

Faktory rudonosnosti intrúzií vo vzťahu k ložiskám Cu-Mo porfýrových rúd

MILOSLAV ŠULGAN¹, VRATISLAV HURAI²

¹Geologický ústav CGV SAV, Horná 17, 974 01 Banská Bystrica

²Geologický ústav Univerzity Komenského, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

(Doručené 23. 2. 1988, revidovaná verzia doručená 2. 6. 1988)

Ore-bearing factors of intrusive bodies in relation to porphyry copper-molybdenum ore deposits

The paper sketches crystallisation path and phase changes during the cooling of a hypothetical stock-shaped intrusive body of quartz monzonite under various thermodynamic conditions. Namely the process of ore-bearing fluid generation is analyzed in relation with the depth of intrusive body emplacement. In the case of shallower emplacement (2—6 km) fluids with high copper content are generated and subsequently heterogenized into a highly concentrated liquid and low concentrated gaseous phase of low concentration. In depths exceeding 6 km conditions are suitable for the release of fluids with high molybdenum concentration and the heterogenization into a liquid and gaseous phase is absent. The discussed model is in accordance with the character of fluid inclusions from typical porphyry copper and molybdenum ore deposits.

Úvod

Intenzívny výskum porfýrových Cu-Mo ložísk v posledných dvoch desaťročiach priniesol množstvo údajov, ktoré sa stali podkladom pre rozsiahle experimenty a teoretické úvahy o procesoch determinujúcich vznik ložísk tohto typu. Aj na Slovensku sa v poslednom období zintenzívňuje úsilie o objavenie ekonomicky významného ložiska porfýrového typu. Uvádzame niektoré závery, ku ktorým sme dospeli pri analyzovaní literárne publikovaných faktov týkajúcich sa tejto problematiky.

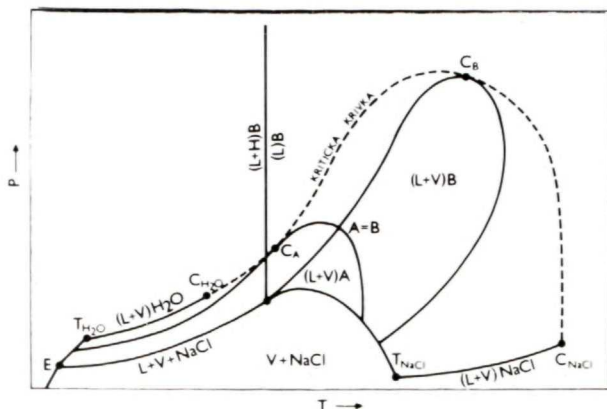
Charakter rudonosných roztokov

Základná koncepcia magmaticko-hydrotermálneho modelu vzniku porfýrových Cu-Mo ložísk vychádzala z predpokladu, že zo silikátovej taveniny sa v určitom štádiu jej vývoja oddelí hydrotermálne fluidum obohatené kovmi (Emmons, 1927; Burnham, 1967, 1979; Holland, 1972; Whitney, 1975; Burnham, Ohmoto, 1980 a i.). Experimentálne výsledky však nepripúšťali vo vode rozpustenej v granodioritovej tavenine vyšší obsah NaCl ako 20 hmot. % (Burnham, 1979), čo bolo v rozpore s charakterom fluidných inklúzií pozorovaných na ložiskách porfýrového typu, kde obsah solí často prekročoval aj 60 hmot. % (Nash, 1976; Ramboz, 1979; Roedder, 1984; Reynolds, Beane, 1985 a i.). Henley a McNabb (1978) ako prví poukázali na možnosť vzniku koncentrovaných roztokov chloridov kondenzáciou z mierne koncentrovaných fluid, ktoré

sa uvoľňujú pri kryštalizácii silikátovej taveniny pri nízkych tlakoch. Tento proces heterogenizácie, ku ktorému dochádza väčšinou pri teplotách 600—900 °C a tlakoch nižších ako 200 MPa, bol experimentálne overený pomocou syntetických inklúzií (Bodnar et al., 1985).

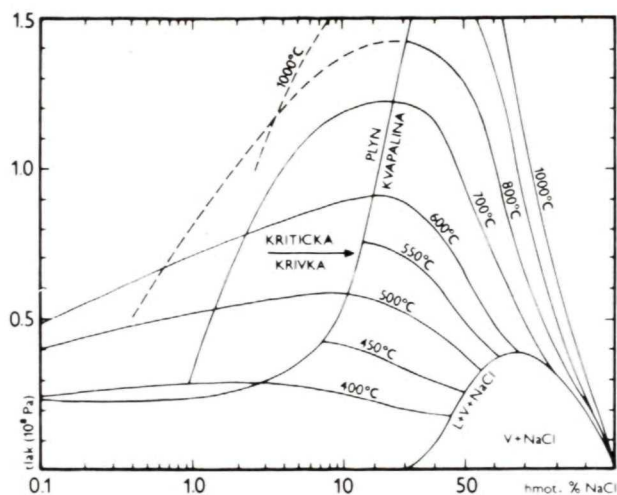
Mechanizmus rozpadu fluid na dve fázy s odlišným zložením si vysvetlíme na fázovom diagrame systému $H_2O - NaCl$ (obr. 1). Topológiu systému sa v poslednom čase zaoberal Gehrig (1980), Bodnar et al. (1985), Pitzer, Pabalan (1986) a Chou (1987). Geometria systému je ovplyvnená tým, že NaCl má oveľa vyššiu teplotu tavenia (T_{NaCl} 801 °C, 10^5 Pa) a oveľa nižší tlak nasýtených pár ako H_2O . Krivka rozpustnosti NaCl v H_2O (L + V + NaCl) sa začína približne v eutektickom bode (E, -20,8 °C, 100 Pa) a končí v trojnom bode NaCl (T_{NaCl}). Tvar krivky je ovplyvnený tým, že na jednej strane so zvyšovaním obsahu H_2O v smere od T_{NaCl} stúpa tlak nasýtených pár, avšak na druhej strane klesá teplota a v konečnom dôsledku aj samotný tlak. Tieto protikladné tendencie sa navzájom eliminujú v najvyššom bode trojfázovej krivky pri 600 °C a 392×10^5 Pa, pričom ďalšie zvyšovanie obsahu H_2O vedie k poklesu T a P nasýtených pár až do hodnôt eutektického bodu E. Tie isté efekty ovplyvňujú aj tvar kritickej krivky systému, ktorá spája kritický bod H_2O (C_{H_2O} , 374,1 °C, 221×10^5 Pa) a kritický bod NaCl ($C_{NaCl} \sim 3\,600$ °C, $\sim 258 \times 10^5$ Pa) a dosahuje maximálny tlak asi $2\,500 \times 10^5$ Pa pri 2 000 °C.

