

Podmínky vzniku mineralizace rudních sloupů ložiska Zlaté Hory-jih: pohled ze studia fluidních inkluzí

Formation conditions of ore shoots of the Zlaté Hory-South deposit: insights from fluid inclusion study

ZDENĚK DOLNÍČEK^{1)*}, BOHUSLAV FOJT²⁾ A VLASTIMIL MAŠEK^{3), 4)}

¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice; *e-mail: zdenek_dolnicek@nm.cz

²⁾Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

³⁾Ústav molekulární a translační medicíny, Lékařská fakulta UP, Hněvotínská 5, 779 00 Olomouc

⁴⁾Ústav farmakologie, Lékařská fakulta UP, Hněvotínská 3, 779 00 Olomouc

DOLNÍČEK Z, FOJT B, MAŠEK V (2018) Podmínky vzniku mineralizace rudních sloupů ložiska Zlaté Hory-jih: pohled ze studia fluidních inkluzí. Bull Mineral Petrolog 26(1): 64-73. ISSN 2570-7337

Abstract

Genesis of massive base-metal sulphidic ores from discordant ore shoots of the Zlaté Hory-South deposit has been characterized using fluid inclusion petrography, microthermometry, and Raman analysis. The studied sample is composed of quartz, pyrrhotite (partly replaced by pyrite), galena, chalcopyrite, native bismuth, bismuthinite, and younger siderite and chlorite hosted by veinlets. Quartz-hosted fluid inclusions belong to three compositional types: H₂O-CH₄, H₂O-CO₂ and H₂O. Continuous evolution of carbonic phase from methane-dominated compositions to CO₂-dominated ones has been documented. The studied ore assemblages originated during retrograde phase of Variscan metamorphism at temperatures between ~220 and 300 °C and pressures between 0.7 and 2.0 kbar. Significant fluctuations of pressure recorded in the fluid inclusions indicate involvement of crack-seal mechanism during formation of ore shoots. The early phase of ore-forming process was characterized by high CH₄/CO₂ ratio and the presence of ethane, which is incompatible with source of fluids in local overmatured greenschist-facies rocks of the Vrbno Group. We thus interpret this portion of fluids to be externally derived from adjacent unmetamorphosed Culmian siliciclastic sediments. The influence of methane-rich fluids diminished rapidly during further evolution as the role of local metamorphic H₂O-CO₂ fluids with low CH₄/CO₂ ratios increased. The changes of fluid composition, pressure and temperature were the key factors causing the crystallization of ores in the studied ore shoots.

Key words: fluid inclusions, H₂O-CO₂ fluids, methane, metamorphic remobilization, ore shoots, stratiform sulphidic deposits, Zlaté Hory Ore District

Obdrženo: 25. 4. 2018; přijato: 10. 7. 2018

Úvod

Zlatohorský rudní revír představuje největší ložiskovou akumulaci zlata a sulfidických rud barevných kovů (hlavně Cu, Pb, Zn) na severovýchodním okraji české části Českého masivu. Ložiskový prostor je situován v epizonálně metamorfovaném vulkanosedimentárním horninovém komplexu devonského stáří, který je součástí vrbenské skupiny silezika (obr. 1a). Hlavní část zrudnění je koncentrována v nekontrastních stratiformních rudních tělesech uložených konformně v hostitelských metamorfitech (obr. 1b). Část rudních minerálů byla mobilizována během naložených metamorfických a hydrotermálních procesů do žil a tzv. rudních sloupů (Fojt et al. 2001). Horninové prostředí i stratiformní zrudnění jsou metamorfovány ve facii zelených břidlic, ve východní části revíru v zóně chloritové, v západní části v zóně biotitové, podle Součka (1978) až granátové.

Dílčí ložisko Zlaté Hory-jih, nacházející se v jižní části zlatohorského revíru, bylo těženo v 80. letech minulého

století jako tzv. „monominerální zrudnění mědi“, a bylo téměř zcela vytěženo. Dobývaná rudnina obsahovala 0.5 - 0.6 hm. % Cu. Rudní obsah byl koncentrován v různě intenzivně mineralizovaných ložních vtrošeninách jednak na kontaktu poloh kvarcitů s okolními sericit-chloritovými břidlicemi (obr. 1b), jednak v podobě tzv. rudních sloupů. Ty jsou vůči okolním metamorfickým nekonformní a mocné až 30 metrů. Jejich geneze je v současnosti přičítána metamorfické rekrystalizaci, rejuvenizaci a mobilizaci (Fojt et al. 2001). Zatímco v ložních polohách je vedle pyritu převládajícím sulfidem chalkopyrit (s velmi sporadickým cosalitem), v rudních sloupech se navíc objevují méně často i výrazné koncentrace pyrrhotinu s galenitem (s akcesorickým ryzím bismutem a výjimečně i hessitem). Často jsou takové asociace masivní. Právě z těchto partií byl odebrán B. Fojtem z těžebního bloku B-501 i materiál, který je předmětem předložené studie.

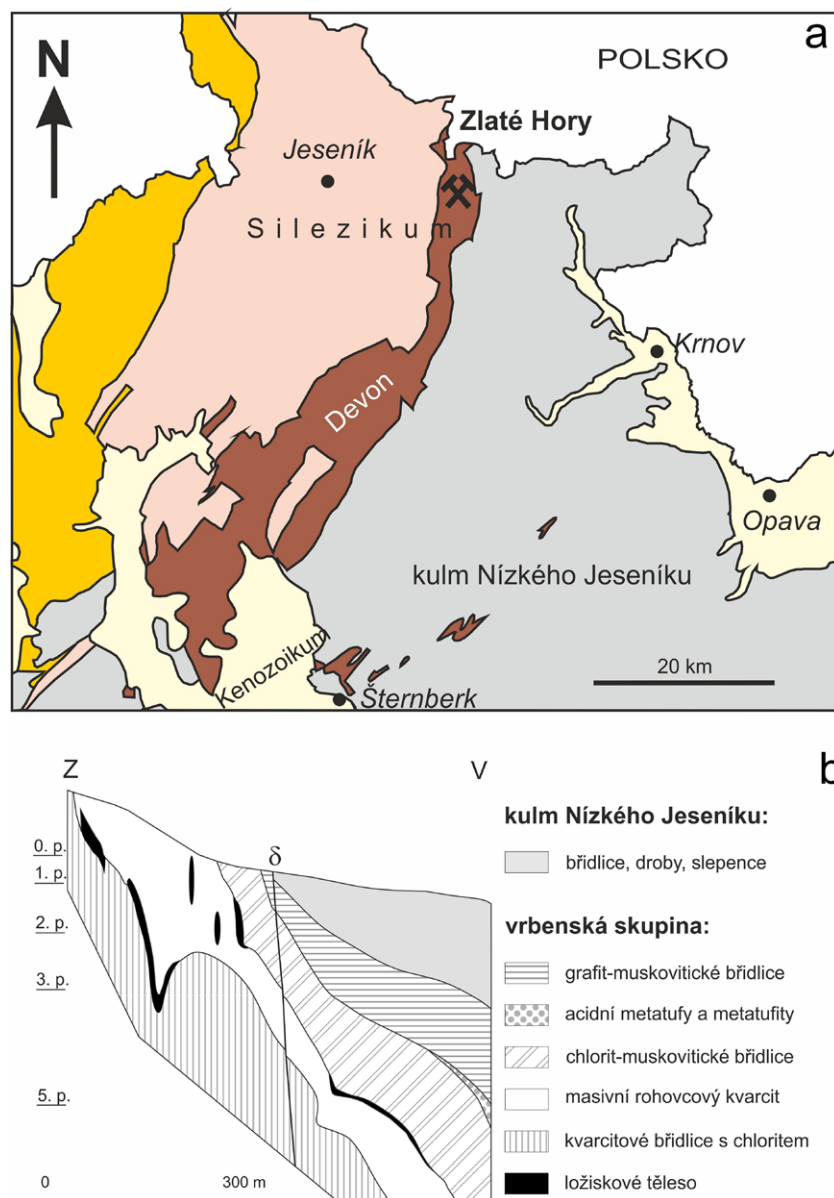
Metodika

Pro výzkum byly zhotoveny standardní oboustranně leštěné destičky lepené za studena vteřinovým lepidlem. Vzorky byly nejprve zdokumentovány v polarizačním mikroskopu, poté byly potaženy grafitem a studovány na elektronové mikrosondě Jeol JXA-8600 na PŘF UP v Olomouci (analytik J. Kapusta). Chemické složení karbonátů a chloritu bylo kvantifikováno EDS analýzami pořízenými za použití urychlovacího napětí 15 kV, době načítání analýzy 60 s a s využitím dobře definovaných oxidických a silikátových minerálů jako standardů.

