

Univerzita Karlova

Přírodovědecká fakulta

Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Studijní program: Biologie se zaměřením na vzdělávání

Studijní obor: Biologie se zaměřením na vzdělávání – Geologie se zaměřením na vzdělávání



Jiří Klepp

Minerální paragenese a distribuce stopových prvků v scheelitu (CaWO_4) na lokalitě Volyně

Mineral paragenesis and trace element distribution in scheelite (CaWO_4) at Volyně occurrence

Bakalářská práce

Vedoucí práce: RNDr. Marek Tuhý, Ph.D.

Praha, 2024

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně, a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce, ani její podstatná část, nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu. Také prohlašuji, že jsem nástroje umělé inteligence ChatGPT 4.0 (AI) využil v souladu s opatřením děkana č. 13/2023, článkem 4.3. Konkrétně byly tyto nástroje použity jako podpůrný nástroj při překladu zahraniční literatury, ke zlepšení čitelnosti textu a kontrole správnosti pravopisu. Prohlašuji, že nástroje AI nebyly použity k vyhodnocení a interpretaci získaných dat a ani k vytvoření výstupů této bakalářské práce.

V Praze, 25. 11. 2024

Podpis

Poděkování:

Velké poděkování patří vedoucímu mé bakalářské práce RNDr. Marku Tuhému, PhD., za průběžnou konstruktivní kritiku, veškeré připomínky, zpětnou vazbu, vstřícnost, podporu a trpělivost při vypracovávání mé bakalářské práce. Za odborné konzultace, postřehy z terénních prací a cenné rady děkuji také Ing. Petru Bohdálkovi a RNDr. Janu Pašavovi, CSc. Děkuji i RNDr. Michalu Čurdovi za pomoc s vyhodnocením práškové rentgenové difrakční analýzy a Mgr. Irině Andronikové za asistenci s vyhodnocením výsledků laserové ablace. Za pomoc se snímky z elektronové mikroskopie děkuji Mgr. Ondřeji Pourovi a Mgr. Nikol Novotné, Ph.D. Poděkování si zaslouží i RNDr. Anna Vymazalová, Ph.D. a RNDr. Michal Poňavič, Ph.D. za veškerou podporu. Za cenné rady a pomoc při vyhodnocování naměřených dat děkuji Mgr. Janu Kulhánkovi, Ph.D. a za pomoc a cenné rady děkuji i Mgr. et Ing. Petru Černému. V neposlední řadě děkuji i Heleně Němcové, Daniele Borovské a Ing. Janě Sobotkové za významnou pomoc s laboratorními pracemi a přípravou vzorků v brusárně. Dále bych velmi rád poděkoval mým rodičům a celé mé rodině za podporu nejen při vypracovávání mé bakalářské práce, ale během celého dosavadního studia.

Tato práce byla podpořena z finančních zdrojů z projektu č. SS02030023 – Horninové prostředí a suroviny, který je spolufinancován se státní podporou Technologické agentury ČR v rámci programu Prostředí pro život.

Abstrakt

Scheelit se na lokalitě Volyně v centrální části Krušných hor vyskytuje ve dvou podobách. Buď tvoří dipyramidální krystaly o velikosti nejčastěji 1 až 3 mm, nebo se vyskytuje ve formě různě velkých zrn nerovnoměrně rozptýlen v žilném materiálu. Scheelit z této lokality vykazuje pod krátkovlnným UV zářením (254 nm) jasnou světle modrou fluorescenci. Pomocí laserové ablace s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-MS) bylo zjištěno poměrně homogenní a stabilní chemické složení obou typů scheelitu. Nicméně rozdíly byly patrné v obsahu prvků vzácných zemin (REE). Vyšší obsah REE je v scheelitu rozptýleném v žilovině, a naopak nižší obsah REE lze sledovat v zrnech krystalizujících v dutinách. Rozdíly v obsahu REE mezi oběma typy scheelitu lze vysvětlit rozdílnými fázemi krystalizace a variabilitou parametrů hydrotermálních fluid. Zrna scheelitu vykazují zároveň na snímcích z katodoluminiscence (CL) různou vnitřní texturu. Lze identifikovat homogenní zrna, zrna s běžnou oscilační zonálností i scheelit s mírnou oscilační zonálností, přičemž tato přerůstají jasněji a světle zářícím scheelitem. Většina scheelitu však vykazuje jasnější CL na okrajích, naopak centrální část zrn bývá spíše tmavší. Vysoké obsahy prvků, jako je molybden, stroncium a některé REE odpovídají greisenovému typu prostředí, čemuž nasvědčuje i průběh křivky s pozitivní Eu anomálií. Chemické složení scheelitu z Volyně tedy potvrzuje jeho blízkou shodu s asociací greisenových ložisek spojených s křemennými žilami a částečně také se skarnovými ložisky. Z hlediska geneze se jedná o typ hydrotermální žilné mineralizace křemen-scheelit (qs-formation podle Lippa a Flacha, 2003), který je znám především v severní části revíru Scheeberg. Tato lokalita je momentálně intenzivně drancována sběrateli minerálů, a proto je její další včasný výzkum a dokumentace zásadní.

Klíčová slova: scheelit, Volyně, LA-ICP-MS, REE, hydrotermální žíla

Abstract

Scheelite occurs in two forms at the Volyně locality in the central part of the Ore Mountains (Krušné hory, Czech Republic). It forms dipyramidal crystals, typically ranging in size from 1 to 3 mm. Additionally, scheelite is unevenly dispersed within the vein material as grains of various sizes. Scheelite from this locality exhibits a bright light-blue fluorescence under shortwave UV light (254 nm). Using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), the chemical composition of both types of scheelite was found to be relatively homogeneous and stable, however, marked differences in REE content were observed. Dispersed scheelite exhibits higher REE content, whereas grains crystallizing in cavities exhibit lower REE content. These differences in REE content between the two types of scheelite can be attributed to different crystallization phases and hydrothermal fluid conditions. Furthermore, scheelite grains display various internal textures in cathodoluminescence (CL) images. Homogeneous grains, grains with normal oscillatory zoning, as well as grains with moderate oscillatory zoning and overgrowth of brighter, lighter scheelite, were identified. In most scheelite grains, the edges appear brighter in CL images, while the central parts tend to be darker. High concentrations of elements such as molybdenum, strontium, and certain REEs suggests the greisen-type environment of formation. The trend of the REE curve with a positive Eu anomaly is in agreement with this environment. Thus, the chemical composition of Volyně scheelite supports its close association with greisen deposits connected to quartz veins, and to some extent, skarn deposits. Genetically, it represents a quartz-scheelite type of hydrothermal vein mineralization (qs type according to Lipp and Flach et al., 2003), predominantly recognized in the northern part of the Scheeberg district. Given the diversity of this locality, further comprehensive research is recommended as part of a subsequent thesis. This locality is currently being heavily exploited by mineral collectors, making its further immediate research and proper documentation essential.

Key words: scheelite, Volyně, LA-ICP-MS, REE, hydrothermal vein

Obsah

1	Úvod	1
1.1	Scheelit	2
1.2	Výskyt scheelitu	4
1.2.1	<i>Kontaktně metamorfovaná skarnová ložiska</i>	5
1.2.2	<i>Sn-W obohacený greisenizovaný granit a související křemenné žíly</i>	7
1.2.3	<i>Orogenní ložiska zlata</i>	8
1.2.4	<i>Ložiska zlata spojená s redukovanými intruzemi (RIRGS)</i>	9
1.3	Základní princip LA-ICP-MS	11
1.4	Chemické složení a stopové prvky v scheelitu	12
1.5	Geologické poměry Krušných hor a okolí lokality Volyně	14
1.6	Historie průzkumu scheelitu v centrální části Krušných Hor	16
1.6.1	<i>Kovářská a Černý Potok</i>	16
1.6.2	<i>Vykmanov</i>	16
1.6.3	<i>Lesná-Rudolice</i>	18
1.6.4	<i>Kundratice – Drmaly</i>	18
1.6.5	<i>Měděnec</i>	18
1.6.6	<i>Orpus – Mezilesí</i>	18
1.6.7	<i>Horní Halže</i>	19
1.6.8	<i>Volyně</i>	19
2	Materiál a metodika	21
2.1	Odběr a charakteristika vzorků	21
2.2	Mineralogicko – chemická analýza vzorků	23
2.2.1	<i>RTG difrakční analýza</i>	23
2.2.2	<i>Elektronová mikroskopie</i>	23
2.2.3	<i>LA-ICP-MS</i>	24

2.3	Grafické zpracování dat	24
3	Výsledky	25
3.1	Makroskopický popis vzorků	25
3.2	Mikroskopický popis vzorků.....	28
3.2.1	<i>Světelná mikroskopie vzorků</i>	28
3.2.2	<i>Elektronová mikroskopie</i>	30
3.4	RTG difrakční analýza.....	31
3.5	LA-ICP-MS	32
4	Diskuse.....	35
4.1	Obsah Sr, Mg a Mo	36
4.2	Obsah Nb, Ta a Mn.....	36
4.3	Obsah Ba, Co a dalších prvků	37
4.4	Obsah REE	37
5	Závěr.....	39
6	Seznam použité literatury.....	40

Seznam obrázků

Obr. 1. Schéma dipyramidových krystalů scheelitu	3
Obr. 2. Krystal schelitu s muskovitem z lokality Pingwu, provincie Sichuan, Čína.....	3
Obr. 3. Krystalová struktura scheelitu	3
Obr. 4. Základní schéma LA-ICP-MS.....	11
Obr. 5. Schematická mapa České republiky s vyznačenou polohou lokality Volyně.....	15
Obr. 6. Geologická mapa Českého masivu s vyznačenou polohou lokality Volyně	15
Obr. 7. Geologická mapa širšího okolí lokality Volyně.....	15
Obr. 8. Geologická mapa lokality Volyně	15
Obr. 9. Mapa centrální části Krušných hor s vyznačenými lokalitami s výskytem scheelitu ..	20
Obr. 10. Mapa centrální části Krušných hor s vyznačenou lokalitou Volyně.....	21
Obr. 11. Mapa s vyznačenými místy odběru vzorků na lokalitě Volyně	21
Obr. 12. Makroskopické snímky odebraných vzorků fluoritu	26
Obr. 13. Makroskopické snímky odebraných vzorků scheelitu	27
Obr. 14. Makroskopické snímky odebraných vzorků horniny	27
Obr. 15. Mikroskopické snímky zrn scheelitu.....	28
Obr. 16. Mikroskopické snímky horniny	29
Obr. 17. SEM-CL snímky scheelitu	30
Obr. 18. Výsledky XRD analýz vzorků žiloviny.....	31
Obr. 19. Výsledky první sady LA-ICP-MS analýz scheelitů rozptýlených v žilovině	33
Obr. 20. Výsledky druhé sady LA-ICP-MS analýz scheelitů rozptýlených v žilovině.....	33
Obr. 21. Výsledky první sady LA-ICP-MS analýz scheelitů vyseparovaných z dutin	34
Obr. 22. Výsledky druhé sady LA-ICP-MS analýz scheelitů vyseparovaných z dutin.....	34

Seznam tabulek

Tabulka 1: Tabulka s odebranými vzorky	22
--	----

Seznam použitých zkratk

Použité zkratky minerálů podle Warra (2021)

Ab	Albit	Ms	Muskovit
Ap	Apatit	Qz	Křemen
Bt	Biotit	Rt	Rutil
Chl	Chlorit	Sch	Scheelit
Flr	Fluorit	Xtm	Xenotim
Gth	Goethit	Zrn	Zirkon
Kfs	K-živec		

Další použité zkratky

CL	Katodoluminiscence	REE	Prvky vzácných zemin
CBPC	Středočeský plutonický komplex	RIRGS	Ložiska zlata spojená s redukovanými intruzemi
LA-ICP-MS	Laserová ablace s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem	RTG	Rentgenové záření
MB	Moldanubický batolit	SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
OES	Optická emisní spektrometrie	SPD	Standard Paper Density scale
Qs	Křemen-scheelit	UV	Ultrafialové záření

1 Úvod

Detailní studium chemismu minerálů je v dnešní době nezbytné k lepšímu porozumění a interpretaci procesů jejich formování. Moderní analytické metody, mezi které se řadí i laserová ablace s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-MS), umožňují přesnou analýzu a mapování distribuce stopových prvků v minerálech. Výsledky těchto analýz poskytují důležité informace o chemismu, který jsou zásadní pro efektivní vyhledávání ložisek nerostných surovin jako jsou například zlato, měď, zinek nebo právě wolfram. Scheelit představuje po wolframitu nejbohatší rudu wolframu a z tohoto důvodu je jeho studium z pohledu ložiskové geologie zásadní. Je jedním z běžných akcesorických minerálů na různých typech ložisek, a proto hraje důležitou roli při výzkumu geochemických procesů.

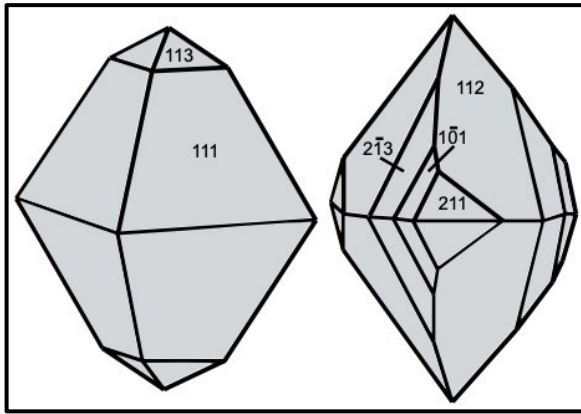
Scheelit se ve světě nalézá v mnoha typech prostředí, včetně skarnů, greisenů, hydrotermálních žil, orogenních zlatonosných ložisek, porfyrických ložisek (Mo-W a Sn-W), ložisek vulkanogenních masivních sulfidů či metamorfovaných sedimentárních exhalativních ložisek (Fe-Mn). Různé typy výskytů nalézáme i u nás v České republice, přičemž jedním z nejbohatších regionů na lokality s výskytem scheelitu jsou Krušné hory. V Krušných horách se scheelit vyskytuje zejména v greisenových a skarnových ložiscích. Zastoupen je však zde i v hydrotermálních žilách, což je případ lokality studované v této bakalářské práci – Volyně u Výsluní. Jedná se o relativně nově objevenou lokalitu a její studium je důležité, jelikož je její existence ohrožena devastující sběratelskou činností.

Tato bakalářská práce si klade za cíl mineralogicky, geochemicky a petrologicky popsat doposud blíže nestudovanou lokalitu Volyně v centrální části Krušných hor, charakterizovat distribuci prvků vzácných zemin (REE) a dalších stopových prvků, které vstupují do struktury scheelitu. V práci se též představují dosavadní poznatky o studované lokalitě a celkovému výskytu scheelitu v centrální části Krušných hor. Na základě zjištěného chemismu je také cílem přiřadit řešenou lokalitu k odpovídajícímu genetickému typu ložiska, srovnat ji s ostatními typy a zhodnotit genezi mineralizace. Naměřená data současně doplní vznikající databázi s výskyty scheelitu na území Českého masivu. Předpokládá se, že naměřená data by v budoucnu mohla umožnit interpretovat původ scheelitu při probíhající šlichové prospekci v Krušných horách. Studium této lokality je důležité zejména pro rozšíření znalosti o regionální geologii a ložiskově-geologických poměrů této oblasti.

1.1 Scheelit

Scheelit byl pojmenován Karl von Caesar Leonhardem v roce 1821 na počest švédského chemika Carl Wilhelm Scheeleho (1742–1786). Typovou lokalitou scheelitu je ložisko Bisberg Iron Mine (Säter, Dalarn ve Švédsko) objevené roku 1821 (Evans, 1996). Společně s powelitem $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$, raspitem $\text{Pb}(\text{WO}_4)$, stolzitem $\text{Pb}(\text{WO}_4)$ a wulfenitem $\text{Pb}(\text{MoO}_4)$ patří do scheelitové skupiny a řadí se mezi wolframany. Wolframany společně s molybdenany čítají celkem 42 minerálů, které se dělí do dvou hlavních izostrukturálních skupin. První skupina obsahuje komponenty s kationy Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg , Ni a Co v šestičetné koordinaci s MoO_4 a druhá skupina scheelitu obsahuje Ca^{2+} a Pb^{2+} v osmičetné koordinaci se skupinami $(\text{WO}_4)^{2-}$ a $(\text{MoO}_4)^{2-}$. Obecný vzorec skupiny scheelitu je AXO_4 . Izolované tetraedry WO_4 , MoO_4 a NbO_4 jsou propojeny kationty v osmičetné koordinaci. Substituce Ca-Pb probíhá mezi scheelitem a stolzitem a mezi powelitem a wulfenitem (Gaines et al., 1997) Krystalizuje v tetragonální krystalové soustavě a díky převaze tetragonálních dipyramid $\{111\}$ nebo $\{112\}$ vykazuje téměř oktaedrický habitus (Obr. 1). Na těchto plochách mívá šikmé rýhování, které je způsobené kombinací menších dipyramid podle $\{213\}$, $\{101\}$ a $\{211\}$. To poukazuje na nedostatek zrcadlových rovin rovnoběžných s osou c . Scheelit se vyskytuje v podobě jednotlivých krystalů (Obr. 2), ale častěji tvoří masivní nebo rozptýlené agregáty, případně inkrustuje krystaly křemene. Elementární buňka krystalové mřížky je tvořena centrovaným tetragonálním prizmatem, ve kterém jsou pravidelně uspořádány zploštělé WO_4 tetraedry a šroubovitě, podle svislé osy, CaO_8 dodekaedry (Okrusch a Frimmel, 2020; Aichler, 1984). Struktura scheelitu je zobrazena na obrázku 3, kde světle modrou barvou jsou znázorněny dodekaedry $[\text{CaO}_8]^{-14}$ a světle šedou tetraedry $[\text{WO}_4]^{-2}$.

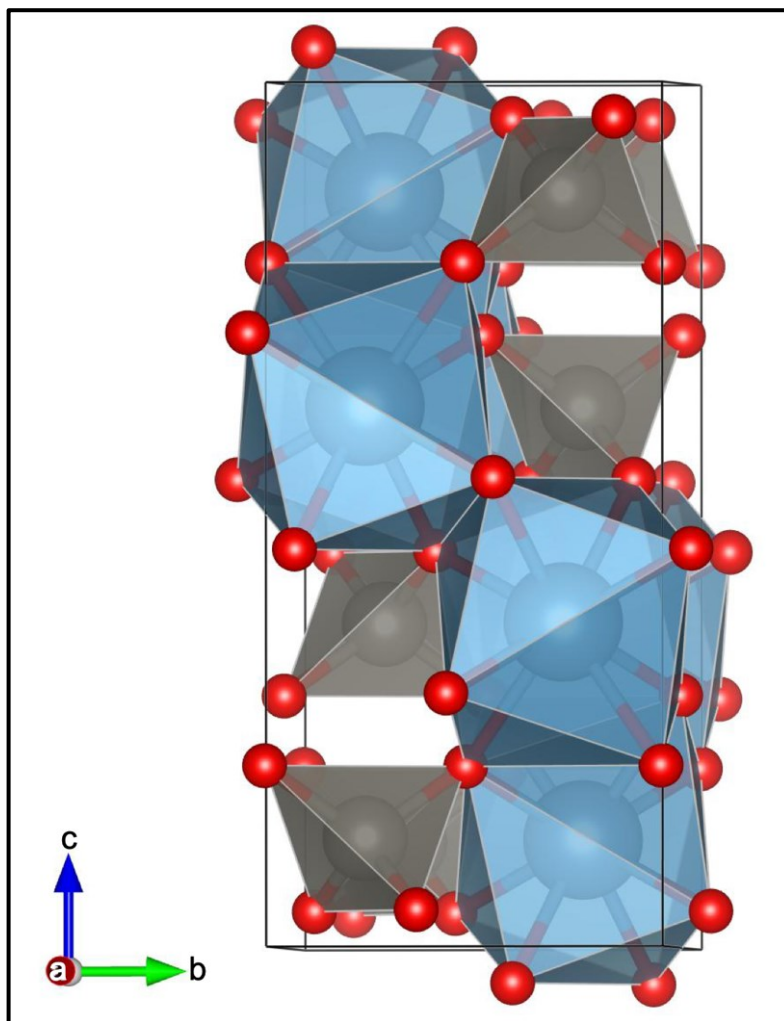
Tvrдость scheelitu se pohybuje mezi 4,5–5 (dle F. Mohse), má výraznou štěpnost podle $\{111\}$, má bílý vryp a jeho hustota činí 5,8–6,2 g/cm^3 . Ve viditelném světle je scheelit nejčastěji bezbarvý nebo bílý, případně může být šedý, žlutý, žlutozelený, hnědý a někdy i zbarvený do červena. V krátkovlnném (200–300 nm) ultrafialovém světle vykazuje fluorescenci (často se používá 254 nm) (Okrusch a Frimmel, 2020).