V priestore ohraničenom kritickou krivkou, dvojfá-



Obr. 1. Schematická izopleťálna projekcia systému $H_2O - NaCl$ (Bodnar et al., 1985).

Fig. 1. Schematic isoplethal projection of the $H_2O - NaCl$ system (Bodnar et al., 1985).



Obr. 2. Izotermálna projekcia dvojfázovej oblasti systému $H_2O - NaCl$ (Bodnar et al., 1985).

Fig. 2. Isothermal projection of the two-phase region of the $H_2O - NaCl$ system (Bodnar et al., 1985).

zovou krivkou $(L + V)NaCl$, trojfázovou krivkou $L + V + NaCl$, krivkou tavenia nenasýtených roztokov $NaCl$ ($E - T_{H_2O}$) a dvojfázovou krivkou $(L + V)H_2O$ sa nachádza oblasť koexistencie kvapalnej a plynnej fázy systému $H_2O - NaCl$. Táto veľká plocha, ktorá zahŕňa širokú škálu koncentrácií od čistej vody po čistý halit, môže byť rozdelená na menšie polia dvojfázovej rovnováhy binárnych zmesí s rôznymi koncentraciami $NaCl$. Napríklad, ak má fluidum koncentráciu A, potom mimo poľa $(L + V)A$ bude v homogénnom stave, avšak vnútri tohto poľa sa rozpadne na kvapalinu s vyšším obsahom $NaCl$ a plyn s nižším obsahom $NaCl$. Podobne sa bude heterogenizovať fluidum B s vyššou salinitou v poli označenom $(L + V)B$. Bod, v ktorom sa pretínajú

izoplety A a B, zodpovedá termodynamickým podmienkam, pri ktorých plyná fáza s koncentráciou A koexistuje s kvapalnou fázou s koncentráciou B. Mimo polí ohraničených izopleťickými slučkami sú fluidá s danými koncentraciami homogénne, avšak z presýteného fluida B bude kryštalizovať halit pri teplotách pod dvojfázovou hranicou $(L + H)B$.

Z obr. 2 vyplýva, že napríklad pri $T = 600^\circ C$ a $P = 40$ MPa môže koexistovať kvapalina s obsahom 66 hmot. % $NaCl$ s plynou fázou, v ktorej koncentrácia $NaCl$ bude dosahovať asi 0,1 hmot. %. Hmotnostný zlomok kvapalnej fázy v zmesi $L + V$ vyjadruje rovnica

$$X_L = (c_V - c_V)/(c_L - c_V),$$

kde c je koncentrácia (hmot. %) a indexy V , L , V zodpovedajú fluidnej, kvapalnej a plynnej fáze (Bischoff, Pitzer, 1985). Teda ak pôvodné homogénne fluidum obsahovalo 5 hmot. % $NaCl$, potom sa z neho pri $T = 600^\circ C$ a $P = 40$ MPa skondenzuje 7,4 hmot. % (0,8 obj. %) kvapaliny so 66 hmot. % $NaCl$.

Na základe kritérií vyčlenených Bodnarom (1983) sme odvodili fázové vzťahy v hypotetických inklúziách pri $25^\circ C$, v ktorých by sa zachytili vzájomne nekontaminované fázy koexistujúce v dvojfázovej oblasti systému $H_2O - NaCl$ (obr. 3). T_h takýchto inklúzií sa rovnajú teplotám ich vzniku, avšak v skutočnosti dochádza k zachytávaniu zmesí oboch fáz v rôznych pomeroch, takže T_h kolíše v širokom intervale od teplôt vzniku až po kritickú teplotu systému.

Na záver tejto kapitoly možno zhrnúť, že v ložiskách porfýrového typu vznikajú koncentrované roztoky rozpadom pôvodne homogénneho hydrotermálneho fluida s nízkym obsahom solí pri vysokých teplotách a nízkych tlakoch. Tieto koncentrované roztoky majú schopnosť transportovať veľké množstvá rudných komponentov vo forme chloridových komplexov. Napríklad podľa fázových pomerov v inklúziách sa vypočítalo, že rudonosné roztoky na ložiskách porfýrového typu museli obsahovať 1 000–8 000 ppm Cu v rozpustnej forme (Ramboz, 1979; Reynolds-Beane, 1985).

V závislosti od P a T v momente uvoľnenia fluida pri kryštalizácii silikátovej taveniny môžu nastať tieto prípady:

1. heterogenizácia nastane súčasne s uvoľnením fluida z taveniny,
2. heterogenizácia nastane až po určitom čase, kedy uvoľnené homogénne fluidum bolo v rovnováhe s taveninou,
3. k heterogenizácii fluida nedôjde vôbec.

Chemické zloženie silikátovej taveniny

Typické Cu -porfýrové ložiská vo svete sú späté

P	C	T = 550 °C	D	V_H T _{mH}	V_G	P	C	T = 600 °C	D	V_H T _{mH}	V_G
400	54		1026	17.8 479	28.6	400	66		1183	29.4 580	24.9
	0.2		0.14		86.0		0.1		0.12		88.0
500	50		0.972	14.4 441	30.4	500	59		1059	21.7 523	29.0
	0.6		0.18		82.0		0.4		0.15		85.0
600	42		0.879	8.6 353	33.5	600	53		0.967	16.1 470	32.2
	2.0		0.24		76.3		1.0		0.20		80.0
700	31		0.756	2.2 181	38.6	700	47		0.889	11.5 410	35.0
	4.8		0.32		69.0		2.0		0.22		78.2

Obr. 3. Fázové vzťahy v inklúziách tvaru valca s pologuľovými koncami (pri 25 °C), ktoré zachytili pri teplotách 550 °C a 600 °C vzájomne nekontaminované koexistujúce fázy v dvojfázovej oblasti systému H₂O — NaCl pri rozličných tlakoch P (10⁵Pa). Štvorce — rovinná projekcia kocky halitu, čierne kruhy alebo elipsy — rovinná projekcia plynnej fázy, c = koncentrácia NaCl (hmot. %), D = hustota inklúzie (g · cm⁻³), V_H = objemové percento halitu pri 25 °C, T_{mH} = teplota rozpustenia NaCl (°C), V_G = objemové percento plynnej fázy pri 25 °C. Vypočítané podľa týchto údajov: molárny objem NaCl pri 25 °C (Robie et al., 1978), obsah NaCl v kvapalnej fáze (Bodnar et al., 1985), obsah NaCl v plynnej fáze (Pitzer, Pabalan, 1986), hustota kvapalnej fázy (Bodnar, 1983), hustota plynnej fázy (Gehrig, 1980, obr. 6. 5), teplota rozpustenia NaCl (Potter et al., 1977).