Následně byl grafitový povlak odleštěn a preparáty byly použity ke studiu fluidních inkluzí. Fluidní inkluze byly nejprve studovány petrograficky, po následném odlepení vzorků od podložních skel pomocí nitrometanu i mikrotermometricky a Ramanovou spektroskopií. Mikrotermometrické parametry inkluzí byly změřeny (Z. D.) na PŘF UP v Olomouci v termokomůře Linkam THMSG 600. Komora byla kalibrována měřením anorganických standardů a fluidních inkluzí se známými teplotami fázových přechodů. U inkluzí typu H_2O-CO_2 a H_2O-CH_4 byly měřeny následující parametry: teplota celkové homogenizace (Th-tot), teplota parciální homogenizace nevodné fáze (Th-car), teplota vymrznutí CO_2 (Tf- CO_2), teplota tání pevného CO_2 (Tm- CO_2), teplota tání ledu (Tm-ice) a teplota tání klatrátu (Tm-cla). Postup měření jednotlivých parametrů u inkluzí typu H_2O-CO_2 byl následující: Th-car; Tf- CO_2 ; Tm- CO_2 ; Tm-ice; Tm-cla; Th-tot. U části inkluzí typu H_2O-CO_2 s velmi nízkými hodnotami Th-car byla měřena Th-car v přítomnosti klatrátu, který se

formoval za teplot kolem -18 až -25 °C. U inkluzí vodných roztoků byly měřeny: teplota homogenizace (Th), teplota zamrznutí inkluze (Tf), teploty eutektika (Te) a teploty tání ledu (Tm-ice). Měření homogenizačních teplot inkluzí vodných roztoků předcházelo měřením kryometrickým. Chemické složení a molární objemy nevodné fáze inkluzí typu H_2O-CO_2 a H_2O-CH_4 byly vizualizovány s využitím V-X diagramu podle Thiéryho et al. (1994) a programu Flnacor (Brown 1989) s kalibrací podle Hollowaye (1981). Chemické složení, hustoty a izochory „bulk“ fluid inkluzí typu H_2O-CO_2 a H_2O-CH_4 byly počítány pomocí programů BULK a ISOC (Bakker 2003) s kalibrací podle Duana et al. (1996). Salinita vodných roztoků v inkluzích typu H_2O byla počítána podle Bodnara (1993).

Chemické složení nevodné fáze vybraných inkluzí bylo ověřeno Ramanovou spektroskopií. Měření bylo provedeno na ÚMTM LF UP v Olomouci na Ramanově spektrometru WITec Confocal Raman Imaging Microscope System alpha300 R+ s excitací o vlnové délce 532 nm



Obr. 1 Geologická pozice zlatohorského rudního revíru v sv. části Českého masivu (a) a geologický řez ložiskem Zlaté Hory-jih (b). Geologický řez převzat a upraven z práce Konupčíka (1983).

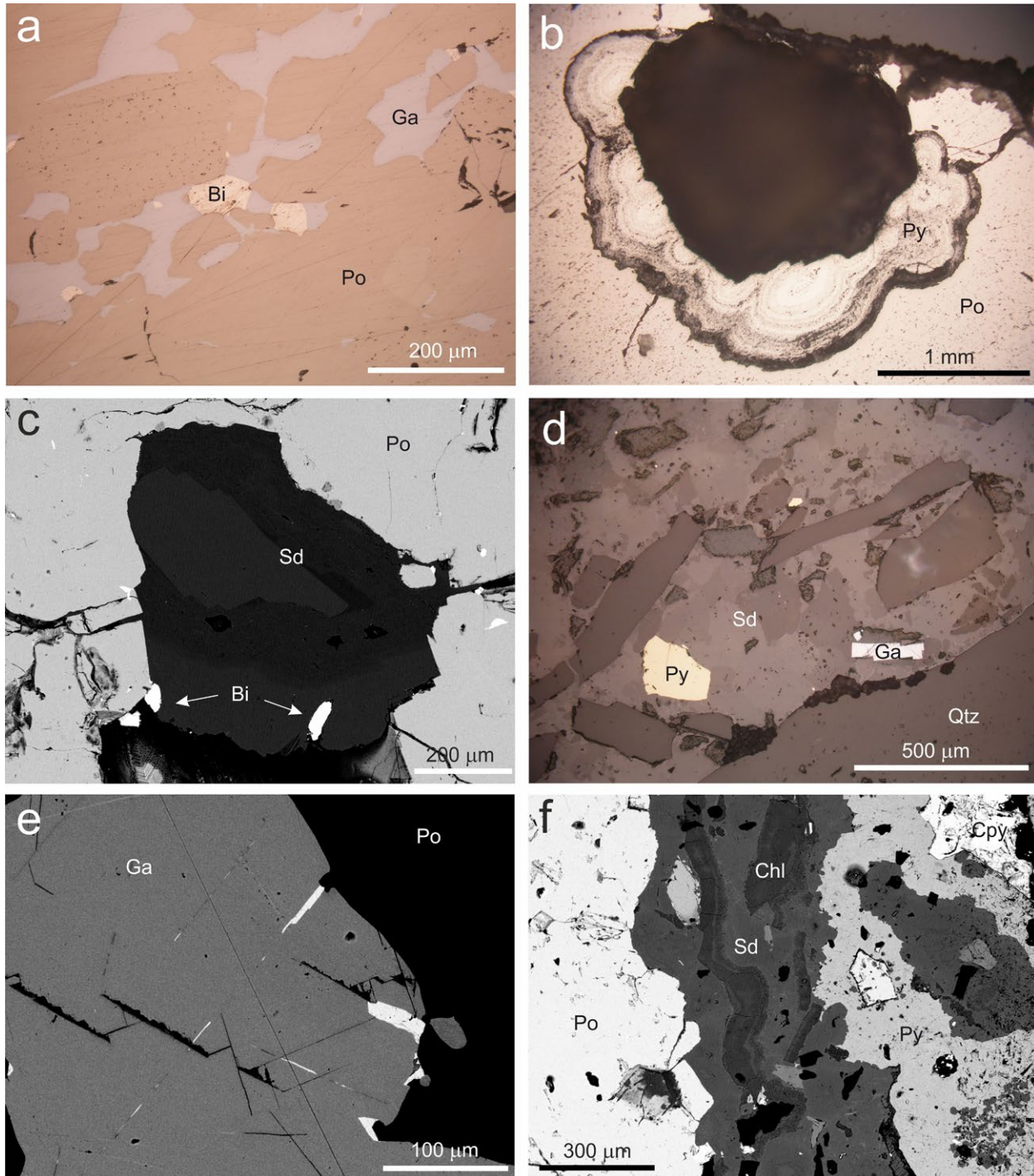
(25 mW výkon dopadající na vzorek, objektiv 50x/NA 0.8, analytik V. M.). Za účelem umožnění identifikace přítomnosti minoritních komponent bylo z každé inkluze načteno z jednoho vybraného místa 25 spekter (načítací čas každého spektra 10 s), které byly následně zpracovány obecným softwarem do výsledného spektra se zlepšeným poměrem signál/šum. Výpočet zastoupení jednotlivých plyných složek byl proveden z ploch piků podle Burkeho (2001).

Mineralogická charakteristika

Studovaný materiál představuje masivní rudu, tvořenou zejména pyrrhotinem a galenitem. V podstatně menší míře se vyskytuje chalkopyrit, pyrit, ryzí bismut a bismutin. Minimální zastoupení mají také hlušinové minerály, zastoupené křemenem, chloritem a sideritem. Křemen vytváří automorfne omezené krystaly o velikosti do 0.5 cm, které jsou obklopeny „litými“ sulfidy, zejména pyrrhotinem, méně galenitem a chalkopyritem. Tyto sulfidy vytvá-

řejí granoblastické srůsty (obr. 2a), indikující jejich současnou krystalizaci. Ryzí bismut a nepoměrně vzácnější bismutin vytvářejí hlavně izometrická zrna, uzavíraná nejčastěji v galenitu, méně často v pyrhotinu a velmi vzácně i v sideritu (obr. 2a,c). Ojedinelé byla pozorována i textura připomínající pronikání ryzího bismutu podél štěpných

trhlin galenitu (obr. 2e). Pyrit je vždy zřetelně mladší minerální fází, která obrůstá a zatlačuje pyrhotin (obr. 2f), často i za vzniku textury tzv. ptačího oka (obr. 2b). Při okraji je vzorek protínán tenkou žilkou tvořenou chloritem a sideritem (obr. 2d,f). Tyto minerály také tmelí rozdrčené úlomky všech výše popsaných starších minerálních



Obr. 2 Vývin a vztahy mezi minerály ve studovaném materiálu z rudního sloupu ložiska Zlaté Hory-jih. a - srůsty galenitu (Ga) a pyrhotinu (Po) s inkluzemi ryzího bismutu (Bi). Odražené polarizované světlo, foto Z. Dolníček. b - zatlačování pyrhotinu (Po) pyritem (Py) za vzniku textury „ptačích očí“. Odražené polarizované světlo, foto Z. Dolníček. c - zonální zrno sideritu (Sd) s inkluzemi ryzího bismutu (Bi) uzavírané v pyrhotinu (Po). BSE snímek, foto J. Kapusta. d - mladší žilka, vyplněná brekcií starších fází (galenitu, pyritu, křemene) tmelených sideritem (Sd). Odražené polarizované světlo, foto Z. Dolníček. e - protažená individua bismutu (bílá), připomínající pronikání podél štěpných trhlin hostitelského galenitu (Ga). BSE snímek, foto J. Kapusta. f - mladší žilka, vyplněná chloritem (Chl) a sideritem (Sd), která protíná rudninu tvořenou pyrhotinem (Po), pyritem (Py) a chalkopyritem (Cpy). BSE snímek, foto J. Kapusta.