Obr. 1. Schéma dipyramidových krystalů scheelitu (upraveno dle Okrusch a Frimmel, 2020).



Obr. 2. Krystal scheelitu s muskovitem z lokality Pingwu, provincie Sichuan, Čína (foto: autor).



Obr. 3. Krystalová struktura scheelitu. Strukturní data podle Gonçalves et al. (2015).

1.2 Výskyt scheelitu

Scheelit CaWO_4 je po wolframitu $[(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4]$ druhou nejvýznamnější rudou wolframu (Evans, 1996). Jeho ložiska představují důležitou a nedílnou součást všech známých typů wolframových rudních ložisek (Aichler, 1984). Nalézá se zejména ve skarnových ložiscích, greisenech, porfyrech (Mo-W nebo Sn-W), erlánech a polymetalických ložiscích. Běžně se vyskytuje ve vysokoteplotních a středně-teplotních hydrotermálních žilách, aluviálních ložiscích a méně častý je v pegmatitech (Okrusch a Frimmel, 2020). Jako akcesorický minerál je zastoupen na ložiscích zlata spojených s redukovanými intruzemi (RIRGS), orogenních zlatonosných ložiscích, měděných porfyrových ložiscích a na hydrotermálních zlatonosných ložiscích (Brugger et al., 2000; Poulin et al., 2018; Xie et al., 2019; Sciuba et al., 2020; Liu et al., 2022).

Scheelitové zrudnění se obvykle nachází v prostorové, časové a strukturní asociaci s určitými magmatickými komplexy, a to především plutonických a vulkanoplutonických formací (Aichler, 1984). Formování různých typů wolframové mineralizace je ovlivněno faktory jako teplota, tlak, složení fluid, pH a Eh prostředí, kinetika krystalizace minerálů, litologie okolní horniny a geochemické typy granitů. Z geochemických vlastností wolframových ložisek a termodynamických dat vyplývá, že nejvýznamnějšími faktory pro ukládání wolframu a ovlivnění paragenetické asociace z hydrotermálních roztoků jsou změny kyselosti roztoků, společně se změnou chemického složení (Ivanova, 1974).

Ložiska wolframu tvoří velké množství strukturně genetických typů, které se liší podmínkami vzniku, morfologií rudních těles a chemickým složením. Klasifikace wolframových ložisek se opírá o různé faktory, jako je hloubka rudonosných magmatických komplexů, poloha ložisek vzhledem ke kontaktu matečných intruzí, charakter prostředí ukládání rud, minerální složení, teplota a hloubka vzniku, či morfostrukturní typy rudních těles (Aichler, 1984).

Analýza obsahu stopových prvků a REE představuje důležitou roli v chápání geneze wolframových ložisek, což umožňuje jejich přesnější geochemickou klasifikaci, porozumění rozdílů mezi nimi a lepší chápání jednotlivých fází mineralizace. Gaspar et al. (2008) například zmiňují scheelit v kontextu skarnových ložisek a uvádí, že tato ložiska obsahující scheelit, často vykazují charakteristické obsahy REE. Tyto obsahy lze následně použít k objasnění podmínek, za kterých dochází k mineralizaci wolframu. V následující podkapitole je proto uveden přehled hlavních typů ložisek spojených se scheelitem a jejich geochemie.

1.2.1 Kontaktně metamorfovaná skarnová ložiska

Skarny jsou kontaktně metamorfované vápence či dolomity zasažené metasomatózou (obohacené zejména o Si, Al, Fe) a zároveň obohacením těkavými složkami (sloučeniny Cl, F, B). Jejich složení je velmi pestré a mohou obsahovat granát (grosulár, andradit), pyroxen (diopsid), skapolit, či wollastonit. Někdy jsou bohaté i na rudní minerály, jako magnetit, chalkopyrit, nebo scheelit (Yardley, 1989). Scheelit na těchto ložiscích vzniká kontaktně-metasomatickou přeměnou vápenců, které reagují s vysokoteplotními hydrotermálními fluidy (Okrusch a Frimmel, 2020). Skarny bohaté na scheelit se nacházejí obvykle v kontaktních zónách mezi granitoidními plutony, které mají obvykle vyšší bazicitu, a karbonátovými horninami (Aichler, 1984).

Na základě skarnové mineralogie (granáty obsahující Fe^{3+} v porovnání s klinopyroxeny obsahující Fe^{2+}) se mohou scheelitové skarny dělit na oxidické a redukční typy (Einaudi et al., 1981). Tato mineralogie závisí na složení hostující horniny, redoxním stavu hydrotermálních fluid a na hloubce vzniku skarnu. Například hedenbergitický klinopyroxen a grosulár-spessartinový granát se běžně vyskytují v redukčních skarnech. Naopak andraditový granát a diopsiditický klinopyroxen se obvykle nacházejí v oxidických skarnech. Scheelit se však vyskytuje v obou redoxních typech skarnů a může být časově a prostorově spojen s několika dalšími kovy, jako jsou Au, Cu, Mo a Sn (Lu et al., 2003; Hart, 2007; Song et al., 2014). Miranda et al. (2022) ve své práci používají chemické složení scheelitu vázaného na skarn jako nástroj pro průzkum nerostných surovin s cílem pochopit jeho roli v rudotvorných procesech a jeho potenciální využití při průzkumu nerostných surovin. Uvádějí, že progradní scheelit ve skarnu je zonální, zatímco retrogradní scheelit je běžně homogenní. Scheelit vykazuje 5 hlavních charakteristik v obsahu REE s pozitivními a negativními Eu anomáliemi: strmě a pozvolna klesající, konkávní, rovné až konkávní a konvexní tvary. Tyto rozdíly v charakteristice REE odrážejí variace v obsahu solí v hydrotermálním fluidu, typ společně krystalizujících minerálů a množství časného vysrážení scheelitu.

Pro rozlišení scheelitu na základě redoxních typů skarnů, složení felsických intruzí a rudní asociace jsou klíčové prvky Nb, Ta, Mn, Mo, V a As. Vysoké obsahy Mo, As a V jsou typické pro scheelit z oxidických skarnů. Naopak vysoké koncentrace Mn, Nb a Ta charakterizují scheelit z redukčních skarnů (Miranda et al., 2022). Známým příkladem oxidického skarnu s výskytem scheelitu na území Českého masivu je ložisko Obří důl. Další příklady jsou Mutice, Krouna, Nekvasovy Chlumy, Chedrbí, Proseč, Bílé Labe, Kovářská a Vykmanov. Ložisko Obří důl se nachází v Krkonoších na severu Čech a bylo klasifikováno jako polymetalický

skarn (Fe-Cu-Zn-As) v exokontaktu variského krkonošsko-jizerského plutonu (Veselovský et al., 2018). Toto ložisko se skládá ze dvou čoček s proměnlivou tloušťkou od 1 do 12 m a v minulosti bylo těženo na arzen a měď. Ložisko je tvořeno pyroxen-granátovým skarnem, který hostí polymetalickou mineralizaci zastoupenou nepravidelnými shluky, impregnacemi a vzácnými žilkami pyrotinu, chalkopyritu a arsenopyritu s menším množstvím pyritu, sfaleritu, molybdenitu, kasiteritu, stanninu, scheelitu, malayitu, bismutinitem a dalšími rudními minerály (Šrein a Šreinová, 2000; Pašava et al., 2016). Ruda je lokalizována v pyroxen-granátovém skarnu a alterovaném dolomitu. Scheelit je přítomen ve dvou asociacích. První asociace je s prehnitem, pumpellyitem a kalcitem v mladších křemenných žilách (alpského typu), které protínají skarn obsahující scheelit. Druhá je ve spojení s rudními minerály v kontaktně metamorfním skarnu (Malec, 1985).

Typickým příkladem redukčních skarnů se scheelitem v Českém masivu jsou ložiska Vrbík a Kotel. Dalšími lokalitami jsou například Hazlov, Hostákov a Budislav. Na lokalitě Vrbík u Horažďovic se scheelit našel v podobě bělavých, šedých až mírně nažloutlých zrn o velikosti až 2 cm (Hujsl et al., 1987).

Ložisko polymetalického kontaktního skarnu se nachází například na lokalitě Kotel v Krkonoších a řadí se do krkonošsko-jizerského metamorfního komplexu. Toto ložisko bylo krátce těženo v 19. století, a to zejména pro měď, olovo a zinek (Malásek, 1957). Scheelitová zrna (až 4 mm) se zde vyskytují rozptýleně v hornině a nejsou prorostlá s rudními minerály. Mineralogická paragenese je zde zastoupena kalcitem, křemenem, plagioklasem, grosulárem, diopsidem, vesuviánem, epidotem, aktinolitem, chloritem, K-živcem, titanitem, fluoritem, fluoroapatitem a zirkonem. Rudní minerály jsou pyrit, chalkopyrit, arsenopyrit, sfalerit a menší množství scheelitu a Ag-Cu-Fe sulfidy (Šrein et al., 1998; Žáček, 2008).

Pašava et al. (2024) uvádějí, že scheelit z oxidického skarnu je charakterizován nejvyšší mediánovou hodnotou Mo (2494 ppm, průměr 5416 ppm), Σ REE (274 ppm), Σ LREE (234 ppm) a Nb (77 ppm). Mediánová hodnota Rb (0,2 ppm) je blízká ostatním genetickým typům. Mediánové hodnoty B, Na, Mg a Al jsou podobné jako u scheelitu spojeného s greiseny, zatímco mediánová hodnota Y je velmi blízká scheelitu z RIRGS. Ve srovnání se scheelitem z redukčních skarnů má výrazně vyšší hodnoty Y, Mo, LREE a HREE. Scheelit z redukčních skarnů se vyznačuje nejnižšími mediánovými hodnotami Nb (19 ppm), Y (8,2 ppm), Mn (5,9 ppm) a Zn (0,2 ppm) ze všech genetických typů výskytu scheelitu. Podobně nízká mediánová hodnota As (1,5 ppm) je blízká hodnotě z orogenního prostředí s výskytem zlata.

1.2.2 Sn-W obohacený greisenizovaný granit a související křemenné žíly

Ložiska greisenového typu obsahující Sn-W-(Li) jsou tvořena především kasiteritem, wolframitem a cinvalditem a jsou spjata se silně frakcionovanými variskými granitoidy typu S a A. Tato ložiska se nacházejí v Saxothuringiku a jsou typická právě pro Krušné hory. Konkrétně se jedná o lokality Cínovec, Horní Slavkov-Krásno (Seltmann a Štemprok, 1995). Mezi další důležité lokality patří Horní Babákov, Ovesná Lhota a Cetoraz.

Ložisko Cínovec bylo intenzivně těženo již od 14. století. Horní část ložiska je tvořena albito-cinvalditovou žulou, zatímco v hlubších částech převažuje biotitická žula. V nejvyšší části plutonu je žula alterovaná, protínaná plochými křemennými žilami s cinvalditem a částečně greisenizovaná. Cínová a wolframová mineralizace je spojena s kupolí lithno-albitové žuly, která je od okolního teplického ryolitu oddělena souvislým okrajem pegmatitu (Breiter et al., 2017a). Hlavními minerály tvořícími Li-Sn-W mineralizaci jsou křemen, wolframit, cinvaldit, topaz, kasiterit, fluorit, živec, illit a scheelit, přičemž mezi sulfidické minerály patří arsenopyrit, stanin, sfalerit, galenit, minerály bismutu a mědi, a pyrit (Štemprok, 1965; Breiter et al., 2017b). Ložisko obsahuje také významné množství Nb, Ta a Sc, což jej odlišuje od greisenových ložisek v západní části Krušných hor (Seltmann a Štemprok, 1995; Breiter et al. 2017a). Scheelit se zde nalézá v podobě šedavě bílých velkých zrn, ale v žilném greisenu i jako červeno-hnědá velká zrna.

Aichler (1984) uvádí, že pro scheelitová greisenová ložiska jsou typické intruze plutonických, méně často vulkanoplutonických granitoidních komplexů (granity, granodiority, plagiogranity). Hlavním rudním minerálem je wolframit, zatímco scheelit je obvykle přítomen v menší míře. Ložiska se mohou vyskytovat ve formě žil, žilníků, komínovitých těles, izometrických zón nebo zón vtroušených rud. Hlavní význam mají křemenné žíly s wolframitem, přičemž velké zásoby mohou být vázány i v komínovitých brekcích se scheelitovým zrudněním.

Na ložisku Krásno-Huber se Sn-W-Li rudy vyskytují v křemenných žilách a v greisenech. Hlavními rudními minerály jsou cinvaldit, topaz, kasiterit, wolframit, chalkopyrit, sfalerit, arsenopyrit, doprovázené méně častým molybdenitem, staninem, bornitem, kovelinem a vzácným scheelitem (Beran a Sejkora, 2006). Scheelit z greisenových ložisek vykazuje nejvyšší mediánové hodnoty Sr (281 ppm), Y (88 ppm), Mn (70 ppm), Bi (0,9 ppm), Sn (0,4 ppm), U (0,3 ppm), Th a Zn (0,2 ppm), Hf (0,1 ppm) a HREE (91 ppm) (Pašava et al., 2024).

1.2.3 Orogenní ložiska zlata

V Českém masivu je tento typ reprezentován zlatonosnými ložisky Jílové a Kašperské hory a mineralizací na lokalitách Sobětice a Orlík u Humpolce (Morávek, 1995). Ložisko Jílové se nachází ve střední části Českého masivu a představuje žilný až žilníkovitý typ orogenního zlatonosného ložiska (Zachariáš et al., 2014). Mineralizace je v podstatě souběžná s pozdními intruzivními fázemi Středočeského plutonického komplexu a s pozdně orogenními velkými tektonickými pohyby na hranici mezi dvěma geotektonickými jednotkami (Tepelsko-barrandienská oblast a Moldanubikum). Na základě datování $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ u hydrotermálního muskovitu se zde tvorba křemenných žil obsahujících zlato, odehrála přibližně před $339 \pm 1,5$ miliony let (Zachariáš et al., 2013). Na tomto ložisku bylo identifikováno šest stadií variské zlatonosné mineralizace (Morávek, 1971). Některé žíly v jižní části jílovského revíru obsahují scheelit ve spojení s dolomitem anebo křemenem. Pašava et al. (2024) studovali velké oranžové zrno scheelitu, které mělo relativně homogenní vzhled a slabou žlutou luminiscence. Pocházelo z křemenné žíly, z třetího patra dolu Pepř. Tato žíla se nachází v metavulkanických horninách Jílovského pásma (Morávek, 1971). Scheelit je místy protínán systémem drobných karbonátových žilek. Podle Morávka (1971) je scheelit mladší než hlavní křemenná matrice a místy docházelo ke krystalizaci křemene a scheelitu současně. Scheelit je mladší než molybdenit a starší než zlato (Morávek, 1971, 1995; Morávek et al., 2017).

Ložisko Kašperské Hory se nachází v blízkosti litostratigrafické hranice mezi monotónní a pestrými sériemi moldanubika v regionální střížné zóně. Převládající okolní horninou ložiska je migmatizovaná biotitická nebo biotiticko-sillimanitická pararula, která je doplněna menšími vrstvami křemenců, křemen-živcových rul, křemito-vápenatých hornin, amfibolitů a mramorů. Tyto horniny jsou dále doprovázeny dvěma tělesy ortoruly. Variské magmatické horniny tvoří malé intruze granitových hornin patřících k moldanubickému batolitu (MB) a Středočeskému plutonickému komplexu (CBPC). Tyto intruze jsou doprovázeny granodioritovým porfyrem a malými tělesy pegmatitu (Strnad et al., 2012). Zlatonosná mineralizace je zde vázána na křemenné žíly a prokřemenělé polohy v biotitických plagioklasových pararulách (Morávek, 1992). Zlato je obvykle doprovázeno pyritem, pyrhotinem, arsenopyritem, löllingitem, molybdenitem, Bi–Te minerály, chloritem, skapolitem a albitem (Pertold a Punčochář, 1996). Scheelitové zrudnění se v kašperskohorském revíru vyskytuje ve 3 formách: stratiformní scheelitová mineralizace vázaná na ložní polohy erlanů, amfibolitů a amfibolických a biotitických rul, dále ve formě hruběji zrnitého scheelitu s Au mineralizací na ložních i kosých

křemenných žilách a málo rozšířené scheelitové zrudnění v nepravidelných puklinových a dislokačních zónách ve formě velmi jemnozrnného scheelitu.

Pašava et al. (2024) studovali scheelit tohoto typu ze dvou různých lokalit. První scheelit byl odebrán v Kašperských Horách ve štole Naděje. Scheelit zde tvoří šedá zrna o velikosti 1 mm, která jsou rozptýlená v hornině bohaté na klinozoisit, amfibol a plagioklas, o tloušťce až 1 cm. Tato hornina obsahuje také příměsi pyrhotinu, arsenopyritu a nativního zlata. Scheelit je většinou prorostlý s amfibolem, klinozoisitem, křemenem a alterovaným plagioklasem, jen vzácně s titanity a rudními minerály. To naznačuje, že scheelit krystalizoval současně s horninotvornými minerály, zatímco Au-sulfidická mineralizace je mladší. Druhý typ scheelitu z této lokality se nachází v křemenné žilce o tloušťce přibližně 2 mm, která proráží jemně proužkovaný kontaktní rohovec. Scheelit tvoří subhedrální zrna o velikosti až 0,8 mm v křemenné matici. Druhý vzorek, který Pašava et al. (2024) zkoumali, pochází z koncentrátu těžkých minerálů z potoka Lohbach (Hamerský potok). Koncentrát obsahuje hojné ilmenity, granáty, méně magnetitu, rutilu, sillimanitu a klinozoisitu a vzácně monazit, spinel, pyrit, arsenopyrit, apatit a nativní zlato. Scheelit, který dosahuje velikosti až 3 mm, je prorostlý s křemenem, biotitem, sericitem, sillimanitem (s inkluzemi titaničitých minerálů a apatitu), granátem, pyritem a limonitem. Na některých místech obsahuje scheelit inkluze apatitu a pyrhotinu. Minerální asociace v tomto těžkém koncentrátu naznačuje několik možných zdrojů, přičemž první je sillimanit-biotitová rula, druhý jsou křemenné žíly se zlatem a třetím je hornina skarnového typu (Pašava et al., 2024).

Scheelit spojený s orogenními ložisky zlata má nejvyšší mediánovou hodnotu Pb (9,2 ppm), velmi nízkou mediánovou hodnotu Mg (3,1 ppm), která je srovnatelná se scheelitem z oxidických skarnů (medián 3,3 ppm), a nízkou mediánovou hodnotu Mo (22 ppm), což je blízko k hodnotě scheelitu z greisenového typu ložiska (12 ppm). Scheelit spojený s orogenním zlatem vykazuje nejnižší mediánovou hodnotu Nb (3,0 ppm) ve srovnání s ostatními zmíněnými typy genetických výskytů (Pašava et al., 2024).