Fig. 3. Phase relations in inclusions of cylindre shape terminated by hemisphere (at 25 °C) trapping at 550 °C and 600 °C temperatures the mutually non-contaminated coexisting phases in the two-phase region of the H₂O-NaCl system under various pressures (10⁵ Pa). Squares represent plane projection of halite cubes, black circles or ellipses are the plane projections of the gaseous phase, c — NaCl concentration (in weight %), D — inclusion density (g · cm⁻³), V_H — volume % of halite at 25 °C, T_{mH} — dissolution temperature of halite (°C), V_G — volume % of gaseous phase at 25 °C. Data calculated according to the following values: molar volume of halite at 25 °C (Robie et al., 1978), halite content in the liquid phase (Bodnar et al., 1985), halite content in the gaseous phase (Pitzer, Pabalan, 1986), liquid phase density (Bodnar, 1983), gaseous phase density (Gehrig, 1980, figs. 6.5), dissolution temperature of halite (Potter et al., 1977).

s horninami, ktoré svojím modálnym zložením zodpovedajú kremenitému monzonitu (Lowell, Guilbert, 1970). Feiss (1978) uvádza, že mednatoporfýrové intrúzie v JZ časti USA a karibskej oblasti obsahujú približne o 2,5 hmot. % normatívneho korundu viac než intrúzie bez mineralizácie. Túto závislosť uvedený autor vyjadril pomocou diskriminačného diagramu SiO₂ — Al₂O₃/(K₂O + Na₂O + CaO), kde pomer oxidu hlinitého k alkáliám vyjadruje počet oktaedrických polôh v tavenine, ktoré môžu byť obsadené medou (Burns, Fyfe, 1964). Z toho vyplýva dôležitý poznatok, že magmy s vyšším obsahom normatívneho korundu (hliníkové, „aluminous“) sú na udržanie Cu v tavenine vhodnejšie než alkalické magmy, v ktorých sa Cu viaže na kryštalizujúce pevné fázy.

Distribučné koeficienty Pb, Zn, Cu, Mo medzi fluidnou fázou, resp. pevnou fázou a taveninou

Vychádzajúc z toho, že rudné komponenty rozptýlené v tavenine sa koncentrujú do fluidnej fázy, Urabe (1985) experimentálne stanovil distribučné koeficienty Pb a Zn medzi fluidnou fázou obsahujúcou H₂O + Cl a hliníkovou (s obsahom normatívneho korundu), resp. alkalickou (s obsahom normatívneho wollastonitu) taveninou. Hodnoty $D_{Zn}^{v/l}$ pri T = 800 °C a P = 350 MPa sú uvedené v tab. 1.

TAB. 1

Distribučné koeficienty Zn a Pb medzi fluidnou fázou a taveninou pri T = 800 °C a P = 350 MPa (Urabe, 1985)
Distribution coefficients of zinc and lead between liquid phase and melt at T = 800 °C and P = 350 MPa (Urabe, 1985)

	Hliníková tavenina (aluminous)	Alkalická tavenina
$D_{Zn}^{v/l}$	$9,4 \times (c_{Cl}^v)^2$	$0,0833 \times (c_{Cl}^v)^2$
$D_{Pb}^{v/l}$	$2,26 \times (c_{Cl}^v)^2$	$0,0474 \times (c_{Cl}^v)^2$

Distribučné koeficienty Cu a Mo medzi vodnou fluidnou fázou a taveninou obsahujúcou 0,07 % normatívneho korundu experimentálne skúmali Holland (1972) a Candela, Holland (1984, 1986), ktorí pri T = 750 °C a P = 140 MPa stanovili

$$D_{Cu}^{v/l} = (9,1 \pm 2,5) \times c_{Cl}^v \text{ a } D_{Mo}^{v/l} = 2,5 \pm 1,6.$$

Z hľadiska magmaticko-hydrotermálneho modelu je dôležité poznať nielen distribučné koeficienty Cu a Mo medzi fluidnou fázou a taveninou, ale zároveň aj medzi pevnou fázou a taveninou. Musíme však konštatovať, že tieto distribučné koeficienty neboli doteraz dostatočne preskúmané. Údaje o koncentrácii Cu v magmatických horninových sériách sú zriedkavé a väčšinou poukazujú na to, že Cu sa správa počas magmatickej evolúcie ako kompatibilný prvok, t. j. počas kryštalizácie magmy vstupuje do kryštalizujúcich fáz. Greenland a Lovering (1966), Carmichael et al. (1974), Kesler et al. (1977), Konečný a Lexa (ústna informácia) uvádzajú, že so vzrastajúcim obsahom SiO₂ klesá obsah Cu v horninách magmatických sérií. Candela a Holland (1986) vypočítali, že celkový distribučný koeficient Cu medzi pevnou fázou a taveninou ($\bar{D}_{Cu}^{v/l}$) sa rovná približne 3.

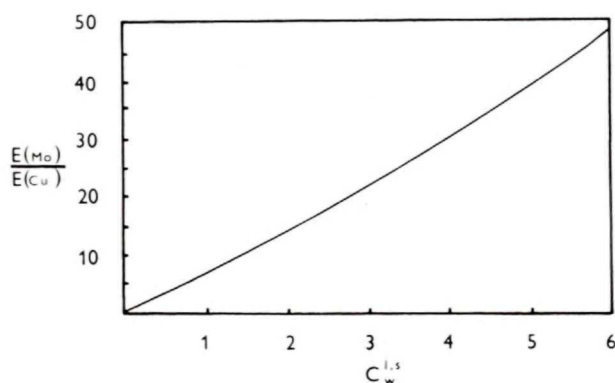
O správaní sa Mo v systéme pevná fáza — tavenina vieme rovnako málo. V sérii Thingmuli sa Mo správa ako inkompatibilný prvok (Carmichael et al., 1974). Mahood, Hildreth (1983) a Wedepohl (1978) uvádzajú, že Mo sa koncentruje do Ti minerálov. Ak bude záverečná solidusová minerálna asociácia obsahovať

asi 1 % Ti minerálov, potom $D_{Mo}^{s/l}$ nadobudne hodnoty z intervalu 0,1—0,3.