fázi (obr. 2d). Podle provedené EDS analýzy (tab. 1) patří chlorit delessitu podle klasifikace Melky (1965): Si = 3.50, F/FM = 0.89. Siderit je ve výbruse špatně průhledný

Tabulka 1 Chemické složení chloritu a sideritu ze žilek ve studovaném vzorku. Obsahy v hm. %, hodnoty apfu jsou přepočítány na 14 atomů kyslíku (chlorit), resp. 1 kationt (siderit)

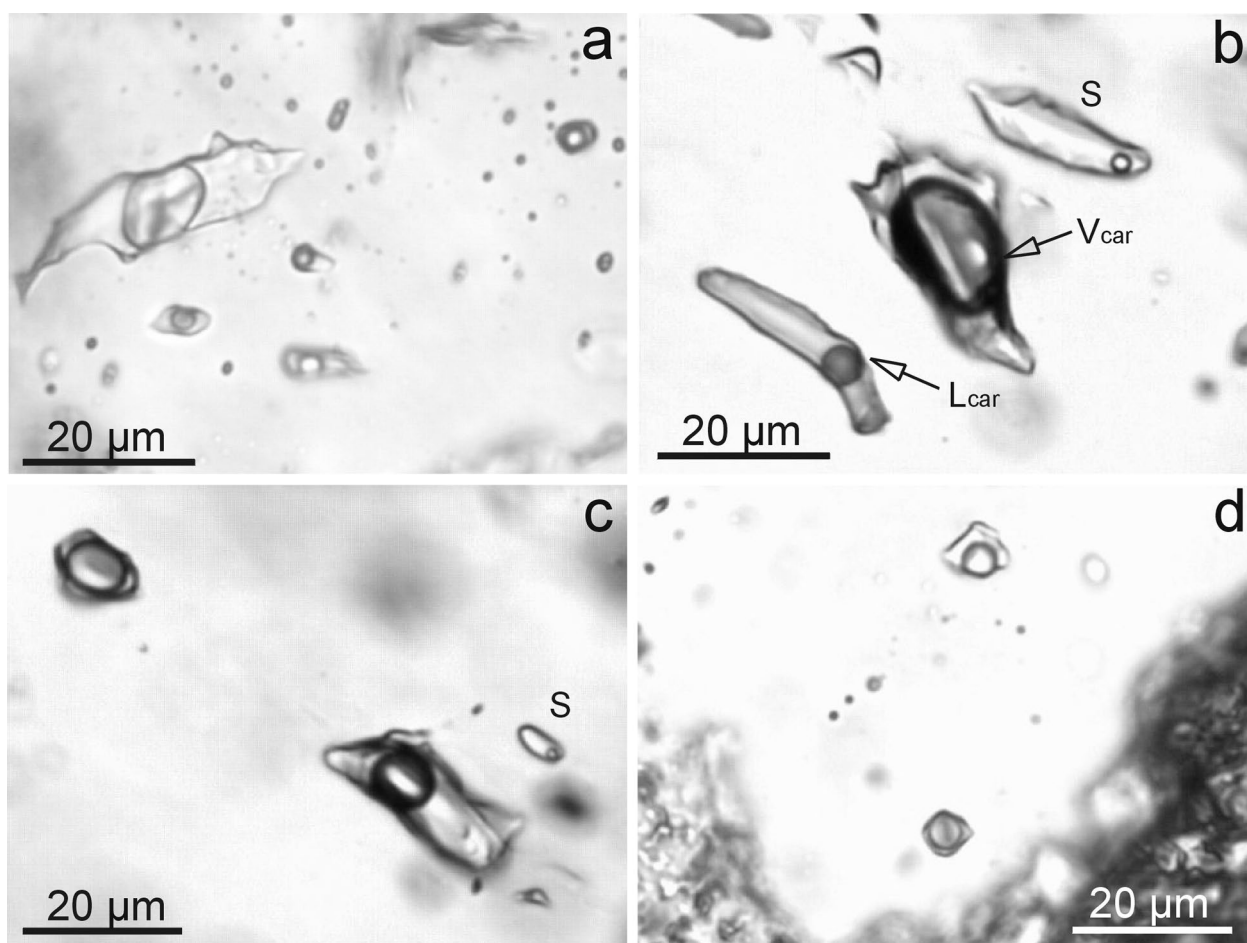
An. č.	1	2	3	4
Minerál	chlorit	siderit	siderit	siderit
SiO ₂	30.11			
Al ₂ O ₃	12.24			
MgO	2.83	3.09	0.07	0.22
CaO		0.56	0.05	0.96
MnO		2.75	0.05	0.36
FeO	41.12	55.24	63.27	61.58
Celkem	86.29	61.64	63.44	63.12
Si	3.499			
Al	1.677			
Mg	0.490	0.086	0.002	0.006
Ca		0.011	0.001	0.019
Mn		0.043	0.001	0.006
Fe	3.997	0.860	0.996	0.969
Celkem	9.663	1	1	1

vlivem navětrání vzorku a kromě výše zmíněné žilky ve vzorku vytváří i drobnější samostatně nepravidelně omezené agregáty (obr. 2c). V BSE obraze je siderit v některých případech ztlačně zonální (obr. 2c,e). Jak ukázaly orientační EDS analýzy, jeho zonalita je podmíněna kolísajícími obsahy Ca, Mn a Mg (tab. 1). Aplikace chloritové termometrie (Cathelineau 1988, Jowett 1991) naznačuje formování chlorit-sideritové žilné mineralizace za velmi nízkých teplot (99°, resp. 119 °C).

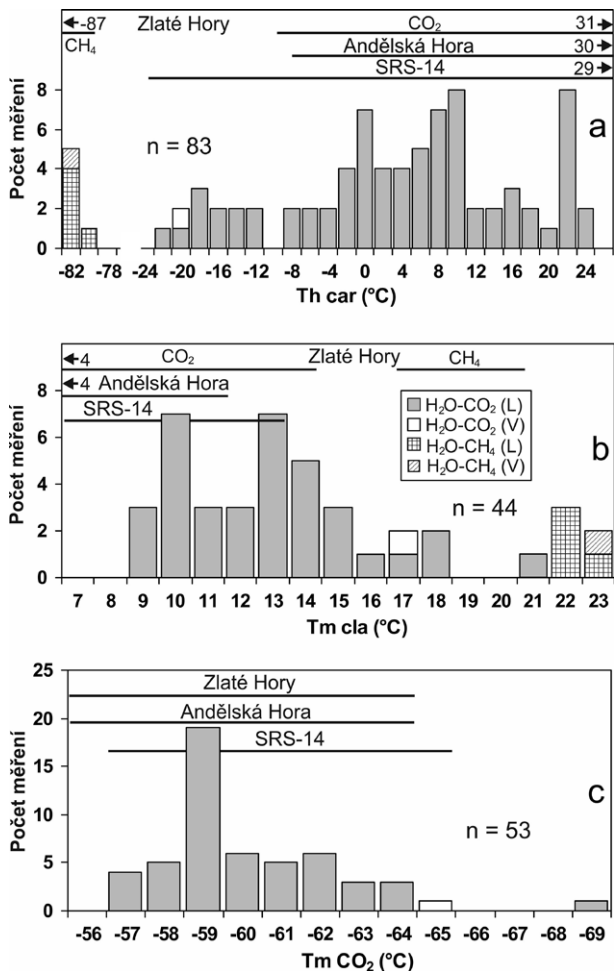
Fluidní inkluze

Mikrotermometricky měřitelné fluidní inkluze se ve velmi hojném počtu vyskytují v křemeni, v němž lze identifikovat tři základní kompoziční typy inkluzí: H₂O-CH₄, H₂O-CO₂ a H₂O.