1.2.4 Ložiska zlata spojená s redukovanými intruzemi (RIRGS)

Tento genetický ložiskový typ, často označovaný zkratkou RIRGS z anglického „Reduced Intrusion-related Gold Systems“ se na území Českého masivu nachází například na lokalitách Mokrsko a Čelina, či Vacíkov-Petráčkova hora (Morávek, 1996). Ložiska Mokrsko a Čelina jsou typická ložiska s nízkým obsahem zlata (1,5–2,5 g/t Au) a sdílejí vlastnosti jak orogenních ložisek, tak RIRGS (Zachariáš et al., 2014). Ložiska se nacházejí hlavně v tonalitu

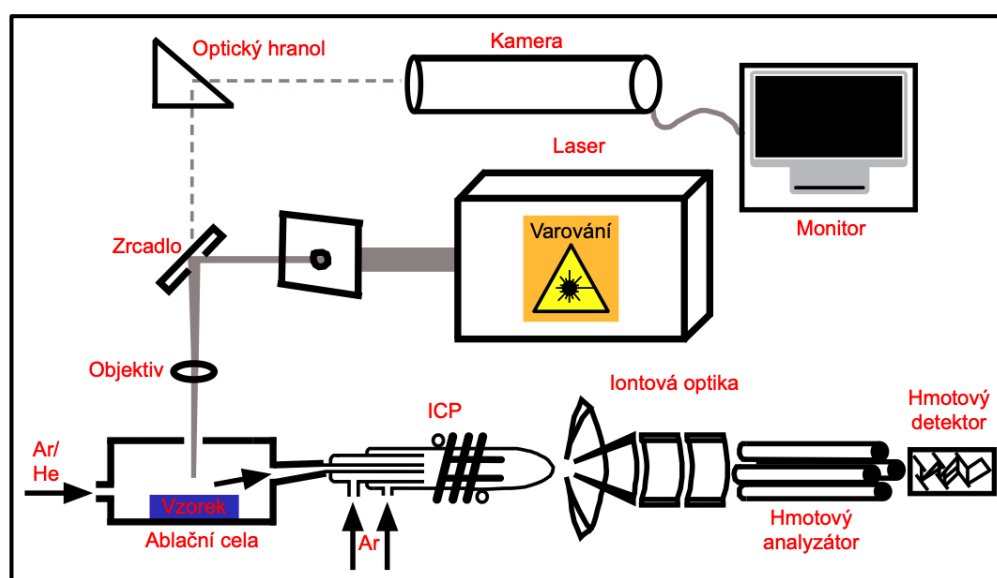
z vápenato-alkalické série sázavského tonalitu (~354 Ma) (Janoušek et al., 2004), který je součástí Středočeského plutonického komplexu (CBPC) a v kontaktně metamorfovaných horninách jílovského pásma v tufitickém souvrství s polohami kyselých a bazických láv. Na ložisku Mokrsko se zlato převážně vyskytuje v síti křemenných žil a žilek (<1 mm až výjimečně 0,5 m silných) s obsahem až 1 % arsenopyritu. Na ložisku Mokrsko je žilníkový systém vyvinut převážně v tonalitech, částečně v západní části v horninách jílovského pásma. Ložisko Čelina je vyvinuto v horninách jílovského pásma s tufity a bazickými a kyselými lávami. Wolframová mineralizace byla ověřena na ložisku Čelina a to především ve dvou formách. První je stratiformní akumulace, přičemž se tyto vrstvy nacházejí v polohách středně kyselých až bazických tufů a jsou doprovázeny horninovými silikáty (například amfibol, biotit, diopsid a andezín-bytownit). Vedlejšími minerály jsou zde také sulfidy, především pyrhotin, méně často pyrit a akcesoricky sfalerit a chalkopyrit. Druhou formou jsou vtroušená zrna ve strmých zlatonosných křemenných žilách s výraznou koncentrací při kontaktech s okolními horninami. Na ložisku Mokrsko byla W mineralizace zjištěna v podloží ložiska ve stratiformních polohách jílovského pásma mimo ložiskovou akumulaci zlata (Morávek, 1992).

Pro ložisko Vacíkov – Petráčkova hora jsou typické horniny vulkanosedimentární série tvořené bazickými až kyselými vulkanity, tufy a tufity a silicifikovanými brekciemi se dvěma konformně uloženými tělesy granitoidů (granodiorit). Na lokalitě byly zjištěny 3 typy mineralizace. Dominantní zlatonosná mineralizace je vázána na horniny s impregnačním až žilným prokřemněním sítě nepravidelných křemenných žilek mocných od 1 mm do několika cm a je vyvinuta v granodioritu i vulkanosedimentárních horninách. Výskyt scheelitu se zlatem je ojedinělý, a to ve formě zrnitých agregátů obklopující velmi jemnozrnné ryzí zlato. Dalším typem mineralizace je stratiformní chalkopyritové zrudnění s pyrhotinem vázané na bazické horniny a biotitické rohovce i granitoidy. Třetím typem mineralizace je scheelitové zrudnění vázané na křemenné a křemen – živcové žilky a impregnace v granitoidech a v granitizovaných horninách dacitového typu. Vystupuje jednak v zónách zlatonosné mineralizace a jednak samostatně v jejím podloží v asociaci s molybdenitem (Morávek 1992).

Scheelit z RIRGS má nejvyšší mediánové hodnoty Na (54 ppm), K (13 ppm), Mg (10 ppm), Al (3,1 ppm), As (12 ppm), V (0,8 ppm) a Cu (1,0 ppm) ze všech zmíněných genetických typů výskytu scheelitu. V porovnání se scheelitem z orogenních zlatých ložisek se vyznačuje výrazně vyššími mediánovými hodnotami Nb a Mo a nižšími mediánovými hodnotami Sr, LREE a HREE (Pašava et al., 2024).

1.3 Základní princip LA-ICP-MS

Laserová ablace (LA) se používá pro přímou (in situ) analýzu pevných vzorků pomocí ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – indukčně vázané plazma). Nejčastěji používaným zdrojem záření je pevnolátkový nebo plynný pulsní laser. Jako nosič aktivovaného iontu se nejčastěji používá Nd:YAG, což je syntetický granát s chemickým složením $Y_3Al_5O_{12}$, dopovaný ionty neodymu (Nd^{3+}). Při interakci laserového svazku se vzorkem vzniká ablační kráter o průměru 10–100 μm . Tento kráter je buď bodový, nebo má tvar linie, či rastru. Abladovaný materiál (aerosol) je transportován proudem inertního plynu, obvykle argonu, do plazmatu, kde je ionizován. Ionty jsou následně v proudu inertního plynu přesunuty do kvadrupólového analyzátoru. Analyzátor je tvořen čtyřmi kovovými tyčemi (nejčastěji molybdenovými), které oscilací svého elektromagnetického pole umožňují pohyb částic směrem k detektoru. Frekvence oscilací polarity na kvadrupólových tyčích je konstantní, ale mění se amplituda napětí na tyčích, které umožní průchod iontu v závislosti na jeho náboji a hmotnosti. Podmínky v kvadrupólu se mění během zlomku vteřiny, takže umožňuje analýzu v celém hmotnostním spektru během několika sekund. Ionty, které projdou kvadrupólem, dopadají na detektor, kde je jejich signál zesilován v elektronovém násobiči. Výsledný signál je zpracováván a vyhodnocován pomocí počítačového softwaru. Základní schéma LA-ICP-MS je znázorněno na obrázku 4. Popisovaná spektrometrie je rychlá, víceprvková a umožňuje také izotopovou analýzu. Tímto způsobem lze rychle a efektivně analyzovat chemické složení vzorků s vysokou citlivostí, což činí LA-ICP-MS vhodnou metodou pro geochemické a environmentální aplikace (Mihaljevič et al., 2004).



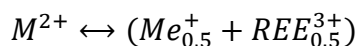
Obr. 4. Základní schéma LA-ICP-MS (upraveno dle Štrba, 2016).

1.4 Chemické složení a stopové prvky v scheelitu

V závislosti na prostředí, kde vzniká, může do struktury scheelitu vstupovat řadu stopových prvků. Nejčastěji to jsou prvky jako Mo, Sr, Nd, Y, Ta, Pb, Mn, V a REE jako La, Ce, Eu, Dy a Yb. Jedná se o prvky, které mají podobnou elektronovou konfiguraci a iontový poloměr jako Ca a W (Miranda et al., 2022). Navázání zmíněných prvků probíhá prostřednictvím substituce Ca^{2+} nebo W^{6+} . Tyto substituce jsou ovlivněny zejména krystalovou strukturou scheelitu a fyzikálně-chemickou povahou přidružených fluid (Li et al., 2018). V oxidickém prostředí často scheelit nahrazuje W^{6+} za Mo^{6+} . V křemenných žilách a greisenech mívá vyšší koncentrace REE, zatímco ve skarnech se obohacuje spíše Mo a Sr. V redukčních podmínkách se nahrazování W^{6+} za Mo^{6+} snižuje, což vede k nižším koncentracím Mo v scheelitu. Redukční prostředí je zároveň příznivější pro vznik velkých wolframových ložisek. V těchto podmínkách se wolfram snadněji transportuje hydrotermálními roztoky, což vede ke vzniku rozsáhlých a bohatých wolframových ložisek. To může také ovlivnit obsahy dalších stopových prvků jako jsou Eu a Ce, které mohou vykazovat specifické anomálie v redukčním prostředí (Nie et al., 2023). V některých situacích jsou zvýšené obsahy REE v scheelitu způsobeny přítomností mikroskopických inkluzí různých minerálů nesoucích REE (např. monazit-(Ce), xenotim-(Y), apatit, fluorit) (Ivanova, 1974).

Distribuce jednotlivých REE a jejich celková koncentrace v scheelitu hrají důležitou roli při zkoumání jejich precipitačních procesů. Anomálie europia mohou být použity k určení teploty krystalizace scheelitu, mechanismu substituce prvků v minerálu a aktivity sodíku během krystalizace scheelitu (Brugger et al., 2000). Z práce Brugger et al. (2000) vyplývá, že europium existuje v scheelitovém prostředí ve dvou oxidačních stavech, Eu^{2+} a Eu^{3+} . Přičemž za redukčních podmínek je preferováno Eu^{2+} , zatímco za oxidačních podmínek převládá Eu^{3+} . Při přechodu mezi těmito stavy hraje klíčovou roli teplota, což znamená, že Eu anomálie může přímo korelovat s teplotou hydrotermálních roztoků. To například znamená, že na ložiscích s vysokými Eu anomáliemi mohl scheelit krystalizovat při relativně nízkých teplotách a v redukčním prostředí. Co se týká mechanismu substituce, tak Eu může nahrazovat pozici Ca^{2+} , přičemž je tento proces opět ovlivněn redoxními podmínkami a tím, v jakém oxidačním stavu se Eu nachází (Eu^{2+} nebo Eu^{3+}). Brugger et al. (2000) ukazují, že při nízkém redoxním potenciálu a vysoké aktivitě sodíku se Eu^{2+} v krystalové mřížce scheelitu snadněji nahrazuje za Ca^{2+} . Na druhou stranu za oxidačních podmínek dominuje Eu^{3+} , což mění chemické procesy substituce. Díky tomu se Eu anomálie dá využít i jako užitečný ukazatel, který odhaluje nejen redoxní stav prostředí, ale také mechanismus substituce, který ovlivňuje výslednou chemii

scheelit. Důležitou roli v krystalizačním procesu scheelitu hraje i Na (příp. Li a K), obzvláště při substitucích REE. Eu^{3+} v scheelitu je často nahrazováno sodíkem prostřednictvím mechanismu tzv. párové substituce, při které Na^+ vyrovnává nábojovou nerovnováhu způsobenou přítomností trojmocného iontu (REE^{3+}) podle následující rovnice, kde $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Cd}$ a $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ (Zhuravlev et al., 2012):



Vysoká aktivita sodíku v hydrotermálních roztocích podporuje právě tuto substituci. Z toho vyplývá, že vyšší Eu anomálie mohou vést k vyšší aktivitě sodíku během krystalizace scheelitu, což ovlivňuje jeho chemické složení a paragenezi (Brugger et al., 2000). Scheelit s vysokými koncentracemi REE (cca 10 – 5 000 ppm; Uspensky et al., 1998) je vhodný i pro Sm-Nd geochronologii mineralizace, k definování průniku a původu mineralizačních fluid a definování stáří hydrotermální aktivity. Z toho se dá usoudit, že vysoká pozitivní Eu anomálie typická pro scheelit ze zlatonosných ložisek nemusí být nutně zděděna z hydrotermálních fluid, ale může odrážet procesy probíhající během ukládání rudy. V hydrotermálních systémech charakterizovaných nízkými koncentracemi REE v tekutině a vysrážením minerálu bohatého na REE, který silně frakcionuje REE, budou vzorce REE takového minerálu velmi citlivé na dynamiku hydrotermálního systému (Brugger et al., 2000).

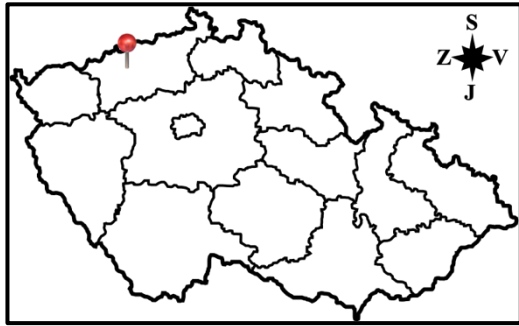
Významným prvkem, který může být v scheelitu přítomen je molybden, který se využívá při fluorescenční analýze scheelitu. Například Seo et al. (2020) ve své práci rozdělují scheelit na základě fluorescence na čtyři typy: modrý, žlutý modrobílý a bílý. Při studiu W-Mo ložiska v Sangdongu a W prospekci v jižní metalogenní oblasti Taebaeksan (Korea) zjistil, že fluorescenční barvy scheelitu silně souvisí s frakcí powellitu $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$. Odlišné odstíny fluorescence připisuje různým obsahům molybdenu ve struktuře scheelitu. Pokud koncentrace molybdenu dosahuje jednotek hmotnostních procent, tak scheelit vykazuje jasně žlutou fluorescenci. Tento scheelit je charakteristický pro centrální části ložiska bohaté na wolfram. Naopak scheelit s nízkým obsahem molybdenu či bez příměsi má fluorescenci namodralou až jasně modrou a tento scheelit se nalézá v okrajových částech ložiska a signalizuje nižší stupeň interakce fluid s okolními horninami. Modrobílý či bílý scheelit představuje přechodné typy mezi těmito dvěma extrémy (Seo et al., 2020). Barvy též odpovídají koncentracím Sr v scheelitu. Seo et al. (2020) se domnívají, že by tato skutečnost mohla souviset se stupněm interakce mezi fluidem a horninou. Scheelit s modrou fluorescencí má tendenci obsahovat vyšší koncentrace Sr, zatímco scheelit se žlutou fluorescencí má nižší obsah Sr a vyšší obsah molybdenu (Mo) (Seo et al., 2020).

1.5 Geologické poměry Krušných hor a okolí lokality Volyně

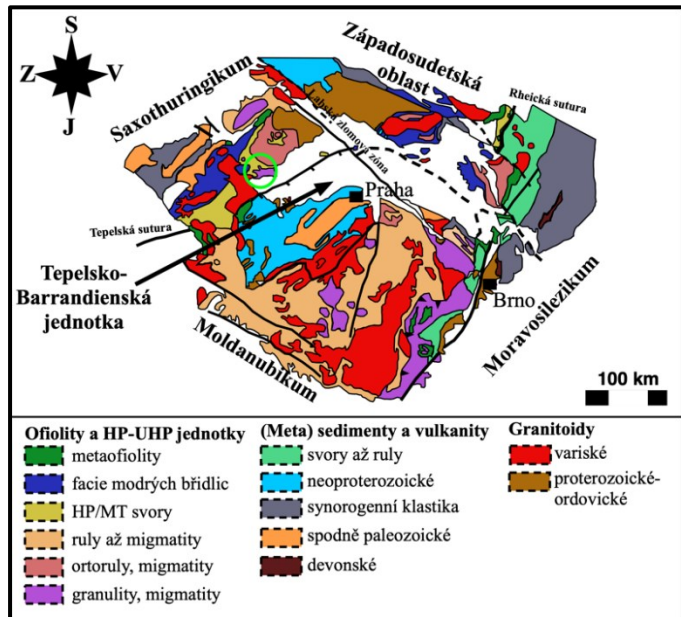
Lokalita Volyně se nachází v centrální části Krušných hor na severozápadě České republiky, nedaleko hranic s Německem (Obr. 5). Geologicky je tato oblast součástí saxothuringické zóny v rámci Českého masivu (Obr. 6). Hranici saxothuringické zóny na severu tvoří kontakt se západosudetskou oblastí, který je oddělen labskou zlomovou linií a míšeňským plutonem. Na východě až jihovýchodě se nachází hranice s teplesko-barrandienskou jednotkou a v jižní části odděluje saxothuringikum od moldanubika tepelská sutura (Cháb et al., 2008). Saxothuringikum tvoří složitou soustavu příkrovů, přičemž se tyto příkrovy liší svoji geologickou skladbou. Severní část je tvořená především nemetamorfovanými, velmi slabě až slabě metamorfovanými kambrickými až spodnokarbonskými sedimenty a vulkanity sasko-durynského vývoje. Jižní část představuje krušnohorskó-smrčinské krystalinikum, kde naopak nalézáme bradla slabě až velmi silně metamorfovaných hornin. Krušnohorskó-smrčinské krystalinikum představuje širokou antiformu, jejíž osa upadá k JZ.

Z tohoto důvodu směrem k JZ silně metamorfované jednotky postupně mizí pod méně metamorfovanými (Cháb et al., 2008). V centrální části Krušných hor se proto objevují svory s vložkami krystalických vápenců, amfibolitů a skarnů. Dále směrem na západ se vyskytují fylity, které přecházejí do nepřeměněných prvohorních sedimentů ve Vogtlandu a Durynsku. Významné jsou také variské vyvřeliny, zejména Krušnohorský pluton, žulové těleso vzniklé na konci variské orogeneze podél SV-JZ zóny (Šrein a Bohdálék, 2013).

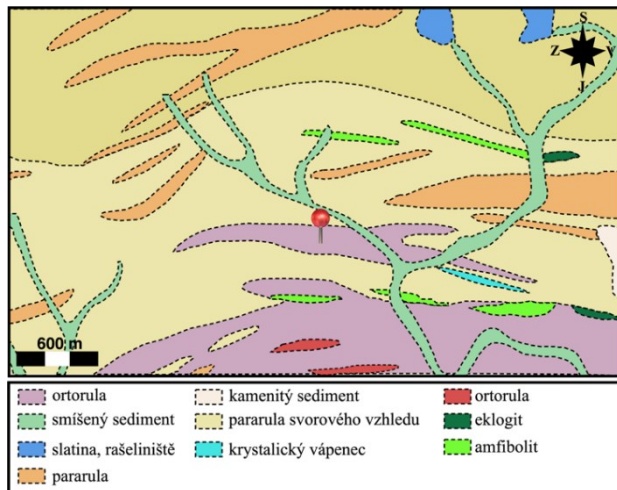
Výše popsané geologické charakteristiky se tedy výrazně projevují i na geologické stavbě okolí lokality Volyně. Tato oblast je známá svou složitou geologickou strukturou. Vyznačuje se silně metamorfovanými horninami s rozsáhlými granitoidními intruzemi, což znázorňují geologické mapy na obrázku 7 a 8. Z hlediska geologického vývoje se zde nacházejí horniny proterozoického stáří krušnohorskó-smrčinského krystalinika, které spadají do přísečnické skupiny. Nejbližší okolí studované lokality Volyně je tedy tvořeno touto skupinou hornin, zejména souvrstvím Rusové a spodní částí měděneckého souvrství. Tyto horniny zahrnují dvojslídne drobové pararuly s polohami kvarcitických rul, svorové pararuly a tělesa dvojslídlných ortorul. Dále se zde nacházejí méně mocné polohy amfibolitů až skarnů.