Candela a Holland (1986) uvádzajú rovnice, pomocou ktorých modelujú distribúciu Cu a Mo medzi silikátovou taveninou, fluidom a kryštalickou fázou počas procesu kryštalizácie. Pomocou týchto rovníc uvedení autori vypočítali efektivitu premiestnenia daných prvkov z magmy do hydrotermálneho fluida ($E(i)$), ktorá je funkciou:

- celkových distribučných koeficientov týchto prvkov medzi pevnou fázou a taveninou,
- počiatočného obsahu H_2O v tavenine ($c_w^{l,0}$) a obsahu H_2O v momente nasýtenia zvyškovej taveniny vodou ($c_w^{l,s}$),
- obsahu Cl v tavenine.

Za predpokladu že Cu sa správa ako kompatibilný a Mo ako inkompatibilný prvok, dospeli uvedení autori k záveru, že pomer $E(Mo)/E(Cu)$ je priamo úmerný hodnote $c_w^{l,s}$ (obr. 4). Z práce Mysena et al. (1980) a z vyššie citovaných prác vyplýva, že pridaním niekoľkých hmot. % H_2O alebo CO_2 do taveniny sa distribučné koeficienty jednotlivých prvkov zásadne nemenia. K ich zmene môže dôjsť len vtedy, ak sa zmení fázové zloženie systému, t. j. ak vznikne samostatná fluidná fáza a ak dôjde k jej rozpadu na kvapalinu a plyn (Dujon, Lagache, 1986).



Obr. 4. Závislosť medzi relatívnou efektivitou premiestnenia molybdenu a medi $E(Mo)/E(Cu)$ a obsahom vody v tavenine v momente jej nasýtenia vodou $c_w^{l,s}$ (Candela, Holland, 1986). $c_w^{l,0} = 1$ hmot. %, $c_{Cl}^{l,0}/c_w^{l,0} = 0,05$, $\bar{D}_{Cu}^{s/l} = 2,0$, $\bar{D}_{Mo}^{s/l} = 0,1$.

Fig. 4. Relation between relative effectivity of molybdenum and copper mobility $E(Mo)/E(Cu)$ and water content of the melt in the moment of saturation by water $c_w^{l,s}$ (Candela, Holland, 1986). $c_w^{l,0} = 1$ weight %, $c_{Cl}^{l,0}/c_w^{l,0} = 0,05$, $\bar{D}_{Cu}^{s/l} = 2,0$, $\bar{D}_{Mo}^{s/l} = 0,1$.

Ak je v systéme prítomný CO_2 , oddelenie samostatnej fluidnej fázy v tavenine nastáva pri nižšej hodnote $c_w^{l,s}$ (Whitney, 1975), čo je priaznivé pre zníženie pomeru $E(Mo)/E(Cu)$, a tým aj pre zníženie pomeru Mo/Cu vo fluidnej fáze. Ak bude v systéme prítomný Cl, zvýši sa $\bar{D}_{Cu}^{s/l}$ (Candela, Holland, 1986).

Z toho vyplýva, že zvýšený obsah CO_2 a chloridov v silikátovej tavenine priaznivo vplyva na prednostné obohatenie fluidnej fázy meďou.

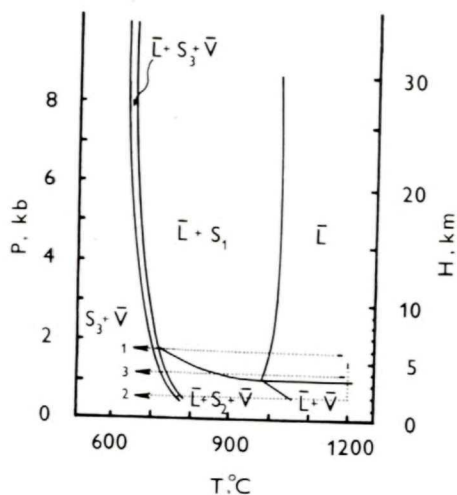
Fázové zmeny pri chladnutí intrúzie kremenitého monzonitu

Pokúsime sa analyzovať fázové zmeny pri chladnutí pňovitého telesa kremenitého monzonitu s obsahom 4 hmot. % fluidnej fázy tvorenej 5-percentným vodným roztokom NaCl. Vzhľadom na to, že v súčasnosti sú k dispozícii iba experimentálne údaje pre systém tavenina + H_2O (Whitney, 1975), zvolili sme pomerne nízky obsah NaCl, aby sme sa od tohto systému príliš neodchýlili a súčasne aby sme mohli analyzovať aj javy heterogenizácie uvoľňovanej fluidnej fázy. Naše úvahy sa budú opierať o zjednodušený izobarický ($P = \text{konšt.}$) priebeh fázových zmien v danom systéme (Whitney, 1975), ktorý však nie celkom zodpovedá prírodným podmienkam. Burnham (1979) napríklad uvádza, že pri tlaku 50 MPa môže plášť chladnúcej intrúzie, v ktorom dochádza k uvoľňovaniu fluidnej fázy, expandovať až o 60 obj. %. V dôsledku toho vzniká v plytších subvulkanických úrovniach pri chladnutí intrúzie obrovský pretlak, ktorý je príčinou vzniku systému trhlín — žilníka — v apikálnych častiach intrúzie a v jej okolí. Objemová zmena pri chladnutí intrúzie sa s hĺbkou znižuje v súlade s poklesom špecifického objemu uvoľňovaného fluida. Napríklad v hĺbke 8 km pri $P = 210$ MPa bude iba 5-percentné zvýšenie objemu intrúzie eliminované plastickou deformáciou taveniny a k dehermetizácii intruzívneho telesa a k vzniku žilníka nedôjde.