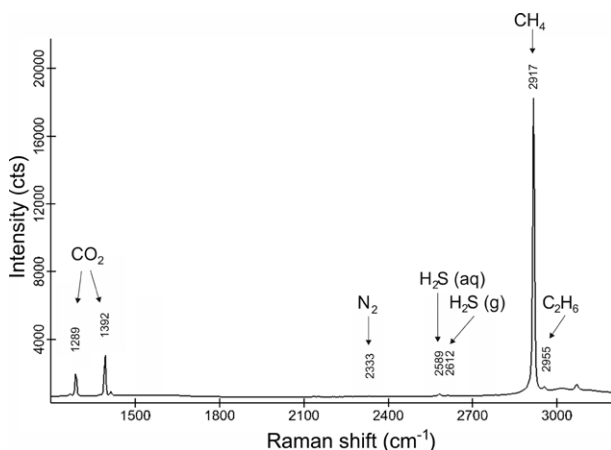
Inkluze typu H₂O-CH₄ jsou v křemeni nejméně časté. Vyskytují se výhradně v trojrozměrných shlucích tvořených několika málo inkluzemi v nejstarších, plošně poměrně málo zastoupených částech křemenných zrn; nikdy nebyly zjištěny na vyhojených trhlinách. Tvary těchto inkluzí jsou vždy izometrické, trojrozměrné, se zřetelnou tendencí vytvářet „negativní krystaly“, jen ojediněle je jejich tvar nepravidelný (obr. 3d). Jsou bez ostrých špičatých výběžků. Dosahují jen drobných velikostí mezi 5 a 8 μm. Za pokojové teploty jsou dvojfázové, vyplněné



Obr. 3 Příklady fluidních inkluzí ze studovaného křemene. a - inkluze typu H₂O-CO₂ na vyhojené mikrotrhlině, vyplněné vodným roztokem a kapalnou nevodnou fází bohatou CO₂. b - koexistující inkluze typu H₂O-CO₂ vyplněné vodným roztokem a kapalnou (Lcar) nebo plynnou (Vcar) nevodnou fází bohatou CO₂. V pravém horním rohu je sekundární inkluze (S) typu H₂O s malou plynnou bublinkou. c - proměnlivé fázové složení inkluzí typu H₂O-CO₂. S - sekundární inkluze typu H₂O. d - dvě inkluze typu H₂O-CH₄ vyplněné vodným roztokem a kapalnou nevodnou fází bohatou CH₄. Fotořadováno za pokojové teploty, autor fotografií Z. Dolníček.



Obr. 4 Grafická prezentace výsledků mikrotermometrických měření inkluzí typu H_2O-CO_2 a H_2O-CH_4 . Písmena L a V v legendě označují homogenizační mód nevodné fáze, nikoliv celé inkluze. a - histogram teplot parciální homogenizace nevodné fáze. Jedna odlehlá hodnota ($-55.2\text{ }^\circ\text{C}$) není v obrázku zahrnuta. b - histogram teplot tání klatrátu. c - histogram teplot tání pevného CO_2 . Rozsahy srovnávacích dat převzatých z literatury (Đurišová 1990 a Nepejchal et al. 2014 pro Zlaté Hory, Đurišová 1990 a Fojt et al. 2012 pro Andělskou Horu a Fojt et al. 2012 pro anomální vzorek SRS-14 z andělskohorského revíru) jsou znázorněny pomocí úseček.



Obr. 5 Ramanovo spektrum nevodné fáze z inkluze č. 3 (viz tab. 2), v níž byla zjištěna i přítomnost etanu.

metanem bohatou fází (tvořící „bublinu“) a vodným roztokem, který smáčí stěny inkluzí (obr. 3d). Inkluze mají za pokojové teploty kolísavé zastoupení obou fází (obsahují cca 30 - 70 obj. % nevodné fáze).

Inkluze typu H_2O-CO_2 v daném vzorku představují nejhojnější typ fluidních inkluzí. Vyskytují se v trojrozměrných shlucích, jako solitérní nebo na krátkých, neprůběžných řádcích, ve všech částech křemenných zrn. V těch partiích křemene, v nichž jsou přítomny inkluze typu H_2O-CH_4 , vytvářejí inkluze typu H_2O-CO_2 pouze řádky na vyhojených mikrotrhlinách. Tvary inkluzí jsou velmi variabilní - od izometrických, trojrozměrných „negativních krystalů“, přes okrouhlé tvary až po silně komplexní tvary plochých inkluzí s četnými špičatými výběžky (obr. 3a-c). Podobně široký rozsah mají i velikosti těchto inkluzí, pohybující se mezi 4 a 48 μm . Za pokojové teploty jsou inkluze typu H_2O-CO_2 nejčastěji dvojfázové, vyplněné kapalnou (zcela ojediněle plynnou) nevodnou fází a vodným roztokem, někdy i trojfázové (obsahující vodný roztok, kapalnou nevodnou fází a plynnou nevodnou fází). Objemové zastoupení nevodné fáze v inkluzích za pokojové teploty silně kolísá (15 - 85 obj. %, obr. 3a-c). V některých inkluzích izometrického trojrozměrného tvaru není vodná fáze vůbec viditelná. Značnou variabilitu fázového složení vykazují jak inkluze v jednotlivých shlucích či řádcích, tak inkluze solitérní.

Inkluze typu H_2O jsou nejčastěji situované na řádcích protínajících celé zrno křemene, ojediněle byly pozorovány i inkluze solitérní. Mají obvykle ploché okrouhlé či nepravidelné tvary (obr. 3b-c) a dosahují velikosti do 20 μm . Za pokojové teploty jsou dvofázové, obsahují převahu vodného roztoku a malou plynnou bublinu (která zaujímá stálých cca 5 - 10 obj. %).

Výsledky mikrotermometrických měření inkluzí H_2O-CH_4 a H_2O-CO_2 jsou ilustrovány na obr. 4. V inkluzích typu H_2O-CH_4 dochází při ochlazení nejprve ke krystalizaci klatrátu, poté k zamrznutí vodného roztoku a nakonec k heterogenizaci metanem bohaté fáze. Žádné další fázové přechody (např. vymražení pevné fáze, odměšení další uhlovodíkové kapalně fáze) nebyly pozorovány. Metanem bohatá fáze homogenizuje většinou na kapalinu za teplot -80.6 až $-83.4\text{ }^\circ\text{C}$, v jednom případě byla zaznamenána i homogenizace na plyn při teplotě $-83.5\text{ }^\circ\text{C}$. Tání ledu či hydrátů solí nebylo vzhledem k malým rozměrům inkluzí zachyceno. Poslední pevnou fází, která v inkluzích taje za teplot $+22.2$ až $+23.4\text{ }^\circ\text{C}$, je klatrát. Při zahřívání inkluzí za účelem získání teplot celkové homogenizace většina inkluzí dekrepitovala ještě před dosažením homogenního stavu. U jediné inkluze s převahou vodného roztoku a malým obsahem metanové fáze se podařilo naměřit hodnota $Th\text{-tot}$ $304\text{ }^\circ\text{C}$.

Parciální homogenizace nevodné fáze v inkluzích typu H_2O-CO_2 probíhala ve většině případů na kapalinu, a to v širokém intervalu teplot mezi -55.2 a $+25.5\text{ }^\circ\text{C}$ (obr. 4a). V rámci konkrétního řádku či shluku bývají hodnoty $Th\text{-car}$ různých inkluzí podobné (variabilita je obvykle v rozsahu $5\text{ }^\circ\text{C}$, ojediněle až $10\text{ }^\circ\text{C}$). Jen v jediné inkluzi (obr. 3b) byla pozorována parciální homogenizace nevodné fáze na plyn při teplotě $-20.4\text{ }^\circ\text{C}$ (obr. 4a). Při ochlazení inkluzí bylo pozorováno formování klatrátu na rozhraní mezi vodnou a nevodnou fází za teplot kolem -18 až $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Vodný roztok zamrzá za teplot kolem -35 až $-40\text{ }^\circ\text{C}$. CO_2 vymrzá za teplot -97 až $-106\text{ }^\circ\text{C}$. Další ochlazení již nevede k pozorovatelným fázovým změnám. Teploty tání pevného CO_2 se u inkluzí, v nichž probíhala parciální homogenizace nevodné fáze na kapalinu,

Tabulka 2 Chemické složení nevodné fáze vybraných fluidních inkluzí analyzované pomocí Ramanovy spektroskopie. n.d. - nedetekováno

Poř. č.	Raman (mol. %)					Mikrotermometrie (°C)	
	CH ₄	CO ₂	N ₂	H ₂ S	C ₂ H ₆	Th-car	Tm-CO ₂
1	95.4	4.1	0.3	0.1	n.d.	-82.6 (L)	-
2	96.7	3.0	0.2	0.1	n.d.	-83.5 (V)	-
3	72.6	26.4	0.4	0.2	0.4	-55.2 (L)	-69.6
4	53.0	46.1	0.6	0.3	n.d.	-20.4 (V)	-65.3
5	28.9	70.4	0.3	0.3	n.d.	-2.1 (L)	-62.4

pohybují v širokém intervalu mezi -57.3 a -69.6 °C (obr. 4c). V inkluzi, v níž homogenizovala nevodná fáze na plyn, byla naměřena hodnota Tm-CO₂ -65.3 °C. Tání ledu většinou není registrovatelné, v malém množství inkluzí bylo zaznamenáno za teplot -5.1 až -2.8 °C. Teploty tání klatrátu široce kolísají mezi +9.9 a +21.3 °C (obr. 4b). Při zahřívání inkluzí za účelem změření teplot celkové homogenizace většina inkluzí dekrepitovala daleko před dosažením homogenního stavu. Chování inkluzí během zahřívání nasvědčuje přítomnosti obou možných homogenizačních módů: jak homogenizace minoritní CO₂-bohaté fáze v převažujícím vodném roztoku („bubble-point homogenization“), tak homogenizace minoritní vodné fáze v převažující CO₂-bohaté fázi („dew-point homogenization“). Teploty Th-tot se podařilo naměřit jen u šesti inkluzí s převahou vodného roztoku a minimálním obsahem (cca 20 obj. %) nevodné fáze. Jejich hodnoty Th-tot se pohybují mezi 218 a 248 °C.

