktívnych fluid. Dostatok vody pre ich vznik možno získať pri procese premeny hornín z fácie zelených bridlíc a z amfibolitovej fácie (Miyashiro, 1971; obr. 1). Eklogitová a granulitová fácia patria medzi „suché“ premeny s nedostatkom primárne viazanej vody

v mineráloch, preto dehydratačné reakcie v týchto oblastiach metamorfózy prakticky neprebiehajú.

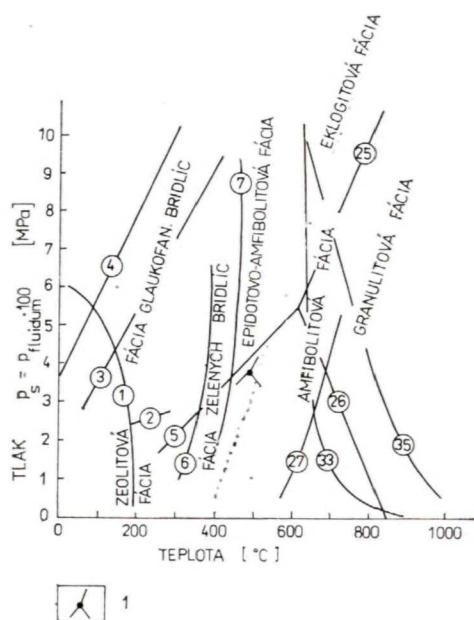
Fázové zmeny vo fácií zelených bridlíc a v amfibolitovej fácií možno opísať pomocou dehydratačných reakcií (tab. 1). Zameriavame sa hlavne na tie reakcie, ktoré prebiehajú v sedimentoch za podmienok od skončenia diagenézy (okolo 150 °C) až po reakciu začiatku tavenia granitu (okolo 620 °C). Diagnostickým znakom takto metamorfovaných hornín je výrazná prevaha rastu minerálov nad nukleáciou (vznik nového minerálu; Miyashiro, 1973; Moody et al., 1983; Ridley, 1986).

Kinetiku nukleácie a rastu cez vzťah fluidum — hornina v minerálnej asociácii muskovit — kremeň vypočítal Lasaga (1986). Konštatuje, že pri štúdiu reakcií v procese metamorfózy treba kvantitatívne opísať hlavný transportný proces, ktorý má byť konduktívny a konvekčný. Prenos rozpustných látok sprostredkujú fluidá pomocou konvekcie a difúzie. Reakcie povrchu minerálnych zŕn s fluidom spôsobujú rozklad existujúcej minerálnej asociácie, ale aj rast pôvodných minerálov a nukleáciu novej minerálnej asociácie. Kinetiku reakcií kontroluje teplo (Lasaga, 1986).

Úloha vody pri vzniku geochemicky aktívnych fluid

Okrem vody chemicky viazanej v mineráloch (illit, chlorit, amfibol) existuje a pre rudnú geológiu má význam voda viazaná vo fluidnej fáze horniny.

Miyashiro (1973) navrhol na vysvetlenie stavu fluidnej fázy štyri modely. Model A opisuje dehydratáciu pelitov, keď pohyb fluidnej fázy v závislosti od rýchlosti dehydratácie nie je veľký. Uvoľnená voda vyplňa priestor medzi minerálnymi zrnami. Z toho vyplýva, že P-T podmienky fluida a pevné fázy horniny sú rovnaké.



Obr. 1. Teplotná a tlaková závislosť metamorfických reakcií. (Miyashiro, 1971). 1 — trojný bod pre Al_2SiO_5 podľa Holdaway (1971). Čísla reprezentujú reakcie z tab. 1

Fig. 1. Temperature and pressure relationship of metamorphic reactions (Miyashiro, 1971). 1 — triple point for Al_2SiO_5 according to Holdaway (1971). Numbers represent the reactions from Tab. 1

TAB. 1

*Dehydratačné reakcie v rôznych minerálnych asociáciách fácie zelených bridlíc
a amfibolitovej fácie*

*Dehydration reactions in various mineral assemblages of green schist facies
and amphibolite facies respectively*

analcím + kremeň → albit + H ₂ O	1	Fácia zelených bridlíc
lawsonit + 2 kremeň + 2 H ₂ O → laumontit	2	
aragonit → kalcit	3	
jadeit + kremeň → albit (reakcia prebieha aj v epidotovo-amfibolitovej fáci)	4	
kyanit → andaluzit (reakcia prebieha aj v epidotovo-amfibolitovej fáci)	5	
1 kaolinit + 2 kremeň → 1 pyrofylyt + H ₂ O	6	
1 pyrofylyt → sillimanit (distén) + 3 kremeň + 1 H ₂ O	7	
$\text{PCO}_2 > \text{PCO}} \gg$		
aktinolit → kalcit + chlorit → dolomit + ankerit	8	Epid.-amfib. f.
6 muskovit + 3 chlorit (antig. zložka) = 6 biotit + 3 amezínová zložka chloritu + 14 kremeň + 8 H ₂ O	9	
stilpnomelán + muskovit → biotit + chlorit + kremeň + H ₂ O	10	
mikroklín + chlorit → biotit + muskovit + kremeň + H ₂ O	11	
3 chlorit + 10 kalcit + 21 kremeň = 3 aktinolit + 2 epidot + 8 H ₂ O + 10 CO ₂	12	
serpentinit + CO ₂ → mastenec + magnezit	13	
Fe-Mg-chlorit + kremeň → almandín + Mg-chlorit → chlorit + tremolit (aktinolit + epidot + kremeň ± amfibol)	14	
Fe-chlorit + muskovit → staurolit + biotit + almandín + H ₂ O	15	
chloritoid + chlorit + muskovit → staurolit + biotit + almandín + H ₂ O	16	
5 kaolinit + chlorit = 7 chloritoid + 7 kremeň + 2 H ₂ O	17	
5 hematit + chlorit = magnetit + 2 chlorit + kremeň + 4 H ₂ O	18	Amfibolitová fácia
5 pyrofylyt + chlorit = chloritoid + 17 kremeň + 4 H ₂ O	19	
5 paragonit + chlorit + 3 kremeň = 7 chloritoid + 5 albit + 4 H ₂ O	20	
albit + kaolinit → paragonit + 2 kremeň + H ₂ O	21	
paragonit + kremeň → albit + pyrofylyt + H ₂ O	22	
5 antigonitová zložka chloritu + 6 kalcit + 14 kremeň → 3 aktinolit + 6 CO ₂ + 7 H ₂ O	23	
ankerit + kremeň + H ₂ O → aktinolit + kalcit + 7 CO ₂	24	
kyanit → sillimanit (reakcia prebieha aj v epidotovo-amfibolitovej fáci)	25	
andaluzit → sillimanit (reakcia prebieha aj v epidotovo-amfibolitovej fáci)	26	
muskovit + kremeň → K živec + andaluzit alebo sillimanit + H ₂ O	28	
staurolit + muskovit + biotit + kremeň → sillimanit + kyanit + Fe biotit + H ₂ O	29	Amfibolitová fácia
muskovit + kremeň + Na plagioklas = sillimanit + Na obsahujúci alkalický živec + Ca plagioklas + H ₂ O	30	
1 muskovit + 1 biotit + 3 kremeň = 1 almandín + 2 K živec + 2 H ₂ O	31	
cordierit + biotit + kremeň + plagioklas + K živec + H ₂ O = tavenina	32	
začiatok tavenia granitu	33	
epidot + kremeň → anortit + grossulár/andradit (zmesný kryštál) + hematit + H ₂ O	34	
začiatok tavenia olivínického tholeiitu za prítomnosti vody	35	