Intrúzia v hĺbke viac než 6 km ($P > 170$ MPa)

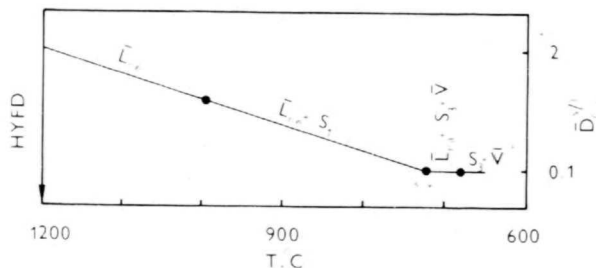
Fázové zmeny pri chladnutí intruzívneho telesa s počiatočnou teplotou ~ 1200 °C vyjadruje priamka 1 na obr. 5. Pri konštrukcii obr. 6 sme vychádzali z toho, že $\bar{D}_{Cu}^{s/l}$ sa pred nasýtením taveniny hydrotermálnym fluidom rovná 2 (zloženie systému $\bar{L}_{ne}$), zatiaľ čo v momente nasýtenia taveniny a vzniku samostatnej fluidnej fázy (zloženie systému $\bar{L} + S + \bar{V}$) sa $\bar{D}_{Cu}^{s/l}$ bude rovnáť 0,1 (podľa Candela a Hollanda, 1986). Ako vyplýva z obr. 5 a 6, ku vzniku samostatnej fluidnej fázy dochádza až tesne pred utuhnutím systému pri $T = \sim 700$ °C, kedy už vykryštalizoval temer celý objem taveniny. K heterogenizácii fluida a vzniku kvapaliny s vysokým obsahom NaCl nedôjde ani v prípade, že intruzívny systém bude po vytvorení samostatnej fluidnej fázy dehermetizovaný (obr. 2).

Vzniku samostatnej fluidnej fázy v tomto prípade predchádzala dlhá etapa kryštalizácie magmy, počas ktorej meď ako kompatibilný prvok vstupovala do



Obr. 5. Fázový diagram pre syntetický kremenitý monzonit s obsahom 4 hmot. % H_2O (upravený podľa Whitneyho, 1975). S_1 = Plg, Plg + K - fld, Plg + K - fld + Qtz, S_2 = Plg, Plg + K - fld, S_3 = Plg + K - fld + Qtz, Plg = plagioklas, K-fld = K-živec, Qtz = kremeň.

Fig. 5. Phase diagram for synthetic quartz monzonite containing 4 weight per cents of H_2O (modified after Whitney, 1975). S_1 = Plg, Plg + K - fld, Plg + K - fld + Qtz, S_2 = Plg, Plg + K - fld, S_3 = Plg + K - fld + Qtz, Plg = plagioclase, K-fld = K-feldspar, Qtz = quartz.



Obr. 6. Fázové zmeny v syntetickom kremenitom monzonite pozdĺž priamky 1 na obr. 5, v závislosti od ktorých sa mení obsah hydrotermálneho fluida v tavenine (v smere šípky vzrastá obsah HYFD v tavenine) a veľkosť celkového distribučného koeficientu medzi pevnou fázou a taveninou (hodnota $\bar{D}_{Cu}^I$ klesá z 2,0 na 0,1). Bližšie vysvetlenie v texte.

Fig. 6. Phase changes in synthetic quartz monzonite along the line No 1 in fig. 5 influencing changes of the hydrothermal fluid content in the melt (in the direction of the arrow the hydrothermal fluid content increases) together with the value of the bulk distribution coefficient between solid phase and melt (the $\bar{D}_{Cu}^I$ value decreases from 2.0 to 0.1). HYFD — hydrothermal fluid, further explanation in the text.

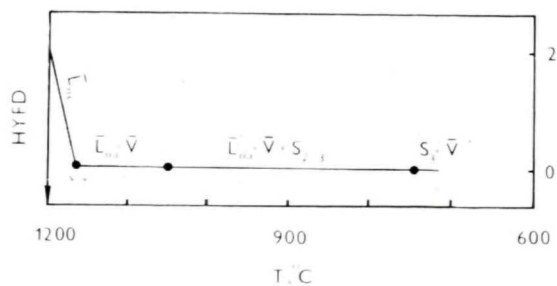
kryštalizujúcich mafických minerálov. Za takýchto podmienok platí, že pomer $c_w^{1,0} / c_w^{1,s}$ je nízky, čo v súlade s poznatkami Candelu a Hollanda (1986) je priaznivejšie pre efektívne premiestnenie Mo z taveniny do fluidnej fázy, pretože pomer $E(Mo)/E(Cu)$ je vysoký. Výsledným produktom takéhoto procesu bude vysoko frakcionovaná tavenina, ktorá bude

v momente saturácie obsahovať značné množstvo fluida s vysokým pomerom Mo/Cu. Táto fluidná fáza sa bude koncentrovať v apikálnej časti pňa tak ako v porfýrových Mo ložiskách typu Climax (White et al., 1981).

Intrúzia v hĺbke 2–6 km ($P = 50–170$ MPa)

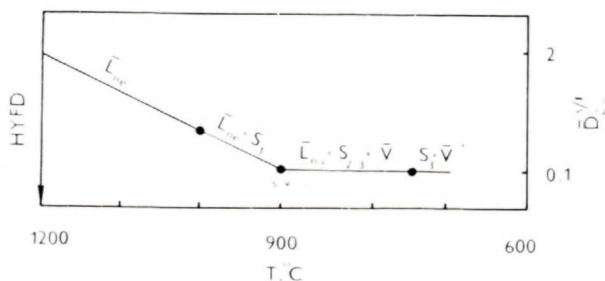
Vzhľadom na dôležité fázové rozhranie medzi $\bar{L}$, resp. $\bar{L} + S_1$ a $\bar{L} + \bar{V}$, resp. $\bar{L} + S_2 + \bar{V}$ v teplotnom intervale od ~ 900 °C do ~ 1200 °C, ktorému zodpovedá tlak ~ 100 MPa a hĺbka $\sim 3,5$ km, budeme analyzovať fázové zmeny v hypotetickej intrúzii v dvoch hĺbkovo-tlakových úrovniach, a to v hĺbke okolo 2 km ($P = \sim 50$ MPa) a v hĺbke okolo 4 km ($P = \sim 120$ MPa).

V prvom prípade fázové zmeny v apikálnej časti telesa (t. j. pri $H = \sim 2$ km, $P = \sim 50$ MPa) zobrazuje priamka 2 na obr. 5 a ako ďalej vyplýva aj z obr. 7, dôjde tu ku vzniku samostatnej fluidnej fázy pri pomerne vysokej teplote, a to ešte pred kryštalizáciou plagioklasov (~ 1150 °C). Z uvoľňovaného fluida sa okamžite oddeľuje malé množstvo kvapaliny s približne 80 hmot. % NaCl (extrapolovaný údaj z obr. 2), v ktorej sa budú postupne kondenzovať ťažké kovy. V tomto prípade nastali ideálne podmienky pre obohatenie fluidnej fázy o Cu, pretože:



Obr. 7. Fázové zmeny v syntetickom kremenitom monzonite pozdĺž priamky 2 na obr. 5. Vysvetlivky ako pri obr. 6.

Fig. 7. Phase changes in synthetic quartz monzonite along the line No 2 in fig. 5. Explanations as in fig. 6.



