

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,  
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

# **Izotopové složení CO<sub>2</sub> získaného termální dekripitací H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> fluidních inkluzí na vybraných českých ložiskách zlata**

Diplomová práce

Jana Kasíková



Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jiří Zachariáš, Ph.D.

Praha 2009

Prohlašuji, že jsem na předložené diplomové práci pracovala samostatně pod vedením svého školitele RNDr. Jiřího Zachariáše. Veškeré údaje z publikované literatury i nepublikovaných zpráv, které jsem použila, jsou řádně citovány v textu a uvedeny v seznamu literatury.

Svoluji k půjčování své diplomové práce pro studijní účely a žádám, aby byla vedena evidence o výpůjčkách a převzaté údaje byly řádně citovány.

*Jana Kasíková*  
Jana Kasíková

## **Poděkování**

V první řadě bych velmi ráda poděkovala svému školiteli, RNDr. Jiřímu Zachariášovi z Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK, za velkou trpělivost, cenné rady, nepolevující podporu a poskytnutí odborných studijních materiálů.

Děkuji také Ing. Martě Pudilové a Mgr. Jakubovi Trubačovi za pomoc během sestavování aparatury a za ochotu při řešení technických problémů a Ing. Ivaně Jačkové z České geologické služby za analýzy izotopového složení CO<sub>2</sub> na hmotovém spektrometru.

Tato diplomová práce byla finančně podpořena projekty GAČR 205/06/0702 a výzkumným záměrem MŠM 0021620855.

Rovněž bych chtěla velmi poděkovat své rodině za pochopení a velkorysou podporu po celou dobu mého studia.

## OBSAH

1. ÚVOD.....	1
2. OBECNÉ INFORMACE O LOKALITÁCH.....	2
2.1. Geologické vymezení studovaných oblastí.....	2
2.2. Ložiska zlata v jílovském pásmu - Mokrsko a Čelina .....	3
2.2.1. Mokrsko.....	3
2.3. Ložiska zlata v oblasti moldanubika - Kašperské Hory a Kasejovice .....	7
2.3.1. Kašperské Hory .....	7
2.3.2. Kasejovicko-bělčická oblast .....	10
3. METODY EXTRAKCE FLUID Z INKLUZÍ A JEJICH IZOTOPOVÉHO STUDIA .....	15
3.1. Extrakce fluidní fáze z jednotlivých inkluzí .....	15
3.2. Uvolnění celých populací inkluzí .....	16
4. IZOTOPOVÉ SLOŽENÍ UHLÍKU VYBRANÝCH RESERVOÁRŮ NA ZEMI .....	22
5. METODIKA .....	24
5.1 Popis použité aparatury pro termální extrakci .....	24
5.2. Odběr a příprava vzorků .....	25
5.3. Pracovní postup termální dekripitace ve vakuu .....	26
6. POPIS STUDOVANÝCH VZORKŮ.....	28
7. VÝSLEDKY MĚŘENÍ.....	31
7.1. Výpočet objemu aparatury.....	31
7.2. Termální dekripitace vzorků z dolu Jakub (Kasejovice).....	32
7.3. Termální dekripitace vzorků z Mokrska-Východ a Čeliny.....	35
7.4. Termální dekripitace vzorků z Kašperských Hor .....	36
8. DISKUZE .....	39
8.1. Reprodukovatelnost procesu termální dekripitace .....	39
8.2. Interpretace izotopového složení uhlíku z CO <sub>2</sub> ze studovaných ložisek zlata .....	39
8.3. Ověření možného vlivu kontaminace izotopového složení CO <sub>2</sub> uhlíkem z karbonátů.....	40
8.4. Porovnání izotopového složení CO <sub>2</sub> ze studovaných ložisek s podobnými studii ve světě.....	43
9. ZÁVĚR.....	45
10. POUŽITÁ LITERATURA .....	46

## SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1. Distribuce Au a scheelitové mineralizace ve středočeské metalogenetické zóně (upraveno z Morávka 1988 in Morávek 1996).
- Obr. 2. Geologická mapa zlatonosného revíru Psí hory (přejato z Morávka et al. 1990 in Morávek 1996).
- Obr. 3. Geologická mapa okolí Kašperských Hor (přejato z Pelce 1994).
- Obr. 4. Geologická mapa okolí Kasejovic (přejato z Žežulkové 1987).
- Obr. 5. Laboratorní linka pro extrakci plynů a vody z fluidních inkluzí metodou termální dekripitace a pro následnou konverzi  $H_2O$  na  $H_2$  a  $CH_4$  na  $CO_2$  a  $H_2O$  (přejato z Dallai et al. 2004).
- Obr. 6. Průřez „mlýnkem na pepř“ z nerezové oceli (přejato ze Simona 2001).
- Obr. 7. Extrakční linka založená na laserovém systému podle Sharpa et al. (2001).
- Obr. 8. Fotografie aparatury použité pro získávání  $CO_2$  z fluidních inkluzí v křemenu metodou termální dekripitace.
- Obr. 9. Korelace mezi změřenou a dopočtenou hodnotou tlaku  $H_2O$ , v mm Hg, důl Jakub u Kasejovic.
- Obr. 10. Korelace mezi změřenou a dopočtenou hodnotou tlaku  $H_2O$ , v mm Hg, ložiska Čelina a Mokrsko-Východ.
- Obr. 11. Korelace mezi změřenou a dopočtenou hodnotou tlaku  $H_2O$ , v mm Hg, Kašperské Hory.
- Obr. 12. Přehled hodnot  $\delta^{13}C$   $CO_2$  získaného termální dekripitací  $H_2O$ - $CO_2$  inkluzí z lokalit Kasejovice, Mokrsko a Kašperské Hory.
- Obr. 13. Modelový vliv obsahu kontaminantu (kalcitu) na výsledné izotopové složení uhlíku z  $CO_2$  při odhadované maximální účinnosti rozkladu kalcitu na  $CO_2$  cca 0,15 relativních %.
- Obr. 14. Izotopové složení C z karbonátů na lokalitách Jílové, Mokrsko, Kasejovice a Libčice.
- Obr. 15. Hodnoty  $\delta^{13}C$  v magmatických a metamorfních horninách (přejato z Dallai et al. 2004).

## SEZNAM TABULEK

- Tabulka 1. Tlaky plynů získaných termální extrakcí z fluidních inkluzí z křemenné žiloviny dolu Jakub u Kasejovic.
- Tabulka 2. Výsledky měření izotopového složení  $CO_2$  z dolu Jakub u Kasejovic.
- Tabulka 3. Tlaky plynů získaných termální extrakcí z fluidních inkluzí z křemenné žiloviny dolů Mokrsko-Východ a Čelina.
- Tabulka 4. Výsledky měření izotopového složení  $CO_2$  z dolů Mokrsko-Východ a Čelina.
- Tabulka 5. Tlaky plynů získaných termální extrakcí z fluidních inkluzí z křemenné žiloviny Kašperských Hor.

Tabulka 6. Výsledky měření izotopového složení CO<sub>2</sub> z Kašperských Hor.

Tabulka 7. Výsledky opakovaných měření izotopového složení CO<sub>2</sub>.

Tabulka 8. Izotopové složení karbonátů z dolu Jakub u Kasejovic.

Tabulka 9. Izotopové složení karbonátů z ložiska Mokrsko.

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

hm. % NaCl <sub>ekv.</sub>	Vyjádření salinity roztoku pomocí NaCl ekvivalentu
δ (‰)	Vyjádření izotopového složení vzhledem ke standardu
SMOW, V-SMOW	Standard - průměrné izotopové složení oceánu
PDB, V-PDB	Standard - křídový belemnit z Pee Dee formace
CDT	Standard - troilit (FeS) z kaňonu Diablo
T	Teplota
T <sub>d</sub>	Teplota dekripitace
NC	Nezkondenzovatelné plyny (hlavně - CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> )
DTA	Diferenčně termická analýza

## 1. ÚVOD

Jedním z charakteristických rysů metalogeneze Českého masivu je přítomnost ložisek a mineralizací se zlatem náležejících především do variské etapy jeho vývoje. Řada těchto ložisek byla těžena již ve středověku. Během 70. až 90. let 20. století pak byly realizovány rozsáhlé průzkumy, které vedly jak k objevení nových ložisek (Mokrsko a Petráčkova hora-Vacíkov), tak k přehodnocení některých historicky významných zlatonosných lokalit (Kašperské Hory, Zlaté Hory aj.).

Předmětem předcházejícího systematického výzkumu ložisek zlata bylo, vedle geologie a mineralogie, i studium fluidních inkluzí (především mikrotermometrické studium) a studium stabilních izotopů C, O, S v minerálech hydrotermálních křemen-karbonát-sulfidických žil. Nejstarší fluida, z nichž tato žilovina vznikala, jsou vždy  $H_2O-CO_2$  typu (vzácně i jen  $CO_2$  - Kašperské Hory).

Cílem této diplomové práce bylo sestavení vhodné aparatury pro termální dekriptaci fluidních inkluzí s následnou extrakcí  $CO_2$  a stanovení izotopového složení uhlíku separovaného  $CO_2$ . Izotopové složení  $CO_2$  z těchto ložisek dosud nebylo studováno.



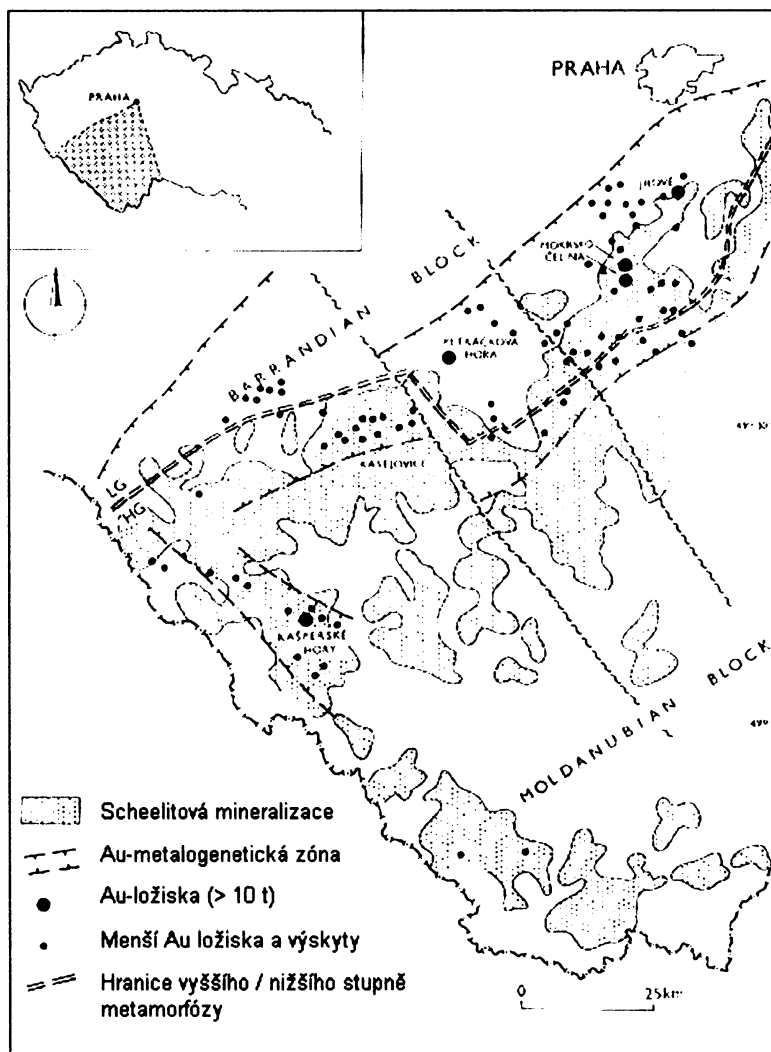
## 2. OBECNÉ INFORMACE O LOKALITÁCH

### 2.1. Geologické vymezení studovaných oblastí

Český masív je jedním z největších souvislých fragmentů původně rozsáhlého variského orogénu, který vystupuje z podloží mladších epivariských platformních sedimentů (Kachlík 2003). Hlavními složkami jsou krystalinikum a varisky postižené paleozoikum, které tvoří řadu územních jednotek a tektonicky omezených bloků (Petránek 1993). Je možné ho interpretovat jako celek složený ze 4 samostatných regionálních jednotek: 1) tepelsko-barrandienské oblasti, 2) sasko-durynské oblasti (saxoturingika), 3) moravsko-slezské oblasti (moravosilezika), 4) moldanubické oblasti (Kachlík 2003).

Velká většina Au-mineralizace a Au-ložisek ve středočeské oblasti je prostorově spjata se středočeským plutonickým komplexem. Hraniční zóna podél severozápadního okraje středočeského plutonického komplexu (obr. 1) je proto označována jako středočeská metalogenetická zóna (Morávek 1995 in Zachariáš et al. 1997). Nejvíce zásob zlata je pak vázáno na ložiska Mokrsko, Jílové a Petráčková hora. Zlatonosná mineralizace spadá do skupiny mezotermálních ložisek zlata se znaky jak archaického, tak fanerozoického typu. Jedinou výjimkou je ložisko Petráčková hora, které je podobné ložiskům Au-porfyrového typu.

Obr. 1. Distribuce Au a scheelitové mineralizace ve středočeské metalogenetické zóně (upraveno z Morávka 1988 in Morávek 1996).



## 2.2. Ložiska zlata v jílovském pásmu - Mokrsko a Čelina

Jílovské pásmo představuje typovou oblast Au-křemenné mineralizace. Mnoho ložisek zde bylo těženo po dlouhá období v historii, zároveň však představuje jednu z nejperspektivnějších oblastí do budoucna (Morávek 1992). Leží v geofyzikálně i geologicky hraniční zóně mezi proterozoickými a paleozoickými barrandienskými jednotkami a metamorfními jednotkami moldanubika. Jedná se o lineární strukturu (70 km dlouhou a až 6 km širokou) tvořenou horninami převážně svrchnopaleozoického stáří (640 – 700 Ma), které byly zvrásněny do antiklinální struktury a prošly regionální metamorfózou zelených břidlic během kadomského orogenního cyklu (550 – 650 Ma). Na styku s granitoidy středočeského plutonu jsou horniny jílovského pásma postiženy variskou kontaktní metamorfózou (Morávek 1992). Během rané fáze hercynského orogenního cyklu (320 – 360 Ma) došlo k intruzi středočeského plutonu. Intruze zahrnují diferenciované granitické horniny, většinou granodiority, křemenné diority a tonality, významně kontaminované asimilací vulkanických a sedimentárních hornin svrchnoproterozoického stáří (Pokorný a Jakeš 1985 in Morávek 1992).