Tento názor na existenciu intergranulárneho fluida sa pred rokom 1930 prijímal všeobecne (napr. Becke, Niggli, Harker, Eskola, neskoršie Koržinský a Winkler).

Model B je v princípe rovnaký ako model A, len je aplikovaný na pelitické horniny s podielom karbonátov. V týchto horninách sa počas metamorfózy tvorí inter-

granulárne fluidum obsahujúce okrem H₂O aj CO₂. Takisto sa predpokladá, že P-T podmienky tohto fluida a pevnej fázy sú rovnaké.

V modeli C sú intergranulárne priestory obsahujúce fluidá navzájom spojené (najmä vo vertikálnom smere) a môžu siahať až k zemskému povrchu. Ak je v takomto

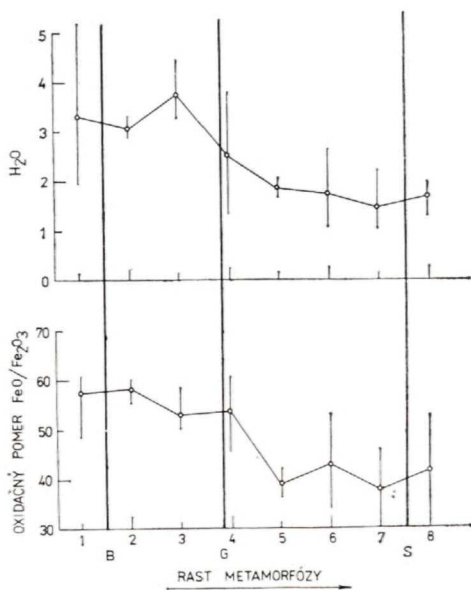
kanáli dosiahnutá rovnováha, rýchlosť zvyšovania tlaku v ňom smerom nadol závisí od hydrostatického tlaku a od hustoty fluidného stĺpca. Pod vplyvom zvyšovania P-T podmienok metamorfózy smerom do hĺbky sa porušuje rovnováha medzi litostatickým tlakom a tlakom fluidnej fázy. Fluidná fáza z horniny uniká, čím sa znižuje objem horniny. Miyashiro (1973) spája tento model s počiatočnými dehydratačnými reakciami v sedimentoch a s hydrotermálnou metamorfózou v geotermálne aktívnych poliach.

Model D vychádza z otvoreného systému pre fluidnú fázu. Autor zistil, že intergranulárna fáza sa nemusí zúčastniť na metamorfných reakciách a pravdepodobne v mnohých alebo vo väčšine metamorfných procesov neexistuje. Tento názor podporoval po roku 1940 najmä Holmes, Reynolds a Ramberg. Podľa modelu je celková hmota H_2O a CO_2 molekúl na rozhraní zŕn zanedbateľná v porovnaní s tými molekulami, ktoré ostali v mineráloch. Ak hornina tvorí uzavretý systém (model A, B), vplyv molekúl H_2O a CO_2 na minerálne zmeny je nepatrný. Ak je však hornina z hľadiska migrácie fluidnej fázy súčasťou otvoreného systému, môžu sa fluidné zložky z horniny uvoľňovať a difundovať z horniny preč. Nepretržité reakcie s nepretržitou migráciou takýchto mobilných zložiek spôsobujú veľké kvantitatívne zmeny v hornine.

Ak prihliadame na mobilizáciu kovových prvkov a ich prenos pomocou fluidnej fázy, dehydratačné reakcie majú (tab. 1) najväčší význam vtedy, ak prebiehajú v podmienkach, ktoré sú blízke modelu C a hlavne D, t. j. ak z hľadiska fluidnej fázy tvoria otvorený systém.

Metamorfózou generované fluidá sa prevažne skladajú z H_2O , CO_2 , P_2O_5 , NH_4 , B, F, Cl, S, N_2 (White et al., 1973; Miyashiro, 1973; Stout et al., 1986; Crawford — Hollister in Walther — Wood, 1986).

Vznik geochemicky aktívnych fluid v podmienkach metamorfózy podmienujú nielen P-T podmienky, ale aj čas, rýchlosť reakcií, stupeň disociácie vody a oxidačno-redukčné reakcie, ktoré priamo závisia od disociácie H_2O a prítomnosti grafitu a oxidu uhličitého v hornine (Miyashiro, 1973). Ako sme už uviedli, hlavnou zložkou fluidnej fázy je voda. V nízko metamorfovaných a nemetamorfovaných sedimentoch sa fluidná fáza môže obohatiť o soľné roztoky s prevládajúcim NaCl. Tieto roztoky nie sú ekvivalentom morskej vody: nachádza sa v nich viac iónov Ca^{2+} a menej iónov Mg^{2+} a SO_4^{2-} . Roztoky však obsahujú aj ióny, ktoré nepochybne pochádzajú z morskej vody, napr. HCO_3^- , NH_4^+ , H_2S a B (Suk in Bouška, 1980).



Obr. 2. Variabilitnosť oxidačného pomeru a obsahu H_2O (hmot. %) v závislosti na intenzite metamorfózy. b — biotitová izograda, g — granátová izograda, s — staurolitová izograda, 1—8 — analyzované vzorky

Fig. 2. Variability of oxidation ratio and of H_2O content (wt. %) depending on the intensity of metamorphism. b — biotite isograd, g — garnet isograd, s — staurolite isograd, 1—8 — analysed samples

Vo fácií zelených bridlíc tvorí fluidnú fázu prevažne H_2O . Podiel CO_2 sa zvyšuje. V niektorých prípadoch sa spozoroval zvýšený obsah C_2H_6 , H_2 , N_2 , CH_4 a hlavne CO , Cl , Br , I (Suk, 1980; Haack et al., 1984; Stout et al., 1986). V horninách, ktoré vznikajú za vyššieho tlaku (> 500 MPa), je podiel CO_2 vo fluidnej fáze ešte výraznejší.