Obr. 8. Fázové zmeny v syntetickom kremenitom monzonite pozdĺž priamky 3 na obr. 5. Vysvetlivky ako pri obr. 6.

Fig. 8. Phase changes in synthetic quartz monzonite along the line No 3 in fig. 5. Explanations as in fig. 6.

- pomer $c_w^{1,0}/c_w^{1,5}$ je vysoký [$E(\text{Mo})/E(\text{Cu})$ je nízky],
- časový interval koexistencie $\bar{L} + \bar{V} + S$ bude oveľa dlhší ako v hĺbke viac ako 6 km,
- v dôsledku saturácie taveniny fluidnou fázou klesá $\bar{D}_{\text{Cu}}^{\text{fl}}$ a na distribúciu Cu v systéme $\bar{L} + S + \bar{V}$ bude mať rozhodujúci vplyv $\bar{D}_{\text{Cu}}^{\text{fl}}$.

V tom istom intruzívnom telese, avšak v druhom prípade, ($H = \sim 4$ km, $P = \sim 120$ MPa) bude priebeh fázových zmien o niečo odlišný (priamka 3 na obr. 5 a obr. 8) ako v prípade prvom. Saturácia taveniny fluidnou fázou nastáva až pri teplote ~ 900 °C po určitom časovom intervale, v ktorom kryštalizovali pevné fázy. Dôsledkom toho je nižší pomer $c_w^{1,0}/c_w^{1,5}$, teda vyšší pomer $E(\text{Mo})/E(\text{Cu})$, čo znamená, že vnútornejšie časti intrúzie by mali byť priaznivejšie pre ukladanie minerálnej asociácie s vyšším podielom molybdénu. Aj v tomto prípade okamžite po uvoľnení z taveniny sa fluidum rozkladá na plynnú fázou s 2,6 hmot. % NaCl a na malý objem kvapaliny s obsahom NaCl 63 hmot. % (obr. 2).

Intrúzia v hĺbke menšej ako 2 km ($P < 50$ MPa)

Ak bude apikálna časť intrúzie v hĺbke menšej ako 2 km, potom v danom objeme taveniny vzniká samostatná fluidná fáza už v počiatočných štádiách kryštalizácie. Keďže špecifický objem vznikajúcej fluidnej fázy je značný, dôjde vplyvom vysokého pretlaku takmer okamžite k otvoreniu systému a k úniku fluidnej fázy, ktorá sa nestačí dostatočne obohatiť o rudné komponenty. Takéto plytké umiestnenie intrúzie sa teda z hľadiska jej rudonosti bude javiť ako najmenej vhodné.

Vplyv fázových zmien pri chladnutí intrúzie na chemické zloženie horninotvorných minerálov

Procesy oddeľovania a heterogenizácie fluidnej fázy možno detailne študovať za pomoci fluidných inklúzií v horninotvorných mineráloch. Takto je možné aj v bežnom petrografickom výbruse vidieť, či v intruzívnom systéme vznikla samostatná fluidná fáza a či došlo k jej heterogenizácii na plyn a kvapalinu.

Tieto dôležité procesy však možno nepriamo študovať aj na základe chemického zloženia niektorých horninotvorných minerálov. Jedným z nich, nachádzajúcim sa v intruzívnych horninách porfýrových ložísk typu Climax, je draselný živec. Primárne výrastlice K-živca sú tu perthitické a obsahujú okolo 10 % albitovej fázy. Sekundárny K-živec tvorí lemy okolo perthitických K-živcov a býva iba zriedka perthitický. Prítomnosť perthitických štruktúr v K-živcoch svedčí o tom, že ich kryštalizácia prebehla v hypersolvusových podmienkach, kedy bol obsah H_2O v tavenine nízky a dochádzalo ku kryštalizácii

tuhého živcového roztoku, ktorý sa potom v dôsledku chladnutia a interakcie s hydrotermálnymi fluidami rozpadol na albitovú a K-živcovú fázou (Ehlers, 1972; Brown, Parsons, 1981).

Vznik samostatnej fluidnej fázy v tavenine nemá vplyv len na $\bar{D}_{\text{Cu, Mo}}$, ale pravdepodobne aj na distribučné koeficienty ďalších prvkov. Určitý obraz o charaktere týchto zmien nám poskytujú chemické analýzy amfibolu, biotitu a magnetitu pomocou rtg mikroanalyzátoru (Mason, 1978; Chivas, 1981; Hendry et al., 1981; Czamanske, Wones, 1973). Uvedení autori konšatovali, že v jednotlivých mineráloch od stredu po okraj zvyčajne vzrastá obsah Mg a klesá obsah Fe a Ti. Táto zmena je najvýraznejšia práve pri amfibole a prejavuje sa medzerou („compositional gap“) v jeho chemickom zložení. Vznik tejto medzery (analogická bola pozorovaná aj v chemickom zložení amfibolu z granodioritu hodruško-štiavnického intruzívneho komplexu — Šulgan, 1986) si možno vysvetliť tým, že amfibol kryštalizoval tak pred, ako aj po saturácii taveniny fluidnou fázou. Skokovitý prechod od Mg-hornblendu v strede k aktinolitickému amfibolu až aktinolitu na okrajoch výrastlíc zodpovedá pravdepodobne tomuto saturačnému prechodu.

Diskusia a záver

Pomer Mo/Cu vo fluidnej fáze uvoľnenej pri kryštalizácii magmy môže byť ovplyvnený nielen jej chemickým zložením a obsahom prchavých komponentov, ale aj hĺbkou jej umiestnenia. Fluidá s vysokým obsahom Cu vznikajú v hĺbkach približne 2–6 km, kde pri kryštalizácii taveniny dochádza ku skorému uvoľneniu samostatnej fluidnej fázy, ktorá sa buď ihneď alebo po určitom čase rozpadne na kvapalnú fázou s vysokou koncentráciou chloridov a plynnú fázou, v ktorej sa zhromažďujú kyslé prchavé komponenty (HCl , HF) a CO_2 . Práve táto menej mobilná kvapalná fáza s vysokou hustotou a s vysokou koncentráciou chloridov sa podstatne obohacuje o rudné komponenty (Cu).

Naproti tomu hydrotermálne fluidá s vysokým obsahom Mo môžu vznikať pri kryštalizácii magmy v hĺbke viac ako 6 km, kedy dôjde k nasýteniu taveniny fluidnou fázou až po dlhšej etape kryštalizácie horninotvorných minerálov. Na dôvažok pri takomto hlbšom umiestnení magmatického telesa nedochádza k heterogenizácii uvoľneného fluida a nevzniká kvapalina s vysokým obsahom chloridov. Ak nedôjde k interakcii s vodami iného pôvodu, potom inklúzie v mineráloch budú fixovať zloženie pôvodnej homogénnej fluidnej fázy uvoľňovanej pri kryštalizácii taveniny.