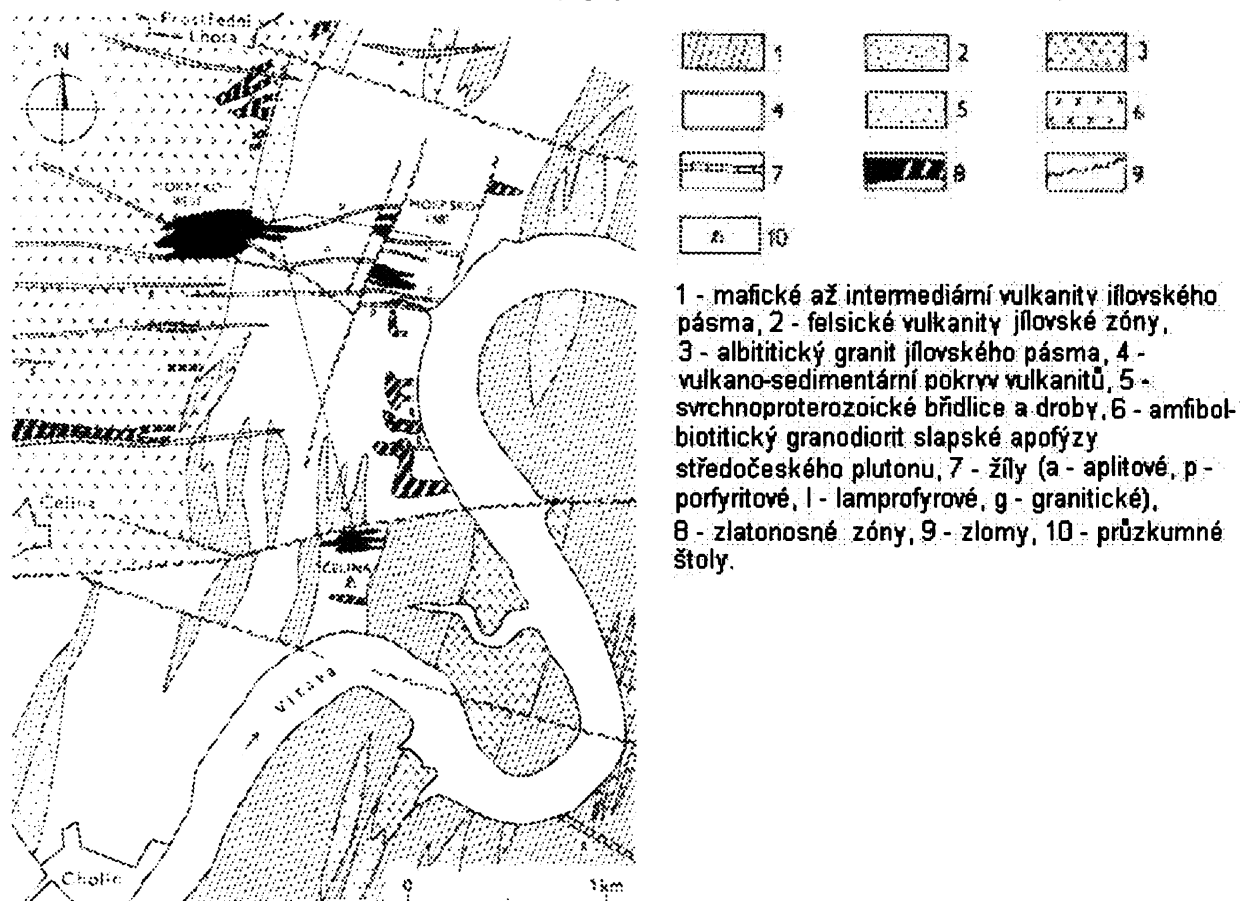
Zlatonosná ložiska jílovského pásma jsou vyvinuta jak ve vulkanitech, tak v žilných horninách svrchnoproterozoického až variského stáří; v některých úsecích zasahují i do okolních břidlic nejsvrchnějšího proterozoika a granitoidů středočeského plutonu. Morfologicky jsou žilného a žilnikového typu (místy s přechody do impregnačního zrudnění), parageneticky jsou typickým představitelem Au-křemenného zrudnění se zlatem vysoké ryzosti a charakteristickými doprovodnými minerály Bi, Te, Mo a W. Vedle zlatonosného zrudnění, které představuje dominantní typ mineralizace jílovského pásma, byla regionálním geochemickým výzkumem zjištěna sulfidická mineralizace Cu, místy v doprovodu se Zn, ojediněle i Pb (Morávek 1978 in Morávek 1996).

### 2.2.1. Mokrsko

Ložisko se nachází na levém břehu řeky Vltavy, cca 50 km jižně od Prahy (obr. 2). Je nejdůležitějším ložiskem zlata revíru Psí hory, který byl ve středověku částí extenzivně těžené oblasti s centrem v Novém Kníně. Těžba zlata je archeologicky dokázána od 13. století, první dochované písemné potvrzení je ale až z roku 1550. Přítomnost dvou keltských osad, tzv. oppid, spolu s rozsáhlým výskytem rozsypů zlata na vltavských břehách, pak ukazuje na těžbu už od dob keltského osídlení (3. – 1. stol. př. Kr.) (Morávek 1996).

V revíru Psí hory byla objevena tři Au-ložiska: Mokrsko-Východ, Mokrsko-Západ a Čelina, avšak intenzivnější těžba se tu nikdy nekonala. Celkové zásoby zlata se odhadují na cca 130 tun Au (Morávek et al. 1990) v rudách s nízkou kovnatostí (1,2 - 2,5 g/t zlata) (Zachariáš et al. 1997).

Obr. 2. Geologická mapa zlatonosného revíru Psí hory (přejato z Morávka et al. 1990 in Morávek 1996).



Východní část revíru Psí hory je tvořena svrchnoproterozoickými horninami Jílovského pásma, které byly metamorfovány v podmínkách amfibolitové facie (500 – 600 °C, ~ 4 kbar, Morávek et al. 1989 in Morávek 1992) během variského orogénu. Západní část je umístěná v amfibolit-biotitickém granodioritu středočeského plutonického komplexu (slapská apofýza).

Dominantním typem je Au-křemenná mineralizace, kterou reprezentují křemenné žíly, komplexy těchto žil a křemenné žilníky. Žilnou výplň většinou tvoří několik generací masivního, středně až hrubě zrnitého křemene (Morávek 1996). Křemenné žíly v granodioritu jsou většinou méně než 1 mm mocné a mohou dosáhnout intenzity až 100 žilek na metr. V kontaktní zóně a v hostitelských horninách jílovského pásma se žíly projevují jako diskrétní tělesa většinou 5 – 50 cm napříč (Cliff a Morávek 1995). Kromě křemene mohou být jalovými minerály také silikáty (mikroklin, amfibol, biotit) a akcesoricky i titanit. Mladší tenké žilky jsou mnohdy vyplněny kalcitem, stejně jako větší zlomové zóny (Morávek 1996).

Hlavními sulfidy na Mokrsku jsou arzenopyrit ± pyrhotin, na Čelině jsou hojnější pyrit a pyrhotin. Akcesoricky se vyskytují také přírodní Bi, maldonit, minerály Bi-Te-S a Sb (aurostibit, antimonit). Přírodní zlato vysoké ryzosti (> 945/1000) tvoří mikroskopické částice (X – X0 mm), ze kterých 70 %

je volné zlato v jalových minerálech a 20 – 30 % inkluze v arzenopyritu mikronových velikosti (Zachariáš et al. 1997).

#### Ložisko Mokrsko-Západ

Mokrsko-Západ je hlavním rudním tělesem celého revíru, hlavně díky své výjimečné mocnosti přesahující 200 m (v granodioritu). Au-mineralizace v granodioritu je představována hustým systémem příkrých paralelních X mm širokých křemenných žil v-z. trendu (Morávek 1996). Jejich mocnost kolísá od vlasových žilek po (výjimečně) 0,5 m, kolísavá je i jejich frekvence (Morávek 1992). Mocnější žíly vykazují stejný trend, ale různé sklony (na S i J), v jižní části ložiska se vyskytují i žilníky (Morávek 1996).

Ložisko je protkáno mnoha zlomy, které doprovází mylonitizace a hydrotermální alterace okolních hornin. Hlavní sz-jv. zlom křížící centrum ložiska je doprovázen mocnou žilou kersantitu, pozdější než Au-křemenná mineralizace (Morávek 1996).

Obsah sulfidů je nízký (většinou < 1 %), nejčastějším a téměř jediným představitelem je arzenopyrit, dále je přítomen pyrit, pyrhotin, místy molybdenit, scheelit; ze žilných minerálů je vedle křemene přítomen v menším množství kalcit, mikroklin, titanit, amfibol a biotit (Morávek 1992).

Zlato je většinou jemnozrné (mikrony až desítky mikronů), což se odráží i v jeho pravidelné distribuci (Morávek 1996), a jeho obsahy kolísají od 0,X do 30 g/t, v průměru 2 g/t v celé mocnosti rudní zóny (Morávek 1992).

#### Ložisko Mokrsko-Východ

Mokrsko-Východ se nachází v oblasti, kde se kříží dva hlavní strukturní směry: intenzivní břidličnatost ssv. směru, doprovázená poklesy stejného směru; a žíly granitického porfyru vz. trendu, společně s Au-křemennými žilami, představující projev tektonické zóny extenzního režimu (Morávek 1996). V-z. systém Au-křemenných žil se podobá tomu na Čelině, ale celá zóna je užší (přes 200 m) a frekvence výskytu žil je vyšší. Nejpodstatnější pohyby podél nejdůležitější zlomové zóny nastaly až po Au mineralizaci a rozdělují Mokrsko-Východ na dvě části (východní a západní), relativně posunutě o 200 m (Morávek 1996).

Křemenné žíly dosahují šířky až 1 m, mineralizované jsou i některé části porfyrických žil. Hlavní zóna křemenných žil je 70 m mocná. Nejčastějšími doprovodnými sulfidy jsou pyrit, arzenopyrit a pyrhotin, někde molybdenit. Okrajové části žil občas obsahují agregáty biotitu a obecného amfibolu. Zlato je jemnozrné (do 80 mikronů) a stejně jako na ostatních ložiskách je doprovázeno jemnozrnými agregáty Bi a Bi-Te minerálů, vzácně i Sb minerály (aurostibit, antimón). Průměrné obsahy zlata v individuálních částech ložiska dosahují hodnot mezi 1,5 a 4 g/t. Celkové rezervy byly vyčísleny na téměř 30 t zlata (Morávek 1996).

## Ložisko Čelina

Ložisko se nachází v jižní části revíru v tufitické formaci s vrstvami kyselých a bazických láv, hlubší část také v albitickém granitu. Zásoby ložiska byly odhadnuty na přibližně 7 milionů tun rudy (Morávek 1996). Zrudnění je tvořeno systémem paralelních křemenných žil vz. směru, místy až přes 0,5 m mocných, oddělených téměř jalovými hydrotermálně alterovanými horninami. Celá rudní zóna dosahuje mocnosti 100 – 130 m a je ověřena na délku až 400 m (Morávek 1992). Mocnost žil se většinou pohybuje od několika centimetrů do 0,2 m, na některých místech dosahuje až 0,5 m (Morávek 1996).

Ekonomicky zajímavé zrudnění není vyvinuto v celé mocnosti této zóny, ale lokalizuje se do několika paralelních pásem (Morávek 1992), obsahy Au kolísají od X0 do 100 g/t, průměrně 1,5 – 2,8 g/t. Na rozdíl od ostatních ložisek v revíru se pak zde běžně nachází zlato i v makroskopické podobě, hlavně na kontaktech křemenných žil s okolními horninami (Morávek 1996).

Co se týče sulfidů, tak nejhojnějšími představiteli jsou pyrit a pyrhotin, na některých místech je hojný i molybdenit (Morávek 1996). Ekonomicky zajímavou doprovodnou složkou zlatonosné mineralizace je wolfram, jehož obsahy dosahují až 1 %. Je vázán na přítomnost scheelitu a jeho distribuce je nepravidelná (Morávek 1992). Scheelitová mineralizace je starší než Au-křemenné žíly, které jí prochází (Morávek 1996).

## Výsledky studia fluidních inkluzí na ložisku Mokrsko-Západ

Mladší primární inkluze v křemenných žilách odpovídají  $\text{CO}_2 \pm \text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$  fluidům a obsahují tedy téměř čistý  $\text{CO}_2$  s malou příměsí ostatních plynů (Boiron et al. 2001). Fluidní inkluze homogenizují za teplot od 310 do 350 °C a salinita odpovídá hodnotám 1 – 9 hm. %  $\text{NaCl}_{\text{ekv}}$ .

Pozdní fluida vyhojila mikrotrhliny dvou výrazně odlišných orientací. Fluida  $\text{CO}_2 - \text{CH}_4 \pm \text{N}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$  jsou pravděpodobně nejstarší a jsou spjata s plochami fluidních inkluzí vz. směru.  $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$  fluida spojená s fluidními inkluzemi sj. směru a mikrotrhlinami představují mladší typ. Salinity těchto fluid kolísají v rozmezí 1 – 9 hm. %  $\text{NaCl}_{\text{ekv}}$ , a teploty homogenizace odpovídají hodnotám 140 – 300 °C (Zachariáš et al. 1997).

## Izotopové složení fluid (Mokrsko-Západ)

Izotopové studie se omezily pouze na stanovení izotopů O a S, neboť karbonátové minerály spojené s Au-mineralizací byly nalezené jen v mikroskopickém měřítku a nedovolovaly tak studium izotopů C. Každopádně, izotopové složení fluid pro  $\delta^{18}\text{O}$  za teplot 350 °C odpovídalo hodnotám mezi +4,7 a +8,4 ‰ (SMOW) a pro  $\delta^{34}\text{S}$  +0,8 až +4,1 ‰ (CDT) (Zachariáš et al. 1997).