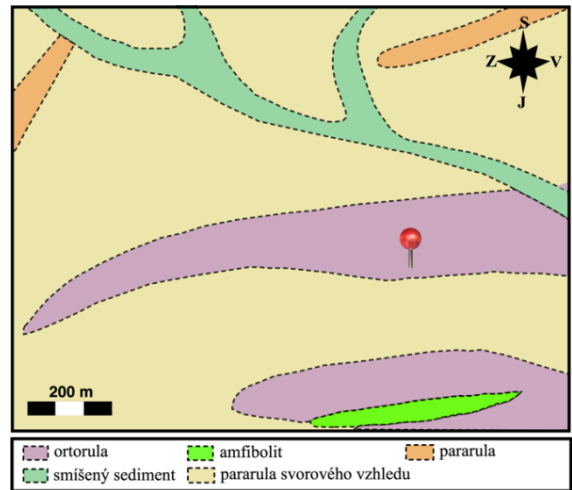
Obr. 5. Schematická mapa České republiky; červeným bodem je vyznačena poloha studované lokality Volyně.



Obr. 6. Geologická mapa Českého masivu (upraveno podle Franke, 2000; Willner et al., 2002); zeleně je vyznačena přibližná poloha studované lokality Volyně.



Obr. 7. Geologická mapa širšího okolí lokality Volyně (červený bod znázorňuje studovanou lokalitu, upraveno dle České geologické služby, 2024)



Obr. 8. Geologická mapa lokality Volyně (červený bod znázorňuje lokalitu Volyně, upraveno dle České geologické služby, 2024)

1.6 Historie průzkumu scheelitu v centrální části Krušných Hor

Studiem scheelitového zrudnění v centrální části Krušných hor se zabývala v minulosti řada geologů. Již na počátku 70. let 20. století se tato oblast stala předmětem intenzivní šlichové prospekce. V rámci těchto průzkumů Maňour (1971) ve své závěrečné zprávě doporučuje podrobnou prospekci několika vybraných lokalit, které vykazují anomálně vysoké obsahy těžkých rudních minerálů. Jedná se o území, která byla sice identifikována jako potenciální zdroj, ale jejich primární výskyt tehdy nebyl znám (Maňour, 1971).

1.6.1 Kovářská a Černý Potok

Pro území Kovářské a Černého Potoka jsou charakteristické pruhy metamorfovaných hornin, které jsou orientovány ve směrech S-J nebo SZ-JV. V jižní části této oblasti se vyskytují především biotitické pararuly až svory společně s muskovitickými ortorulami. V severní části jsou přítomné také kvarcitické, drobové a okaté ruly či metakonglomeráty. Po celém území jsou rozptýleny drobné čočky amfibolitů, místy i skarny. Dále zde můžeme najít i tělesa třetihorních vulkanitů (Veselovský a Roos, 1985).

Při ložiskovém zhodnocení scheelitových indicií v Krušných Horách bylo analyzováno 800 šlichových vzorků – 640 z území Kovářská a 160 z východní části území Volyně (Veselovský a Roos, 1985) Vzorky byly kvantitativně analyzovány metodou OES na obsah W, Pb a Zn, přičemž byla použita metoda „SPD škály“ (Standard Paper Density scale).

Prostřednictvím šlichové prospekce a půdní metalometrie bylo na jižním okraji obce Kovářská nalezeno skarnové těleso obohacené scheelitem. Obsahy W v hornině jsou od 700 ppm do 7 000 ppm. Jižně od Černého Potoka, východně od Vejprtu, byl scheelit nalezen pouze v žilkách se živcem a chloritem nebo na puklinách bez dalších doprovodných minerálů (Veselovský a Roos, 1985). Scheelit se na lokalitě Kovářská vyskytuje v podobě jednotlivých zrn, případně tvoří i shluky více zrn (výjimečně do 2 cm). Ve skarnu je scheelit rozptýlen nerovnoměrně a jen velmi zřídka vytváří tenké žilky nebo povlaky na puklinách. Na základě průzkumných rýh je jasné, že scheelit je rozšířen především ve dvou pruzích fluoritizovaných hornin a šířkách 35 až 40 cm, v nichž je soustředěn do odstavců decimetrové vzdálenosti (Veselovský a Roos, 1985; Šrein, 1993).

1.6.2 Vykmánov

Z geologického hlediska je oblast Vykmánova velmi pestrá. Z hornin zde převažují typy deskovitě břidličnatých ortorul s muskovitem, hrubozrnné okaté a plástevnaté dvojslídne

ortoruly. V menší míře jsou zde zastoupeny i svory a svorové ruly. Méně časté jsou bazické horniny, jako amfibolizované eklogity a granátické amfiboly, s karbonátovými horninami (dolomity a krystalické vápence) (Šrein, 1993). Horninové pruhy v této oblasti jsou orientovány ve směru V-Z (Veselovský a Roos, 1985).

Scheelitové zrudnění v oblasti Vykmánova je vázáno na „spodní litostragrafický skarnový horizont“. Jedná se o první významný výskyt tohoto genetického typu zrudnění v krušnohorské oblasti, což umožňuje detailní popis a pochopení zákonitostí vzniku skarnových oblastí Měděnec a Přísečnice. Pokud by se nebral v potaz výskyt několika zrnů scheelitu v železném klobouku skarnu u Vepřové, tak se jednalo o první výskyt ve skarnech regionálně metamorfního typu v tehdejší Československu (Šrein, 1993). Z hlediska množství scheelitových zrn jsou nejchudší polohy krystalické vápence a andraditové monominerální skarny. Častější je výskyt scheelitu na puklinách svorové ruly. Nejbohatší na scheelitové zrudnění jsou polohy andradit-křemen-amfibolitovo-chloritizované skarny se skapolitem, kde se scheelit vyskytuje v podobě tenkých žilek, drobných jednotlivých zrn až zrnitých agregátů. Největší část scheelitu se váže v okolí křemenných žilek. Kvantitativní analýzou byly na této lokalitě v scheelitu stanoveny kromě Ca a W také ve stopovém množství Y a Yb (Šrein, 1993).

Akumulace scheelitu z Vykmánovské štoly byly popsány z haldového materiálu na několika horninových typech. Scheelit tvoří makroskopická světle šedá zrna a povlaky ve skarnu. Ve výbrusu je tmavě hnědý, prosvítající a anizotropní s vysokým reliéfem. Nachází se též v podobě inkluzí o velikosti 0,1 do 0,5 mm mezi zrny granátu a pyroxenu. V prokřemenělých a fluoritizovaných horninách je korodovaný fluoritem a křemenem. Morfologie zrn ve výbrusech je nepravidelná, velikost se pohybuje od 0,03 do 0,7 mm. Křemenné žilky a prokřemenělé zóny s fluoritem lze považovat za mladší než scheelit. O něco mladší jsou také tenké žilky kalcitu, které rozdělují zrna scheelitu, fluoritu a křemene. Zrna a povlaky scheelitu ve skarnu svítí pod krátkovlnným UV zářením bíle, což odpovídá scheelitům bez příměsí molybdenu. Podle analýz jsou tyto scheelity též velmi čisté, jako příměs se vyskytuje Y a Yb (Šrein, 1993).

Z mineralogického hlediska zde můžeme dále nalézt žlutozelený granát (andraditová složka), v granátických partiích na styku s karbonátem a křemenem, perleťově lesklé lupínky skapolitu-mizzonitu. Zastoupení zde mají i sulfidy, a to v podobě světlého zonálního sfaleritu a vzácněji i galenit (Šrein, 1983).

Šrein (1983) předpokládá, že zrudnění má zřejmou vazbu na třetí skarnový horizont. Dokládá to fakt, že je tento horizont v pestré sérii chloritizovaných erlanů, skarnů a amfibolitů,

skarnizovaných svorů (s pyritem), krystalických vápenců a dolomitů. Geochemicky je tento horizont výrazně obohacen o Zn a Pb (Šrein, 1978). Scheelitové zrudnění ohraničuje polohy metasomatického zrudnění fluoritu a barytu. Tyto polohy se nacházejí v místech, kde přírodní dráhy fluorit-barytových žil protínají silně tektonicky porušené krystalické vápence pestré série. Indicie k tomuto tvrzení byly nalezeny na ložisku Horní Halže (Šrein, 1983). Veselovský a Roos (1985) uvádějí, že v oblasti Vykmanova nebyly ve šlichách zjištěny anomální obsahy scheelitu, podobně jako na lokalitě Kundratice-Drmary. Scheelitové zrudnění vázané na skarn je vždy lokalizováno blízko ortoruly. Výchozy této ortoruly v mapě se následně shodují s gravimetrickou anomálií, která předpokládá skrytou žulovou elevaci (Mašková et al., 1982).

1.6.3 Lesná-Rudolice

Oblast Lesná-Rudolice je tvořena především biotitickými a dvojslídnyými typy střednězrnných až hrubozrnných ortorul a metagranity. Jen malou část, přibližně 0,5 km JV od Lesné, tvoří granit (Veselovský a Roos, 1985). U obce Lesná, která se nachází jižně od obce Hora Svaté Kateřiny, byl objeven výchoz granitu, patřící staršímu intruzivnímu komplexu. Ve zmíněném granitu i okolních rulách byly nalezeny tenké křemenné žilky s akcesorickým scheelitem a v granitu také s wolframitem. Výrazná šlichová anomálie scheelitu, wolframitu a kasiteritu byla zjištěna SZ od Rudolic (Veselovský a Roos, 1985).

1.6.4 Kundratice – Drmary

Oblast Kundratice-Drmary tvoří především biotitické ruly s přechody do svorů až svory. V minimálním množství se zde nalézají ortoruly (Veselovský a Roos, 1985).

1.6.5 Měděnec

V oblasti dolu Měděnec byl scheelit nalezen pouze vzácně v některých tělesech bazických hornin ze IV. Patra (Šrein, 1983).

1.6.6 Orpus – Mezilesí

Tato lokalita se nachází přibližně 5 km JZ od Kryštofových Hamrů. Scheelit se na této lokalitě vyskytl v bohatém polymetalickém zrudnění. Scheelitová zrna byla pozorována v alterovaných horninách a následně, hojněji, ve fluoritizovaných horninách karbonátového charakteru spodní skarnové polohy. Velikost scheelitových zrn se pohybuje od 0,7 mm do 1,5 cm, většina se však pohybuje okolo 0,4 mm. Výjimečně byly pozorovány zarostlé krystaly hübneritizovaného scheelitu do velikosti 9 mm. Na této lokalitě byly nalezeny též jedny z největších krystalů scheelitu v Krušných horách. Raritně se zde totiž našly dokonalé idiomorfne omezené

krystaly scheelitu zarostlé na fluoritové podložce do karbonátu o velikosti do 2,5 cm. Provedená chemická analýza potvrdila pouze jednoduché chemické složení, a kromě nízké příměsi manganu se neobjevily další prvky (Šrein, 1993).

1.6.7 Horní Halže

Na tomto magnetitovém ložisku (konkrétně vrt V-5) byl nalezen typ polymetalického zrudnění s výskytem scheelitu. Sfalerit-galenitové zrudnění je vázáno na skarnové horniny. Skarny spodní polohy obsahují především andradit a diopsid, které byly v důsledku různých alterací přeměněny na další silikáty, jako jsou chlority a železnaté pyroxeny. Zdrojem scheelitu jsou fluida žulových hornin přechodného a mladšího intruzivního komplexu (Šrein, 1993).

1.6.8 Volyně

Již Veselovský a Roos (1985) ve své práci zmiňují lokalitu Volyně, avšak přesnou polohu neuvádějí. Ve zprávě věnující se ložiskovému zhodnocení scheelitových indicií ve středních Krušných horách tak označují oblast Třebíšského potoka s přítoky, přibližně 3 km pod soutokem s Pruněrovským potokem a zdrojnicí Hradištského potoka. Autoři také uvádějí souvislost mezi lokalitami Volyně a Vykmanov. Tyto lokality, vzdálené vzdušnou čarou 11 km, jsou obě tvořeny především rulami, obdobnými jako v oblasti Kovářská a Černý Potok. Uvádějí zvýšené obsahy scheelitu na tocích, které obtékají východní stranu hřbetu táhnoucího se ve směru východ-západ severně od obce Volyně. Během noční prospekce v této oblasti byl nalezen pouze malý úlomek křemene se scheelitem (Veselovský a Roos, 1985).

Na základě původní metalometrie byly v této oblasti identifikovány dvě izolované, plošně malé anomálie W, které neodpovídají obsahům Pb a Zn. Během noční prospekce severnější anomálie byl nalezen akcesorický scheelit v podobě ojedinělých drobných zrněk na tenkých puklinách bez žilné výplně. Ojediněle byl scheelit nalezen i v křemenných žilách centimetrových mocností, které dosahují šířky až více než 1 dm. V těchto bílých křemenných žilách se místy vyskytuje i světle šedobílý či šedo zelený fluorit (Veselovský a Roos, 1985).

Na výše zmíněné práce navazuje svým výzkumem Rajman (1989). Ve své práci se věnoval hodnocení scheelitových anomálií v okolí Výsluní v Krušných horách. Zaměřil se na výskyt scheelitu ve šlichu a vymezil oblast snosu ve starém důlním revíru Volyně a Výsluní. Na základě vysokých obsahů scheelitu v jemnozrnné a hrubozrnné frakci šlichů v dolním a středním toku Třebíšského potoka vznikl předpoklad, že scheelitem zrudnělé horniny se nacházejí v jejich nejbližším okolí. Detailní geologický a petrografický výzkum však neprokázal jasnou souvislost mezi scheelitovými anomáliemi a horninami v této oblasti. Jako příznivé horninové

prostředí pro výskyt scheelitu byly označeny ortoruly, amfibolity a skarny. Hydrotermální mineralizace Ba a F byla potvrzena analýzou starých důlních odvalů. Nález křemenných žilek se zrnky scheelitu v ortorulách byl jediným důkazem možné scheelitové mineralizace. Genetická vazba těchto drobných žilek na hydrotermální projevy v kontaktu středo-krušnohorského žulového plutonu nebyla vyloučena. V pásmu Krušných hor jsou známy i další scheelitové koncentrace, které bývají doprovázené kasiteritem. Ve šlichách z této oblasti se vyskytuje i fluorit a topaz, což je ve shodě s výskytem scheelitu (Rajman, 1989). Během výzkumu byly zvýšené obsahy scheelitu nalezeny v sedimentech Volyňského potoka, zejména pod jeho soutokem s Třebíšským potokem. Rajman (1989) předpokládal, že primární zdroj scheelitu se nachází ve hřbetu nad soutokem, tvořeném hybridními ortorulami a svorovými a dvojslídnyými pararulami. Tento hřbet je tvořen 100 až 200 m mocným tělesem hybridních ortorul, které pronikají polohami svorových a dvojslídnych pararul. Na okrajích ortorulového tělesa se nacházejí polohy granátických amfibolů. V jižní části ortorulového proniku, nad soutokem Třebíšského a Volyňského potoka, vystupuje společně s amfibolitem tenká poloha skarnu. Z obou stran podél hranice ortorulového tělesa se nacházejí zbytky důlní činnosti. V oblasti byla provedena noční prospekce vyhledávání scheelitu pomocí UV-lampy. Prospekce tehdy scheelit ve výchozech v dané oblasti neobjevila, což vedlo k závěru, že část scheelitu v nejjemnější zrnitostní frakci pochází patrně ze širší oblasti sledovaného území (Rajman 1989). Lokalita Volyně byla následně popularizována mezi sběrateli (Gramblička, 2015), což vedlo k jejímu následnému postupnému devastování, které trvá do současnosti. Všechny výše zmíněné lokality jsou chronologicky vyznačené v mapě na obrázku 9 (tzn. číslo 1 odpovídá Kovářské a číslo 9 lokalitě Volyně).



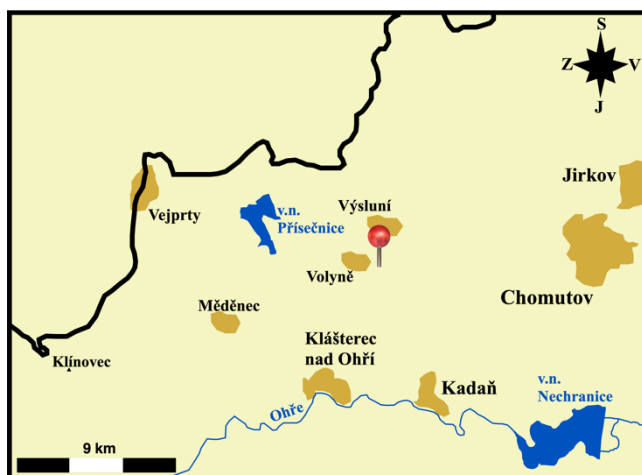
Obr. 9. Mapa centrální části Krušných hor s vyznačenými lokalitami s výskytem scheelitu.

2 Materiál a metodika

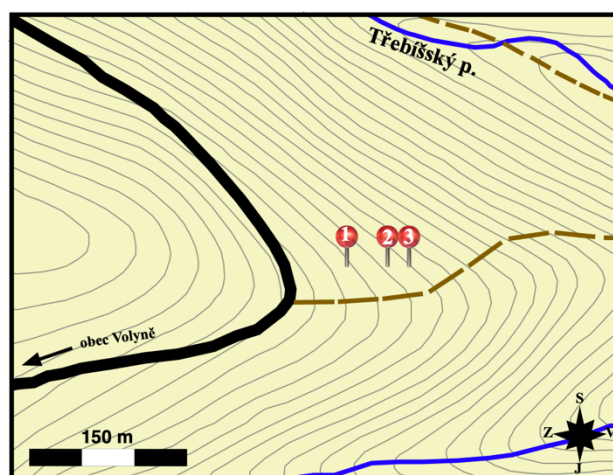
2.1 Odběr a charakteristika vzorků

Vzorky žiloviny a okolní horniny byly odebírány 4 km jižně od obce Volyně u Výsluní v centrální části Krušných hor přibližně 4 km jižně od obce Volyně u Výsluní (Obr. 10). Terénní práce proběhly v říjnu 2022. Celkově bylo odebráno třicet vzorků žiloviny a pět vzorků okolní horniny (Tab. 1). Vzorky byly odebrány ze třech různých míst studovaného výchozu (Obr. 11). Prvním místem odběru byl jeden z viditelných výchozů žíly v jedné z pinek na lokalitě. Druhé místo odběru se nacházelo přibližně 10 metrů od prvního místa SV směrem ze svahu do údolí Pruněvského potoka a poslední místo bylo 5 metrů též SV směrem ze svahu do údolí.

Na základě primárního popisu parageneze scheelitu bylo patrné, že žilovinu lze rozdělit na dvě základní skupiny, kde se scheelit vyskytuje zejména v asociaci s křemenem a druhý typ v asociaci s fluoritem. Následně bylo tedy z celkového počtu z třiceti odebraných vzorků v laboratoři vybráno pět vzorků reprezentativních, ze kterých bylo vyhotoveno osm nekrytých leštěných výbrusů a dva nábrusy. Jeden z nábrusů byl vyhotoven z vyseparovaných idiomorfních krystalů scheelitu, které krystalizovaly volně do dutiny. Krystaly byly separovány pod krátkovlnným UV-světlem (UVP UVLS-28 EL Series UV lamp 8 Watt, 254 nm). Druhý nábrus byl zhotoven z okolní horniny.



Obr. 10. Mapa centrální části Krušných hor (červený bod znázorňuje polohu studované lokality).



Obr. 11. Mapa s vyznačenými místy odběru vzorků na lokalitě Volyně (červené body znázorňují místa odběru; černá linie znázorňuje hlavní komunikaci; hnědá přerušovaná čára znázorňuje lesní cestu); bod č. 1 odpovídá nadmořské výšce 645 m.n.m.