Tento model vysvetľuje čiastočne odlišný charakter inklúzií v mineráloch z ložísk Mo-porfýrového typu v porovnaní s typickými Cu-porfýrovými ložiskami.

Napríklad na ložisku Climax našiel Roedder (1971) sporadické inklúzie so znakmi heterogenizácie s maximálnym obsahom solí 35 hmot. %, avšak Hall et al. (1974) zistil, že 90 % inklúzií má prevahu kvapalnej fázy a salinitu okolo 12 hmot. %. Theodore a Menzie (1984) pre F-deficitné Mo-porfýrové systémy viazané na subdukčné zóny na okrajoch kontinentálnych platní uvádzajú ako charakteristické inklúzie s nízkou salinitou (4–16 hmot. % NaCl), vyšším obsahom CO_2 a vysokou hustotou, ktorá sa prejavuje homogenizáciou na kvapalnú fázu pri teplotách 250–400 °C. Tieto homogenizačné teploty sú vplyvom vysokého tlaku pri kryštalizácii oveľa nižšie ako teploty vzniku.

Naproti tomu v mineráloch z typických Cu-porfýrových ložísk sú vždy prítomné inklúzie so znakmi zachytávania heterogénnej zmesi vysoko koncentrovanej kvapaliny (viac ako 60 hmot. % solí) a nízko koncentrovaného plynu (Ramboz, 1979; Roedder, 1984; Reynolds, Beane, 1985 a i.). Tieto inklúzie sú pre Cu-porfýrové ložiská také typické, že slúžia pri vyhľadávacích a prieskumných prácach ako jedno z kritérií na lokalizáciu centrálnych častí porfýrových systémov (Nash, 1976).

Sme si vedomí, že zjednodušený model vzniku porfýrových ložísk načrtnutý v tejto práci síce vysvetľuje niektoré aspekty genézy, ale v žiadnom prípade nie je univerzálny, lebo je založený na izobarickej ($P = \text{konšt.}$) a izopletálnej (zloženie = konšt.) projekcii uzavretého systému tavenina + fluidná fáza. Na druhej strane je nutné si uvedomiť, že súčasný stav poznatkov ani neumožňuje vypracovať model, ktorý by adekvátne vystihol procesy prebiehajúce pri chladnutí otvoreného, polykomponentného systému, kde dochádza k interakcii fluid rôzneho pôvodu, mení sa zloženie aj obsah prchavých komponentov v tavenine a kde dynamiku intruzívneho systému ovplyvňuje pevnosť okolitých hornín a tektonické pohyby.

Symbole a skratky použité v texte

$c_w^{1.0}$ — počiatočný obsah vody v tavenine (hmot. zlomok)
 $c_w^{1.s}$ — obsah vody v tavenine v momente jej nasýtenia vodou (hmot. zlomok)
 $c_{\text{Cl}}^{1.0}$ — počiatočný obsah Cl v tavenine (hmot. zlomok)
 c_{Cl}^v — koncentrácia Cl (mol. kg^{-1}) vo fluidnej fáze
 $T_{\text{H}_2\text{O}}$ — kritický bod H_2O
 T_{NaCl} — kritický bod NaCl
 D_i — distribučný koeficient prvku i
 $\bar{D}_i$ — celkový distribučný koeficient prvku i
 $D_i^{v/l}$ — distribučný koeficient prvku i medzi fluidnou fázou a taveninou
 $D_i^{s/l}$ — distribučný koeficient prvku i medzi pevnou fázou a taveninou
 E — eutektický bod
 $E(i)$ — efektívnosť premiestnenia prvku i z taveniny do fluidnej fázy
 H — hĺbka (km)
 HYFD — obsah hydrotermálneho fluida v tavenine
 L — kvapalná fáza
 $\bar{L}$ — tavenina

$\bar{L}_{\text{ne/na}}$ — tavenina nenasýtená /nasýtená fluidnou fázou
 P — tlak ($10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$)
 S — pevná fáza
 $s. v.$ — sekundárny var
 T — teplota (°C)
 T_h — homogenizačná teplota inklúzie
 $T_{\text{H}_2\text{O}}$ — trojný bod H_2O
 T_{NaCl} — trojný bod NaCl
 $\bar{V}$ — plynná fáza
 V — fluidná fáza
 $*$ — utuhnutie systému

Literatúra

- Bischoff, J. L., Pitzer, K. S. 1985: Phase relations and adiabats in boiling seafloor geothermal systems. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 75, 327–338.
- Bodnar, R. J. 1983: A method of calculating fluid inclusion volumes based on vapor bubble diameters and P-V-T-X properties of inclusion fluids. *Econ. Geol.*, 78, 535–542.
- Bodnar, R. J., Burnham, C. W., Sterner, S. M. 1985: Synthetic fluid inclusions in natural quartz. III. Determination of phase equilibrium properties in the system H_2O -NaCl to 1000 °C and 1500 bars. *Geochim. cosmochim. Acta*, 49, 1861–1873.
- Brown, W. L., Parsons, I. 1981: Towards a more practical two-feldspar geothermometer. *Contr. Mineral. Petrol.*, 76, 369–377.
- Burnham, C. W. 1967: Hydrothermal fluids at the magmatic stage. In: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. Ed. H. L. Barnes. New York, Holt Rinehart and Winston, 34–76.
- Burnham, C. W. 1979: Magmas and hydrothermal fluids. In: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* (2nd edition). Ed. H. L. Barnes. New York, John Wiley and Sons, 71–136.
- Burnham, C. W., Ohmoto, H. 1980: Late-state processes of felsic magmatism. *Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue*, 8, 1–11.
- Burns, R. G., Fyfe, W. S. 1964: Site preference energy and selective uptake of transition-metal ions from a magma. *Science*, 144, 1001–1003.
- Candela, P. A., Holland, H. D. 1984: The partitioning of copper and molybdenum between silicate melts and aqueous fluids. *Geochim. cosmochim. Acta*, 48, 373–380.
- Candela, P. A., Holland, H. D. 1986: A mass transfer model for copper and molybdenum in magmatic hydrothermal system: The origin of porphyry-type ore deposits. *Econ. Geol.*, 81, 1–19.
- Carmichael, I. S. E., Turner, F. J., Verhoogen, J. 1974: *Igneous petrology*. New York, McGraw-Hill Book Company, 739 s.
- Czamanske, G. K., Wones, D. R. 1973: Oxidation during magmatic differentiation, Finnmark Complex, Oslo area, Norway. Part 2: The mafic silicates. *J. Petrol.*, 14, 348–380.
- Dujon, S. C., Lagache, M. 1986: The influence of fluid unmixing on cation exchange between plagioclases and aqueous chloride solutions at 700 °C, 1 kbar. *Contr. Mineral. Petrol.*, 92, 128–134.
- Ehlers, E. G. 1972: The interpretation of geological phase diagrams. Preklad — Moskva, Izd. Mir (1975), 299 s.
- Emmons, W. H. 1927: Relations of disseminated copper ores in porphyry to igneous intrusives. *Amer. Inst. Min. Metall. Eng. Trans.*, 76, 797–815.
- Feiss, P. G. 1978: Magmatic sources of copper in porphyry copper deposits. *Econ. Geol.*, 73, 397–404.
- Gehrig, M. 1980: Phasengleichgewichte und PVT-Daten ternären Mischungen aus Wasser, Kohlendioxid und Natriumchlorid bis 3 kbar und 550 °C. *Dr. rer. nat. Dissertation, Freiburg, Hochschulverlag*, 109 s.
- Greenland, L. P., Lovering, J. F. 1966: Fractionation of fluorine, chlorine and other trace elements during differentiation of a tholeiitic magma. *Geochim. cosmochim. Acta*, 30, 963–982.
- Hall, W. E., Friedman, I., Nash, J. T. 1974: Fluid inclusions and