## 2.3. Ložiska zlata v oblasti moldanubika - Kašperské Hory a Kasejovice

### 2.3.1. Kašperské Hory

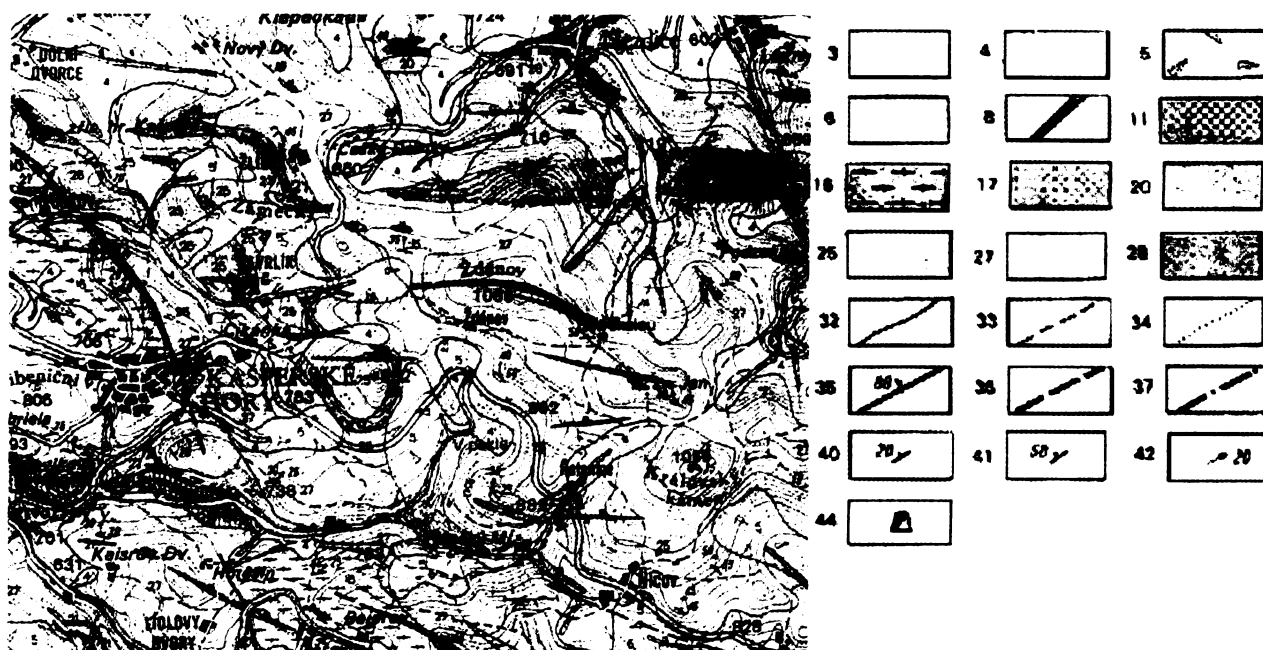
Oblast jihozápadních Čech byla známá objevy zlata už od dob Keltů (cca 500 př. Kr.; Morávek 1996). Začátek hlubinného dobývání, kterému předcházelo rozvinuté rýžování, je datován na konec 13. nebo začátek 14. století. Největšího rozkvětu dosáhlo za doby Lucemburků, kdy se těžilo ve městě i jeho okolí (Morávek 1992). Městu Kašperské Hory byl dán titul těžebního města v roce 1345 a patřilo k nejdůležitějším revírům v Českém království. Většina dolů však, bohužel, dosáhla hloubky jen několik desítek metrů. Těžba prakticky skončila za husitských válek v 15. století, částečně se obnovila v 17. století, aby poté znovu poklesla (Morávek 1996). Poslední dvě období aktivní hornické činnosti proběhly v letech 1803 – 1846 a 1916 – 1923 na štolách Josef, Bedřich, Kristýna, František a Ždánov (Morávek 1992).

Kašperskohorský revír je situován ve vysokometamorfním terénu moldanubika (obr. 3), které je zde tvořeno hlavně biotitickými (para)rulami s občasnými vložkami jiných hornin (Ďurišová et al. 1995). Významný litologický horizont představují biotitické kvarcity, tvořící až 80 m mocnou polohu v podloží zlato-scheelitového zrudnění v údolí Zlatého potoka a Losenice. Jejich vznik je pravděpodobně spjat s přínosem SiO<sub>2</sub> během vulkanické nebo hydrotermální činnosti. Magmatické horniny jsou zastoupeny drobnými tělesy muskoviticko-biotitických granitů a jejich žilných ekvivalentů – biotitickými žulovými porfyry. Mimo tato tělesa jsou přítomna dvě tělesa biotitických ortorul adamelitového složení, tvořící antiklinály protažené ve směru SZ-JV (Morávek 1992).

Krystalinická série Kašperských Hor prošla několikastupňovým metamorfním vývojem, v němž rozlišuje Fiala (1989 in Morávek 1992) 4 fáze:

1. epizonální metamorfóza, provázená vznikem sekrečního křemene;
2. středně teplotní metamorfóza s vyššími tlaky a asociací granát-kyanit-staurolit;
3. výše teplotní metamorfóza v amfibolitové facii v asociaci sillimanit-ortoklas provázená migmatitizací s oddělením křemen-živcového mobilizátoru;
4. retrogradní metamorfóza spojená s regionální muskovitizací a postihující většinu hornin na ložisku, s výjimkou nejmladších hornin celého území – biotitických žulových porfyrů a muskovit-biotitických granitů.

Obr. 3. Geologická mapa okolí Kašperských Hor (přejato z Pelce 1994).



Vysvětlivky: 3 – deluviofluviální hlíny, písčité hlíny a hlinité písky; 4 – deluviální a deluviálně soliflukční sedimenty; 5 – deluviální převážně kamenité až blokové sedimenty; 6 – degradované glacigenní sedimenty; 8 – biotitický žulový porfýr; 11 – leukokráttní drobnozrná až hrubozrná muskovit-biotitická žula; 16 – biotitická ortorula; 17 – leptynit; 20 – krystalický vápenec, místy s polohami erlánu; 25 – masivní biotitická a sillimanit-biotitická pararula, s přechody do sillimanit-biotitické migmatitizované pararuly; 27 – sillimanit-biotitická migmatitizovaná pararula, převážně páskovaná, s přechody do masivní biotitické pararuly; 28 – cordierit-biotitická silně migmatitizovaná pararula převážně páskovaná, až migmatit-stromatitového typu, místy s muskovitem a sillimanitem; 32 – zjištěná hranice hornin, 33 – pravděpodobná, přesně nezjištěná hranice hornin; 34 – petrografický přechod hornin; 35 – zlom ověřený (se známým úklonem); 36 – zlom předpokládaný nebo nepřesně lokalizovaný; 37 – zlom předpokládaný, zakrytý mladšími útvary; 40 – foliace metamorfitů; 41 – nevrstevní břidličnatost plutonických hornin; 42 – osa vrásy; 44 – ústí štoly v provozu.

Stavba tohoto terénu je komplikovaná především kvůli přítomnosti několika tektono-stratigrafických jednotek. Komplexní tektonika je výsledkem variského orogénu. Metamorfóza v amfibolitové facii je většinou variského stáří (340 – 350 Ma). Moldanubické horniny byly vystavené natavení a intrudovány granitickými rulami a granity. Revír leží mezi dvěma takovými intruzivními tělesy – středočeským a moldanubickým batolitem. Metamorfni a intruzivní vývoj moldanubika byl doprovázen a následován rychlým výzdvihem. V dobách klastické sedimentace v permokarbonských pánvích byly tyto metamorfni horniny již na povrchu (Morávek 1996).

Regionální střižná zóna, sahající od 30 do 40 km ve v-z. až vjv-zsz. směru, hostí křemenné žíly o mocnosti přibližně 1,5 – 2 km. Střižná zóna vznikla během rychlého výzdvihu moldanubika a předcházelo a současně doprovázelo ji umístění granitického magmatu (330 – 300 Ma; Ďurišová et al. 1995).

Au-mineralizace je vyvinutá ve dvou zónách – severní, Těšov, známá pouze na základě zbytků starých důlních prací, geochemických anomálií a čtyř vrtů; a jižní, nazývaná Suchý vrch nebo také

Zlatý potok, která je mnohem více prozkoumaná. Kromě starých povrchových prací a štol Kristýna a Josef je největším zdrojem geologických informací štola Naděje (Morávek 1996).

#### Oblast Suchého potoka (Zlatého vrchu)

Zlatonosná mineralizace je vázaná na křemenné žíly a prokřemenělé polohy v biotitických plagioklasových pararulách (Morávek 1992). Morfologie těchto žil je velmi složitá. Jsou kontrolovány C, S, antitetickými a subhorizontálními strukturami (S struktury mají největší význam; Morávek 1996). Na základě morfologie a strukturní pozice rozlišujeme 4 typy křemenných žil:

- 1) C-typ: typické žíly sledující C plochy mají páskovitou strukturu a odrážejí několikanásobné otevření a souběžné vyplnění (Morávek 1996), jsou reprezentovány hlavně deformovaným a rekrystalizovaným křemenem, místy s biotitem a chloritem (Ďurišová et al. 1995).
- 2) E-typ: Extenzní žíly se obvykle objevují na podloží hlavní žíly (Morávek 1996), jsou většinou slabě deformované, místy se zrný oligoklasu a chloritu podél kontaktu s okolní horninou (Ďurišová et al. 1995).
- 3) S-typ: žíly sledující S<sub>2</sub> foliaci, křemen je místy rekrystalizovaný migrací na hranici zrn, křemen je lokálně rekrystalizovaný kvůli migraci na hranici zrn a doprovázen často muskovitem a plagioklasem (Morávek 1996).
- 4) L-typ: sledují S<sub>2</sub> foliaci, ale jejich křemen není rekrystalizovaný a je lokálně doprovázen albitem a muskovitem (Morávek 1996).

Různé typy žil se na mnohých místech překrývají a vznikají tak komplikované a nepravidelné tvary (Ďurišová et al. 1995). S- a L-typy se liší také v charakteristice fluidních inkluzí (Morávek 1996).

Mocnost Au-křemenných žil se pohybuje od několika dm do 37 m, v průměru 3,0 m, a obsahy Au kolísají od 0,1 do 64 g/t na 1 m mocnosti (Morávek 1992).

Zlato se vyskytuje jako přírodní zlato (většinou 15 μm, max. do 100 μm) vysoké ryzosti (950/1000), nebo tvoří sloučeniny s Bi-Te minerály (tsumoit, hedleyit, tetradymit, joséit, bismutit, přírodní Bi aj.). Velmi vzácně se vyskytují samostatné Au-minerály (maldonit, aurostibit a jiné). Naopak poměrně hojné jsou submikroskopické inkluze (< 1 μm) přírodního zlata a Au-minerálů v arzenopyritu, křemeni, molybdenitu, chloritu či gersdorffitu (Pertoldová et al. 1993 in Morávek 1996).

#### Výsledky studia fluidních inkluzí

Fluidní inkluze v křemeni jsou podobné ve všech strukturních typech žil. Jsou přítomny ve velkém množství, ale jejich velikost (< 5 μm) a několikanásobná deformace a rekrystalizace ztěžují jejich výzkum. Křemenná zrna jsou protkána sítí vyhojených mikrotrhlin doprovázených fluidními



inkluzemi. Na základě mikrotermometrických dat pak byly vyčleněny čtyři typy fluidních inkluzí (Ďurišová et al. 1995):

- 1) CO<sub>2</sub>-bohaté inkluze: objevují se hlavně v úlomcích či krátkých nepenetrativních vyhojených trhlinách v křemenných zrnech; CO<sub>2</sub>-bohatá fáze je kapalná s příměsí CH<sub>4</sub> (1 – 5 mol. %) a N<sub>2</sub> (0 – 10 mol. %). Většina inkluzí je za pokojové teploty jednofázová, v žilách E-typu byly zjištěny dvoufázové inkluze (H<sub>2</sub>O až do 40 obj. %). H<sub>2</sub>O fáze v těchto fluidních inkluzích je 3 – 9 hm. % NaCl<sub>ekv.</sub> roztokem. Fluidní inkluze většinou dekripitují před homogenizací.
- 2) H<sub>2</sub>O-inkluze: sledují planární uskupení fluidních inkluzí přes několik zrn, obsahují roztoky s nízkou salinitou (2 – 8 hm. % NaCl<sub>ekv.</sub>) a homogenizují při 160 – 280 °C.
- 3) N<sub>2</sub>-bohaté inkluze: tyto jednofázové plynné inkluze se vyskytují kolem planárních uskupení fluidních inkluzí, některé z nich mají dokonce i stejnou orientaci jako H<sub>2</sub>O-inkluze. Dusík převažuje (68 mol. %) nad metanem (25 mol. %) a CO<sub>2</sub> (7 mol. %).
- 4) CO<sub>2</sub> plynné jednofázové inkluze: jsou velmi vzácné a vyskytují se podél trailů fluidních inkluzí. Reprezentují pravděpodobně fluida spojená se vznikem nejmladších kalcitových žilek protínajících celý horninový komplex.

#### Výsledky studia stabilních izotopů

Hodnoty  $\delta^{18}\text{O}$  křemene se pohybují od +11 do +12 ‰ (SMOW) v žilách typu C a L a od +14 do +16 ‰ v žilách typu S a E. Hodnoty  $\delta^{18}\text{O}$  vypočítané pro fluida z hodnot  $\delta^{18}\text{O}$  křemene a izotopových teplot jsou téměř identické: +9,7 ‰ pro E-typy a +9,5 až +10,1 ‰ pro L-typy. Z těchto dat lze vyvodit, že složení fluid, ze kterého různé typy křemenných žil vznikaly, bylo téměř konstantní. Rozdíly v izotopovém složení kyslíku křemene lze interpretovat jako výsledek změn teplot během vzniku žil (Ďurišová et al. 1995). Spočítané izotopové složení fluid pro obě skupiny žil je mezi +9 a +10 ‰ a to je v rozsahu metamorfních fluid a na horní hranici magmatických fluid (Morávek 1996).