Inkluze typu H₂O mají teploty homogenizací v intervalu 122 - 236 °C. Zamrzají za teplot -30 až -37 °C, přičemž zůstávají bezbarvé. Eutektická teplota byla zaregistrována mezi -32 a -35 °C. Tání hydrátů solí či klatrátu nebylo zaregistrováno. Poslední led tál za teplot 0.0 až -1.1 °C.

Ramanovou spektroskopií bylo ověřeno chemické složení nevodné fáze pěti vybraných inkluzí, lišících se výrazně mikrotermometrickými parametry (tab. 2). V nevodné fázi inkluzí typu H₂O-CH₄ byla potvrzena výrazná převaha metanu a malá příměs oxidu uhličitého, sulfanu a dusíku. V nevodné fázi inkluzí typu H₂O-CO₂ byla zjištěna převaha CO₂, dále významný a variabilní podíl CH₄ a malá příměs sulfanu a dusíku, v jednom případě i etanu (obr. 5, tab. 2).

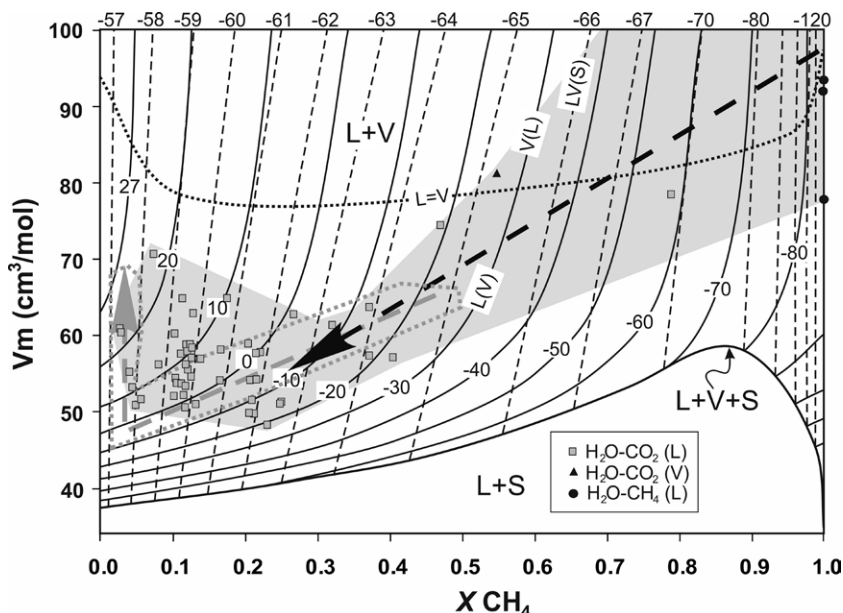
Interpretace a diskuse

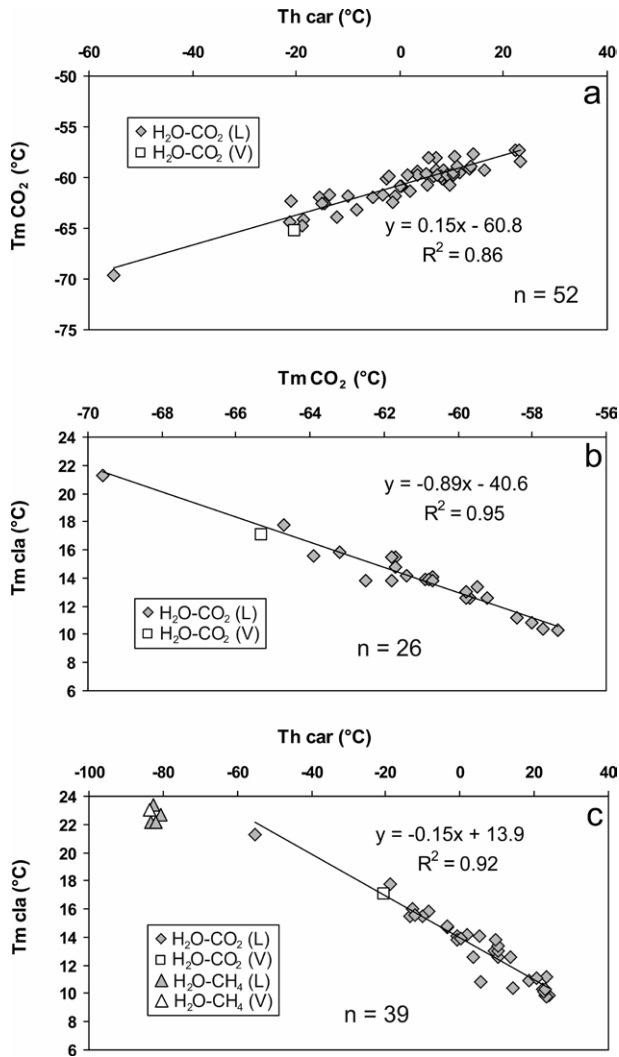
Chemické složení fluid

Snížení teploty tání tuhého CO₂ v inkluzích typu H₂O-CO₂ pod teoretickou hodnotu trojného bodu čistého CO₂ (-56.6 °C) nasvědčuje přítomnosti dalšího plynu s nižší teplotou kritického bodu v nevodné fázi. Totéž indikují hodnoty teplot tání klatrátu vyšší než +10.0 °C. Ramanova spektroskopie potvrdila přítomnost zvýšených koncentrací metanu v daných inkluzích. Projekce naměřených hodnot Tm-CO₂ a Th-car do V-X diagramu systému CO₂-CH₄ (Thiéry et al. 1994) indikuje přítomnost 3 - 78 mol. % metanu v nevodné fázi (obr. 6). Z tétož diagramu lze zároveň odečíst molární objem plynné směsi, který se pohybuje mezi 48 a 78 cm³/mol (obr. 6). V případě inkluzí typu H₂O-CH₄ se molární objem nevodné fáze pohybuje mezi 77 a 138 cm³/mol (program Fincor; obr. 6). Zvýšení teplot homogenizací nevodné fáze v H₂O-CH₄ inkluzích nad kritickou teplotu čistého metanu (-82.6 °C; Kleinrahm a Wagner 1988) lze vysvětlit přítomností malého množství CO₂ a H₂S, doložených Ramanovou spektroskopií (tab. 2).

Z petrografické situace vyplývá, že relativně málo hojně fluidní inkluze bohaté metanem jsou starší než podstatně hojnější inkluze, v jejichž nevodné fázi výrazně převažuje CO₂. Lze tedy předpokládat, že během krystalizace křemene došlo k systematickému poklesu X_{CH₄} nevodné fáze z hodnoty ~1 na hodnotu pod cca 0.05. Vzhledem k tomu, že mezi metanem a oxidem uhličitým existuje dokonalá mísivost v rozsahu geologicky možných P-T podmínek (Duan et al. 1996), je možno interpretovat početnější diskrétní skupiny inkluzí s X_{CH₄} = ~0.04, ~0.12, ~0.22

Obr. 6 V-X diagram systému CO₂-CH₄ (Thiéry et al. 1994) se složeními nevodné fáze inkluzí typu H₂O-CO₂ vyneseny na základě naměřených hodnot Th-car a Tm-CO₂ a inkluzí typu H₂O-CH₄ vyneseny na základě molárních objemů vypočítaných z hodnot Th-car v programu Fincor. Písmena L a V v legendě označují homogenizační mód nevodné fáze, nikoliv celé inkluze. Šedé pole ohraničuje oblast dat ze studovaného vzorku, černá šipka pravděpodobný časový vývoj fluid. Šedou tečkovanou čarou je ohraničena oblast dat anomálního metanem bohatého vzorku SRS-14 z andělskohorského revíru (Fojt et al. 2012), šedou šipkou je pak naznačen časový vývoj složení fluid v témže vzorku.





Obr. 7 Korelační diagramy naměřených tří mikrotermometrických parametrů (*Th-car*, *Tm-CO₂* a *Tm-cla*) fluidních inkluzí typu H_2O-CO_2 a H_2O-CH_4 . Písmena L a V v legendě označují homogenizační mód nevodné fáze, nikoliv celé inkluze. Regresní přímky, regresní rovnice a hodnoty R^2 jsou pouze pro data z inkluzí typu H_2O-CO_2 , v nichž nevodná fáze homogenizuje na kapalinu.

a ~1, patrně na V-X diagramu (obr. 6), jako výsledek jednotlivých samostatných dílčích událostí, charakterizovaných odlišným složením fluidní fáze. Nebylo zjištěno, že by byl obsah metanu v nevodné fázi úměrný objemovému zastoupení nevodné fáze v daných inkluzích.