V amfibolitovej fácií sa obsah CO_2 oproti fácií zelených bridlíc ešte zvyšuje. Mizne Cl , Br a I , bežné vo fluidnej fáze metasedimentov nižších stupňov metamorfózy, a postupne (približne na hranici sillimanitovej zóny) tiež bór. Tu sa vo fluidnej fáze objavuje F a Ar (pravdepodobne v dôsledku rozkladu slúd), a aj síra, čo má za následok vznik vtrúsenín sírníkov v horninách vyššej amfibolitovej fácie (Suk, 1980).

Úbytok vody v hornine v závislosti od stupňa metamorfózy

Z 15 km hrubého sedimentárneho súvrstvia sa pri diagenéze uvoľní množstvo vody, ktoré si možno predstaviť ako 2 km hlboké jazero. Následnými metamorfnými reakciami v otvorenom systéme C , D sa uvoľní toľko vody, žeby zaplavilo ďalšie jazero s hĺbkou 3 km (Fyfe et al., 1978).

Znamená to, že ide o stratu vody, ktorá sa rovná 30 % objemu pôvodného sedimentu. Haack et al. (1984) uvádzajú, že sedimenty s obsahom 16–18 % Al_2O_3 v takom istom systéme medzi biotitovou a K živcovou izográdou strácajú 2,7 % (hmotnostných) H_2O (obr. 4), čo predstavuje 300 m hlboký bazén vody nad súvrstvom pelitov hrúbky 5 km.

Podobné hodnoty úbytku vody v horninách medzi ostravskou panvou a Jeseníkmi zistil v Českom masíve aj Pouba a Pudilová (1983; tab. 2).

Úbytok vody a zmeny oxidačného pomeru (FeO/Fe_2O_3) v zelených pelitických bridliciach a v amfibolitoch v závislosti od stupňa metamorfózy študoval Van de Kamp (1970; obr. 2). Obsah vody a oxidačný pomer klesá so stupňami metamorfózy, čo sa prejavuje znížením výskytu minerálov, ktoré sú bohaté na vodu (sludy). Najväčšie zmeny sú medzi biotitovou a granátovou izográdou. Za granátovou izográdou sa výrazne znižuje obsah H_2O a oxidačný pomer. Táto zmena odzrkadľuje pokles obsahu slúd a epidotu v hornine. Na úkor nich stúpa obsah granátu a amfibolu, narastá i anortitová zložka v plagioklase. Podobné výsledky pre pelity uvádza aj Shaw (1956).

TAB. 2

Percentuálne hodnoty reprezentujúce úbytok z pôvodného obsahu 5 % H_2O + (Fyfe et al., 1978) a 2,6 % H_2O + z „Geotraverzy“ (ostravská panva — orlicko-kladská jednotka) v nemetamorfovaných horninách
 Percentual values representing the decrease from the original content of 5 % H_2O + (Fyfe et al., 1978) and 2.6 % H_2O + from „Geotraverse“ (the Ostrava basin — Orlice-Kladsko Unit) in nonmetamorphosed rocks

Metamorfné fácie pri gradiente 30 °C/km	Úbytok H_2O + z pôvodného množstva	
	Fyfe et al. (1978)	Geotraverza
epidotovo-chloritová	25 %	31 %
biotitovo-granátová	65 %	58 %
amfibolitová	69 %	62 %
granulitová	—	70 %
(tufoklastiká)		

Na obr. 3 podávame náš výpočet ideálneho úbytku vody z pelitického sedimentu v závislosti od stupňa metamorfózy podľa hraníc metamorfných facií a od vzniku kritických minerálov v metamorfovannej hornine. V ihlanoch je zobrazená zmena jednotkového objemu horniny (1 km^3), ktorý sa v dôsledku úbytku vody, ale aj v dôsledku zmien minerálnych paragenéz znižuje až na 65 % z pôvodného objemu, pričom sa mení aj merná hmotnosť horniny. Pri dehydratácii sa zo sedimentu môže uvoľniť $346 \cdot 10^9 \text{ l}$ vody.

Takýto obrovský úbytok vody, ktorý sa v hornine premiestňuje podľa už opísaných systémov (A, B, C, D), je základom pre vznik geochemicky aktívnych fluid metamorfovaného pôvodu.

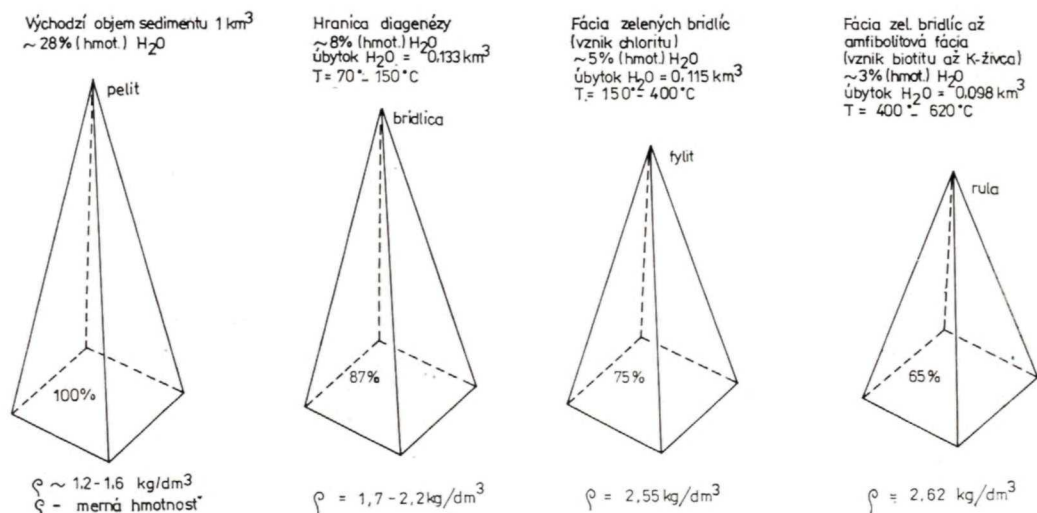
Správanie sa stopových prvkov počas progressívnej metamorfózy

Distribúciu stopových prvkov v závislosti od stupňa dehydratácie horniny —

stupňa metamorfózy študoval Haack et al. (1984), Van de Kamp (1970), Shaw (1956) a iní (tab. 3). Uvádzajú tieto pozorovania:

1. Koncentrácia rudného prvku sa úbytkom H_2O a CO_2 v hornine môže v porovnaní s pôvodným obsahom prvku zmeniť až o niekoľko radov, alebo sa zmení v pomere k obsahu H_2O alebo v pomere k obsahu niektorého hlavného prvku v hornine (napr. K, Na, Fe).