#### 2.3.2. Kasejovicko-bělčická oblast

Na rozsáhlém území mezi Kasejovicemi a Nekvasovy se zlato získávalo už od dávných dob (Morávek 1992), nejstarší zprávy o těžbě jsou v této oblasti datovány do let 1336 – 1338 (Zachariáš et al. 1997). Nejdříve se samozřejmě těžilo rýžováním z náplavů, ale zpracovávána byla i eluvia a deluvia v místech primárního výskytu. Bohužel, s přechodem k těžbě ve větších hloubkách došlo k úpadku dolování. Poslední těžbu prováděla protektorátní správa v letech 1941 – 1944 v oblasti Hor a šachty Jakub u Kasejovic. Ložiska byla pro nepravidelný vývoj a malou mocnost vyhodnocena jako nedobyvatelná (Koutek 1946 in Morávek 1992).

Rudní žíly kasejovicko-bělčického revíru tvoří regionálně významný pruh vsv-zjz. směru v délce cca 36 km mezi Nekvasovy a Kramolínem na Z a Bělčicemi na V, probíhající okrajem středočeského plutonu a jeho pláštěm, zejména migmatity moldanubika (Litochleb 1984). Severně a

západně od studovaného území leží tepelsko-barrandienské proterozoikum a rožmitálská kra, východně a jihovýchodně je ukončení jílovského pásma a mirovický metamorfovaný ostrov, v západní části pak klatovská apofýza středočeského plutonu. Revír je omezován na severovýchodě systémem jáchymovského hlubinného zlomu, na severozápadě klatovským hlubinným zlomem (Váňa et al. 1989).

Zlatonosné křemenné žíly, žilky a četné odžilky nepravidelného prostorového vývoje, kovnatosti a různých směrů představují spíše výplně drobných tektonických poruch, případně systému trhlin v granitoidech, než výplně otevřených poruch většího významu (Litochleb 1984)

Oblast je většinou rozdělována do dvou rudních revírů – kasejovického na západě a bělčického na východě, které jsou odděleny 3 až 5 km širokou zónou bez primární Au-mineralizace (Koutek 1946, Vlašimský 1985 a Váňa et al. 1988 in Zachariáš et al. 1997).

#### Západní revír – kasejovický

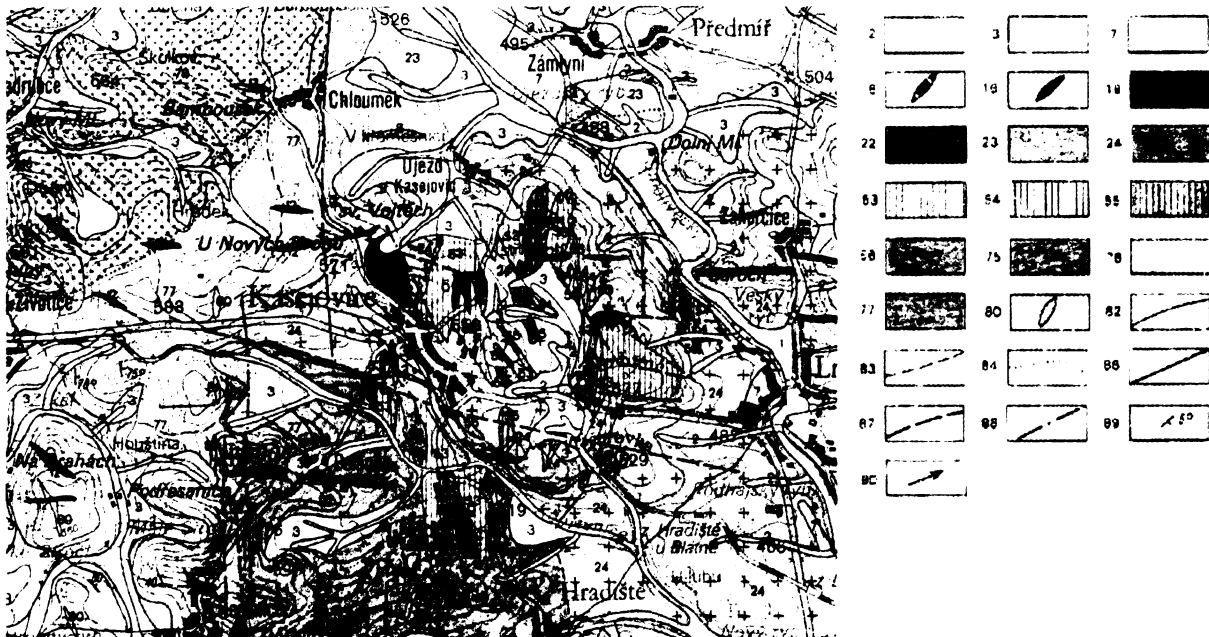
V kasejovickém revíru (obr. 4) jsou zlatonosné křemenné žíly umístěny v pararulách a migmatitech pestré série moldanubika. Hlavní žíly mají sv.-jz. směr, úhel sklonu 40 – 80° jv. a sledují zlomové zóny s mylonity. Vykazují variabilní mocnost, obvykle však nepřesahují 0,5 m (Zachariáš et al. 1997). Ojedinele v místech většího tektonického porušení přecházejí v málo mocné (1 – 2 m) žilníkové struktury krátkého průběhu (Morávek 1992). Obsah zlata v křemenných žilách dosahuje místy 50 g/t. Žíly jsou čočkovité, vysoce nepravidelné a nespojitě. Přítomno je i velké množství malých žilek různých orientací, mocností pod několik cm a nízkými obsahy zlata (< 2 g/t) (Zachariáš et al. 1997).

Mineralogie kasejovického revíru byla intenzivně studována již od začátku 20. století Hofmannem, Slavíkem, Sobotkou a dalšími (Morávek et al. 1992 in Zachariáš et al. 1997). Nové studie byly vytvořeny Litochlebem a Mrázkem (1984 in Zachariáš et al. 1997), Litochlebem a Šreinem (1994), Malcem et al. (1990 in Zachariáš et al. 1997) aj.

Na základě makrotextur, mikroskopického pozorování a paragenetického výzkumu byla pro lokalitu Kasejovice - důl Jakub vyčleněna 4 vývojová stádia Au-mineralizace (Litochleb 1998):

- 1) křemenné (wolframit, scheelit – křemen I, apatit, rutil, turmalín – arzenopyrit, pyrit I),
- 2) zlatonosné (křemen II, muskovit, chlorit – pyrit II, pyrotin, chalkopyrit I, molybdenit – ryzí bismut, bismutin, Bi-sulfotelluridy, zlato I),
- 3) polymetalické (Sb-bismutin, kobellit, Bi-jamesonit, Bi-berthierit, Bi-andorit, Ag-tetraedrit, chalkopyrit II, zlato II),
- 4) kalcitové (kalcit, dolomit, pyrit III).

Obr. 4. Geologická mapa okolí Kasejovic (přejato z Žezulkové 1987).



Vysvětlivky: 2 – deluviofluviální hlinité písky, písčité a jílovité hlíny; 3 – deluviální a deluviálně soliflukční jílovito-písčité a písčité hlíny a hlíny s úlomky hornin; 7 – fluviální písčité šterky a jily; 8 – žilný křemen; 16 – granodioritový porfyr; 19 – drobnozrná dvojslídňá a biotitická rula; 22 – kataklastická bioklastická žula (polánecký typ); 23 – biotitický granodiorit a amfibolitem (základní varieta blatenského typu); 24 – amfibol-biotitický granodiorit a křemenný diorit (tmavá varieta blatenského typu); 53 – pyroxen-amfibolické, amfibol-biotitické rohovce s vložkami biotitických a muskovit-biotitických rohovců; 54 – křemenný rohovec s grafitem; 55 – metamorfovaný ryolit a ryodacit a jejich pyroklastika; 56 – amfibolická a biotitická ortorula; 75 – biotitická ortorula; 76 – biotitická a sillimanit-biotitická pararula; 77 – cordierit-biotitická migmatitizovaná pararula; 80 – erlán; 82 – zjištěná hranice hornin; 83 – pravděpodobné, přesně nezjištěná hranice hornin; 84 – petrografický přechod hornin; 84 – petrografický přechod hornin; 86 – zlom známého průměru; 87 – zlom předpokládaný; 88 – zlom předpokládaný, zakrytý mladšími útvary; 89 – směr a sklon vrstev; 90 – foliace metamorfitů; usměrnění minerálů.

Hlavním nerudním minerálem je křemen s masivní či jemně páskovanou texturou (méně častá je brekciovitá textura). Masivní mléčný křemen většinou vykazuje žádné nebo velmi nízké prvky duktilní deformace (undulózní zhášení) (Zachariáš et al. 1997).

Pro stádium 2 jsou typické těsné srůsty minerálů a vzájemné nahrazování textur. Zlato obsahuje až 8,5 hm. % Ag. Důležité je nahrazování přírodního bismutu bismutinem. Minerály stádia 3 jsou spojené s pozdními přínosy fluid podél mikrotrhlin, což se projevilo nahrazením starších Bi-S a Bi-Te-S minerálů jejich Sb analogy (Zachariáš et al. 1997). Nejmladší a nevýrazně vyvinuté kalcitové stádium je zastoupeno kalcitem, dolomitem a pyritem III, místy v drúzovitém vývoji (Litochleb et al. 1990).

Z křemenné žiloviny byla izolována a analyzována zlata dvou ryzostí (Malec a Novák 1982 in Morávek 1992): jednak zlato vysoké ryzosti (900 – 1000/1000), náležející k zlatonosnému vývojovému stádiu, jednak zlato nižší ryzosti (700 – 875/1000), se zvýšeným podílem Hg, pravděpodobně náležející k polymetalickému vývojovému stádiu.

Východní revír – bělčický

Hostitelskými horninami v bělčickém revíru jsou horniny středočeského plutonu (blatenský granodiorit) (Zachariáš et al. 1997). Zlatonosné zrudnění je vázáno na systém křemenných žil a odžilků sv. a sz. směru s proměnlivým úklonem 45 – 80° k JZ a JV o mocnosti 1 – 100 cm a kovnatostí 0,2 – 37,5 g/t Au. Žíly mají čočkovitý vývoj, rychle mění sklon a jsou provázány častými odžilkami. Průběh některých žil je porušen mladšími mylonitovými poruchami sz. směru do mocnosti 1 m (Litochleb 1984).

Textury žil a minerální parageneze jsou podobné jako u Kasejovic. Liší se však lokálními výskyty molybdenitu, totální absencí wolframitu a hojnou přítomností scheelitu (Zachariáš et al. 1997).

Na základě výzkumu Hofmanna a Slavíka (1913 in Litochleb 1984) je minerální parageneze žil v Újezdci u Bělčic poměrně jednoduchá, tvořená jemnozrnným křemenem s vtroušeninami pyritu, pyrhotinu, arzenopyritu a molybdenitu s velmi vzácným výskytem tzv. šedých rud a zlata. Na minerálním složení žil se kromě křemene podílí scheelit, arzenopyrit, pyrhotin, pyrit, chalkopyrit, molybdenit, ryzí bismut, bismutin, joséit, tetradymit a zlato společně s K-živcem, sericitem, chloritem a kalcitem (Litochleb 1984).

Křemen prokazatelně tvoří nejméně dvě generace. Starší křemen I je bělavý až čirý, místy téměř sklovitého vzhledu, silně rozpraskaný, středně až hrubě zrnitý a výrazně undulózní. Kvantitativně převládá nad mladším křemenem II, který jej po trhlinách zatlačuje a proniká spolu se sulfidy. Křemen I přechází v některých partiích křemenných žil do křemene pegmatitového typu s hojnějším K-živcem a molybdenitem. Mladší šedobílý až bílý křemen II je drobnozrnný, někde až jemnozrnný, rozpraskaný a undulózní se zubovitou hranicí zrn. Rudní minerály jsou mladší než křemen II (Litochleb 1984).

Zlato se vyskytuje ve formě alotriomorfních až hypidiomorfních zrněk v křemeni (velikost 10 – 40  $\mu\text{m}$ , místy až 125x170  $\mu\text{m}$ ) nebo okrouhlých inkluzí o velikosti několika  $\mu\text{m}$  v doprovodných rudních minerálech. Jemně disperzní zlato převládá. V studovaných vzorcích zlato nejčastěji srůstá s bismutem, bismutinem, telluridy, molybdenitem, pyrhotinem a scheelitem. Má světle žlutou, místy sytě žlutou barvu se slabě načervenalým odstínem. Větší zrna zlata jsou většinou světlejší než drobné inkluze, patrně jde o dva typy zlata s rozdílným podílem stříbra (Litochleb 1984).

### Výsledky studia fluidních inkluzí

Fluidní inkluze byly studovány pouze v křemenných žilách (Zachariáš et al. 1997, Zachariáš a Pudilová 2002), a to jak v Kasejovicích (důl Jakub), tak v Bělčicích (důl Hory u Kocelovic a štola Barbora). Mezi charakteristikami inkluzí nebyly na lokalitách nalezeny žádné větší rozdíly.

Primární inkluze téměř vždy obsahovaly H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-solné roztoky o nízké salinitě (1,5 – 3,0 hm. % NaCl<sub>ekv.</sub>) a měly různý stupeň zaplnění. Teploty tání pevného CO<sub>2</sub> (od -62 °C do -58,2 °C) pak potvrzují predominanci CO<sub>2</sub> nad CH<sub>4</sub> či N<sub>2</sub> ve fluidu. CO<sub>2</sub>-fáze ve fluidních inkluzích homogenizuje vždy na kapalinu (od -8 °C do +30 °C). Teploty celkové homogenizace (260 – 360 °C) pak odrážejí

heterogenizaci H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-fáze, a tudíž pouze z teplot fluidních inkluzí odpovídajících koncovým členům fázi lze odhadnout teploty při zachycení fluid (a pravděpodobně i vznik křemene). Tyto podmínky jsou podobné u obou lokalit.

Sekundární inkluze jsou všechny striktně vodné, nebyla zjištěna přítomnost dalších plynů.

Jelikož většina zlata je vázaná na mikrotrhliny v křemenu I, je možné, že Au-mineralizace je spjatá s nejstarší generací pozdních fluid, tzn. teploty 190 – 240 °C a tlaky ≤ 1 kbar. Hlavní generace křemene vznikla při 280 ± 20 °C a 2,1 – 1,0 kbar.