Salinita vodného roztoku v H_2O-CO_2 a H_2O-CH_4 inkluzích, počítaná z teplot disociace klatrátu a ledu, nepřesáhla 8 hm. % NaCl ekv. Inkluze s převahou nevodné fáze mají nižší salinity, než inkluze s převahou vodného roztoku. Povahu rozpuštěných solí nelze specifikovat, vzhledem k tomu, že nebyl pozorovatelný začátek tání vymraženého vodného roztoku.

Salinita vodných fluid v sekundárních inkluzích (typ H_2O) se pohybovala mezi 0.0 a 1.9 hm. % NaCl ekv. Eutektická teplota mezi -32 a -35 °C nasvědčuje přítomnosti chloridů dvovalentních kovů (Mg, Fe) vedle NaCl a případně i KCl (Borisenko 1977).

Fázové složení inkluzí a P-T podmínky

Velmi variabilní zastoupení nevodné a vodné fáze v H_2O-CO_2 a H_2O-CH_4 inkluzích, stejně jako velmi variabilní naměřené hodnoty *Th-tot* a *Th-car*, mohou mít příčinu: 1) v postdepozičních procesech (zaškrcování inkluzí, částečná dekrepitace spojená s únikem části obsahu inkluzí) nebo 2) jde o původní rys dané populace inkluzí, způsobený zachycením heterogenní směsi (emulze) nevodné fáze a vodného roztoku. Vliv postdepoziční alterace inkluzí se za daného stavu poznání jeví jako málo pravděpodobný. Masivní zaškrcování inkluzí lze s jistotou vyloučit (chybí petrografické doklady tohoto procesu, navíc značnou fázovou variabilitu vykazují nejen inkluze ve shlucích, ale i inkluze solitérní). Třebaže reekvilibraci (stretching) inkluzí při neizochorických změnách P-T podmínek nelze a priori zcela vyloučit, existence statisticky významných korelací mezi *Th-car* na jedné straně a *Tm-CO₂* či *Tm-cla* na straně druhé (obr. 7) poukazují na generálně velmi dobré zachování studovaných H_2O-CO_2 inkluzí. Dekrepitace inkluzí není pravděpodobná vzhledem k absenci textur typických pro tento jev (dceřinné satelitní inkluze kolem dekrepitované mateřské inkluze; Vityk, Bodnar 1995). Předpokládáme tedy, že většina inkluzí byla zachycena z heterogenního fluida, složeného z mechanické směsi vodného roztoku a nevodné fáze. Pro tuto možnost svědčí i variabilita v salinitách vodného roztoku v jednotlivých inkluzích lišících se zastoupením fází, která je důsledkem velmi rozdílné rozpustnosti elektrolytů ve vodných roztocích a v plynných směsích.

Tabulka 3 Vypočítané chemické složení a hustoty fluid s rozpuštěnými 15 obj. % vodného roztoku pro různá XCH_4 a molární objemy nevodné fáze a odpovídající tlaky při teplotách 225 °C a 300 °C

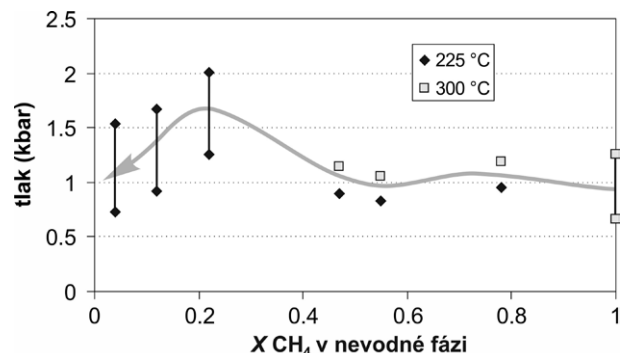
XCH_4	Nevodná fáze				Celé fluidum (bulk fluid)				
	Th (°C)	V_m (cm ³ /mol)	h (g/cm ³)	h (g/cm ³)	XH_2O	XCO_2	XCH_4	P (225 °C) (kbar)	P (300 °C) (kbar)
0.04	6 (L)	51	0.841	0.865	0.318	0.655	0.027	1.54	2.00
0.04	23 (L)	71	0.604	0.663	0.400	0.577	0.024	0.73	1.01
0.12	-3 (L)	51	0.805	0.834	0.317	0.602	0.081	1.68	2.14
0.12	17 (L)	65	0.625	0.681	0.374	0.552	0.074	0.92	1.23
0.22	-20 (L)	48	0.789	0.820	0.308	0.541	0.151	2.01	2.52
0.22	1 (L)	58	0.653	0.705	0.349	0.510	0.142	1.26	1.62
0.47	-18 (V)	75	0.412	0.500	0.412	0.315	0.273	0.89	1.14
0.55	-25 (L)	81	0.353	0.450	0.430	0.260	0.310	0.83	1.05
0.78	-55 (L)	78	0.286	0.393	0.428	0.129	0.443	0.95	1.19
1	-83.4 (L)	77	0.208	0.327	0.432	0	0.568	1.02	1.26
1	-82.6 (V)	138	0.116	0.248	0.575	0	0.425	0.52	0.66

Inkluze zachycené z heterogenního fluida umožňují specifikovat P-T podmínky vzniku inkluzí přímo z mikrotermometrických dat. Homogenizační teploty inkluzí s minimálním obsahem nevodné fáze reprezentují skutečné teploty zachycení inkluzí (Hurai et al. 2002). Pro inkluze typu H_2O-CO_2 s X_{CH_4} pod ~ 0.22 lze tedy uvažovat o teplotě zachycení fluid při cca 225 °C. Pro inkluze typu H_2O-CH_4 by naměřená hodnota T_h -tot nasvědčovala teplotě cca 300 °C, jde však o jedinou hodnotu, navíc získanou jen z malého souboru proměřených inkluzí - nelze tedy vyloučit, že skutečná teplota zachycení těchto fluid by mohla být i nižší. Pro inkluze typu H_2O-CO_2 s X_{CH_4} nad ~ 0.22 nejsou k dispozici žádná měření T_h -tot.

Tlak je možno vypočítat pro výše uvedené teploty z inkluzí s převahou nevodné fáze (např. Hurai et al. 2002). Za daných, relativně vysokých teplot, je třeba při výpočtu zohlednit vzájemnou rozpustnost vody a nevodné fáze. I když některé inkluze se zdají být za pokojové teploty vyplněny jen nevodnou fází, lze i v nich někdy doložit přítomnost vody tvorbou klatrátu při kryometrii. Diamond (1994) uvádí, že až 10 obj. % vodného roztoku, který povléká stěny inkluzí, nemusí být v inkluzích s převahou nevodné fáze v optickém mikroskopu pozorovatelné. Pro výpočet tedy byla použita minimální pozorovaná hodnota obsahu vodné fáze v inkluzích ~ 15 obj. %. Chemické složení, hustoty fluid a tlaky vypočítané pro výše uvedené teploty jsou pro různá složení a molární objemy nevodné fáze (srov. obr. 6) uvedeny v tabulce 3 a graficky ilustrovány na obrázku 8. Odvozené tlaky se pohybují v intervalu 0.7 - 2.0 kbar, přičemž nejvyšší hodnoty vykazují inkluze s $X_{CH_4} \sim 0.22$ a směrem jak k vyšším tak i nižším hodnotám X_{CH_4} jsou průměrné vypočítané tlaky nižší (obr. 8). Maximální zjištěný tlak je přibližně trojnásobkem minimální velikosti tlaku, což je obvykle v literatuře vysvětlováno kolísáním mezi tlakem litostatickým (maximální hodnoty) a hydrostatickým (minimální hodnoty), tj. bez nutnosti změny mocnosti horninového nadloží. Proces formování žil v takových situacích obvykle odpovídá mechanismu crack-seal (Ramsay 1980; Huraiová et al. 2002). Uvedené interpretace by dobře odpovídaly i našim pozorováním - výrazné kolísání tlaku může být jednak příčinou krystalizace četných minerálních fází (rozpustnost minerálních fází ve fluidech závisí na tlaku či obsahu tekavých komponent ve fluidech), dále dobře vysvětluje heterogenní charakter fluidní fáze a v neposlední řadě řeší vznik mikrotrhlin nutných pro zachycení hojných trailů fluidních inkluzí. Výrazné kolísání tlaku (rozdíly až přes 1 kbar) lze doložit i v rámci jednotlivých dílčích fluidních „epizod“ charakterizovaných inkluzemi se stejnými X_{CH_4} ale rozdílnými T_h -car, respektive z nich odvozenými molárními objemy nevodné fáze (obr. 6, 7, tab. 3). To ukazuje na velkou dynamiku hydrotermálního systému, s dominantně tektonicky řízeným pohybem fluid.