2. Stopové prvky v horninotvorných mineráloch diadochicky nahrádzajú hlavné prvky (pravidlá diadochického nahradzovania v kryštálovej mriežke opísal Goldschmidt). Napr. Rb, Tl, Ba, Pb, Bi sa viažu izomorfne v K silikátoch a Cd, Zn a Cu v Fe a Mg silikátoch. Preto sa odporúča dať do súvisu premenlivosť obsahu stopových prvkov a obsah hlavných prvkov alebo pomer, ktorý vychádza zo zákonitostí kryštálovej chémie, zo zákonitostí mocnstva, alebo vyplýva z minerálnych reakcií. Haack et al. (1984) uvádzajú, že koeficient variácie pre obsah K_2O a Na_2O



Obr. 3. Úbytok vody a zmena objemu sedimentov v závislosti na stupni metamorfózy

Fig. 3. Shortage of water and change of volume of sediments in relationship to the grade of metamorphosis

TAB. 3

Distribučné koeficienty pre koexistujúce minerály v metamorfovaných horninách
Distribution coefficients for coexisting minerals in metamorphosed rocks

	Rb	Ba	Pb	Cd	Zn	Cu	Sr
Chlorit			1,7 (3) ^a		3,8 (3) ^a	3,2 (4) ^a	
Biotit					2,1 ^q	2,0 ^q	
Chlorit			3,9 (3) ^a		7,5 (3) ^a	2,0 (5) ^a	
Granát			29 (1) ^b		2,8 (1) ^b	1,8 (1) ^b	
Chlorit						0,31 (2) ^a	
Magnetit							
Biotit		46 (21) ^c	1,7 (3) ^a		3,8 (3) ^a	3,2 (3) ^a	0,83 (7) ^d
Granát		7,8 (6) ^d	6,1 (4) ^b		1,9 (3) ^b	2,3 (4) ^b	
		180 (7) ^p				1,9 (18) ^c	
		312 (11) ^s				2,2 (3) ^h	
						3,9 (6) ^p	
						5,7 (4) ^{r*}	
Muskovit		210 (3) ^p					
Granát							
Muskovit	0,65 (18) ⁱ	1,4 (12) ^d	1,7 (3) ^b		0,13 (1) ^b	0,34 (3) ^b	7,9 (2) ^b
Biotit	0,47 ^{g*}	2,5 (18) ^f	3,5 (2) ^p		0,22 ^{g*}	0,41 ^{m*}	20,9 (12) ^d
	0,49 (1) ⁱ	1,4 ^{g*}				0,46 (3) ^p	13,5 ^{g*}
	0,58 (3) ^k	2,8 ^{m*}					9,0 (1) ⁱ
		1,3 (5) ⁿ					2,5 (3) ^k
		2,2 (3) ^p					2,0 ^{m*}
		4,0 (8) ^{t*}					3,4 (8) ^t
Muskovit	1,33 (1) ^d	0,5 (1) ^d					0,024 (1) ^d
K živec							0,20 (1) ⁱ
Biotit	3,0 (4) ⁱ	0,22 (5) ^e	0,02 (5) ^{i**}	0,51 (5) ^{i**}			0,036 (4) ⁱ
K živec	1,9 (5) ^{i**}	0,33 (5) ^{i**}					
Biotit	40 (4) ⁱ						0,028 (6) ⁱ
Plagioklas							
Biotit				0,32 (1) ^{i**}	1,7 (1) ^{i**}	3,1 (1) ^{i**}	
Cordierit						2,1 (2) ^{r*}	
Biotit			0,3 (1) ^p		0,03 (1) ^p	1,6 (2) ^p	
Staurolit			> 14 (1) ^p				
Biotit		33 (6) ^e			0,19 (7) ^c	0,83 (2) ^a	
Magnetit, Ilmenit						0,07 (7) ^c	
K živec	13 (4) ⁱ		2,8 (4) ^{i**}	0,52 (3) ^{i**}			1,0 (4) ⁱ
Plagioklas	2,8 (4) ^{i**}		2,4 ^{o***}				
Granát						0,52 (2) ^{r*}	
Cordierit							
Granát						0,88 (1) ^a	
Magnetit							

(číslo pri minerálnych pároch je priemerná hodnota, v zátvorkách je počet vzoriek, písmeno — jednotliví autori)

* — vypočítané z priemeru, ** — pre magmatické horniny, *** — rovnaké pre magmatické a metamorfne horniny

Podľa autorov: a — De Vore (1955a), b — De Vore (1955b), c — Turekian and Phinney (1962), d — Hunziker (1966), e — Schwarcz (1966), f — Butler (1967), g — Rimsaite (1964), h — Wynne-Edwards (1962), i — Baadsgaard et al. (1967), k — Moorbath et al. (1968), l — Dostal et al. (1979), m — Waskowiak and Rösler (1970), n — Stern (1960), o — Doe and Tilling (1967), p — Hietanen (1969), q — Graybeal (1973), s — Engel and Engel (1960), t — Waskowiak (1966) in Haack et al (1984)

v rôzne metamorfovaných pelitoch má hodnoty len 65 % (do štatistického súboru pre výpočet koeficienta variácie sa zahrnuli vzorky od najnižšie metamorfovaných až po najvyššie metamorfované metapelity medzi chloritovou a K živcovou izográdou). Teda zmeny v obsahu týchto hlavných prvkov spôsobené redistribúciou počas progre-

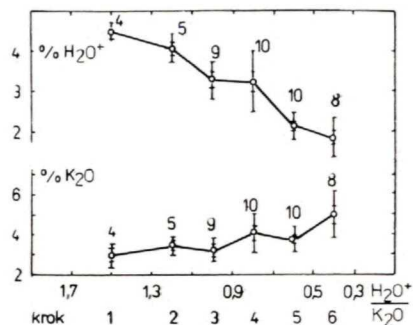
sívnej metamorfózy sú zanedbateľné (obr.4). Predpokladá sa, že v pôvodných sedimentoch určitého typu bude vo vymedzenej oblasti a čase pomer stopových prvkov k hlavným substituovaným prvkom približne konštantný.