#### Izotopové složení fluid

Analyzovaný křemen ( $\delta^{18}\text{O}$ : +13,9 a +13,6 ‰ SMOW) a wolframit ( $\delta^{18}\text{O}$ : +7,5 a +8,1 ‰ SMOW) z dolu Jakub v kasejovickém revíru nejsou spolu v izotopové rovnováze. Pro odhadovanou teplotu vzniku křemene bylo spočítáno izotopové složení fluid  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ : +5,5 a +7 ‰ SMOW (Zachariáš a Pudilová 2002).

### 3. METODY EXTRAKCE FLUID Z INKLUZÍ A JEJICH IZOTOPOVÉHO STUDIA

Studium stabilních izotopů je důležitým nástrojem v mnoha odvětvích přírodních věd. Průkopníkem v tomto oboru byl Harold Urey (1893 - 1981), který položil jeho teoretické základy a byl i hlavním iniciátorem jeho aplikací do geologických věd. V současné době se stabilní izotopy používají pro studium jak vysokoteplotních magmatických a metamorfních systémů, tak pro studium systémů nízkoteplotních (paleoklimatologie, diagenese, environmentální aplikace, aj.). Přehled poznatků z posledních let shrnuje např. práce Valley a Cole (2001).

Izotopové složení vody spojené se vznikem fosilních hydrotermálních ložisek může být buď změřeno přímo z vody zachycené ve fluidních inkluzích (D, O), nebo vypočteno z izotopového složení vody vázané v minerálu (D), či vypočteno z izotopového složení samotného minerálu (O) pro uvažovanou teplotu vzniku minerálu (Attendorn a Bowen 1997). Poslední dva jmenované postupy však nelze jednoduše aplikovat, pokud minerál prošel otevřeným systémem a původní izotopové složení minerálu není zachováno (Frezzotti et al. 2000).

Přímějším postupem je proto měření izotopového složení fluid, které zůstaly zachovány v minerálu jako fluidní inkluze. Tento postup vychází z předpokladu, že izotopové složení bylo během geologické doby uchováno a výměna mezi fluidem v inkluzi a okolní horninou byla zanedbatelná (Dallai et al. 2004). Abychom mohli složení fluidní fáze změřit, je nutné ji nejprve z inkluze extrahovat. V podstatě existují dvě možnosti, a to extrakce z jednotlivých inkluzí, nebo uvolnění celkových populací inkluzí.

#### 3.1. Extrakce fluidní fáze z jednotlivých inkluzí

Piperov a Penchev (1982) popsali proceduru získání fluidní fáze pomocí „propíchnutí“ samotné inkluze – zavedli do ní kapiláru a vodu odvedli pryč. Podobný postup zvolili např. Genty et al (2002): nad fluidní inkluzí ruční vrtačkou udělali 0,4-mm díru (prach z minerálu je během vrtání odváděn malým „vysavačem“, vrtání se provádí za nízké rychlosti, aby se předešlo přehřátí vrtačky a jakékoli frakcionaci izotopů při dopravování se k inkluzi) a když inkluze dosáhli, do otvoru vsunuli malou ruční stříkačku o stejném průměru a extrahovali vodu, kterou ihned vstříkli do spektrometru. Při každé extrakci je z inkluze získáno okolo 3  $\mu$ l vody a proces se opakuje se tak dlouho, dokud v inkluzi nějaká voda zbývá.

Modernější metodou je použití laseru, který se zaměří na fluidní inkluzi a zahřeje ji na vysokou teplotu až dekriptuje a uvolní fluida. Ta se pak odvedou na další měření.

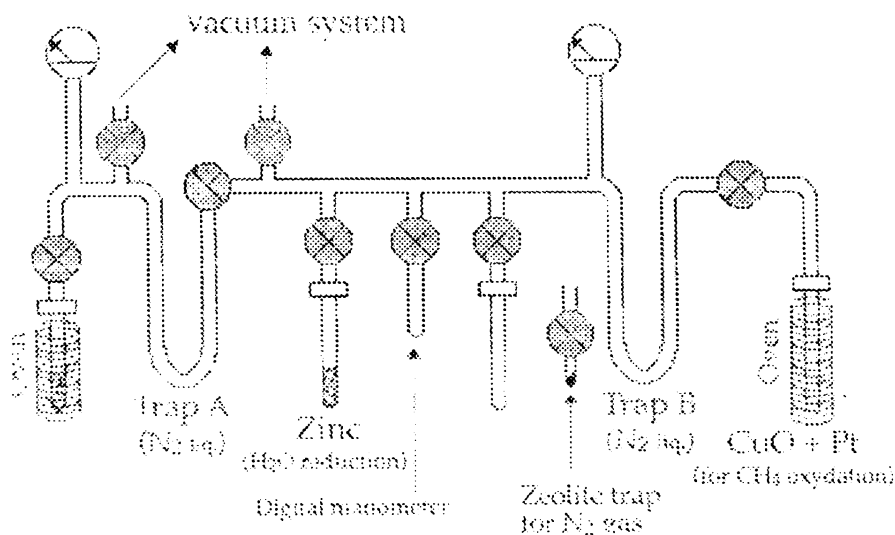
### 3.2. Uvolnění celých populací inkluzí

Ve výše uvedených metodách autoři pracovali na inkluzích o velikosti milimetrů, což je v přírodě vzácné. Obvykle mají inkluze mikronové rozměry, takže musí být uvolněné celé populace inkluzí, aby se vytvořil dostatek materiálu pro analýzu. Metody založené na celkové extrakci dělíme na termální a mechanické. Obě jsou destruktivní. Všechny pokusy o nedestruktivní analýzy (např. Ramanova spektroskopie – Marshall et al. 1994) nevedly k uspokojivým výsledkům pro geologický výzkum kvůli detekčním limitům přístrojů či analytické reprodukovatelnosti. Mechanické metody jsou zastoupené drcením a mletím ve vakuu, termální pak metodou dekripitace.

#### Termální dekripitace

Proces zahřátí hostitelského minerálu a dekripitace inkluzí byl úspěšně použit pro extrakci fluid z různých minerálů, např. z křemene, kalcitu, fluoritu, barytu, titanitu, galenitu a halitu. Termální dekripitace je jednoduchá a levná metoda – vzorky jsou umístěny do ampule a odplyněny a ampule je poté zahřána pomocí pece (obr. 5). Stupeň zahřátí nezbytný pro dekripitaci závisí na změnách tlaku fluid uvnitř inkluze (Dallai et al. 2004). Pokud rozdíl mezi vysokým tlakem uvnitř inkluze a nižším tlakem hostitelského minerálu přesáhne pevnost minerálu, dojde k popraskání minerálu v okolí inkluze, aby tyto mohly expandovat a uvolnit tlakový rozdíl. Tento proces se nazývá dekripitace a teplota, při které je dosažen, se označuje jako  $T_d$  (Roedder 1984).

Obr. 5. Laboratorní linka pro extrakci plynů a vody z fluidních inkluzí metodou termální dekripitace a pro následnou konverzi  $H_2O$  na  $H_2$  a  $CH_4$  na  $CO_2$  a  $H_2O$  (přejato z Dallai et al. 2004).



Tuto metodu použil ve svém výzkumu např. i Simon (2001), který extrahoval vodík z fluidních inkluzí křemene. Vzorky o hmotnosti kolem 5 g jsou uzavřeny v molybdenové trubce, sušeny asi 12 hodin při 150 °C ve vakuu ( $10^{-3}$  bar) k eliminaci vzdušné vlhkosti na povrchu zrn a poté zahřány na

1200 °C v indukční peci. Extrahovaná voda je redukována na H<sub>2</sub> pomocí horkého uranu (850 °C), ten je adsorbován na aktivní uhlí při teplotách a ihned změřen na hmotovém spektrometru.

Metoda, která naopak selhala při extrakci fluid z inkluzí, byla opřena o dekripitaci vyvolanou roztavením hostujícího minerálu. Dallai et al. (unpublished in Dallai et al. 2004) zahřival a taval křemenný xenolit v bazaltu za teplot vyšších 1200 °C pro získání CO<sub>2</sub>. Žádná dekripitace ani uvolnění CO<sub>2</sub> nebylo zjištěno do teploty přesahující 1460 °C. Při této teplotě se křemen (a s ním i křemenná ampule) roztavil a ve vzorku se objevily novotvořené bubliny. Ty byly interpretovány jako plyn, který nemohl uniknout z viskózního materiálu. Jediným plynem, který se uvolnil již při 600 °C, byla vodní pára.

Velké nevýhody termální dekripitace jsou: (1) metoda není vhodná pro inkluze v hydratovaných horninách (Kazahaya a Matsuo 1985 in Dallai et al. 2004), (2) existuje možnost vzájemné chemické reakce uvolněných plynů během opakovaného zahřívání, (3) inkluze o nízké hustotě homogenizující na páru nebudou dekripitovat kvůli nízkému tlaku uvnitř inkluze, (4) vyskytují se problémy při extrakci inkluzí z kalcitu či dolomitu (kalcit se začíná rozkládat kolem 450 °C). Z rozkladu karbonátu může být uvolněn CO<sub>2</sub>, který se smíchá s CO<sub>2</sub> z fluidních inkluzí. Karbonátové horniny by se proto neměly zahřívát nad teplotu 150 °C (Dennis et al. 2001).

### Oxidační pyrolýza

Metoda oxidativní pyrolýzy je používána hlavně pro stanovení redukováného uhlíku z minerálů, které vznikly za vysokých teplot (olivín, pyroxen, vulkanická skla). Hodnoty  $\delta$  plynů extrahovaných pomocí této metody představují izotopové složení směsi plynů, konkrétně plynu z fluidních inkluzí a plynné fáze rozpuštěné v krystalu. Proto jsou naměřené hodnoty uhlíku korelovány na množství těchto dvou komponent a musí být brán v potaz možný efekt izotopové frakcionace (Nadeau et al. 1990). Při tomto procesu jsou vzorky v předem vypálené nádobě z křemenného skla odplyněny a vzorek je zahříván na teploty 400 – 500 °C kvůli odstranění jakékoli povrchové organické kontaminace (Mattey et al. 1984). Poté se teplota zvedne na 800 – 1200 °C za nízkého parciálního tlaku O<sub>2</sub> (10 – 20 mbar), uvolněného ze zahřátí CuO. Kyslík přemění pevný a redukovaný uhlík na CO<sub>2</sub>. Separace CO<sub>2</sub> od ostatních plynů (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) je dosaženo standardními kryogenními metodami (Nadeau et al. 1990, Kelley a Früh-Green 2001).



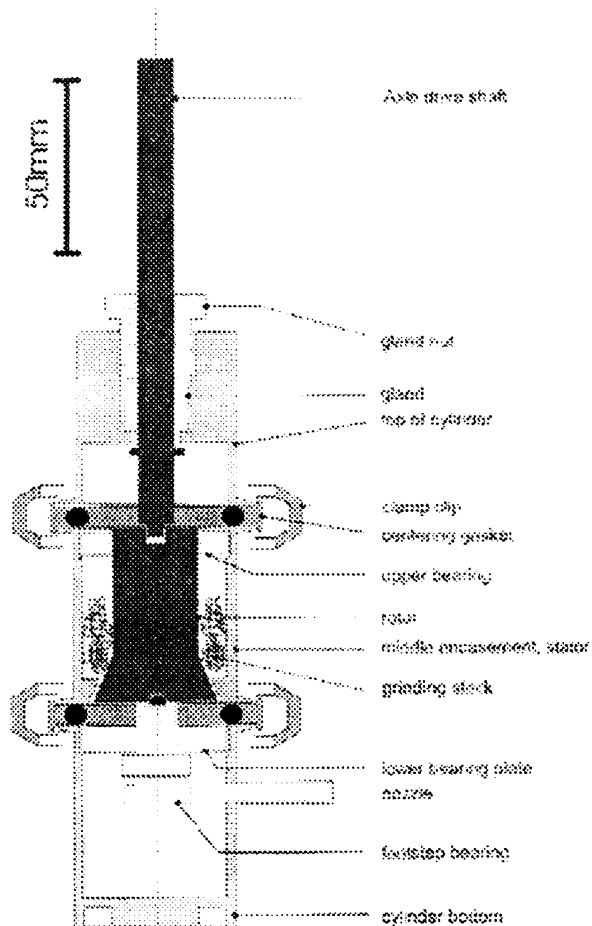
## Drcení a mletí ve vakuu

Drcení minerálu bylo poprvé provedeno v hliníkové trubici. V něm byly vzorky odplyněny a poté stlačeny, až se rozmělnily a uvolnily se volatilie (Roedder et al. 1963 in Dallai et al. 2004). Použitím této metody bylo získáno malé množství plynu a trubka se navíc nemohla znovu použít. Proto se později s úspěchem začaly používat kulové mlýny nebo nerezové ocelové drtiče (Dallai et al. 2004).

Kulové mlýny, které sestavili Kita (1981 in Dallai et al. 2004) a Ohba a Matsuo (1988), se skládají z pyrexového válce obsahujícího hliníkovou, pyrexovou nebo nerezovou ocelovou kouli, která se pohybuje nahoru a dolů pomocí ručního třesení, magnetického drtiče nebo jinou motorovým zařízením. Všechny metody používané při drcení však mají jeden velký problém: adsorpci vody na novotvořené plochy křemene. Pro zlepšení této techniky vyvinul Simon (2001) nový přístroj podobný mlýnku na pepř. Oproti normálním kulovým mlýnům má několik výhod: (1) distribuce velikosti

křemenných zrn po drcení je rozsahově omezená, což je manuálně kontrolováno; (2) množství vody, které je v kontaktu s křemenem je tak drasticky redukováno a (3) trvání vlastní extrakce je minimální, aby se vyhnulo saturaci nově vytvořených ploch adsorpcí vody z inkluzí. Obr. 6 ukazuje zjednodušený řez mlýnem. Drtící jednotka z nerezové oceli je umístěná mezi statorem a rotorem. Křemenný prášek je chytán v dolní části válce a tryska ho spojuje s vymrazovací pastí. Vršek mlýnku představuje osní šachta spojená s vycpávkou z PTFE-bronzu a Vitonu. Před a během drcení je celé zařízení zahřáno na max. 190 °C kvůli očištění iniciálního křemene od adsorbované vody a k minimalizování adsorpce během mletí. Vzorky o hmotnosti kolem 10 g jsou sušeny asi 12 hodin při 190 °C ve vakuu ( $10^{-3}$  mbar) k eliminaci vzdušné vlhkosti na povrchu zrn. Poté byl materiál mlet po dobu cca 1 minuty. Uvolněná voda je ihned zachycena ve vymrazovací pastí. Doba nutná k celkovému vymražení je asi 10 min. Dále je vedena do malé

Obr. 6. Průřez „mlýnkem na pepř“ z nerezové oceli (přežato ze Simona 2001).



pyrexové trubice obsahující 150 mg Zn, která je zavřena a po dobu 30 min zahřána na 500 °C. Na závěr je získaný vodík ihned analyzován v hmotovém spektrometru Finnigan MAT 251.