Tabulka 1: Tabulka s odebranými vzorky

Název vzorku	Charakteristika vzorku	GPS souřadnice	Použité metody
VM01 – VM05	Žilovina s X mm velkými krystaly scheelitu narůstajícími na křemenu	50°26'54"N 13°13'41"E	RTG difrakční analýza LA-ICP-MS
VM15 – VM20		50°26'54"N 13°13'39"E	SEM
VM21 – VM27		50°26'54"N 13°13'42"	
VM03	Žilovina s několika X mm kubickými krystaly fluoritu, tmavé povlaky oxidů (wad)	50°26'54"N 13°13'41"E	RTG difrakční analýza LA-ICP-MS CL SEM
VM06	Žilovina s několika X mm kubickými krystaly fluoritu a X mm velkými zrny scheelitu	50°26'54"N 13°13'41"E	RTG difrakční analýza LA-ICP-MS CL SEM
VM07 – VM08	Žilovina s X mm velkými dokonale vyvinutými dipyramidovými krystaly scheelitu	50°26'54"N 13°13'41"E	RTG difrakční analýza LA-ICP-MS
VM12 – VM14		50°26'54"N 13°13'39"E	CL SEM
VM09 – VM11 VM28 – VM30	Velký vzorek žiloviny bohatý na zrna scheelitu	50°26'54"N 13°13'41"E	Pouze makroskopické pozorování

2.2 *Mineralogicko – chemická analýza vzorků*

2.2.1 *RTG difrakční analýza*

Prášková rentgenová difrakční analýza (XRD) byla provedena z vyseparovaných scheelitů pocházejících ze vzorků VF01, VF02, VK03, VK05 a ze vzorku okolní horniny VH07. Všechny vzorky scheelitu byly před měřením homogenizovány mletím v achátové misce v suspenzi ethanolu. Vzorky byly analyzovány na práškovém difraktometru Bruker D8 Advance (Bruker, Německo; operátor: RNDr. Michal Čurda) v Bragg-Brentanově geometrii. Při měření vzorků scheelitu byla použita měděná rentgenová lampa (CuK α záření, $\lambda_{K\alpha 1}=1,540598$ Å) a pozičně citlivý detektor LynxEye XE. horninový vzorek byl analyzován za použití kobaltové rentgenové lampy (CoK α záření, $\lambda_{K\alpha 1}=1,78897$ Å). Difraktogramy byly pořízeny v úhlovém rozsahu 4–80° 2 Θ s definovaným krokem 0.015° a s načítacím časem 0.8 s za podmínek 40 kV a 40 mA.

Získané difraktogramy byly kvalitativně vyhodnoceny v programu Diffrac.Eva (Bruker AXS, 2015) za pomoci databáze PDF 2 (ICDD 2021). Semikvantitativní fázová analýza byla poté provedena pomocí Rietveldovy metody (Snyder a Bish, 1989) v programu Topas 5 (Bruker AXS, 2014). Modely krystalových struktur jednotlivých fází byly získány z databáze ICSD (FIZ 2021). Během Rietveldovy analýzy byly upřesňovány škálové faktory jednotlivých fází, jejich mřížkové parametry a velikost koherentně difraktujících domén. Byla použita korekce na přednostní orientaci. Limit detekce metody se pohybuje v závislosti na charakteru fáze a její krystalinitě v rozmezí cca 0.2–2 hm. % (Operátor: RNDr. Michal Čurda, Laboratoř rentgenové difrakce, Česká geologická služba).

2.2.2 *Elektronová mikroskopie*

Leštěné výbrusy vzorků byly potaženy tenkou vrstvou uhlíku a následně byly podrobeny analýze v Laboratoři elektronové mikroskopie a mikroanalýzy na České geologické službě (operátorka: Mgr. Nikol Novotná, Ph.D.). Vzorky byly pozorovány rastrovacím elektronovým mikroskopem Tescan Mira3 GMU (SEM, Tescan, Česká republika) vybaveným Field Emission Gun (FEG) zdrojem elektronů a dvěma energeticky disperzními spektrometry (Ultim Max 100, Oxford Instruments, Velká Británie). Všechna kvalitativní měření na FEG-SEM byla prováděna pomocí energiově disperzních spektrometrů (EDS) při urychlovacím napětí 15 kV, elektrickém proudu 3 nA a průměru svazku elektronů mezi 1-10 μ m. Analýzy byly zpracovány v softwaru AZtec 6.0 (Oxford Instruments, UK). Snímky z katodoluminiscence (CL) byly následně

pořízeny též za pomoci rastrovacího elektronového mikroskopu Tescan Mira3 GMU (Tescan, Česká republika), monochromatického CL detektoru (Tescan, Česká republika) při urychlovacím napětí 15 kV, proudu svazku cca 5 nA a pracovní vzdálenosti 20 mm (operátor: Mgr. Ondřej Pour).

2.2.3 LA-ICP-MS

Bodové analýzy ve vzorcích scheelitu byly provedeny pomocí LA-ICP-MS, kde vybrané oblasti v minerálních zrn byly ablovány pomocí laserového paprsku o průměru 40–65 μm . Použitý laserový tok byl 5,67 J/cm² s frekvencí laserových pulzů 10 Hz. Analýzy se skládaly z 20 s načítacího času pozadí, 40 s ablace vzorku a 40 s času vymývání. K měření byla vybrána sada o počtu 43 izotopů (²⁴Mg, ⁴³Ca, ⁴⁹Ti, ⁵¹V, ⁵³Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶⁶Zn, ⁷⁵As, ⁸⁵Rb, ⁸⁸Sr, ⁸⁹Y, ⁹³Nb, ⁹⁵Mo, ¹⁰⁷Ag, ¹¹⁸Sn, ¹²¹Sb, ¹³³Cs, ¹³⁷Ba, REE, ¹⁸¹Ta, ¹⁸²W, ¹⁹⁷Au, ²⁰⁹Bi, ²⁰⁸Pb, ²³²Th a ²³⁸U). Na základě stechiometrických hodnot Ca byl jako vnitřní standard použitý ⁴⁴Ca s koncentrací 13,90 % hm. K redukci dat byl vybrán softwarový balík GLITTER 4.5 (Van Achterbergh et al., 2005). Vnitřní standardizace byla založena na koncentracích hlavních prvků stanovených analýzou SEM v závislosti na analyzovaném minerálu. Pro vnější kalibraci byly zvolené referenční materiály (skleněný referenční materiál NIST-610, GSE-2g a GSD-2g). Všechny standardy byly analyzovány na začátku a na konci každé analytické relace, aby bylo možné sledovat drift citlivosti. Izotopy sledované během analýzy závisely na analyzovaném minerálu.

Analytický systém LA-ICP-MS se skládal z kvadrupólového (Q)-ICP-MS Agilent 7900 (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA) spojeného se systémem Analyte Excite Excimer 193 nm LA (Photon Machines, Redmond, WA, USA) vybaveným dvouobjemovou ablační květou HelEx. Systém laserových plynů zahrnuje dusík pro proplachování dráhy laserového paprsku, nosný plyn helium, vnitřní premix argon-fluorid a proplachovací plyn helium. Q-ICP-MS je vybaven standardním Ni vzorkovačem a skimmerovými kužely a křemenným hořákem se skleněným 2,5 mm injektorem. Analýzy byly prováděny v laboratoři laserové ablace Odboru geochemie a laboratoři České geologické služby (Operátor: Mgr. Irina Andronikova).

2.3 Grafické zpracování dat

Získaná surová data z ICP-LA-MS a XRD byla nejprve zpracována pomocí Microsoft Excel (v. 16.84). Grafy byly vytvořeny pomocí softwaru DataGraph od Visual Data Tools Inc. (v. 5.1.1) a finální rozvržení bylo provedeno v softwaru Graphic pro Mac od Picta Inc. (v. 3.1).

3 Výsledky

3.1 Makroskopický popis vzorků

Většina vzorků žiloviny pocházející z této lokality je tvořena výhradně samotným křemenem. Dále se zde vyskytuje křemen-fluoritová žilovina, vzácněji se objevují i kusy pouze hrubozrnné fluoritové zonální žiloviny s nepatrným zastoupením křemene. Žilovina je světlá a její textura je výrazně nepravidelná až brekciovitá a místy až voštinovitá. Její brekciovitá textura může indikovat polyfázový vývoj. Žilovina je masivní, místy obsahuje nepatrné trhliny v řádu milimetrů a řadu dutin. Často se v ní objevuje miarolitická textura, kde jsou klasty starší generace žíly tmelené křemenem s jemnými (cca 1 mm velkými) krystaly omezenými do dutin. Některé z těchto dutin vykazují typické známky po možném vyloužení fluoritu. Nasvědčuje tomu nepravidelný tvar dutin a drsná textura jejich povrchu, neboť obsahují jemné korozní útvary. Kolem dutin jsou patrné barevné změny v podobě hnědavých povlaků, které vznikly vlivem chemických reakcí. Dutiny jsou v žilovině rozptýleny zcela náhodně a často jsou vyplněné drobně rostlými drúzami křemene a krystaly scheelitu.

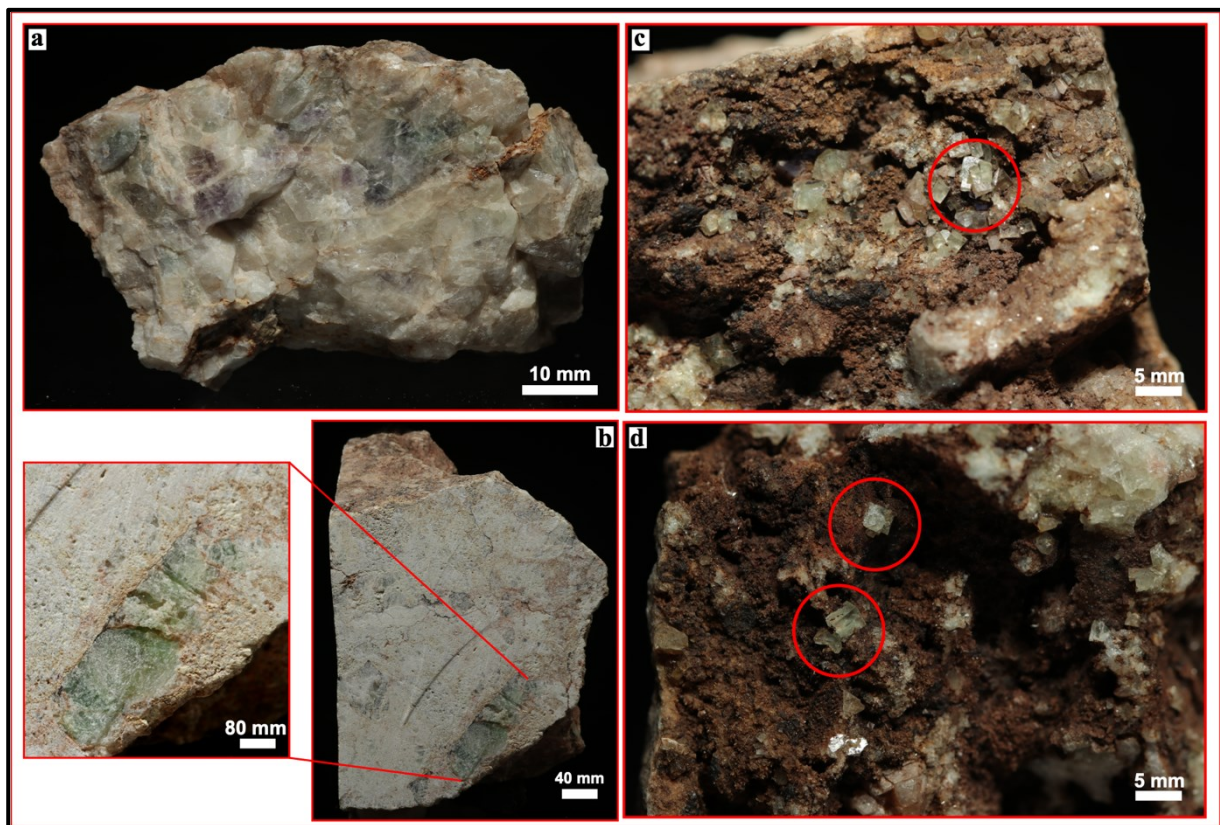
Makroskopicky je křemen celistvý nebo středně až hrubě zrnitý. Často je ve formě dobře vyvinutých drúzových dutin. Hojně vytváří idiomorfni, sloupcovité, šestiboké a většinou drobné krystaly, které nepřesahují zpravidla 10 mm. Krystaly křemene mají mléčně bílou až šedou barvu. Povrch krystalů je často zvrásněný a porézní, což může odrážet průběh zvětrávacích procesů. Vyznačují se četnými tmavými povlaky pravděpodobně manganových nebo železnatých sloučenin a organických látek.

Fluorit je drobně až hrubě zrnitý. Na této lokalitě se vyznačuje bílou, šedou až světle zelenou barvou (Obr. 12a) a nevýraznou zonálností. V dutinách často vykazuje dobře vyvinuté kubické čiré až světle zelené krystaly (Obr. 12c, 12d). Na některých místech jsou krystaly naleptané, mají mírně zaoblené hrany a nevýrazným lesk. Velikost krystalů nepřesahuje 5 mm a největší z nich jsou soustředěny především do dutin. V některých dutinách se navíc vyskytují dokonalé, lesklé fialové krychle fluoritu, které tvoří výrazný kontrast se zmíněnými světle zelenými krystaly. V okolním materiálu je fluorit nerovnoměrně rozptýlen a tvoří až několikacentimetrové nepravidelné útvary, které mají často na svém povrchu milimetrové trhliny (Obr. 12b).

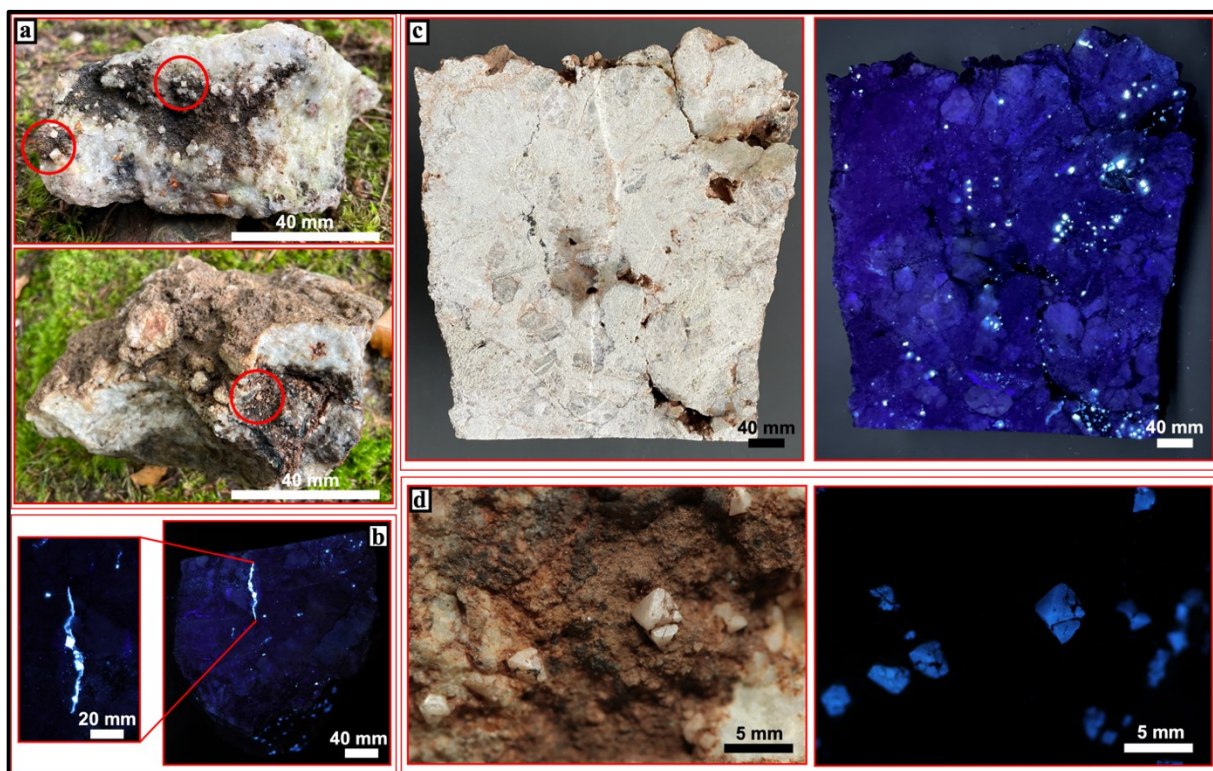
Klíčovým minerálem na této lokalitě je scheelit, který se zde nachází ve dvou typech. Tvoří různě vyvinuté euhedráltní dipyramidální krystaly, jejichž velikost se pohybuje nejčastěji v rozmezí 1 až 3 mm a největší z nich nepřesahují 10 mm (Obr. 13a). Tyto krystaly se často

nalézají krystalizované v dutinách či nasedají na žilný materiál. Vyznačují se bílou až hnědavou barvou s různou mírou lesku a koroze. Následně je scheelit v podobě různě velkých zrn nerovnoměrně rozptýlen v žilném materiálu (Obr. 13b, 13c). V čerstvém stavu je scheelit téměř k nerozeznání od křemene. Zrna dosahují milimetrových rozměrů, některé tvoří společně i centimetrové žilky. Scheelit z lokality Volyně má, pod krátkovlnným UV zářením (254 nm), jasnou světle modrou fluorescenci (13c vpravo, 13d vpravo).

Vzorky hornin reprezentují metamorfované horniny Přísečnické skupiny. Jedná se zejména o dvojslídne drobové pararuly s polohami kvarcitických rul, svorové pararuly, tělesa dvojslídnych ortorul a málo mocné polohy amfibolů až skarnů (Obr. 14). Ukázky pararuly jsou kompaktní, drobně až hrubě zrnité a mají masivní, páskovanou a místy okatou podobu. Jejich struktura odpovídá granoblastickému, homeoblastickému a hypidoblastickému typu. Textura je plošně paralelní, s výrazným páskováním, které odráží směrovou deformaci horniny. Z minerálního složení jsou zastoupeny křemen, živec, biotit a muskovit.



Obr. 12. Makroskopické snímky odebraných vzorků fluoritu. a) vzorek masivního kusu fluoritu, jehož barva přechází od bílé, přes zelenou až světle fialovou; b) zelené zrna fluoritu v křemenné žilovině; c, d) kubické krystaly světle zeleného fluoritu krystalizujícího do dutin.



Obr. 13. Makroskopické snímky odebraných vzorků scheelitu. a) krystaly scheelitu krystalizující do dutiny; b) vzorek žiloviny pod krátkovlnným UV, zvýrazněná je drobná žilka scheelitu v prostředí žilného materiálu; c) masivní vzorek žiloviny pod viditelným světlem a pod krátkovlnným UV zářením s patrnými zrny scheelitu; d) detail dipyramidálního krystalu scheelitu pod viditelným a UV světlem.

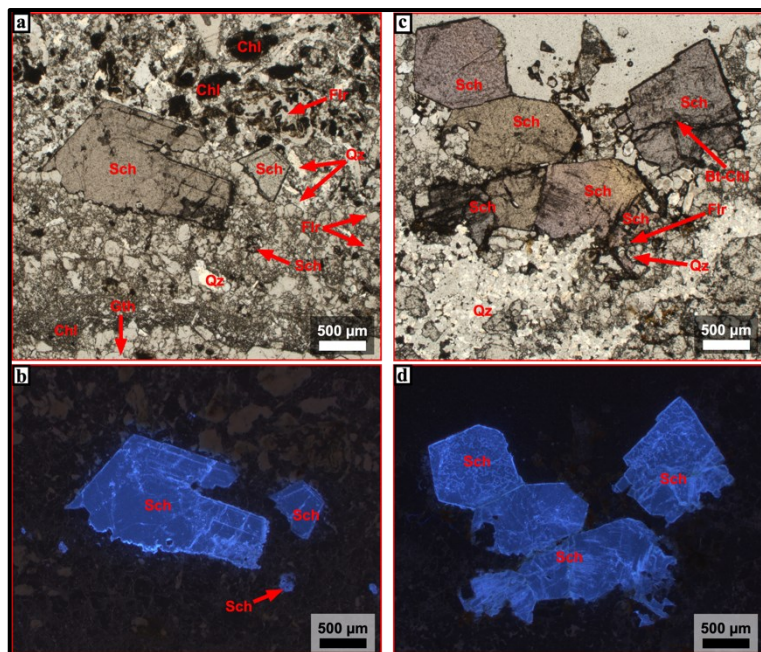


Obr. 14. Makroskopický snímek odebraného vzorku horniny. Jedná se o ukázkou drobně až hrubě zrnité pararuly. Snímek vpravo ukazuje páskovanou podobu této horniny.