- light stable isotope study of the Climax molybdenum deposits, Colorado. *Econ. Geol.*, 69, 884—901.
- Hendry, D. A. F., Chivas, A. R., Long, J. V. P., Reed, S. J. B. 1981: Geochemical evidence for magmatic fluids in porphyry copper mineralization. Part II: Ion-probe analysis of Cu contents of mafic minerals, Koloula Igneous, Complex. *Contr. Mineral. Petrol.*, 78, 404—412.
- Henley, R. W., McNabb, A. 1978: Magmatic vapor plumes and ground-water interaction in porphyry copper emplacement. *Econ. Geol.*, 73, 1—20.
- Holland, H. D. 1972: Granites, solutions and base metal deposits. *Econ. Geol.*, 67, 281—301.
- Chivas, A. R. 1981: Chemical evidence for magmatic fluids in porphyry copper mineralization. Part I: Mafic silicates from the Koloula Igneous Complex. *Contr. Mineral. Petrol.*, 78, 369—403.
- Chou, I-Ming 1987: Phase relations in the system NaCl-KCl-H₂O. III: Solubilities of halite in vapor-saturated liquids above 445 °C and redetermination of phase equilibrium properties in the system NaCl-H₂O to 1000 °C and 1500 bars. *Geochim. cosmochim. Acta*, 51, 1965—1975.
- Kesler, S. E., Lewis, J. F., Jones, L. M., Walker, R. L. 1977: Early island-arc intrusive activity, Cordillera Central, Dominican Republic. *Contr. Mineral. Petrol.*, 65, 91—99.
- Lowell, J. D., Guilbert, J. M. 1970: Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphyry ore deposits. *Econ. Geol.*, 65, 373—408.
- Mahood, G., Hildreth, W. 1983: Large partition coefficients for trace elements in high silica rhyolites. *Geochim. cosmochim. Acta*, 47, 11—30.
- Mason, D. R. 1978: Compositional variations in ferromagnesian minerals from porphyry copper-generating and barren intrusions of the Western Highlands, Papua New Guinea. *Econ. Geol.*, 73, 878—890.
- Mysen, B. O., Virgo, D., Scarfe, Ch. 1980: Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts — a Raman spectroscopic study. *Amer. Mineralogist*, 65, 690—710.
- Nash, J. T. 1976: Fluid inclusion petrology-data from porphyry copper deposits and implications to exploration. *U. S. Geol. Survey Profess. Pap.*, 907—D, 1—15.
- Pitzer, K. S., Pabalan, R. T. 1986: Thermodynamics of NaCl in steam. *Geochim. cosmochim. Acta*, 50, 1445—1454.
- Potter, R. W., Babcock, R. S., Brown, D. L. 1977: A new method for determining the solubility of salts in aqueous solutions at elevated temperatures. *U. S. Geol. Survey Jour. Res.*, 5, 389—395.
- Ramboz, C. 1979: A fluid inclusion study of the copper mineralization in southwest Tintic district (Utah). *Bull. Minéral.*, 102, 622—632.
- Reynolds, T. J., Beane, R. 1985: Evolution of hydrothermal fluid characteristics at the Santa Rita, New Mexico, porphyry copper deposit. *Econ. Geol.*, 80, 1328—1347.
- Robbie, R. A., Hemingway, B. S., Fisher, J. R. 1978: Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and at higher temperatures. *U. S. Geol. Survey Bull.*, 1452, 456 s.
- Roedder, E. 1971: Fluid inclusion studies on the porphyry-type ore deposits at Bingham, Utah, Butte, Montana, and Climax, Colorado. *Econ. Geol.*, 66, 98—120.
- Roedder, E. 1984: Fluid inclusions. Reviews in Mineralogy, *Min. Soc. Amer.*, 12, 644 s.
- Sulgan, M. 1986: Petrológia granodioritu hodruško-štiavnického intruzívneho komplexu z hľadiska možnej rudosnosti. [Kandidátska dizertačná práca.] *Manuskript — Banská Bystrica*, 132 s.
- Theodore, T. G., Menzie, W. D. 1984: Fluorine-deficient porphyry molybdenum deposits in the cordillera of western north America. *Proc. VI. IAGOD Symposium, Tbilisi* 6.—12. 9. 1982.
- Urabe, T. 1985: Aluminous granite as a source magma of hydrothermal ore deposits: an experimental study. *Econ. Geol.*, 80, 148—157.
- Wedepohl, K. H. ed. 1978: Handbook of geochemistry. *Berlin, Springer Verlag*, 4202—4204.
- White, W. H., Bookstrom, A. A., Kamilli, R. J., Ganster, M. W., Smith, R. P., Ranta, D. E., Steininger, R. C. 1981: Character and origin of Climax-type molybdenum deposits. *Econ. Geol.*, 75, 270—316.
- Whitney, J. A. 1975: Vapor generation in a quartz monzonite magma: A synthetic model with application to porphyry copper deposits. *Econ. Geol.*, 70, 346—358.