3. Normalizácia obsahu stopového prvku na hlavný prvok (ak vychádza z Gold-

schmidtových pravidiel) má výhodu v tom, že veľká časť rozptylu obsahov stopových prvkov sa takto obmedzí. Rozptyl je paralelný s premenlivosťou obsahu hlavných prvkov. Týmto spôsobom sa môžu zvýrazniť zmeny v obsahu stopového prvku aj vtedy, ak sú ukryté v rozptyloch, ktoré pod vplyvom metamorfózy zavinila čiastočná premenlivosť obsahu hlavného prvku. To je dôvod, prečo Haack et al. (1984) využívajú informácie získané z pomerov prvkov skôr než informácie získané z absolútnych obsahov. Absolútny obsah má tiež interpretačnú cenu, a to hlavne vtedy, keď sa vypočítal zo štatistiky významných súborov (dostatočná početnosť súboru). Tam, kde sa nepoužila normalizácia na hlavný prvok, nie sú výsledky jednoznačné (Van de Kamp, 1970).

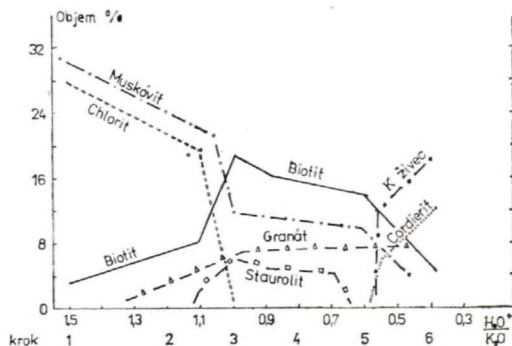
4. Dôležitým predpokladom odnosu kovového prvku z horniny je možnosť mobilizovať prvok počas dehydratačných reakcií. Reakcie musia rozložiť existujúce horninotvorné minerály. Uvoľnený prvok sa nesmie viazať v mineráloch, ktoré vznikajú na úkor rozložených, ale sa musí chemicky viazať vo fluidnej fáze, ktorá ho prenáša. Takto sa napr. mobilizuje Sr z muskovitu (paragonitu) pri jeho nahradzovaní biotitom v krýštalických bridliciach (Haack et al., 1984). Preto je dôležité sledovať obsah prvku (Sr) v pôvodnom muskovite i v novom minerále — biotite. Pomer obsahov reprezentuje úbytok alebo prírastok sledovaného prvku (Sr) v hornine. Hodnoty takýchto „distribučných koeficientov“ uvádzajú rôzni autori (tab. 3).

V prípadoch, keď sa novotvorený minerál objaví v hornine zásluhou pomalosti kinetiky reakcie v malých množstvách, je možnosť úbytku stopového prvku omnoho menšia než v prípadoch, keď reakcia v hornine prebehla rýchle. Z toho vyplýva, že je potrebné sledovať pomery obsahov prvkov v rôznych stupňoch intenzity dehydratačných reakcií (tzv. index reakcie).



Obr. 4. Úbytok obsahu H_2O^+ a K_2O v závislosti na klesajúcom pomere H_2O^+/K_2O . Vertikálne úsečky — stredná kvadratická odchýlka a štandardná odchýlka. Čísla — počet vzoriek (Haack et al., 1984). Krok 1 — vznik chloritu — chloritoidu, krok 2 — vznik biotitu, krok 3 — vznik staurolitu, krok 4 — vznik granátu, krok 5 — vznik cordieritu, aktinolit, krok 6 — vznik K živca. (Reakcie sú uvedené v tab. 1)

Fig. 4. Decrease of H_2O^+ and K_2O content depending on falling H_2O^+/K_2O ratio. Vertical abscissa — mean-root-square error and standard deviation. Numerals — the number of samples (Haack et al., 1984). Step 1 — the origin of chlorite — chloritoid, step 2 — the origin of biotite, step 3 — the origin of staurolite, step 4 — the origin of garnet, step 5 — the origin of cordierite, actinolite, step 6 — the origin of K-feldspar. (The reactions are given in Tab. 1)



Obr. 5. Pomer H_2O^+/K_2O (index reakcie) a jeho závislosť na zmene modálneho zloženia v progresívne metamorfovaných pelitoch. Krok 1—6 ako na obr. 4

Fig. 5. H_2O^+/K_2O ratio (the reaction index) and its relationship to the change of modal composition in progressive metamorphosed pelites. Steps 1—6 as in Fig. 4

Jeden z takýchto indexov reakcie v pelitických horninách je pomer H_2O^+/K_2O alebo H_2O^+/Na_2O , ktorý odzrkadľuje intenzitu metamorfných reakcií, stupeň dehydratácie horniny (obr. 4). Vzťah pomeru H_2O^+/K_2O k zmene modálneho zloženia progresívne metamorfovaných metapelitov znázorňuje obr. 5. Môže sa tiež použiť pomer $H_2O^+/Fe^{2+} + Mg$ v bazických horninách a ich pyroklastikách. Tento pomer však nie je celkom spoľahlivým indikátorom intenzity metamorfných reakcií, pretože časť Fe môže byť viazaná v hematite, magnetite alebo sulfide a potom zmena pomeru $H_2O^+/Fe^{2+} + Mg$ nereprezentuje úroveň dehydratačných reakcií (Haack et al., 1984).

Z tohto dôvodu uprednostňujeme pomer H_2O^+/K_2O v horninách, ktoré majú na začiatku metamorfných reakcií približne

to isté chemické zloženie ako na konci (obsah makroprvkov je približne rovnaký). S touto podmienkou sa v praxi ťažko stretáme, je však potrebné sa jej aspoň priblížiť.