3.2 Mikroskopický popis vzorků

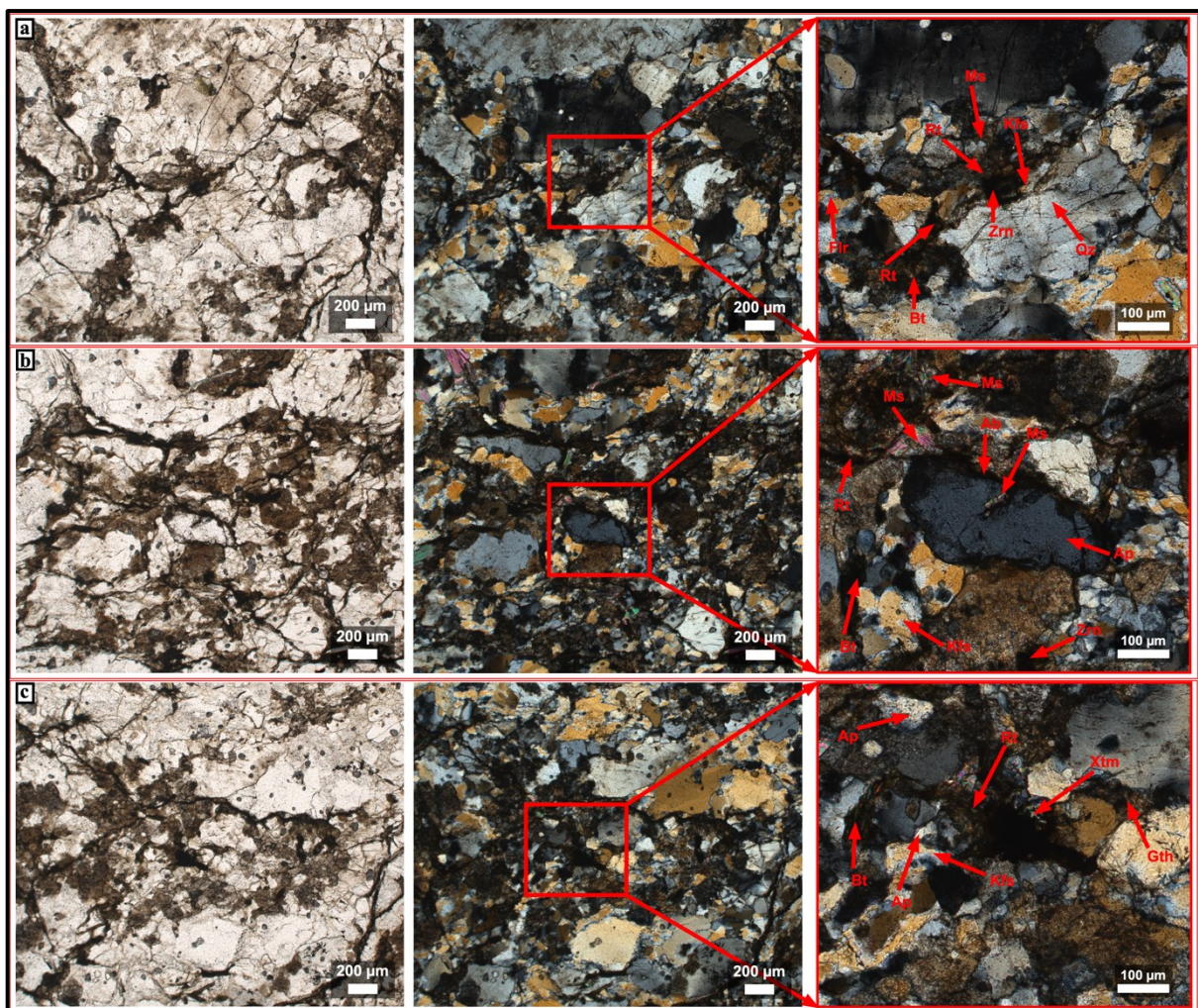
3.2.1 Světelná mikroskopie vzorků

Vzorky představují křemennou žilovinu, jejíž hlavní minerální fáze je tvořena křemenem (Qz), následně scheelitem (Sch), fluoritem (Flr) a chloritem (Chl). V prvním vzorku lze pozorovat i zrno goethitu (Gth). Dominantní složkou žiloviny je křemen. V běžném procházejícím světle je bezbarvý až šedý. Ve výbrusu se vyskytuje ve formě středně zrnitých až jemnozrných zrn, která vyplňují většinu prostoru mezi ostatními minerály. Scheelit se ve vzorcích jeví šedě, místy mírně narůžověle až světle hnědě. Narůžovělá barva by mohla souviset s naměřenými vyššími hodnotami obsahu manganu. Vyskytuje se formě relativně větších, dobře krystalizovaných zrn, přičemž tvar krystalů je od zaobleného po euhedrání. Největší zrna dosahují rozměrů až cca 1,8 mm (Obr. 15a). Pod krátkovlnným UV zářením vykazuje typickou sytě modrou fluorescenci (Obr. 15a, 15d). Zrna mají často nepravidelný okraj, drobné trhliny a některá vykazují různou míru deformace. V některých vzorcích se zrna scheelitu koncentrují do několikamilimetrových shluků a tvoří tak agregáty pronikající křemennou žilovinu. Fluorit je ve vzorcích zastoupen v menší míře a typicky tvoří drobná bezbarvá či nafialovělá zrna v těsné blízkosti scheelitu a křemene. Nejméně jsou ve vzorcích zastoupené chlorit a goethit. Chlorit tvoří jemnozrnou tmavě zelenou až černou výplň mezi ostatními minerály. Goethit je přítomen ve vzorcích v podobě jednotek zrn, přičemž má hnědožlutý až rezavý odstín a poměrně nepravidelný tvar.



Obr. 15. Mikroskopické snímky zrn scheelitu. a, c) zrna minerálů v procházejícím viditelném světle; b, d) stejné vzorky pod krátkovlnným UV zářením. Snímky obsahují popisky: Flr – Fluorit, Gth – Goethit, Chl – Chlorit, Qz – Křemen, Sch – Scheelit.

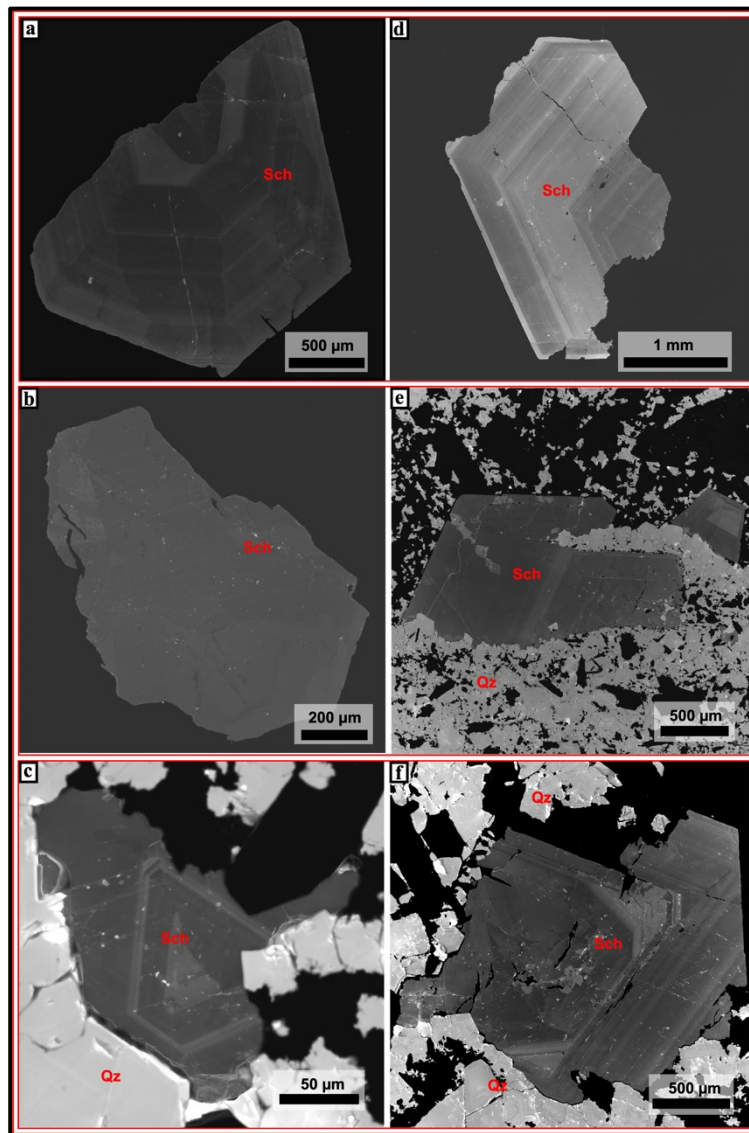
Vzorky odebrané horniny (Obr. 16) představují metamorfované horniny Přísečnické skupiny, konkrétně se jedná o dvojslídne ortoruly. Z minerálního složení dominuje tmavě zbarvený biotit (Bt) v podobě drobných lupínků, světlý muskovit (Ms), bezbarvý až šedý křemen (Qz) a živce (Kfs, Ab). Na snímcích výbrusů si lze všimnout i patrných příměsí dalších minerálů, jako jsou tmavý rutil (Rt), akcesorický zirkon (Zrn) a apatit (Ap). Hornina má zřetelnou foliaci, což odráží též orientace minerálů, které jsou uspořádané v pásčích. Minerály jsou dobře krystalizované a jsou středně až hrubě zrnité. Vzhledem k minerální asociaci prošla hornina metamorfózou za minimálně středně metamorfních teplotně-tlakových podmínek. Místy jsou u rutilu patrné rozdíly ve zbarvení mezi jádrem a okrajem minerálu. Občas se vyskytují i drobné inkluze, například kdy apatit uzavírá část zrna muskovitu (Obr. 16b).



Obr. 16. Mikroskopické snímky horniny. První sloupec snímků představuje vzorky pod procházejícím viditelným světlem; prostřední sloupec snímků prezentuje stejné vzorky ve zkřížených nikolech; v posledním sloupci jsou snímky těchto vzorků s popisky: Ab – Albit, Ap – Apatit, Bt – Biotit, Kfs – Draselný živec, Ms – Muskovit, Qz- Křemen, Rt – Rutil, Zrn – Zirkon.

3.2.2 Elektronová mikroskopie

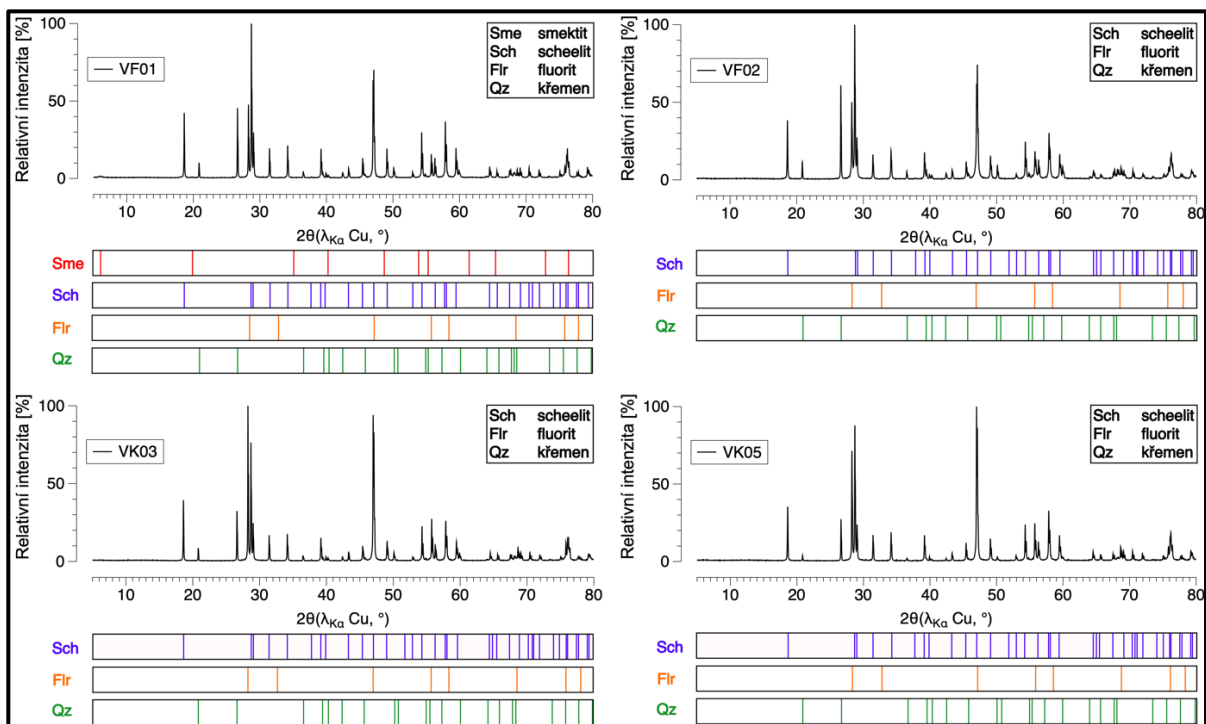
Na SEM-CL snímcích si lze všimnout, že zrna scheelitu vykazují různé druhy vnitřní textury (Obr. 17). U scheelitu lze pozorovat běžnou oscilační zonálnost, pro kterou je typické střídání světlejších a tmavších šedých mikrometrických zón (Obr. 17a, c, d, f). Dále je možné nalézt zrna, která jsou homogenní (Obr. 17b) či scheelit s mírnou oscilační zonálností a přerůstajícím jasněji a světle zářícím scheelitem (Obr. 17e). Na snímcích 17c a 17f jsou viditelná zrna scheelitu zarůstající do světle zářícího křemene. Zrna mají pravidelný (Obr. 17a) i nepravidelný (Obr. 17e) tvar okraje a u některých zrn lze sledovat na jejich povrchu různě mocné trhliny (Obr. 17d, 17f). Většina scheelitu vykazuje jasnější CL na okrajích, naopak centrální část zrn bývá spíše tmavší (Obr. 17a, 17d).



Obr. 17. SEM-CL snímky scheelitu z lokality Volyně. a, d) typické příklady oscilační zonálnosti scheelitových zrn; b) homogenní zrnko scheelitu; c, f) scheelitová zrna zarůstající do křemene. Snímky obsahují popisky: Sch-scheelit, Qz – křemen.

3.4 RTG difrakční analýza

Prášková difrakční analýza zkoumaných vzorků z lokality ukázala, že hlavními složkami jsou křemen SiO_2 , fluorit CaF_2 a scheelit CaWO_4 . U jednoho vzorku reprezentujícího ukázkou scheelitu s fluoritem bylo naměřeno i nízké zastoupení fylosilikátů v podobě smektitu $\text{A}_{0,3}\text{D}_{2,3}[\text{T}_4\text{O}_{10}]\text{Z}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. U všech studovaných vzorků bylo naměřeno téměř shodné mineralogické složení a z hlediska fázového složení tedy RTG difrakce nevykazuje žádné anomálie (Obr. 18).

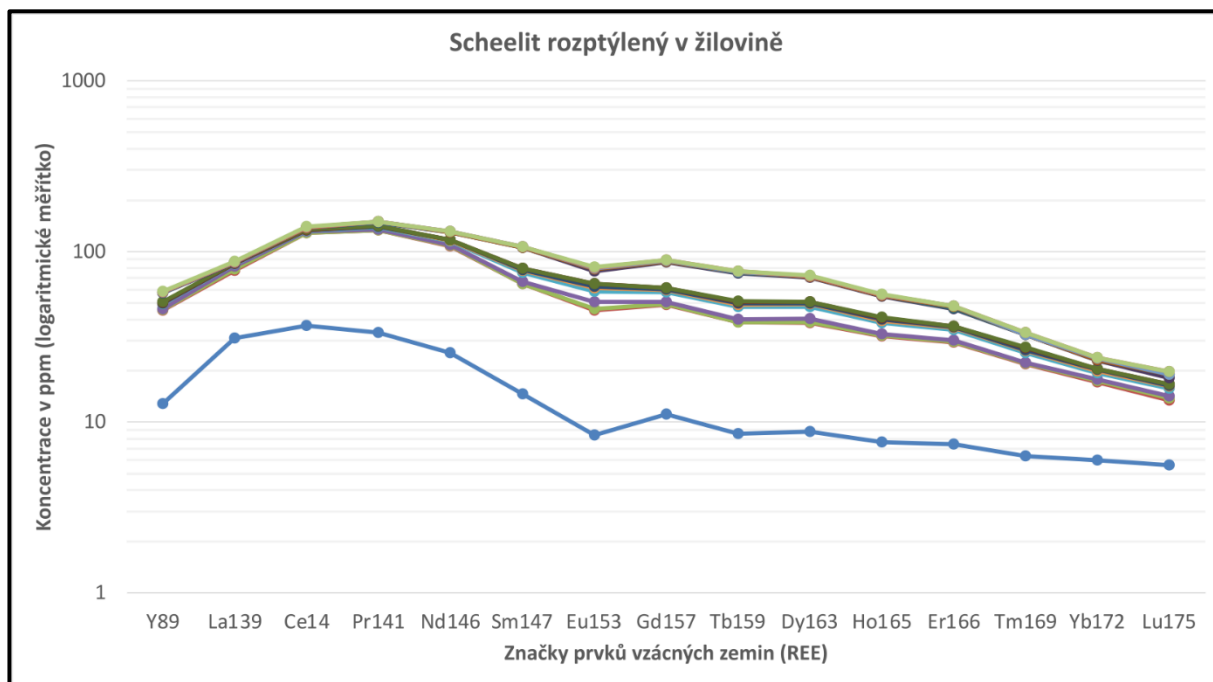


Obr. 18. Výsledky XRD analýz vzorků žiloviny VF01: Flr – fluorit (00-035-0816), Qz - křemen (01-086-1560), Sch - scheelit (00-041-1431), Sme – smektit (00-003-0015); VF02: Flr – fluorit (00-035-0816), Qz – křemen (01-085-0457), Sch – scheelit (01-085-0443); VK03: Flr – fluorit (01-077-2093), Qz – křemen (01-085-0457), Sch – scheelit (01-041-1431); VK05: Flr – fluorit (01-077-2093), Qz – křemen (01-085-0457), Sch – scheelit (01-085-0443).