Poznámky k původu fluid

Z prostoru vrbenské skupiny bylo z pohledu fluidních inkluzí prostudováno již relativně značné množství geneticky různorodých vzorků, takže o fluidním vývoji tohoto regionu je už poměrně dobrá představa. Ďurišová (1989) a Fojt et al. (2007a) studovali početnou sadu horninových i žilných vzorků pokrývajících ložiskové území zlatohorského, andělskohorského a hornoměstského revíru, Fojt et al. (2007b, 2012) a Nepejchal et al. (2013, 2014) se věnovali různým typům žilných mineralizací a Mücke et al. (2010) charakterizovali inkluze v rudninách železnorudného ložiska Malý Děd. Omezíme-li se na inkluze s ob-



Obr. 8 Pravděpodobné tlakové podmínky působení fluid s různým zastoupením metanu v nevodné fázi. Pro $X_{CH_4} < 0.25$ a 1 jsou tlaky znázorněny jen pro jednu fixní teplotu (225, resp. 300 °C, viz text), pro X_{CH_4} mezi 0.4 a 0.8 je teplota nejistá a jsou tedy vyneseny tlaky pro obě možnosti. Vertikálními čarami je pro konkrétní hodnotu X_{CH_4} indikována variabilita tlaku způsobená kolísáním hustoty (resp. T_h -car) nevodné fáze. Šipka indikuje pravděpodobný vývoj tlakových podmínek v čase.

sahem nevodné (carbonic) fáze, můžeme konstatovat, že naprostá většina vzorků v primárních a pseudosekundárních inkluzích obsahovala nevodnou fází s dominantním zastoupením CO_2 a obsahem metanu do maximálně 15 mol. %. Výjimkou byl jediný vzorek (SRS-14) z andělskohorského revíru, v němž starší vláknitá křemenná žilka obsahovala primární fluidní inkluze s X_{CH_4} nevodné fáze až ~ 0.5 a během dalšího vývoje X_{CH_4} klesalo (Fojt et al. 2012; trend znázorněn i na obr. 6). Poněkud častěji jsou inkluze obsahující v nevodné fázi buď čistý metan nebo jeho směsi s CO_2 popisovány ve vysloveně pozdních, sekundárních inkluzích (Ďurišová 1989; Mücke et al. 2010; Fojt et al. 2012). Lze shrnout, že metanem bohatá fluida všeobecně nejsou pro vrbenskou skupinu příliš charakteristickým fenoménem.

Metanem bohatá fluida mohou v prostředí (meta)sedimentárních hornin v zásadě vznikat ve dvou obdobích jejich vývoje: 1) v průběhu diagenese a anchimetamorfózy, kdy je metan generován termální alterací pevné organické hmoty (kerogenu) a/nebo vyšších uhlovodíků (ropy; Tissot a Welte 1984; Hurai et al. 2002); 2) při retrográdní metamorfóze metasedimentárních hornin, kdy může vznikat ekvimolární směs metanu a oxidu uhličitého reakcí grafitu s vodou: $2C + 2H_2O = CO_2 + CH_4$ (Holloway 1984; Flattery 2005). Za podmínek vyšší metamorfózy (facie zelených břidlic až facie amfibolitová) převažuje v nevodné fázi metamorfních fluid oxid uhličitý, a to vzhledem k tomu, že se do metamorfních reakcí za vysokých teplot zapojují karbonáty (Holloway 1984). Z pohledu vývoje chemického složení fluid, jejich hustoty i vypočítaných tlaků se tedy zdá, že ve studovaném vzorku byly zachyceny fluidní inkluze reprezentující prográdní fázi (metanem bohatá fluida zachycená za relativně nižších tlaků), píkovou fází (CO_2 bohatá fluida s ~ 12 mol. % CH_4 zachycená za nejvyšších tlaků) i retrográdní fází (CO_2 bohatá fluida s < 10 mol. % CH_4 zachycená za nižších tlaků; viz trend na obr. 8) jednoho z dílčích metamorfních dějů, kterými byly horniny vrbenské skupiny postiženy (viz např. Pertold 1972; Rajlich 1974; Cháb et al. 1990). Vzhledem ke skutečnosti, že daná mineralizace vytváří rudní sloup protínající foliační plochy hostitelských hornin vrbenské skupiny,

ny metamorfovaných za podmínek facie zelených břidlic, není představa čistě lokálního původu fluid v souladu s chemickým složením nevodné fáze starších metanem bohatých fluid. Značná převaha metanu nad oxidem uhlíčitým a také přítomnost etanu by spíše mohly indikovat zdroj v nemetamorfovaných sedimentárních horninách. Přítomnost vyšších uhlovodíků je totiž za vysokých teplot (nad cca 200 °C) nepravděpodobná, neboť podléhají rychlému krakování na metan (Tissot a Welte 1984; Hurai et al. 2002). Stejně tak CH₄ fluida (bez CO₂) mohou být generována během diagenese a anchimetamorfózy (Mullis 1987). Původ metanem bohatých fluid může být tedy odvozen z jiných hornin než z okolních fylitů. V prostoru ložiska Zlaté Hory-jih se jako možný zdroj nabízí zejména rozsáhlé území tvořené flyšovými sedimenty kulmské facie, které vystupuje v tektonickém nadloží hornin vrbenské skupiny v bezprostředním sousedství ložiskové polohy (jen asi 100 - 300 m východně, viz obr. 1b). Z prostředí kulmských hornin byla fluida s obsahem metanu popsána Zimákem et al. (2002). Lze předpokládat migraci těchto metanem bohatých „externích“ fluid do ložiskového prostoru po vhodných zlomových poruchách, s postupným vyzníváním jejich přívodu v průběhu času (indikované poklesem X_{CH₄} nevodné fáze v průběhu vývoje hydrotermálního systému). Novotný a Zimák (2008) uvažují o stejném zdroji uhlovodíků v případě - pro daný revír zcela unikátního - nálezu „asfaltu“ v žilné mineralizaci alpského typu z haldového materiálu Olovené stoly, situované v metamorfitech vrbenské skupiny ložiska Zlaté Hory-západ.

Vliv změny složení fluid na rudotvorný proces

Popsaný vývoj chemického složení nevodné fáze fluid je spojen i s poměrně výraznými změnami redox potenciálu. Raná metanem bohatá fluida se vyznačují za daných podmínek nízkou fugacitou kyslíku, odpovídající přibližně minerální asociaci fayalit-magnetit (Holloway 1984). Takové redukční prostředí s relativně vysokou koncentrací H₂S (viz tab. 2) je velmi vhodné pro mobilizaci těžkých kovů ve formě sulfidických komplexů. Přejít ke fluidní fázi s dominantním zastoupením CO₂ svědčí o nárůstu fugacity kyslíku o cca tři řády (Holloway 1984). Je zřejmé, že i jen samotné postupné změny aktivity kyslíku ve fluidu, vedle dalších možných faktorů (změna teploty, změna tlaku, únik těkavých složek z fluidní fáze) mohly způsobit či významně přispět k postupné destabilizaci výše zmíněných sirných komplexních sloučenin různých těžkých kovů a následné krystalizaci jednotlivých sulfidů/ryzích kovů z roztoku. Výrazné změny redox potenciálu během vývoje mineralizace tak pomáhají objasnit i příčinu velké pestrosti minerální asociace studovaného vzorku (pyrrhotin ve starší fázi versus pyrit v mladší fázi, ryzí bismut versus bismutin) v porovnání s mnohem jednodušším minerálním složením rudních složek hostitelských stratiformních rudnin.

Závěr

Získané výsledky studia fluidních inkluzí v křemeni masivních sulfidických akumulací ložiska Zlaté Hory-jih, vázaných na diskordantně uložené tzv. rudní sloupy, nejsou v rozporu s představou pozdně-metamorfního modelu geneze těchto rudních těles během některé ze závěrečných fází variské orogeneze. Tato rudní asociace vznikala za teplot cca 300 - 220 °C a za tlaků 0.7 - 2 kbar. Fluidní inkluze nasvědčují vícefázovému působení fluid obsahujících zejména CO₂, H₂O a CH₄. Během každé díl-

čí epizody lze uvažovat o významném kolísání tlaku (cca trojnásobný rozdíl mezi maximálními a minimálními hodnotami tlaku nasvědčuje opakovaným výkyvům od „litolitického“ režimu fluid k režimu „hydrostatickému“), a tedy uplatnění crack-seal mechanismu formování minerální výplně daných těles. Většina fluidních inkluzí obsahuje fluida typu CO₂-H₂O s jen nízkým obsahem metanu, které odpovídají fluidům generovaným při variském metamorfismu přepracování horninového prostředí vrbenské skupiny. V kontextu dosavadních znalostí je však překvapením zjištění přítomnosti metanem bohatých (>95 mol. % CH₄ v nevodné fázi) inkluzí, které byly zachytávány v rané fázi formování těchto rudních těles, stejně jako přítomnost etanu, identifikovaná Ramanovou spektroskopií. Fluida s takovým „teplotně nevyzrálým“ složením nejsou kompatibilní s geologickou pozicí dané mineralizace v epizonálně metamorfovaných horninových sekvencích vrbenské skupiny. Předpokládáme proto spoluúčast externích fluid derivovaných z teplotně mnohem méně alterovaných sedimentů, jimiž mohly být kulmské sedimenty, vystupující v bezprostředním sousedství ložiska. Uhlovodíky bohatá externí fluida se v největší míře uplatnila na samotném začátku formování rudních těles, záhy byl však jejich vliv přehlušen přítokem „lokálních“ fluid z okolního horninového prostředí. Nepochybně tato skutečnost souvisí se zklidněním tektonické aktivity po „otevření“ prostoru pro vznik rudních sloupů, a tedy i souvisejícím postupným utěsnění přírodních drah (zlomových struktur), po nichž externí fluida do ložiskového prostoru migrovala. Výrazné změny v chemickém složení fluid, spolu s kolísáním tlaku a pravděpodobně i se změnami teploty byly hlavní procesy, které zapříčinily krystalizaci jednotlivých minerálních fází a podmiňovaly i pestrost minerální asociace rudních sloupů.