Úbytok kovových prvkov v hornine počas progresívnej regionálnej metamorfózy

Ako príklad mobilizácie kovových prvkov v procese regionálnej metamorfózy uvádzame výsledky Haacka et al. (1984). Zistil, že medzi chloritovou a K živcovou izográdou (na obr. 4, 5, 6 sú to kroky 1–6) v Al pelitických sedimentoch rastie obsah Rb z 80 na 160 ppm (bez normalizácie k hlavnému prvku), obsah Tl z 500 na 900 ppb. Obsah Pb klesá z 18 na 10 ppm, obsah Bi z 300 na 100 ppb, Hg z 15 na 8 ppb, Cd zo 120 na 60 ppb, Zn

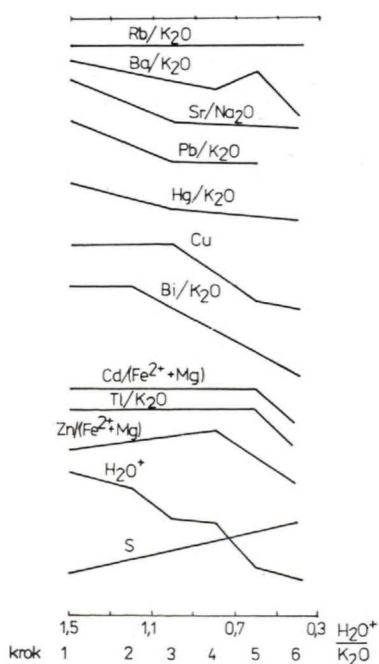
TAB. 4

Odhad koncentrácie a úbytok prvkov v Al pelitoch
v procese progresívnej metamorfózy (Haack et al., 1984)
*Estimation of element concentration and their shortage in Al pelites
in the process of progressive metamorphism (Haack et al., 1984)*

Normalizácia ku	Pôvodný priemerný obsah (ppm)	Úbytok prvku v stupňoch dehydr.	Absolútny úbytok (ppm)	Úbytok (%)	Výnos z 1 km ³ (t)	Koncentrácia v roztoku (ppm)	Objemový distribučný koef. (hornina/roztok)
Rb K ₂ O	137	1–6	0	0	0	—	—
Tl K ₂ O	0,790	5–6	0,156	20	406	50	0,01
Bi K ₂ O	0,376	2–6	0,323	86	840	14	0,02
Hg K ₂ O	0,016	1–6	0,007	46	19	0,3	0,04
Pb K ₂ O	23	1–3	7,4	28	19 · 10 ³	580	0,03
		5–6	6,2	40	16 · 10 ³	2 140	0,006
		1–6	14	59	35 · 10 ³	500	0,03
Ba K ₂ O	597	1–4	106	18	2,8 · 10 ⁵	8 190	0,07
		5–6	164	29	4,3 · 10 ⁵	52 800	0,01
		1–6	202	34	5,3 · 10 ⁵	7 400	0,07
Zn (Fe ²⁺ + Mg)	120	1–4	—13	—11	—0,34 · 10 ⁵	1 015	0,11
		4–6	44	33	1,1 · 10 ⁵	3 050	0,04
		1–6	30	25	76 · 10 ³	1 060	0,1
Cd (Fe ²⁺ + Mg)	0,095	5–6	0,030	31	77	10	0,01
Sr Na ₂ O	113	1–3	29	26	75 · 10 ³	2 270	0,04
		3–6	6	5	15 · 10 ³	397	0,20
		1–6	33	30	90 · 10 ³	2 320	0,08
Cu —	57	3–6	35	61	83 · 10 ³	2 400	0,01

zo 120 na 90 ppm, Cu z 55 na 20 ppm. Obsah S sa medzi chloritovou a K živcovou izográdou zvyšuje z 20 ppm na 55 ppm. Obsah Ba a Sr je počas metamorfózy variabilný.

Pelity teda obsahujú dostatok kovových prvkov, ktoré sa uvoľnia do fluidnej fázy v procese regionálnej metamorfózy vo fácií zelených bridlíc a v amfibolitovej fácií (Haack et al., 1984). Konkrétne hodnoty úbytku prvkov z pelitov udáva aj tab. 4 (v druhom stĺpci je pravdepodobný východiskový stav). Postupnosť znižovania obsahu a jej závislosť na dehydratačných reakciách je schematicky znázornená na obr. 6. Z trendov a vyššie uvedených obsahov vyplýva, že všetky skúmané obsahy okrem Rb sa počas rôznych stupňov metamorfózy pelitov významne znižujú.



Obr. 6. Trendy normovaných obsahov stopových prvkov v závislosti od pomeru H_2O^+/K_2O . Krok 1–6 ako na obr. 4

Fig. 6. Trends of normative content of trace elements in relationship to the H_2O^+/K_2O ratio. Steps 1–6 as in Fig. 4

Rb sa pravdepodobne neviaže na fluidnú fázu. Celý obsah prvku uvoľnený z pôvodného minerálu viaže novovzniknutý minerál priamo úmerne s rastom obsahu K_2O . Do hodnoty pomeru $H_2O^+/K_2O \leq 1$ (približne staurolitová izográda) sa mobilizujú hlavne prvky Ba, Sr, Pb, časť Bi a Hg. Nepohyblivé prvky sú Tl, Cd, Zn a Cu. Výrazne narastá obsah S. Pomer Ba/Pb je v tomto štádiu metamorfózy približne 15 : 1. V 5. a 6. kroku (vznik cordieritu až K živca) metamorfných reakcií nastáva druhý „pulz“ úbytkov kovov z horniny s výraznou mobilizáciou Zn v pomeroch Ba : Pb : Zn = 27 : 1 : 7. Na konci metamorfných reakcií (vznik K živca) sa mobilizuje Tl a Cd. Množstvo Bi a Cu ubúda medzi dvoma hlavnými „pulzami“ Ba, Pb a Zn (medzi staurolitovou a K živcovou izográdou). Takto sa odlišujú trendy úbytku obsahu Bi a Cu od ostatných kovov (Haack et al., 1984).

Hemley et al. (1965), Pinckney et al. (1970), Czamanske et al. (1963), Rey et al. (1969) a iní študovali obsah Cu a Zn vo fluidných uzavreninách minerálov metamorfného pôvodu. Z ich štúdií vyplýva, že fluidá s koncentráciou týchto prvkov sa v skutočnosti zistili aj sa experimentálne overili (tab. 5). Z porovnania tab. 4 a 5 vychádza, že koncentrácia prvkov v metamorfózou generovaných fluidách (tab. 4) je približne taká istá ako namerané hodnoty vo fluidných uzavreninách (tab. 5), teda metamorfný model vzniku ložísk je v progresívnej metamorfóze reálny.

Pohyb fluidnej fázy a prenos kovov vo fluidnej fáze

Problémy pohybu fluidnej fázy, charakterizovanie intergranulárnych priestorov a odhadovanie rýchlosti intergranulárnej difúzie v metamorfovaných horninách sa v súčasnosti veľmi dôkladne študujú. Intergranulárne priestory v metamorfovej

hornine môžu byť bezvodé, hydratované, nasýtené alebo nenasýtené vodou (Rubie, 1986). Pohyb fluidnej fázy spôsobuje teplo vyvolané metamorfózou. Prostredníctvom fluidnej fázy sa teplo a rozpustné látky v hornine transportujú hlavne advekciou a difúziou (Bickle — Mc Kenzie, 1987). Rýchlosť advekcie a difúzie prenášanej zložky (teplo, rozpustná látka) je funkciou pomeru fluidum/hornina. Je závislá aj od pórovitosti horniny, permeability, času, rýchlosti fluidných tokov a hrúbky metamorfovej vrstvy (Bebout — Carlson, 1986). Napr. rýchlosť tokov, ktoré spôsobili vznik Cu-Ag rúd v permotriase (Poľsko), bola 13 cm za rok (Craig Jowett, 1986).