Výše uvedené metody drcení používají tzv. off-line techniky, pomocí nichž je nádoba se vzorkem odplyněna a poté odstraněna z vakuové linky. Vzorek je pak podrcen, nádoba je znovu připevněna k lince a uvolněná voda je kryogenně zachycena. Naproti tomu Dennis et al. (2001) vyvinuli on-line jednotku na drcení a vakuovou extrakční linku, která umožňuje dynamicky kryogenně získat vodu během drcení. Pouze pro měření  $H_2$  je voda kryogenně dopravena z pasti A do ampule obsahující zinek. V prvních experimentech používali dávku kyselinou promytého a přehřátého zinku (Coleman et al. 1982, Tanweer et al. 1988 in Dennis et al. 2001) v 12-mm pyrexové ampuli zavřených Louwers-Harperovými ventily. Později použili „indiana zinc“ v pyrexových ampulích zatavených v plameni. V obou případech byla voda redukována na vodík reakcí se zinkem při 500 °C po dobu 30 min (Coleman et al. 1982 in Dennis et al. 2001). Pro měření  $\delta D$  i  $\delta^{18}O$  byla voda dopravena z pasti A do vakuové skleněné mikroekvilibrační ampule a přidáno přesně změřené množství  $CO_2$  před zatavením plamenem. Ve vodní lázni při 25 °C nastává mikro-ekvilibrace  $H_2O-CO_2$  (Kishima a Sakai 1980, Rozanski et al. 1987 in Dennis et al. 2001).  $H_2O$  a  $CO_2$  jsou pak kryogenně separovány v pasti B. Mikro-ekvilibrační nádoba je pak umístěna v „drtiči ampulí“ připevněném k lince blízko pasti B.  $CO_2$  je pak přemístěn do 6-mm uzavřených ampulí pro izotopové měření a voda je pak odvedena do Zn-redukční ampule (jak je popsáno výše).

Hlavními nevýhodami metody drcení jsou: (1) selektivní drcení, (2) tvorba plynu během drcení a (3) adsorpce. Adsorpce je z těchto negativ nejhorší a uplatňuje se hlavně při uvolnění vodní páry z fluidních inkluzí a její interakce s novotvořenými plochami rozdrčeného minerálu. Pro redukci adsorpce by mělo být drticí zařízení propojeno s vakuovou extrakční linkou a zahřáno na mírné teploty (150 – 200 °C) během celé procedury (Dennis et al. 2001, Simon 2001). Adsorbovaný plyn může být uvolněn zahřátím krystalů po rozdrčení.

Pro transport uvolněného plynu může být použit inertní proud plynu, který ho odvádí do kryogenní pasti (Li a Shi 1983 in Dallai et al. 2004) nebo rovnou do plynového chromatografu (Andrawes a Gibson 1979) či hmotového spektrometru (Sharp et al. 2001).

### Kryogenní separace

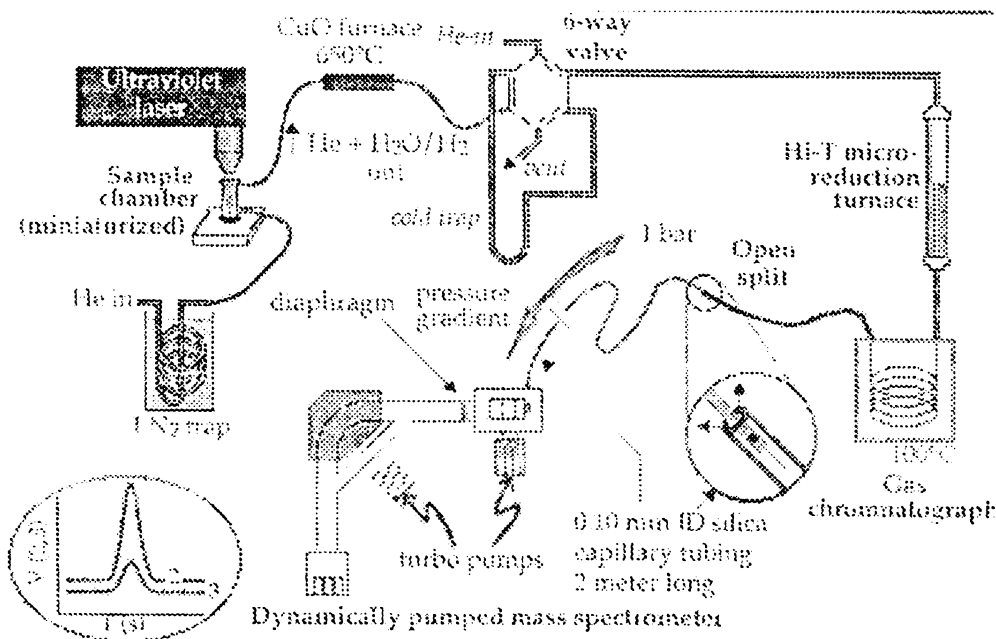
$CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$  a  $N_2$  uvolněné během dekripitace či drcení musí být vzájemně odděleny kvůli analýze na hmotovém spektrometru. Pro různé plyny se používají různé metody. Většina zahrnuje jednoduchou vakuovou extrakční linku: voda a  $CO_2$  jsou uvolněny a vymrazeny co nejbližší původnímu vzorku pomocí kapalného dusíku. Odděleny mohou být použitím kapalného dusíku a směsí etanolu a suchého ledu. Metan se za teploty kapalného dusíku nevmrazuje a volně expanduje v aparatuře.  $CH_4$  je oxidován za teploty 800 °C v peci s oxidem mědi. Místo  $CuO$  je často používán

$\text{Cu}_2\text{O}$ , protože má za těchto teplot nižší tlak par  $\text{O}_2$ . Během oxidace se metan mění na  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  a je vymražen blízko pece.  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  se mohou opět kryogenně separovat a vymrazit do ampule pro analýzu  $\delta^{13}\text{C}$  a  $\delta^{18}\text{O}$  (Dallai et al. 2004).

### Nové progresivní metody pro extrakci fluid z inkluzí

Sharp et al. (2001) úspěšně analyzovali jednotlivé fluidní inkluze pomocí laserového systému (obr. 7). Vzorky vody jsou strženy v heliovém proudu, vedeny přes pec vyplněnou sklovitým uhlíkem a zahřátou na  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ . Vysoká teplota způsobí redukci vody na  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}_2$ , které jsou pak odděleny na plynové chromatografii a přímo změřeny poměry D/H a  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  na hmotovém spektrometru. Systém byl dále modifikován zabudováním UV laseru pro otevření jednotlivých velkých inkluzí (~ 100 mm). Tak mohou být analyzovány různé generace inkluzí.

Obr. 7. Extrakční linka založená na laserovém systému podle Sharpa et al. (2001).



Potter a Longstaffe (2007) popsali novou metodu - on-line drcení v konstantním heliovém proudu. Ta umožňuje analýzu komplexní směsi plynů z fluidních inkluzí. Nekondenzovatelné a kondenzovatelné plyny uvolněné při drcení jsou zachyceny na 13-nm molekulárním sítu ponořeném v tekutém dusíku a odvedené do systému plynový chromatograf – hmotový spektrometr k celkové a specifické C- a H-izotopové analýze.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  a vyšší uhlovodíky jsou separovány pro stanovení izotopů uhlíku do koncentrací až cca 20 nmol, a  $\text{CH}_4$  a  $\text{C}_2\text{H}_6$  pro stanovení izotopů vodíku do koncentrací až cca 100 nmol.

Tato metoda spojuje výhody drcení ve vakuu s rychlým/pomalým proudem určeným k transportu proudu po extrakci do plyn-chromatografového hmotového spektrometru. To poskytuje podmínky pro rychlé a účinné přemístění celkového množství extrahovaných volatilií a umožňuje stanovení nejen hlavních, ale i vedlejších plynů zastoupených ve fluidních inkluzích.

Odchyly jsou sice o trochu větší než ty z dřívějších metod, nicméně, tato metoda slouží k rychlé, přesné a reprodukovatelné analýze C a H izotopů hlavních i vedlejších plynů uhlíku uzavřených ve fluidních inkluzích, což je u ostatních metod nemožné.

#### 4. IZOTOPOVÉ SLOŽENÍ UHLÍKU VYBRANÝCH RESERVOÁRŮ NA ZEMI

Uhlík se na Zemi vyskytuje v širokém množství variet, od vysoce redukovaných složek v biosféře po vysoce oxidované anorganické složky jako jsou karbonáty a  $\text{CO}_2$ . Z toho vyplývá, že i izotopické složení uhlíku v jednotlivých rezervoárech se může značně lišit (Hoefs 2004).

Hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  v primitivním plášti byly odhadnuty na přibližně -5 až -7 ‰ z průměrných hodnot  $\delta^{13}\text{C}$  diamantů a karbonátů. Mnoho diamantů z eklogitů však má tyto hodnoty jiné, od -30 ‰ do +5 ‰ (Deines 1992 in Ohmoto a Goldhaber 1993). To naznačuje, že se plášť stal heterogenním, co se týče izotopů uhlíku kvůli recyklaci korového uhlíku během subdukcí.

Na základě vysokých teplot vzniku by se mohlo očekávat, že i magmatické horniny budou vykazovat jen malé rozdíly v izotopickém složení. Realita je ale jiná. Výsledky sekundárních alteračních procesů a fakt, že magmata mohou mít korový i plášťový původ, mají za následek, že variace v izotopickém složení je velká (Hoefs 2004).

Hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  pro bazaltická skla se pohybují od -30 do -3 ‰ a reprezentují izotopicky odlišné typy uhlíku získané za různé teploty během postupného zahřívání (např. Pineau et al. 1976, Des Marais a Moore 1984, Matthey et al. 1984 in Hoefs 2004). Jako nížeteplotní uhlík je označován uhlík extrahovatelný z hornin za teplot pod 600 °C, zatímco jako výšeteplotní je označován uhlík extrahovatelný při teplotě větší než 600 °C. Přítomnost obou typů uhlíku i velké variace jejich izotopového složení je vysvětlována dvojím způsobem: např. Pineau et al. (1976 in Hoefs 2004) mají za to, že celá škála izotopického složení uhlíku reprezentuje primárně (v plášťové tavenině) rozpuštěný uhlík, který se během několikastupňové degazace  $\text{CO}_2$  postupně ochuzoval o  $^{13}\text{C}$ . Des Marais a Moore (1984 in Hoefs 2004) a Matthey et al. (1984 in Hoefs 2004) zase naopak zastávají názor, že nížeteplotní uhlík pochází z „kontaminace“ bazaltů materiálem ze zemského povrchu. V MORB sklech má výšeteplotní uhlík izotopické složení typické pro plášť, skla ostrovních oblouků mají nižší hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$ , což může být výsledkem míšení dvou rozdílných zdrojů uhlíku – uhlíku z MORB a organického uhlíku ze subdukovaných pelagických sedimentů (Matthey et al. 1984 in Hoefs 2004).

Chemické složení vulkanických plynů je v přírodě variabilní a může být významně pozmeněno i během odběru, skladování a analýzy vzorků. Je relativně snadné rozeznat atmosférickou kontaminaci, horší je to s přírodními kontaminačními procesy v prostředí blízko pod povrchem. Proto je identifikace striktně plášťových zdrojů plynů až na helium velmi problematická.  $\text{CO}_2$  je po vodě druhým nejhojnějším plynem v magmatickém systému. Při výzkumu uvolňování  $\text{CO}_2$  z tektonicky aktivních oblastí po celém světě přiřadili Barnes et al. (1978 in Hoefs 2004) hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  v rozmezí -8 až -4 ‰ plášťovému zdroji. To je ale problematické, neboť průměrné korové a plášťové hodnoty izotopického

složení jsou víceméně identické a povrchových procesů, které mohou toto složení navíc pozměnit, je mnoho. Slibnějším přístupem by mohlo být analyzování obsahu  $^{13}\text{C}$  v  $\text{CO}_2$  získaného přímo z magmatu za vysoké teploty. Vulkánem, kde se sbíraly a analyzovaly vzorky po nejdelší dobu, byla Kilauea na Havaji. Průměrné izotopické složení jejich uvolněných plynů odpovídalo hodnotě  $-3,4 \pm 0,05 \text{ ‰}$ . Studie však ukázaly, že plyn ve vrcholové části vulkánu má izotopické složení mateřského magmatu ( $\delta^{13}\text{C} = -3,4 \text{ ‰}$ ), zatímco plyny uvolněné během erupcí ve východní riftové zóně mají hodnoty  $\delta^{13}\text{C} -7,8 \text{ ‰}$ , což odpovídá magmatu ovlivněného degazačními procesy v mělkém magmatickém systému.

V mořské vodě se uhlík vyskytuje většinou jako  $\text{HCO}_3^-$  v koncentraci 28 ppm a s hodnotou  $\delta^{13}\text{C}$  přibližně 0 ‰. Současné mořské vápence mají hodnotu podobnou:  $0 \text{ ‰} \pm 2 \text{ ‰}$ , což značí, že jsou s  $\text{HCO}_3^-$  v rovnováze. Hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  mořských živočichů a suchozemských rostlin jsou obvykle  $-25 \text{ ‰} \pm 5 \text{ ‰}$  a odrážejí kinetickou izotopovou frakcionaci během fotosyntézy. Většina uhlíku v kůře pochází ze sedimentárních hornin. Běžný poměr uhlíku z karbonátů vůči uhlíku z organické hmoty je v sedimentárních horninách 4:1, a proto je průměrná hodnota  $\delta^{13}\text{C}$  v kůře  $-5 \text{ ‰}$  (Ohmoto a Goldhaber 1993).