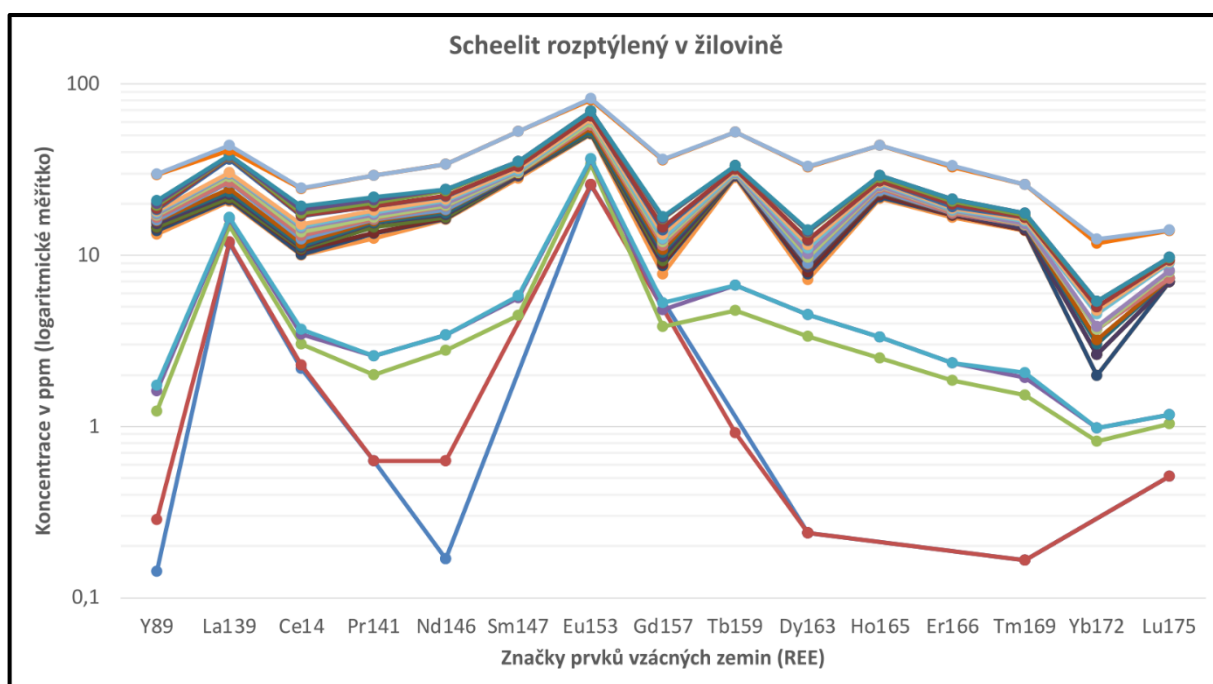
3.5 LA-ICP-MS

Chemické složení scheelitu pocházející z lokality Volyně je poměrně homogenní (stálé). Mezi oběma typy scheelitu, rozptýleném v žilovině (Obr. 19 a Obr. 20; pro přehlednost byly výsledky analýz rozdělené na dvě sady měření) a krystalizujícím v dutinách (Obr. 21 a Obr. 22; pro přehlednost byly výsledky analýz také rozdělené na dvě sady měření), jsou též pozorovány pouze minimální rozdíly v chemismu. Oba typy scheelitu se však liší v obsahu REE. Scheelit rozptýlený v žilovině vykazuje největší mediánové hodnoty Sr (212,49 ppm), Mg (30,59 ppm), Nb (2,59 ppm), Mn (2,53 ppm), Ta (2,36 ppm) a Au (1,57 ppm). Nejmenší mediánové hodnoty jsou Hf (0,0017 ppm), Ag (0,0027 ppm), Bi (0,0067 ppm), Th (0,0079 ppm), Cs (0,0092 ppm), U (0,0098 ppm), V (0,0108 ppm) a Sb (0,0126 ppm). Další mediánové obsahu prvků jsou Mo (0,328 ppm), Ti (0,222 ppm), As (0,173 ppm), Pb (0,151 ppm), Cr (0,097 ppm), Ni (0,088 ppm), Sn (0,075 ppm), Co (0,035 ppm), Ba (0,029 ppm), Cu (0,028 ppm), Zn (0,019 ppm), Rb (0,017 ppm). Celková \sum LREE (1334,17 ppm) a \sum HREE (1262,55), přičemž největší mediánové hodnoty jsou u Eu (0,572 ppm), La (0,302 ppm), Pr (0,155 ppm), Gd (0,155 ppm), Sm (0,151 ppm), Nd (0,142 ppm) a Ce (0,128 ppm). Nejmenší mediánové hodnoty jsou u Tb (0,12 ppm), Dy (0,108 ppm), Ho (0,072 ppm), Er (0,066 ppm), Tm (0,058 ppm), Y (0,053 ppm), Yb (0,039 ppm) a Lu (0,025 ppm).

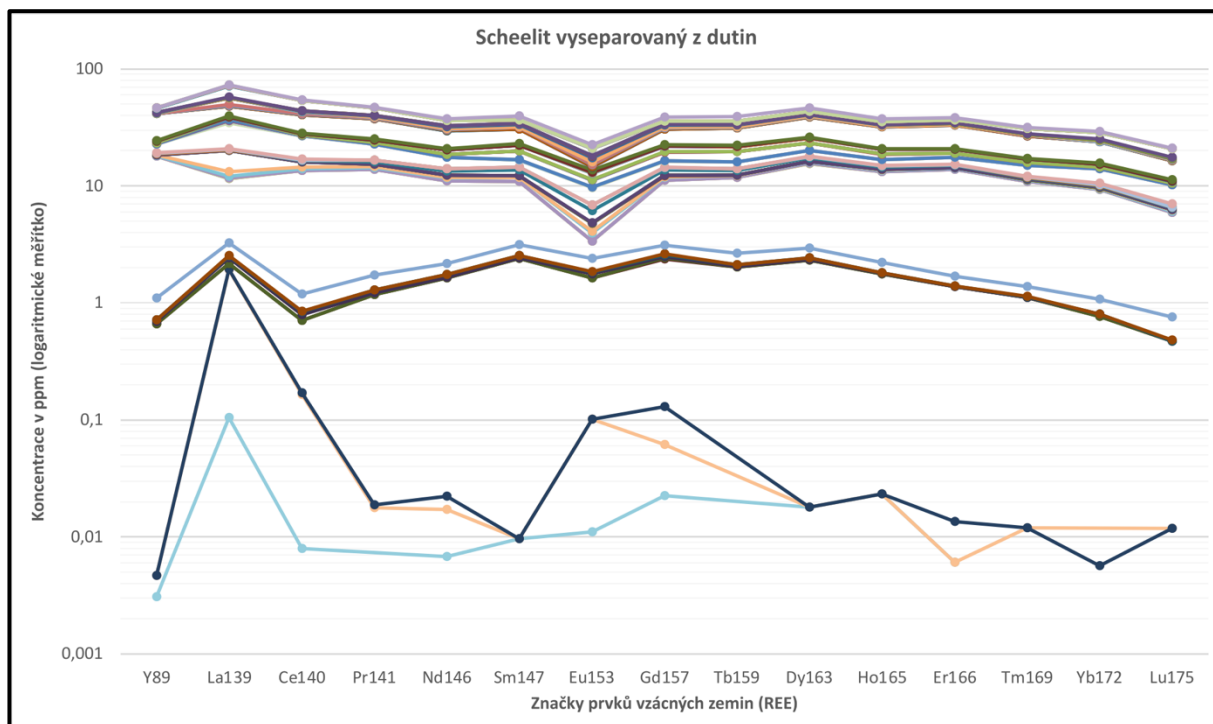
Největší mediánové hodnoty u scheelitu vyseparovaného z dutin se téměř shodují s výsledky u scheelitu rozptýleného v žilovině. Největší mediánové hodnoty u scheelitu vyseparovaného z dutin jsou tedy největší u Sr (211,54 ppm), Mg (26,17 ppm), na rozdíl od prvního typu scheelitu, je následně Mn (2,825 ppm) a až poté Nb (2,573 ppm), Ta (2,144 ppm) a Au (1,54 ppm). Nejmenší mediánové hodnoty jsou v porovnání s prvním typem scheelitu mírně odlišně Hf (0,0008 ppm), Ag (0,0011 ppm), V (0,0029 ppm), Th (0,0048 ppm), U (0,0049 ppm), Cs (0,0058 ppm), Sb (0,0071 ppm), Bi (0,0071 ppm). Další mediánové obsahy prvků jsou Mo (0,178 ppm), Ti (0,177 ppm), As (0,124 ppm), Pb (0,089 ppm), Ni (0,084 ppm), Sn (0,0578 ppm), Cr (0,048 ppm), Co (0,039 ppm), Ba (0,018 ppm), Rb (0,0149 ppm), Cu (0,0115 ppm), Zn (0,0094 ppm). Celková \sum LREE (423,72 ppm) je výrazně nižší než u prvního typu scheelitu, i celková \sum HREE (283,42 ppm) je podstatně nižší. Přitom největší mediánové hodnoty jsou Y (0,043 ppm), La (0,127 ppm), Ce (0,092 ppm), Eu (0,086 ppm), Gd (0,086 ppm), Sm (0,084 ppm) a Dy (0,068 ppm). Nejmenší mediánové hodnoty jsou Nd (0,064 ppm), Pr (0,064 ppm), Tb (0,059 ppm), Tm (0,046 ppm), Yb (0,044 ppm), Er (0,038 ppm), Ho (0,028 ppm) a Lu (0,021 ppm).



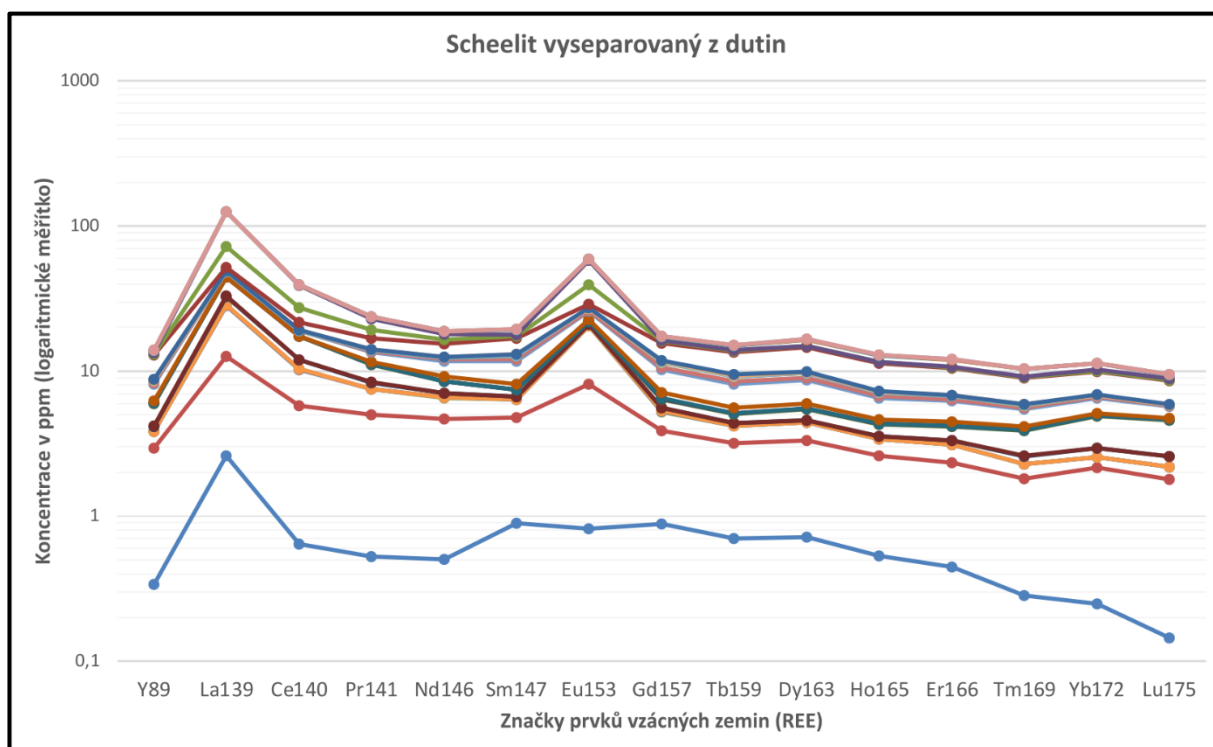
Obr. 19. Výsledky první sady LA-ICP-MS analýz scheelitů rozptýlených v žilovině. Hodnoty REE byly normalizovány chondritem dle Anders a Grevesse (1989).



Obr. 20. Výsledky druhé sady LA-ICP-MS analýz scheelitů rozptýlených v žilovině. Hodnoty REE byly normalizovány chondritem dle Anders a Grevesse (1989).



Obr. 21. Výsledky první sady LA-ICP-MS analýz scheelitů vyseparovaných z dutin. Hodnoty REE byly normalizovány chondritem dle Anders a Grevesse (1989).



Obr. 22. Výsledky druhé sady LA-ICP-MS analýz scheelitů vyseparovaných z dutin. Hodnoty REE byly normalizovány chondritem dle Anders a Grevesse (1989).

4 Diskuse

I přestože v centrální části Krušných hor je řada křemenných žil, svým složením se žíla na lokalitě Volyně vymyká ostatním známým geologickým tělesům podobného charakteru. Pravděpodobně se jedná o typ hydrotermální žilné mineralizace (označované dříve na německé straně jako qs-formation). Lipp a Flach (2003) tento typ mineralizace definuje jako křemen-scheelitové žíly bez přítomnosti wolframitu. Křemen v těchto žilách má zrnitou strukturu a často je označován jako „mléčný“. V menší míře se v křemenu vyskytují příměsi chloritu, albitu a draselného živce, obvykle v mikroskopických zrnech. Scheelit je většinou jemně zrnitý a vtroušený do křemene. Nejčastěji se vyskytuje ve formě provázkovitě nahromaděných inkluzí, které jen zřídka dosahují velikosti až 2 cm. Na scheelit navazuje fluorit, který je také jemnozrný, často bezbarvý nebo slabě nazelenalý až namodralý. Žíly těchto formací patří k nejstarším hydrotermálním projevům, které vznikly bezprostředně po konsolidaci granitoidního magmatu. Vyskytují se v exokontaktu nebo také v blízkém endokontaktu těchto granitů. Žíly stejného typu jako na lokalitě Volyně se vyskytují i v severní části revíru Scheeberg (západní část Krušných hor v Sasku), kde jsou rovněž vázány na exokontaktní zónu granitů (Lipp a Flach 2003). Přítomnost fluoritu a scheelitu na této lokalitě indikuje vysokou aktivitu roztoků bohatých na vápník. Vzhledem k absenci železa a manganu zde nebyl podpořen vznik wolframitu. Podle Li et al. (2022) je pro roztoky bohaté na H_2WO_4 klíčové, aby procházely horninami s vysokým obsahem vápníku, protože jen za těchto podmínek může vzniknout scheelit. Jako možný zdroj vápníku lze na této lokalitě uvažovat karbonátové horniny, které se v okolí vyskytují. Též mohlo dojít k obohacení na úkor scheelitonosného skarnu, který vznikl přeměnou amfibolitu či erlanu vlivem fluid z granitové elevace, případně přímo z obalu granitové elevace postiženého gresenizací. Zarážející je ovšem absence dalších prvků, které jsou pro toto horninové prostředí typické (B, Sn, P, či Li). Mohlo by se tedy jednat o nejstarší hydrotermální projev po konsolidaci geodynamicky postižených granitů – ortorul, v jejichž blízkosti se lokalita nachází. Oba předpoklady mohou být hypoteticky zajímavé z prospekčního hlediska. Naměřená data navíc prezentují relativní stabilitu a homogenitu chemického složení obou typů scheelitu na lokalitě Volyně. Data zároveň naznačují několik drobných odchylek, a to především u obsahů prvků vzácných zemin (REE), které jsou diskutovány níže.

4.1 Obsah Sr, Mg a Mo

Zjištěné obsahy Sr ve zkoumaných vzorcích scheelitu z Volyně (212,49 ppm a 211,54 ppm) se shodují s rozsahem naměřených hodnot u scheelitu spojeného s greiseny (například Cetoraz a Horní Babákov). I scheelit z lokality Ovesná Lhota má mediánové hodnoty Sr přes 200 ppm (Pašava et al. 2024). Scheelit z masivního greisenu z lokality Cínovec též vykazuje nejvyšší mediánové hodnoty u Sr (281 ppm). Nejvyšší mediánové hodnoty Sr (281 ppm) uvádějí Pašava et al. (2024) i na lokalitě Nekvasovy Chlумы, která však odpovídá oxidickým skarnům. Scheelit z oxidických a redukčních skarnů je typický vyššími hodnotami Sr a nižšími hodnotami Mo (s výjimkou ložiska Cínovec, které má vysoké hodnoty Mo), což se též shoduje se studovanou lokalitou Volyně. Obsah Mo též představuje další významný diskriminační faktor, přičemž získané mediánové hodnoty v této práci nedosahují ani 1 ppm. Nejnížší mediánové hodnoty Mo jsou typické právě pro greisenová ložiska. Na rozdíl od scheelitu ve skarnech, které mají naopak vysoké obsahy Mo – nejvyšší mají oxidické skarny, ale i redukční mají mediánové hodnoty Mo (585 ppm). Další nejvyšší mediánové hodnoty byly naměřeny u Mg (30,59 ppm a 26,17 ppm), což je ve shodě s naměřenými daty u greisenových scheelitů na lokalitě Horní Babákov. I na této lokalitě vykazoval Mg nejvyšší mediánové hodnoty, v porovnání s lokalitou Volyně však přibližně devětkrát vyšší (285 ppm). Naopak vyšší mediánové hodnoty Mg (7,5 ppm) uvádějí Pašava et al. (2024) na lokalitě Hostákov u Třebíče, která spadá mezi redukční skarny. Tyto indicie tedy potvrzují na lokalitě Volyně blízkou shodu s asociací greisenových ložisek spojených s křemennými žilami a částečně také se skarnovými ložisky.

4.2 Obsah Nb, Ta a Mn

Koncentrace Nb (2,59 ppm a 2,57 ppm) a Ta (2,36 ppm a 2,14 ppm) též odpovídají scheelitu z greisenových ložisek, což jsou například lokality Cínovec a Cetoraz. Na obou lokalitách byly naměřeny koncentrace těchto prvků v jednotkách ppm. I obsahy Mn ve vzorcích z Volyně (2,53 ppm a 2,82 ppm) jsou konzistentní s greisenovými scheelity z ložisek jako Krásno-Huber či Ovesná Lhota, které rovněž vykazují nižší koncentrace Mn. Nízké obsahy Mn byly též naměřeny ve skupině oxidických skarnů v scheelitu z Kovářské (2,8 ppm), podobně jako v Chedrbí, Krouně a Vykmanově (Pašava et al., 2024).

4.3 *Obsah Ba, Co a dalších prvků*

Lokality oxidických skarnů se scheelitem jsou však s lokalitou Volyně v kontrastu v hodnotách Ba a Co. Scheelit z Kovářské má nejvyšší mediánový obsah Ba (0,6 ppm – podobně jako Proseč) a Co (1,0 ppm), zatímco na lokalitě Volyně nedosahují tyto mediánové hodnoty ani 1 ppm. Prvky jako jsou Hf, Ag, Bi, Th, U a V byly naměřeny ve velmi nízkých koncentracích. Například Hf dosahuje hodnot 1,7 ppb a 0,8 ppb (Pašava et al., 2024).

4.4 *Obsah REE*

Jedním z hlavních rozdílů mezi oběma typy scheelitu jsou obsahy vzácných zemin (REE). Celkový obsah Σ LREE (1334,17 ppm a 423,72 ppm) a Σ HREE (1262,55 ppm a 283,42 ppm) ukazuje na silné obohacení o LREE, zejména v scheelitu rozptýleném v žilovině. Tyto hodnoty obecně odpovídají scheelitu z greisenového prostředí. Rozdílné sumy LREE mohou být způsobené rozdílnou fází krystalizace, přičemž scheelit rozptýlený v žilovině mohl krystalizovat z hydrotermálních fluid dříve než scheelit v dutinách. Během tohoto procesu mohly být LREE více dostupné ve fluidech, což vedlo k jejich většímu začlenění do struktury scheelitu v žilovině. Postupné vyčerpávání fluidního systému mohlo vést ke snížení obsahu LREE, což způsobilo nižší koncentrace těchto prvků v scheelitu krystalizujícím v dutinách. Redukční podmínky, které podporují inkorporaci Eu^{2+} , mohly též přispět k vyšším koncentracím Eu v scheelitu v žilovině (0,572 ppm) než v dutinách (0,086 ppm). Tento rozdíl v redoxních podmínkách je typický pro mineralizaci v greisenových nebo skarnových ložiscích (Pašava et al., 2024). Druhým důvodem by mohlo být různé složení hydrotermálních fluid, neboť LREE jsou více mobilní než HREE a mohou být snadněji vyloučeny z fluidních systémů. Tento fakt však závisí i na změnách teploty, pH nebo oxidačních podmínkách. Ve třetím případě mohly hrát roli redoxní podmínky a pH okolního prostředí. Pokud bylo prostředí během krystalizace scheelitu v dutinách více redukční než v žilovině, mohlo to mít za následek sníženou schopnost fluid přenášet LREE, což vedlo k jejich nižším koncentracím. Hodnota pH mohla mít vliv na to, které prvky byly přenášeny hydrotermálními fluidey. Například tvar křivky je výrazně odlišný od Cínovce, který má zřetelnou zápornou Eu anomálii. Tato anomálie pravděpodobně souvisí s A typem granitu, na které je ložisko vázáno. Scheelit z Volyně má naopak dobrou tvarovou shodu (pozitivní Eu anomálii) s Ovesnou Lhotou, a hlavně s lokalitou Cetoraz, těm přibližně odpovídají i sumy REE. Obě ložiska představují ložiska greisenů v krystaliniku, pravděpodobně metamorfované greiseny. Na lokalitě Ovesná Lhota se nachází

wolframová a cínová mineralizace v křemenných žilách moldanubika, obsahující kasiterit, scheelit a wolframit. Přičemž scheelit je na této lokalitě pravděpodobně starší než wolframit. Lokalita Cetoraz reprezentuje křemenné žíly a žilníky pronikající pararulami v blízkosti tělesa pacovské ortoruly a je interpretována jako metamorfovaný greisen. Další hodnoty, které se shodují s prostředím greisenů jsou obsahy Y (0,053 ppm a 0,043 ppm). Tyto hodnoty odpovídají scheelitům z nižších stupňů metamorfózy a hydrotermálních prostředí, která často vykazují nízké koncentrace Y. Podobně nízké koncentrace byly naměřeny v scheelitu z greisenů v Krásno-Huber a z masivních greisenů z Cínovce (Pašava et al., 2024).