Jednou z veľmi dôležitých chemických výmen v horninách počas metamorfózy je degazácia a pokles určitého množstva ľahko tečúcich zložiek, ako sú H_2O a CO_2 . Volatílne zložky sa z hornín uvoľňujú počas metamorfózy fluidnou fázou a fluidnými prúdmi, ktoré stúpajú nahor následkom vztlačových síl (Walther — Orville, 1982). Walther — Wood (1984) predvídali

dva mechanizmy, ktoré pracujú počas metamorfózy v hornine a vnútri fluidného prúdu: 1. Fluidná fáza sa môže oddeliť od pevnej fázy horniny vnútri trhlín (zlomov) s mierou hustoty trhlín rádovo v metroch až v stovkách metrov. 2. Fluidný prúd môže prenikať buď pozdĺž hraníc minerálnych zŕn alebo pozdĺž trhlín, ktorých hustota je na rozdiel od hustoty minerálnych zŕn oveľa menšia. Ak je väčšina metamorfných fluidných prúdov prenášaná cez niekoľko prírodných kanálov (väčších trhlín, zlomov), potom bude mať fluidum minimálnu teplotu a minimálnu chemickú aktivitu, ktorá je schopná interakcie s okolitou horninou. Ak fluidný prúd preniká k zemskému povrchu difúzne, je schopný rozsiahlej termálnej a chemickej interakcie s nadložnou horninou, fluidum je v „bodovom stave“ (Walther — Wood, 1984). Fery (1987) doplnil štúdiu Walthera a Wooda zistením, že po chloritovú zónu metamorfózy fluidné prúdy prenikajú k zemskému povrchu väčšinou kanálikmi (trhlinami). So zvyšujúcim sa stupňom metamorfózy (po sillimanitovú zónu) fluid-

TAB. 5

Priklady vysokej koncentrácie Zn a Cu v hydrotermálnom roztoku
Examples of high concentration of Zn and Cu in hydrothermal solution

		ppm	Autori
ZnS	Experimentálne 0,2 mol KCl v roztoku pri 500 °C	13 800	Hemley et al. (1967)
Zn	fluidné uzavreniny vo fluorite (Cl 15,2 %)	1 040	Pinckney et al. (1970)
Zn	fluidné uzavreniny vo fluorite (Cl 15,2 %)	10 900	Czamanske et al. (1963)
Cu	fluidné uzavreniny vo fluorite (Cl 15,2 %)	9 100	Czamanske et al. (1963)
Cu	fluidné uzavreniny v kremeni	530	Rye et al. (1969)

ný prúd viac preniká difúziou ako kanálmi. V sillimanitovej zóne metamorfózy pomer fluidum/hornina rastie ešte viac v prospech difúzie.

Spôsob väzby kovov vo fluidnej fáze je v súčasnosti jednou z najdiskutovanejších tém geochemie. Kovy sú prenášané v podstate ako komplex s chlór, ktorý pochádza z morskej alebo z metamorfnej vody, chlór vzniká pri rozklade niektorých chloridov (Behr — Horn, 1982; Fuge in Wedepohl, 1969, 1978). Koncentrácia kovov vo fluide počas prenosu je rádovo od 1—100 ppm (Rona, 1986). Plimer (1985) uvádza reakcie, ktoré vysvetľujú kapacitu prenosu v hydrotermálnych slaných roztokoch. Reakcie pevných fáz s iónmi v týchto roztokoch ukazujú spôsob väzby kovového katiónu na chlór pri rôznych P-T podmienkach a hodnotách pH. Napr. fluidá, ktoré alterujú chalkopyrit, pyrit, sfalerit pri teplote od 200—300 °C, prenášajú mobilizované Cu, Fe a Zn v komplexe s chlór (Helgeson in Plimer, 1985).

Pri prenose kovov vo fluide v nami študovanej oblasti metamorfózy má menší význam skupina OH alebo fluorový komplex, a aj iné komplexy. Napr. k prenosu Sn dochádza pri alterácii kassiteritu fluidom. Pri teplote nad 350 °C sa Sn viaže na skupinu OH, pri okolo 350 °C sa Sn viaže na chloridový a len čiastočne na fluórový komplex (Jackson — Helgeson, 1985).

Fluidá generované metamorfózou prenášajú kovové prvky a spájajú sa do väčších systémov. Každý regionálne metamorfovaný komplex obsahuje veľké množstvo malých puklín (kremeňové žilky), ktoré sú vlastne kanálmi, cez ktoré unikalo fluidum (Walther — Orville, 1982). Málo veľkých žíl, ktoré tiež vznikli počas tohto procesu, ukazuje, že množstvo malých kanálov sa za priaznivých tektonických podmienok môže spojiť a vytvoriť tak veľký hydrotermálny systém s obsahom kovových prvkov. Tento systém je

jedným z predpokladov pre vznik epigenetických hydrotermálnych ložísk rúd vo forme pravých žíl, ale aj stratiformných ložísk.

Metamorfny model a konvekčno-fluidný model generovania rudonosných roztokov sa v ostatnom čase dostáva stále viac do pozornosti geológov (Hutchinson et al., 1980). V oblasti Spišsko-gemerského rudohoria sa niektoré jeho princípy už použili pri vysvetlení metalogenézy (Grecula, 1982).

Záver

Z vyššie uvedených prác, ako aj z autorových výsledkov získaných v rámci projektu SGR — geofyzika vychádza, že pelitické sedimentárne horniny obsahujú primárne dosť kovov na to, aby sa ich mobilizáciou vytvorili ložiskové akumulácie. K tomu sú potrebné procesy, ktoré môžu kovy z hornín vyluhovať, prenášať a koncentrovať. Takúto schopnosť majú deje regionálnej metamorfózy vo fácií zelených bridlic a v amfibolitovej fácií. Teplo, tlak a dehydratačné reakcie uvoľňujú veľké množstvá H₂O a CO₂ hlavne zo sedimentárnych hornín. Vypočítali sme, že tieto reakcie uvoľnia z 1 km³ horniny až 346 · 10⁹ l vody (spolu s procesmi diagenézy). Takto uvoľnená a ohriata voda sa v procese regionálnej metamorfózy stáva geochemicky aktívnym fluidom, ktoré z pelitov mobilizuje kovové prvky a prevažne v chloridovom komplexe ich prenáša (Sn, Cu, Zn). Vo vhodných rudokalizujúcich štruktúrach z geochemicky aktívneho fluida vznikajú ložiská.