Izotopické složení metamorfních hornin je kromě teploty kontrolováno třemi faktory: (1) složením protolitu, (2) efektem volatilizace s rostoucí teplotou a (3) izotopickou výměnou s pronikajícími fluidy či taveninami. Význam těchto faktorů se mezi oblastmi a různými typy hornin může významně lišit a interpretace příčin variace v izotopickém složení tedy vyžaduje výbornou znalost historie příslušné metamorfní horniny. Příkladem je studium granulitů – hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  leží v širokém rozmezí od  $-25$  až po  $0 \text{ ‰}$ . Takovýto rozsah není kompatibilní s jedním zdrojem uhlíku, na vzniku hornin se tedy musely podílet různé zdroje (Hoefs 2004).

## 5. METODIKA

### 5.1 Popis použité aparatury pro termální extrakci

Za účelem měření izotopů uhlíku z fluidních inkluzí byla adaptována aparatura původně sestavená pro extrakci H<sub>2</sub>O z minerálů podle schématu Vennemann a O'Neil (1993). Aparatura (obr. 8) je skleněná, trubice jsou ze sodnovápenatého křemičitého skla s vnějším průměrem 10 mm a vnitřním průměrem 8,5 mm. Jednotlivé části aparatury jsou odděleny ventily pro vysoké vakuum od firmy Ace-Glass (USA) s pryžovými těsnícími O-kroužky.

Ampule, ve kterých byly uloženy vzorky, jsou z křemenného skla s délkou 19,7 cm, vnitřním průměrem 0,8 cm a vnějším průměrem 1 cm.

K zahřátí vzorků se používá keramická odporová pec pracující v rozsahu 0 – 1200 °C o délce topné trubice cca 20 cm a průměru vnitřního otvoru 20 mm. Pec umožňuje regulovatelnou rychlost zahřívání (0 – 1 °C/sec) a termostatickou regulaci udržování nastavené teploty ( $\pm 5$  °C).

Měření tlaku uvolněných plynů je prováděno na dvou manometrech – na digitálním manometru PM-111 firmy BHV Sensors (ČR) kalibrovaného pro měření absolutního tlaku (0 – 1 Pa) s relativní přesností 0,1 % a na zkráceném Hg-manometru, na kterém se odečítá pomocí milimetrové měřky s přesností cca 0,5 mm Hg sloupce.

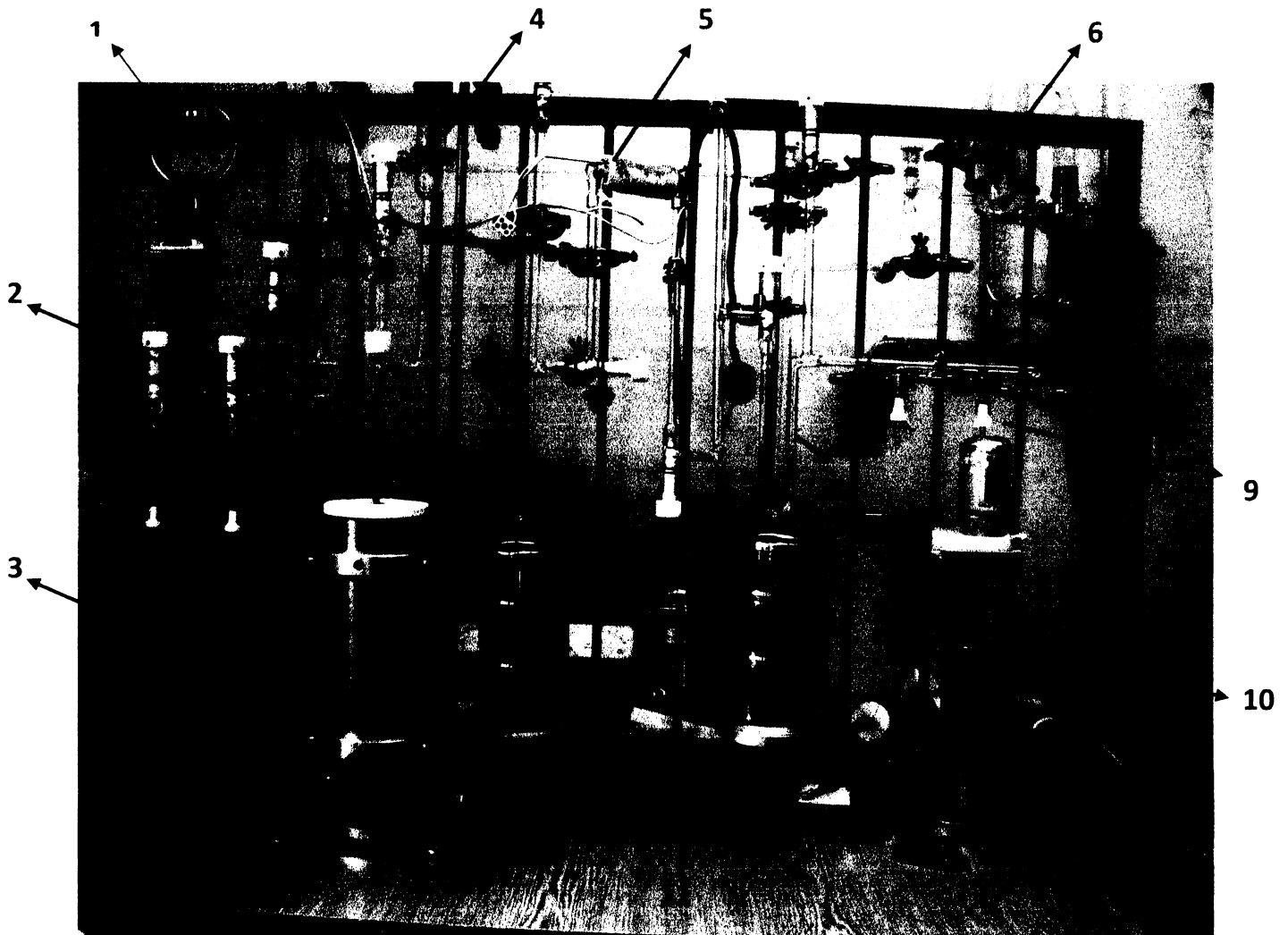
Hodnoty vakua jsou odečítány na vakuových měrkách typu Penning a Pirani od firmy LAVAT a.s. (ČR), instalované na difúzní olejové vývěvě. Přímou na skleněné aparatuře je pak nainstalovaná také ruská vakuová ionizační měrka KT2 IV 65 pro kontrolu vakua během měření.

Vakuum je obstaráváno kombinací rotační vývěvy VRO 05-20 (na 1 – 2 Pa) a difúzní olejové vývěvy D130 (do 10<sup>-4</sup> Pa), obojí od firmy LAVAT a.s. (ČR)

K zachytávání olejových par z difúzní olejové vývěvy či vlhkosti ze vzorku slouží vymrazovací past s kapalným dusíkem, instalovaná mezi vývěvou a vlastní aparaturou.

Pro oxidaci CH<sub>4</sub> na CO<sub>2</sub> byla do aparatury zabudována pícka z křemenného skla s náplní voštin CuO. Na počátku experimentu se však křemenné sklo natavilo a později i zcela rozložilo. Po dobu všech realizovaných experimentů tak byla tato část aparatury nefunkční.

Obr. 8. Fotografie aparatury použité pro získávání CO<sub>2</sub> z fluidních inkluzí v křemenu metodou termální dekripitace.



Vysvětlivky: 1 – digitální manometr PM-111; 2 – ampule z křemenného skla se vzorkem křemene; 3 – keramická odporová pec; 4 – ruská vakuová měrka KT2 IV 65; 5 – pírka z křemenného skla s náplní CuO; 6 – vymrazovací past s kapalným dusíkem; 7 – vymrazovací past A; 8 – vymrazovací past B; 9 – ampule pro jímání CO<sub>2</sub>; 10 – vakuový systém ústící do difúzní olejové vývěvy; 11 – Dewarovy nádoby pro uchování chladících lázní.

## 5.2. Odběr a příprava vzorků

Vzorky křemene jsem sama odebírala v terénu, a to v Kasejovicích (z haldy dolu Jakub), Mokrsku (z hald průzkumných štol Čelina a Mokrsko-Východ) a Kašperských Hor (z haldy štoly Naděje). Vybírány byly velké úlomky křemenné žiloviny tak, aby postačily na přípravu jednoho vzorku pro opakované měření, a dále pak bez viditelné přítomnosti karbonátů a jiných příměsí. Místy byly na žilovině patrné zbytky hostitelské horniny, která byla hned na lokalitě odstraněna otlukem.



Vzorky křemene byly očištěny od mechu, hlíny a jiných nečistot. Poté byly již čisté a vytříděné úlomky křemenné žiloviny nadrceny na frakce 0,5 – 3 mm a přesítovány na 3 velikostní frakce: 1) 3 – 2,5 mm, 2) 2,5 mm – 1,25 mm, 3) 1,25 mm – 0,8 mm. Po testovacích pokusných měřeních na aparatuře se ukázala jako optimální frakce č. 3, která se v procesu dále používala.

Zrna byla ručně přebrána, aby byly odstraněny případné viditelné nečistoty, a promyta v destilované vodě k odstranění prachu. Dále pak byla loužena 1 – 6 hodin v horké (60 °C) kyselině chlorovodíkové (0,5 l vody + 200 ml 30 % HCl) kvůli preventivnímu odstranění karbonátů, z toho navíc cca 15 minut v ultrazvuku. Po promytí v destilované vodě byly vzorky nechány zhruba ½ dne v peroxidu vodíku za pokojové teploty kvůli preventivnímu odstranění organické kontaminace. Nakonec byl vzorek znovu propláchnut destilovanou vodou a vysušen v peci (při 130 – 150 °C).

### **5.3. Pracovní postup termální dekripitace ve vakuu**

Pro vlastní měření bylo naváženo cca 6 – 10 g vyčištěné křemenné frakce 0,8 mm – 1,25 mm do ampule z křemenného skla. Kvůli prevenci před nasátím jemných zrn do aparatury byla ampule utěsněna křemennou vatou a připojena k aparatuře. Následovala evakuace vzorku při pokojové teplotě na hodnoty pracovního vakua (cca 1 Pa).

Poté byly vzorky odplyněny ve vyšším vakuu ( $10^{-1}$  –  $10^{-3}$  Pa) po dobu minimálně 2 hodin (průměrně cca 3 hodiny), a to za teploty 250 °C u vzorků z Kasejovic, 200 °C u vzorků z Mokrska a 150 °C u vzorků z Kašperských Hor. Na konci odplynění se hodnota vakua pohybovala kolem  $10^{-3}$  Pa.

Následovala vlastní termální dekripitace, kdy rychlým zahřáním vzorku z těchto teplot na 550 – 650 °C došlo k termální dekripitaci fluidních inkluzí a uvolnění fluid. Plyny byly současně vymrazovány v pasti A, a to za použití kapalného dusíku. Po zhruba 10 – 15 minutách byl tento krok ukončen a pec odstavena.

V této chvíli je ve vymrazovací pasti A zachycena voda a CO<sub>2</sub>. Ostatní, tzv. nezkondenzovatelné plyny (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>), jsou přes vývěvy odtahované pryč z aparatury. Před a po vypuštění nezkondenzovatelných plynů je zaznamenán na digitálním manometru tlak. Lázeň dusíku se sundá dolů a po ustanovení teplotní rovnováhy v aparatuře za pokojové teploty se opět změří tlak uvolněných plynů (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O).

Na past A se nasadí lázeň 2 – směs n-heptanu a kapalného dusíku (-92 °C) nebo směs chloroformu a kapalného dusíku (-65 °C), pomocí níž se kryogenně separuje H<sub>2</sub>O (zůstává vymrazena) od CO<sub>2</sub> (přejde do plynu). Následuje přemrazení CO<sub>2</sub> do pravé části aparatury na past B, kam se opět nasadí nádoba s kapalným dusíkem. Ventilem se utěsní obě části aparatury; v každé části je jeden separovaný plyn. Po sundání kapalného dusíku a ustanovení rovnováhy za pokojové teploty se změří na

zkráceném Hg-manometru tlak  $\text{CO}_2$ , který je poté znovu přemražen s použitím kapalného dusíku do skleněné ampule a odtaven. V levé straně aparatury se nechá expandovat voda a změří se její tlak.

Izotopové složení získaného  $\text{CO}_2$  bylo měřeno na hmotovém spektrometru Finnigan MAT 251 v laboratoři České geologické služby na Barrandově (analytik I. Jačková). Výsledky jsou uváděny v hodnotách  $\delta$  (‰) a vztaženy ke standardu V-SMOW a V-PDB. Vedle hodnot  $\delta$  je uváděna i amplituda napětí ve V, jejíž hodnota je přímo úměrná množství  $\text{CO}_2$ .

## 6. POPIS STUDOVANÝCH VZORKŮ

### **Kasejovice**

Vzorky byly sbírány z haldy dolu Jakub. Představují masivní až hrubě zrnitý mléčný nebo šedivý křemen s nehojnými dutinkami a krystaly o velikosti X mm – 1 cm. Na puklinách jsou přítomny rezavé povlaky Fe-oxidů. Dále jsou uvedeny další charakteristiky jednotlivých vzorků či vlastnosti, kterými se od obecného popisu liší.

KAJ-100: 15x10x10 cm.

KAJ-101: 15x10x5 cm. Na tomto vzorku chybí dutinky, místy jsou ale do křemenné masy zarostlé sulfidy / sulfosole (šedé agregáty o velikosti X mm). Křemen je mléčný, místy šedivý transparentní (zhruba 20 – 30 %).

KAJ-102: 15x15x5 cm. Šedivý křemen je zastoupen zhruba 30 %, je bez dutin a na povrchu hojně potažen oxidy Fe.

KAJ-103: 5x5x10 cm. Mléčný křemen je bez dutin, na povrchu jsou však zastoupeny nejen oxidy Fe, ale i biotit, a na okraji je zarostlý ve zbytku horniny, což poukazuje na umístění na okraji žíly.

KAJ-104: 5x12x10 cm. Mléčný křemen místy s přechody do šedého (cca 20 %). Bez dutin.