5 Závěr

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo mineralogicky, geochemicky a petrologicky popsat doposud blíže nestudovanou lokalitu Volyně v centrální části Krušných hor. Odebrané vzorky horniny a žiloviny byly podrobeny mineralogickému výzkumu, včetně mikroskopie, RTG analýz a LA ICP-MS. Dominantními minerály v žilovině jsou křemen, fluorit a scheelit. Další minerály (např. chlorit a goethit) se zde vyskytují v objemově zanedbatelném množství. Místní hydrotermální žíla se nachází ve dvojslídých ortorulách. Textura žiloviny je převážně brekciovitá. Klasy různě zbarveného fluoritu, hrubě krystalického bílého křemene, a středně až hrubozrnného scheelitu jsou tmelené mladším jemně zrnitým, béžovým křemenem. Dalším cílem bylo charakterizovat distribuci REE a stopových prvků v scheelitu. Výsledky potvrzují poměrně homogenní chemické složení. Rozdílné jsou však obsahy REE, které se liší mezi zrny scheelitu rozptýleném v žilovině a krystalizujícím do dutin. Z naměřených dat vyplývá, že vyšší obsah REE je v scheelitu rozptýleném v žilovině, a naopak nižší obsah REE lze sledovat v zrnech krystalizujících v dutinách. Zvýšenými obsahy Sr a Mg odpovídá lokalita Volyně greisenovému genetickému prostředí. Tuto shodu potvrzuje i nízký obsah Mo, neboť nejnižší mediánové hodnoty Mo jsou typické právě pro greisenová ložiska. Chemické složení scheelitu z Volyně tedy potvrzuje jeho blízkou shodu s asociací greisenových ložisek spojených s křemennými žilami a částečně také se skarnovými ložisky. Dále bylo zjištěno, že chemismus scheelitu z Volyně se podobá výsledkům z lokalit Ovesná Lhota, a především z lokality Cetoraz. Obě ložiska představují ložiska greisenů v krystaliniku, pravděpodobně metamorfované greiseny. Rozdíly v obsahu REE mezi scheelitem v žilovině a scheelitem krystalizujícím v dutinách lze přičíst odlišným fázím krystalizace a podmínkám hydrotermálních fluid. Snímky scheelitu z katodoluminiscence (CL) též naznačují shodu s greisenovým ložiskem, přičemž zde převažují zrna vykazující jasnější katodoluminiscenci (CL) na okrajích a tmavší v centrální části. Z hlediska geneze se pravděpodobně jedná o typ hydrotermální žilné mineralizace (označované dříve na německé straně jako qs-formation). Žíly stejného typu se vyskytují i v severní části revíru Scheeberg, kde jsou rovněž vázány na exokontaktní zónu granitů (Lipp a Flach, 2003). Tato bakalářská práce se věnuje jen některým aspektům lokality Volyně a vzhledem k faktu, že je dnes lokalita poměrně rychle drancována sběrateli minerálů je její včasný detailní průzkum a výzkum velmi důležitý. V budoucnu by se mohl zájem výzkumu na této lokalitě zaměřit více na zonalitu scheelitu, přesnější interpretaci geneze (vč. studia plynokapalných uzavření a distribuce vybraných prvků v doprovodných minerálech), či na průzkum dalších ložisek wolframu v Krušných hor a jejich srovnání se světovými lokalitami.

6 Seznam použité literatury

- Aichler, J., 1984. Scheelitové rudní mineralizace (literární rešerše). Zpráva k úkolu Geologicko-ložiskové zhodnocení Jeseníků na polymetalické a zlaté rudy 2013. MS Geofond Praha (P047606). Ústřední ústav geologický, 1-151.
- Anders, E., Grevesse, N., 1989. Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 197–214.
- Beran, P., Sejkora, J., 2006. The Krásno Sn-W ore district near Horní Slavkov: mining history, geological and mineralogical characteristics. *Journal of Geosciences* 51, 3–42.
- Breiter, K., Ďurišová J., Hrstka, T., Korbelová, Z., Vaňková, H. M., Galiová, V. M., Kanický, V., Rambousek, P., Knésl, I., Dobeš, P., Dosbaba, M., 2017a. Assessment of magmatic vs. metasomatic processes in rare-metal granites: A case study of the Cínovec/Zinnwald Sn–W–Li deposit, Central Europe. *Lithos* 292–293, 198–217.
- Breiter, K., Korbelová, Z., Chládek, Š., Uher, Š., Knésl, I., Rambousek, P., Honig, S., Šešulka, V., 2017b. Diversity of Ti–Sn–W–Nb–Ta oxide minerals in the classic granite-related magmatic–hydrothermal Cínovec/Zinnwald Sn–W–Li deposit (Czech Republic). *European Journal of Mineralogy* 29, 727–738.
- Brugger, J., Lahaye, Y., Costa, S., Lambert, D., Bateman, R., 2000. Inhomogeneous distribution of REE in scheelite and dynamics of Archaean hydrothermal systems (Mt. Charlotte and Drysdale gold deposits, Western Australia). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 139, 251–264.
- Einaudi, M. T., Meinert, L. D., Newberry, R. J., 1981. Skarn Deposits. *Economic Geology* 75th anniversary volume, 317–391.
- Evans, C. H. (ed.). Episodes from the history of the rare Earth elements. Chemists and chemistry. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. ISBN 0-7923-4101-5.
- Franke, W., 2000. The mid-European segment of the Variscides: tectonostratigraphic units, terrane boundaries and plate tectonic evolution. Geological Society, London, Special Publications 179, 35–61.
- Gaines, R. V., Skinner, H. C. W., Foord, E. E., Mason, B., Rosenzweig, A. Dana's new mineralogy, 8th ed., entirely rewritten and greatly enlarged. New York: Wiley, 1997. ISBN 0-471-19310-0

- Gaspar, M., Knaack, C., Meinert, L., Moretti, R., 2008. REE in skarn systems: A LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 185–205.
- Gonçalves, R. F., Cavalcante, L. S., Nogueira, I. C., Longo, E., Godinho, M. J., Sczancoski, J. C., Mastelaro, V. R., Pinatti, I. M., Rosa, I. L. V., Marques, A. P. A., 2015. Rietveld refinement, cluster modelling, growth mechanism and photoluminescence properties of $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ microcrystals. *CrystEngComm* 17, 1654.
- Gramblička, R., 2015. Volyně – nová lokalita scheelitu v Krušných horách. *Časopis Minerál*, XXIII (4), 357-359.
- Hart, J. R. C., 2007. Reduced intrusion-related gold systems, v Goodfellow, W. D. (Eds.), *Mineral Deposits of Canada: a synthesis of major deposit-types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods*, Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division 5, 95-112.
- Hujsl, J., Blueml, A., Holub, F., Kořán, J., Macourek, K., Morvicová, L., Slačik, J., 1987. Dílčí závěrečná zpráva úkolu Wolfram – moldanubikum 01792101. Lokalita Vrbík. Surovina: W-Rudy. MS Geofond Praha (P56551). Ústřední ústav geologický, 2-42.
- Cháb, J. *Stručná geologie základu Českého masivu a jeho karbonského a permského pokryvu*. Praha: Česká geologická služba, 2008. ISBN 978-80-7075-703-1.
- Ivanova, G. F., 1974. Geochemical and physico-chemical conditions of tungsten migration and deposition v Štemprok, M., *Metallization Associated with Acid Magmatism 1*. Ústřední ústav geologický, Praha, 267–269.
- Janoušek, V., Braithwaite, C. J. R., Bowes, D. R., Gerdes, A., 2004. Magma mixing in the genesis of Hercynian calc-alkaline granitoids: an integrated petrographic a geochemical study of the Sázava intrusion, Central Bohemian Pluton, Czech Republic. *Lithos* 78, 67–99.
- Li, W. S., Ni, P., Pan, J. Y., De Vivo, B., Albanese, S., Fan, M.-S., Gao, Y., Zhang, D.-X., Chi, Z., 2022. Co-genetic formation of scheelite – and wolframite-bearing quartz veins in the Chuankou W deposit, South China: Evidence from individual fluid inclusion and wall-rock alteration analysis. *Ore Geology Reviews* 142, 104723.

- Li, X. Y., Gao, J. F., Zhang, R.-Q., Lu, J. J., Chen, W. H., Wu, J. W., 2018. Origin of the Muguayuan veinlet-disseminated tungsten deposit, South China: Constraints from in-situ trace element analyses of scheelite. *Ore Geology Reviews* 99, 180–194.
- Lipp, U., Flach, S. Wismut-, Kobalt-, Nickel- und Silbererze im Nordteil des Schneeberger Lagerstättenbezirkes: Bergbaumonographie. Bergbau in Sachsen 10. Freiberg: Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, 2003.
- Liu, B., Li, H., Liu Y. G., Algeo, T. J., Luo, X. Y., Girei, M. B., Wu, Q. H., Kong, H., Zhang, D.X., Jiang, J. B., 2022. Crystallization processes and genesis of scheelite in a quartz vein-type W deposit (Xianghuapu, South China). *Chemical Geology* 613, 121–142.
- Lu, J., Qin, K., Li, G., Evans, N., 2003. Geochemistry of scheelite and its implications for the origin of W deposits. *Geological Journal of China Universities* 9 (3), 272–285.
- Malásek, F., 1957. Výroční zpráva o prospekčních pracích z roku 1956 (Annual report on exploration in 1956). MS Geofond Praha (P006171). Severočeský rudný průzkum, Teplice.
- Malec, J., 1985. Geneze scheelitu na vybraných lokalitách (Scheelite genesis on selected localities). Zpráva k úkolu Geneze scheelitu na vybraných lokalitách 01792101. MS Geofond Praha (P111543). Ústav nerostných surovin, Kutná Hora.
- Maňour, J., 1971. Regionální šlichová prospekce Krušné Hory. Dílčí závěrečná zpráva k úkolu 1/05/8. MS Geofond Praha (P022876). Ústřední ústav geologický, Praha.
- Mašková, A., Mašín, J., Sattran, V., 1982. Použití matematického prognózování ve střední části Krušných hor. *Věstník Ústředního Ústavu Geologického* 57, 47–57.
- Mihaljevič, M., Strnad, L., Šebek, O., 2004. Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické Listy* 98, 123–130.
- Miranda, A. C. R., Beaudoin, G., Rottier, B., 2022. Scheelite chemistry from skarn systems: Implications for ore-forming processes and mineral exploration. *Mineralium Deposita* 57 (8), 1469–1497.
- Morávek, P., 1971. Ložiskové poměry a mineralizace jílovského zlatonosného revíru. *Sborník Geologických Věd. Ložisková Geologie* 13, 7–170.
- Morávek, P. Zlato v Českém masivu. Český geologický ústav, Praha, 1992. ISBN 80-7075-088-X.

- Morávek, P., 1995. Gold metallogeny of Central and Western European Variscides v Pašava, J. (Eds.), Mineral deposits from their origin to their environmental impacts. AA Balkema, Rotterdam, 67-70.
- Morávek, P. Gold deposits in Bohemia. Česká geologická služba, Praha 1996. ISBN 80-7075-202-5.
- Morávek, P., Cícha, J., Buřivalová, L., Tichý, A., Toms, B. Stezkami zlatonosných revírů Čech a Moravy: průvodce po cestách přírodou za zlatem a historií. Praha: Česká geologická služba, 2017. ISBN 978-80-7075-914-1.
- Nie, L., Wang, F., White, N. C., Zhang, D., Yan, C., 2023. Scheelite trace element compositions: A robust new tool for mineral exploration. *Ore Geology Reviews* 155 (105338), 1-22.
- Okrusch, M., Frimmel, H. E. Mineralogy: an introduction to minerals, rocks, and mineral deposits. Springer textbooks in earth sciences, geography and environment. Berlin: Springer, 2020. ISBN 978-3-662-57314-3.
- Pašava, J., Svojtka, M., Veselovský, F., Ďurišová, J., Ackerman, L., Pour, O., Drábek, M., Halodová, P., Haluzová, E., 2016. Laser ablation ICP-MS study of trace element chemistry in molybdenite—an important tool for identification of different types of mineralization. *Ore Geology Reviews* 72, 874–895.
- Pašava, J., Bohdál, P., Malec, J., Veselovský, F., Miranda, A. C. F., Beaudoin, G., Rottier, B., 2024. Laser ablation ICPMS study of trace element chemistry in scheelite – an important tool for identification of different types of mineralizations. *Journal of Geosciences*, 1–60.
- Pertold, Z., Punčochář, M., 1996. Kašperskohorský rudní revír v Morávek, P. (Eds.), Zlato v Čechách. Česká geologická služba, Praha, 79–96.
- Poulin, R. S., Kontak, D. J., McDonald, A., McClenaghan, M. B., 2018. Assessing scheelite as an ore-deposit discriminator using its trace-element and REE chemistry. *Canadian Mineralogist* 56 (3), 265–302.
- Rajman, P., 1989. Hodnocení scheelitových anomálií v okolí Výsluní v Krušných Horách. MS Geofond Praha (P074642). Diplomová práce, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Praha, 1-70.
- Sciuba, M., Beaudoin, G., Grzela, D., Makvandi, S., 2020. Trace element composition of scheelite in orogenic gold deposits. *Mineralium Deposita* 55 (6), 1149–1172.

- Seltmann, R., Štemprok, M., 1995. Metallogenic overview of the Krušné Hory Mts. (Erzgebirge) region v Breiter, K., Seltmann, R. (Eds.) Ore mineralizations of the Krušné Hory Mts. (Erzgebirge), Excursion Guide. Česká geologická služba, Praha, 1-18.
- Seo, J. H., Yoo, B. C., Yang, Y. S., Lee, J. H., Jang, J., Shin, D., 2020. Scheelite geochemistry of the Sangdong W-Mo deposit and W Prospects in the Southern Taebaeksan metallogenic region, Korea. *Geosciences Journal* 24 (6), 701–721.
- Song, G., Qin, K., Li, G., Evans, N. J., & Chen, L., 2014. Scheelite elemental and isotopic signatures: implications for the genesis of skarn-type W-Mo deposits in the Chizhou Area, Anhui Province, Eastern China. *American Mineralogist* 99 (2–3), 303–317.
- Strnad, L., Goliáš, V., Mihaljevič, M., Pudilová, M., 2012. The Variscan orogenic gold deposit, Bohemian Massif, Czech Republic. *Ore Geology Reviews* 48, 428–441.
- Snyder, R. L., Bish, D. L., 1989. Quantitative Analysis v Snyder, R. L., Bish, D. L. (Eds.), *Modern Powder Diffraction*. Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy 20, 101-144.
- Šrein, V., 1978. Studie mineralogických, geochemických a ložiskově geologických poměrů na lokalitě Měděnec. MS Geofond Praha (P027308). Diplomová práce, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Praha, 1-103.
- Šrein, V., 1983. Nález scheelitového zrudnění skarnového typu v Krušných Horách. *Časopis pro Mineralogii a Geologii* 28 (2), 151-153.
- Šrein, V., 1993. Výskyty scheelitu ve středních Krušných Horách. *Ústecké muzejní sešity* 4, 109–110.
- Šrein, V., Litochleb, J., Šreinová, B., 1998. Selected skarn and associated metamorphogenic mineralizations of the Bohemian Massif. *Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního Muzea v Praze* 6, 132–146.
- Šrein, V., Šreinová, B., 2000. Mineralogy of the skarns of the Bohemian part of the Western and central Krušné Hory Mountains. *Acta Montanistica* A17, 67–108.
- Šrein, V., Bohdál, P., 2013. Pětiprvková formace v Českém Krušnohoří – mineralogie, geochemie ložiskových minerálů a rudotvorné procesy. Roční zpráva o řešení interního projektu č. 321260. MS Geofond Praha (P000362/2013). Česká geologická služba, Praha, 1-6.

- Štemprok, M., 1965. Petrografie a vertikální rozsah mineralizace v cínovecké žulové klenbě. Sborník geologických věd, ložisková geologie a mineralogie 5, 7–106.
- Štrba, M., Chemismus hydrotermálního křemene z Au ložiska Mokrsko-západ stanovený metodou LA-ICP-MS. Diplomová práce, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy Praha, 16–22.
- Uspensky, E., Brugger, J., Graeser, S., 1998. REE geochemistry systematics of scheelite from the Alps using luminescence spectroscopy: from global regularities to facies control. Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen, 78, 33–56.
- Van Achterbergh, E., Ryan, C. G., Jackson, S. E., Griffin, W. L., 2005. Data reduction software for LA-ICP-MS v Sylvester, P. (Eds.), Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences: Principles and Applications. Mineralogical Association of Canada Short Course Series 29, 239–243.
- Veselovský, F., Roos, E., 1985. Ložiskové zhodnocení scheelitových indikací ve středních Krušných Horách. Zpráva k úkolu Geologicko-ložiskové prognózy Sn-W rud Českého masívu C-52-347-201/1. MS Geofond Praha (P 049200). Ústřední ústav geologický, 1-16.
- Veselovský, F., Ackerman, L., Pašava, J., Žák, K., Haluzová, E., Creaser, R. A., Dobeš, P., Erban, V., Tasler, R., 2018. Multiphase formation of the Obří Důl polymetallic skarn deposit, west sudetes, Bohemian Massif: Geochemistry and Re–Os dating of sulfide mineralization. Mineralium Deposita 53, 665–682.
- Warr, N. L., 2021. IMA–CNMNC approved mineral symbols. Mineralogical Magazine 85, 291–320.
- Willner, A. P., Sebazungu, E., Gerya, T. V., Maresch, W. V. & Krohe, A., 2002. Numerical modelling of PT-paths related to rapid exhumation of high-pressure rocks from the crustal root in the Variscan Erzgebirge Dome (Saxony/Germany). Journal of Geodynamics 33, 281–314.
- Xie, G. Q., Mao, J. W., Cook, N. J., Li, C., Zhang, Z. Y., 2019. Multiple-stage W mineralization in the guanfang W deposit, southeastern Yunnan Province, China: Insights from scheelite in-situ trace elemental and Sr isotopic analyses. Acta Geochimica 38, 173–185.
- Yardley, B. W. D. An introduction to metamorphic petrology. Longman earth science series. Harlow, Essex, England: Pearson Education, 1989. ISBN 0-582-30096-7.

- Zachariáš, J., Žák, K., Pudilová, M., Snee, L.W., 2013. Multiple fluid sources/pathways and severe thermal gradients during formation of the Jílové orogenic gold deposit, Bohemian Massif, Czech Republic. *Ore Geology Reviews* 54, 81 – 109.
- Zachariáš, J., Morávek, P., Gadas, P., Pertoldová, J., 2014. The Mokrsko-West gold deposit, Bohemian Massif, Czech Republic: Mineralogy, deposit setting and classification. *Ore Geology Reviews* 58, 238–263.
- Zhuravlev, V. D., Reznitskikh, O. G., 2012. Analysis of pair heterovalent substitutions in scheelite-type molybdates and tungstates. *Journal of Structural Chemistry* 53 (1), 88–92
- Žáček, V., 2008. Cu-skarn v Kotli v Krkonoších (Česká republika). *Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního Muzea v Praze* 16/2, 230–237.