Literatúra

- Bebout, G. E. — Carlson, W. D. 1986: Fluid Evolution and Transport during Metamorphism: Evidence from the Llano Uplift, Texas. *Contr. Mineral. Petrology*, 92, 518—529.

- Behr, H. J. — Horn, E. E. 1982: Fluid inclusion in Metaplaya Deposits and Their Relationships to Mineralization and Tectonics. *Chem. Geol.*, 37, 173.
- Bickle, M. J. — Mc Kenzie, D. 1987: The Transport of Heat and Matter by Fluids during Metamorphism. *Contr. Petrol.*, 95, 384—392.
- Bouška, V. et al. 1980: *Geochemie. Praha, Academia.*
- Craig Jowett, E. 1986: Genesis of Kupferschiefer Cu-Ag deposits by convective flow of Rotliegende Brines during Triassic rifting. *Econ. Geol.*, 8, 1823—1837.
- Czamanske, G. K. — Roedder, E. — Burns, F. C. 1963: Neutron Activation of Fluid Inclusions for Cu, Mn and Zn. *Science*, 140—401.
- Ferry, J. M. 1987: Metamorphic Hydrology at 13-km Depth and 400—550 °C. *Amer. Mineralogist*, 39—58.
- Fuge, R. in Wedepohl, K. H. 1969, 1978: Handbook of Geochemistry, II. 17-B-1 to 17-O-1. Berlin — Heidelberg — New York, Springer-Verlag.
- Fyfe, W. S. — Price, J. N. — Thompson, A. B. 1978: Fluids in the Earth's Crust. *Amsterdam, Elsevier*, 1—383.
- Grecula, P. 1982: Gemerikum — segment riftogénneho bazénu Paleotetýdy. *Miner. slov. — Monogr., Bratislava, Alfa*, 263 s.
- Haack, U. — Heinrichs, H. — Boness, M. — Schneider, A. 1984: Loss of Metals from Pelites During Regional Metamorphism. *Contr. Mineral. Petrology*, 85, 116—132.
- Hemley, J. J. — Meyer, C. — Hodgson, C. J. — Thatcher, A. B. 1967: Sulfide Solubilities in Alteration Controlled Systems. *Science*, 158—1580.
- Holdaway, M. J. 1971: Stability of andalusite and the aluminum silicate phase diagram. *Amer. J. Sci.*, 271, 97—131.
- Hutchinson, R. W. — Fyfe, W. S. — Kerrich, R. 1980: Deep Fluid Penetration and Ore Deposition. *Miner. Sci. Engng.*, 12, 107—120.
- Jackson, K. — Helgeson, H. 1985: Chemical and Thermodynamic Constraints on the Hydrothermal Transport and Deposition of Tin: I. Calculation of the Solubility of Cassiterite at High Pressures and Temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1—22.
- Kamp van de, P. C. 1970: The Green Beds of the Scottish Dalradian Series: Geochemistry, Origin and Metamorphism of Mafic Sediments. *J. Geol.*, 78, 281—303.
- Lasaga, A. C. 1986: Metamorphic reaction Rate Laws and Development of Isograds. *Mineral. Mag.*, 50, 359—373.
- Miyashiro, A. 1971: Pressure and Temperature Conditions and Tectonic Significance of Regional and Ocean-Floor Metamorphism. In: *The Upper Mantle*. Ed. A. R. Ritsema. *Tectonophysics*, 13 (1—4), 141—159.
- Miyashiro, A. 1973: Metamorphism and Metamorphic Belts. *New York, John Wiley and Sons.*
- Moody, J. B. — Meyer, D. — Jenkins, J. E. 1983: Experimental Characterization of the Greenschist/Amphibolite Boundary in Mafic Systems. *Amer. J. Sci.*, 283, 48—92.
- Pinckney, D. M. — Haffty, J. 1970: Content of Zinc and Copper in Some Fluid Inclusions from the Cave-Rock District, Southern Illinois. *Econ. Geol.*, 65—451.
- Plimer, I. R. 1985: Submarine Exhalative Ores. *Jesenik, Advanced Course. Geol. Surv., Prague.*
- Pouba, Z. — Pudilová, M. 1983: Úloha vody při vzniku stratiformních ložisek. In: *Vplyv geologického prostredia na zrudnenie. Bratislava*, 37—45.
- Ridley, J. 1986: Modelling of the Relations between Reaction Enthalpy and the Buffering of Reaction Progress in Metamorphism. *Miner. Mag.*, 50, 374—384.
- Rubie, D. C. 1986: The Catalysis of Mineral Reactions by Water and Restrictions on the Presence of Aqueous Fluid during Metamorphism. *Miner. Mag.*, 50, 399—415.
- Rona, P. A. 1986: Mineral Deposits from Sea-Floor Hot Springs. *Sci. Amer.*, 1.
- Rye, R. O. — Haffty, J. 1969: Chemical Composition of the Hydrothermal Fluids Responsible for the Lead-Zinc Deposits at Providencia, Zacatecas, Mexico. *Econ. Geol.*, 64—629.
- Stout, M. Z. — Crawford, M. L. — Ghent, E. D. 1986: Pressure, Temperature and Evolution of Fluid Compositions of Al_2SiO_5 -Bearing Rocks, Mica Creek, B. C., in Light of Fluid Inclusion Data and Mineral Equilibria. *Contr. Mineral. Petrology*, 92, 236—247.
- Shaw, D. M. 1956: Trace Elements in Pelitic Rocks. pt. 3. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 67, 919—934.
- Walther, J. V. — Orville, P. M. 1982: Volatile Production and Transport in Regional Metamorphism. *Contr. Mineral. Petrology*, 79, 252—257.
- Walther, J. V. — Wood, B. J. 1984: Rate and Mechanism in Prograde Metamorphism. *Contr. Mineral. Petrology*, 88, 246—259.
- Wather, J. V. — Wood, B. J. 1986: Fluid-rock interactions during metamorphism. *Springer-Verlag*, 2—28.
- Winkler, H. G. F. 1967: Die Genese der metamorphen Gesteine. *Berlin — Heidelberg — New York.*
- White, D. E. — Barnes, I. — O'Neil, J. R. 1973: Thermal and Mineral Waters of Nonmeteoritic Origin, California Coast Ranges. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 84, 547—560.