Poděkování

Autoři děkují J. Kapustovi (UP Olomouc) za vyhotovení BSE snímků a analýz na mikrosondě. Analytické práce byly podpořeny projekty MŠMT ČR LO1304, „Podpora udržitelnosti Ústavu molekulární a translační medicíny“ a LM2015062 „Czech-Biolmaging“. Práce na článku byly také podpořeny Ministerstvem kultury ČR v rámci institucionálního financování výzkumné organizace Národní muzeum (00023272 - cíle DKRVO 2017/02 a DKRVO 2018/02). Oběma recenzentům (J. Zachariáš a anonymní recenzent) děkujeme za konstruktivní upozornění, která přispěla k vylepšení rukopisu.

Literatura

- BAKKER RJ (2003) Package FLUIDS 1. New computer programs for the analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chem Geol* 194: 3-23
- BODNAR RJ (1993) Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. *Geochim Cosmochim Acta* 57: 683-684
- BORISENKO AS (1977) Determination of salt composition of the solutions fluid inclusions in minerals using cryometry. *Geol Geoph* 8: 16-27
- BROWN PhE (1989) FLINCOR; a microcomputer program for the reduction and investigation of fluid-inclusion data. *Amer Mineral* 74: 1390-1393
- BURKE EAJ (2001) Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos* 55: 139-158
- CATHELINEAU M (1988) Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Miner* 23: 471-485

- DIAMOND LW (1994) Introduction to phase relations of CO₂-H₂O fluid inclusions. In: DE VIVO B, FREZZOTTI ML (eds.): Fluid inclusions in minerals: methods and applications: 131-158. Pontignano - Siena
- DUAN Z, MÖLLER RN, WEARE JH (1996) A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture PVTX properties. *Geochim Cosmochim Acta* 60: 1209-1216
- ĎURIŠOVÁ J (1990) Charakteristika nerostotvorného prostředí na vybraných lokalitách Jeseníků na základě studia fluidních inkluzí. *Sbor Geol Věd, ložisk geol mineral* 29: 167-186
- FLATTERY Y (2005) Fluids in metapelitic granulites and Bulai granitoids of the Messina area, Central Zone of the Limpopo Belt, South Africa. MS, unpubl. Ph.D. thesis, University of Johannesburg
- FOJT B, DOLNÍČEK Z, HOFFMAN V, ŠKODA R, TRDLIČKA Z, ZEMAN J (2007a) Paragenetická charakteristika ložisek Zn-Pb rud v širším okolí Horního Města u Rýmařova (Nízký Jeseník). *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 92: 3-57
- FOJT B, DOLNÍČEK Z, NEPEJCHAL M (2012) Zlato v křemenných žilách lokalit Hláska a Vysoká hora - severní část revíru Andělská Hora. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 97: 47-67
- FOJT B, HLADÍKOVÁ J, KALENDA F (2001) Zlaté Hory ve Slezsku - největší rudní revír v Jeseníkách. Část 2: C. Geologie D. Mineralogie E. Geochemie stabilních izotopů. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 86: 3-58
- FOJT B, VAVROŠOVÁ-KONEČNÁ J, DOLNÍČEK Z (2007b) Stručná charakteristika železnorudného výskytu Skály u Rýmařova, Nízký Jeseník. *Čas Slez Muz Opava (A)* 56: 1-22
- HOLLOWAY JR (1981) Compositions and volumes of supercritical fluids in the earth's crust. In: HOLLISTER LS, CRAWFORD ML (eds.): MAC Short Course in Fluid Inclusions, Vol. 6: 13-38. Mineralogical Association of Canada
- HOLLOWAY JR (1984) Graphite-CH₄-H₂O-CO₂ equilibria at low-grade metamorphic conditions. *Geology* 12: 455-458
- HURAI V, KIHLE J, KOTULOVÁ J, MARKO F, ŚWIERCZEWSKA A (2002) Origin of methane in quartz crystals from the Tertiary accretionary wedge and fore-arc basin of the Western Carpathians. *Appl Geoch* 17: 1259-1271
- HURAI V, KIHLE J, SLOBODNÍK M (2002) Základy štúdia fluidných inklúzií v mineráloch. MU Brno a UK Bratislava
- CHÁB J, FEDIUKOVÁ E, FIŠERA M, NOVOTNÝ P, OPLETAL M (1990) Variská orogeneze v sileziku. *Sbor Geol Věd, Ložisk Geol Mineral* 29: 9-40
- JOWETT EC (1991) Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite geothermometer. GAC/MAC/SEG Joint Annual Meeting (Toronto, May 27-29, 1991), Program with Abstracts 16: A62. Toronto
- KLEINRAHM R, WAGNER W (1986) Measurement and correlation of the equilibrium liquid and vapour densities and the vapour pressure along the coexistence curve of methane. *J Chem Thermodyn* 18: 739-760
- KONUPČÍK M (1983) Zpráva o ukončeném vyhledávacím průzkumu Cu-rud na ložisku Zlaté Hory-jih mezi 3.-5. patrem. *Sbor GPO* 27: 75-85
- MELKA K (1965) Návrh na klasifikaci chloritových minerálů. *Věst Ústř Úst Geol* 40: 23-27
- MÜCKE A, FOJT B, DOLNÍČEK Z (2010) Petrography, mineralogy, geochemistry and genetic aspects of the Lahn-Dill type deposit of Malý Děd (= Leiterberg) in the Devonian Vrbno Group (Silesicum), Czech Republic. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 95: 95-129
- MULLIS J (1987) Fluid inclusion studies during very low-grade metamorphism. In: FREY M (ed.): Low temperature metamorphism. Blackie, Glasgow: 162-199
- NEPEJCHAL M, DOLNÍČEK Z, FOJT B, MIČUDOVÁ K (2013) Zlato z historického důlního díla Anna - Zlaté Hory v Jeseníkách. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 98: 25-37
- NEPEJCHAL M, DOLNÍČEK Z, FOJT B, MIČUDOVÁ K (2014) Zlato křemenných žil „Zelené jámy“ - Zlaté Hory v Jeseníkách. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 99: 37-48
- NOVOTNÝ P, ZIMÁK J (2008) Mineralizace alpského typu se sulfidy, W-rutilem a pevným uhlovodíkem z Olověné štolý ve zlatohorském rudním revíru. *Bull Min-petr odd Nár muz*, 16: 68-71
- PERTOLD Z (1972) Structural history of the Zlaté Hory ore district, Czechoslovakia. *Acta Univ Carol Geol* 3: 219-236
- RAJLICH P (1974) Variské polyfázové vrásnění a metamorfóza v Hrubém a Nízkém Jeseníku. *Práce odb příř věd Vlast úst Olom* 28: 2-47
- RAMSAY JG (1980) The crack-seal mechanism of rock deformation. *Nature* 284: 135-139
- SOUČEK J (1978) Metamorphic zones of the Vrbno and Rejvíz series at Hrubý Jeseník Mts. *Tsch. Min Petr Mitt* 25: 195-217
- THIÉRY R, VAN DEN KERKHOFF AM, DUBESSY J (1994) VX properties of CH₄-CO₂ and CO₂-N₂ fluid inclusions: modelling for T < 31 °C and P < 400 bars. *Eur J Mineral* 6: 753-771
- TISSOT BP, WELTE DH (1984) Petroleum formation and occurrence. Springer Verlag, Berlin, New York
- VITYK MO, BODNAR RJ (1995) Textural evolution of synthetic fluid inclusions in quartz during reequilibration, with applications to tectonic reconstruction. *Contrib Mineral Petrol* 121: 309-323
- ZIMÁK J, LOSOS Z, NOVOTNÝ P, DOBEŠ P, HLADÍKOVÁ J (2002) Study of vein carbonates and notes to the genesis of the hydrothermal mineralization in the Moravo-Silesian Culm. *J Czech Geol Soc* 47: 111-122