KAJ-105: 10x7x5 cm. Křemen s výraznou hrubě krystalickou stavbou, na povrchu jsou dutinky o velikosti 1 – 2 cm s krystalky křemene (až 1 cm). Opět je přítomná část horniny se sericitem.

KAJ-106: 5x5x5 cm. Masivní úlomek šedého křemene bez dutin.

KAJ-107: 8x5x5 cm. Masivní křemen, kde zastoupení šedého a mléčného křemene je zhruba 50 %.

KAJ-108: Tento vzorek představuje směs asi 15-ti kamenů o velikosti přibližně 5x10x5 cm, nadrcených společně. Jedná se z 80 % o mléčný křemen ± s dutinkami a z 20 % o šedý křemen.

### **Kašperské Hory**

Vzorky z této lokality představují většinou žilovinu z haldy štoly Naděje. Jsou zastoupeny šedým krystalickým či masivním křemenem místy se zbytky jiných hornin. Dutiny či povlaky jiných minerálů však nejsou hojné. Dále následuje bližší popis.

KH-1: 14x11x10 cm. Zde se střídá středně a tmavě šedý (místy až namodralý) křemen, je neprůhledný středně krystalický s usměrněnými trhlkami. Bez dutin a povlaků.

KH-2: 9x7x6 cm. Světle šedý hrubě krystalický místy transparentní křemen je na okraji zarostlý v hornině. Místy lze vidět krystalky křemene o velikosti X mm. Bez dutin a povlaků.

KH-3: 17x6x5 cm. Střídá se středně a tmavě šedý (místy až namodralý) křemen, je neprůhledný středně krystalický s usměrněnými trhlkami. Bez dutin, krystalů a povlaků.

KH-4: 12x10x6 cm. Tmavě šedý křemen se zde střídá se světlejším. Je masivní neprůhledný s vložkami horniny (struktura trochu připomíná pegmatit). Bez dutin a krystalů.

KH-5: 11x7x5 cm. Světle šedý až bílý hrubě zrnitý poloprůhledný křemen bez dutin, krystalů a povlaků.

KH-6: 12x6x6 cm + 11x6x5 cm + 6x5x4 cm – vzorek byl na lokalitě rozbit na tři kusy. Tvoří ho středně (místo tmavě) šedý hrubě zrnitý neprůhledný křemen. Jak v dutinkách, tak na povrchu jsou hojné krystalky křemene (X mm až 1 cm). Na povrchu je místo povlečen Fe oxidy.

### **Mokrsko**

Vzorky pochází z hald Čeliny a Mokrska-Východ z mokrského rudního revíru. Na rozdíl od Mokrska-Západ, kde křemen tvoří jen žilky malé mocnosti, je zde zastoupen většinou masivní či krystalickou žilovinou s hojnými povlaky jiných minerálů, většinou sulfidů či karbonátů, které jsou místo přítomné i jako žilky uvnitř křemene. Následuje opět krátký bližší popis.

MO-1: 8x12x20 cm. Tmavě šedý masivní křemen bez dutinek, krystalů či povlaků. Z obou stran jsou patrné zbytky horniny, z čehož vyplývá, že se jedná o výplň žíly 8 cm široké (nejspíš Mokrsko – Východ).

MO-2: 7x10x12 cm. Tmavě šedý masivní křemen s povlaky karbonátů, sulfidů a Fe-oxidů. Karbonáty místo vyplňují i trhlinky. Bez dutin a krystalů.

MO-3: 5x10x17 cm. Tmavě šedý masivní křemen se žilkami sulfidů. Z obou stran jsou patrné zbytky horniny, tudíž se jedná o výplň žíly 10 cm široké. Bez dutin a krystalů.

MO-4: 6x10x16 cm. Světle šedý hrubě krystalický až masivní křemen s žilkami karbonátů. Na povrchu jsou hojné povlaky Fe-oxidů, karbonátů a méně hojně i sulfidů. Na jedné straně lze pozorovat kontakt s rohovcem. Bez dutin a krystalů.

MO-5: 6x10x13 cm. Světle šedý hrubě krystalický křemen na jedné straně na kontaktu s horninou. Karbonáty zde tvoří jak výplň žilek, tak i povlaky. Na jednom místě je patrné i malé množství sulfidů. Bez dutin a krystalů.

MO-6: 6x10x11 cm. Světle šedý až bílý hrubě krystalický křemen na kontaktu s horninou (jen na jedné straně). Můžeme pozorovat žilky s karbonátovou výplní a povlaky Fe-oxidů.

MO-7: 7x8x13 cm. Světle šedý až bílý křemen, hrubě krystalický, místo až masivní, se žilkami a povlaky karbonátů, místo i povlaky sulfidů. Bez dutin a krystalů.

MO-8: 5x7x15 cm. Šedý hrubě krystalický křemen z obou stran omezený horninou, tudíž se jednalo o žílu o průměru 7 cm. Na povrchu jsou hojné povrchy karbonátů, místo i sulfidů. Bez dutin a krystalů.

MO-9: 8x15x20 cm. Tmavě šedý masivní křemen, opět omezený horninou, takže se jednalo o žílu 15 cm v průměru. Fe-oxidy jsou přítomny v trhlínkách a hojně i jako povlaky, místo se sulfidy (hlavně pyritem). Bez dutin a krystalů.

MO-10: směs 13-ti různě velkých úlomků křemene. Představují světle šedý až bílý křemen s povlaky karbonátů, sulfidů a Fe-oxidů. Na jednom vzorku jsou karbonáty přítomné i jako výplně žilek. Na žádném vzorku nejsou dutinky, ale na některých lze vidět malé krystalky křemene (X mm).

## 7. VÝSLEDKY MĚŘENÍ

### 7.1. Výpočet objemu aparatury

Při extrakci plynů z inkluzí byl současně měřen jejich tlak. Vzhledem k tomu, že se tlaky plynů měřily v různých částech aparatury, které se vzájemně lišily objemem, bylo nutné přesně změřit objemy těchto částí a výsledné tlaky přepočítat. Při přepočtech se vycházelo ze stavové rovnice (1) ideálního plynu:

$$pV = nRT \quad (1)$$

kde  $p$  = tlak (Pa),  $V$  = objem ( $m^3$ ),  $n$  = počet molů (mol),  $R$  = plynová konstanta ( $8,31441 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) a  $T$  = teplota (K).

Pro změření objemu aparatury se použil na jemno rozemletý prášek kalcitu  $\text{CaCO}_3$ , který se po zahřátí na cca  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  rozložil na  $\text{CaO}$  a  $\text{CO}_2$ . Po ustanovení tepelné rovnováhy (za pokojové teploty) se změřil tlak  $\text{CO}_2$  v jednotlivých částech aparatury.

#### a) Počet molů

Na začátku a po skončení měření se zvažil vzorek v ampuli na vahách s přesností  $0,0001 \text{ g}$ .

Hmotnost křemenné ampule s naváženým  $\text{CaCO}_3$  na začátku:  $13,7960 \text{ g}$ .

Hmotnost křemenné ampule s naváženým  $\text{CaCO}_3$  na konci:  $13,6481 \text{ g}$ .

Rozdíl hmotnosti je tedy  $0,1479 \text{ g}$ , což odpovídá hmotnosti uvolněného  $\text{CO}_2$ .

Počet molů se vypočítá pomocí vzorce (2):

$$n = m/M \quad (2)$$

kde  $n$  = počet molů (mol),  $m$  = hmotnost (g),  $M$  = molární hmotnost (g/mol).

Po dosazení do vzorce tedy vyjde:

$$n = 0,1479/44,0098 = 0,003361 \text{ mol.}$$

#### b) Tlak $\text{CO}_2$

Aparatura je rozdělena do tří částí (značených zde 1 – 3). Uvolněné  $\text{CO}_2$  bylo nejprve napuštěno do části číslo 1 a zaznamenám tlak na manometru PM-111. Poté byl otevřen spojovací ventil mezi částmi 1 a 2, došlo k expanzi plynů do obou prostorů a znovu byl změřen tlak na manometru PM-111.

Nakonec byly propojeny všechny tři části aparatury a změřen výsledný tlak. Všechna měření byla prováděna při 18 °C:

části:

1: 326,62 mm Hg;

1 + 2: 262,11 mm Hg;

1 + 2 + 3: 203,94 mm Hg.

### c) Výpočet objemu

Po převodu mm Hg na Pa (1 mm Hg = 133,322 Pa) a °C na K (0 °C = 273,15 K) se hodnoty dosadily do stavové rovnice ideálního plynu a byly vypočítány objemy jednotlivých částí aparatury:

$$V_1 = nRT/p = (0,003361 \times 8,31441 \times 291,15)/43546 = 0,00018684 \text{ m}^3 = \underline{186,84 \text{ cm}^3}$$

$$V_{1,2} = (0,003361 \times 8,31441 \times 291,15)/34945 = 0,00023283 \text{ m}^3 = 232,83 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = 232,83 - 186,84 = \underline{45,99 \text{ cm}^3}$$

$$V_{1,3} = (0,003361 \times 8,31441 \times 291,15)/27190 = 0,00029923 \text{ m}^3 = 299,23 \text{ cm}^3$$

$$V_3 = 299,23 - 232,83 = \underline{66,4 \text{ cm}^3}$$

Celkový objem aparatury = 299,23 cm<sup>3</sup>.

## 7.2. Termální dekrpitace vzorků z dolu Jakub (Kasejovice)

Křemenná žilovina z dolu Jakub z kasejovického revíru byla v rámci vzorků ze všech lokalit nejlepší a nejčistší. Masivní mléčný až světle šedý křemen byl většinou bez přítomnosti nečistot a případné povlaky jiných fází se odstranily mechanicky nebo chemickým čištěním. Tomu odpovídaly i výsledky měření. Z většiny vzorků se podařilo extrahovat CO<sub>2</sub> a poté ho naměřit na hmotovém spektrometru bez velkých komplikací. Tabulka 1 ukazuje tlak plynů po extrakci z fluidních inkluzí, tabulka 2 izotopové složení separovaného CO<sub>2</sub>.

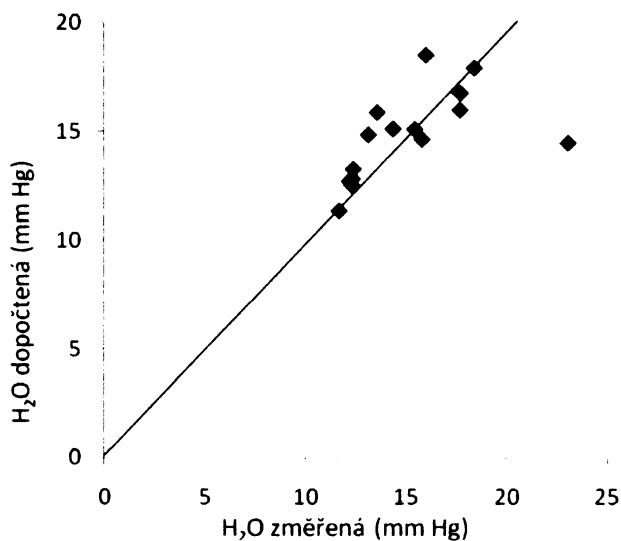
Tabulka 1. Tlaky plynů získaných termální extrakcí z fluidních inkluzí z křemenné žiloviny dolu Jakub u Kasejovic. Vysvětlivky: NC 1 = nezkondenzovatelné plyny při prvním vymražení CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O v kapalném dusíku, NC 2 kontrolní měření tlaku nezkondenzovatelných plynů po kryogenním separování CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O v pastích A a B). H<sub>2</sub>O dopočtená byla získána jako rozdíl tlaku H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> a tlaku CO<sub>2</sub>.

Datum rozkladu	Vzorek	Identifikační číslo	PM-111 (mm Hg)					
			NC 1	H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	NC 2	H <sub>2</sub> O měřená	H <sub>2</sub> O dopočtená
5.2.2009	KAJ - 100/3	1-1		20,1	1,6		15,96	18,5
5.2.2009	KAJ - 108/3	1-2		16,55	1,7		13,1	14,85
6.2.2009	KAJ - 108/3	1-3		17,93	2,06		13,54	15,87
10.2.2009	KAJ - 108/3	1-4		23,48	9,23	7,28		6,97
10.2.2009	KAJ - 108/3	1-5		24,23	9,75		23,03	14,48
11.2.2009	KAJ - 102/3	1-6		17,4	2,3	0,18	15,41	14,92
11.2.2009	KAJ - 103/3	1-7		17,72	2,6	0,15	14,33	14,97
13.2.2009	KAJ - 106/3	1-8		15,49	2,22	0,15	12,35	13,12
13.2.2009	KAJ - 106/3	1-9		17,15	2,5		15,76	14,65
17.2.2009	KAJ - 100/3	1-10		20,84	2,93	0,46	18,37	17,45
17.2.2009	KAJ - 107/3	1-11		18,63	2,65	0,33	17,66	15,65
17.2.2009	KAJ - 108/3	1-12		19,09	2,34	0,53	17,67	16,22
25.2.2009	KAJ - 102/3	1-13	0,58	13,19	1,83	0,39	11,65	10,39
6.3.2009	KAJ - 103/3	1-14	0,47	15,44	2,12			
10.3.2009	KAJ - 102/3	1-15	0,34	14,2	1,68	0,09	12,29	12,09
10.3.2009	KAJ - 103/3	1-16	0,22	15	2,17	-0,01	12,3	12,62
10.3.2009	KAJ - 108/3	1-17	0,27	14,77	2,06	0,16	12,16	12,28

Korelace mezi změřenou a vypočítanou hodnotou tlaku vody je pak zobrazena na obr. 9. Úsečka ukazuje oblast, na které by ležely hodnoty, kdyby se shodovaly na 100 %. Lze vidět, že hodnoty korelují bez větších odchylek a potvrzují tak správnost měření. Jedinou odchylku tvoří hodnota odpovídající vzorku 1-5.



Obr. 9. Korelace mezi změřenou a dopočtenou hodnotou tlaku H<sub>2</sub>O, v mm Hg, důl Jakub u Kasejovic.



Tabulka 2. Výsledky měření izotopového složení CO<sub>2</sub> z dolu Jakub u Kasejovic. Hodnoty δ<sup>18</sup>O nejsou pro interpretaci relevantní, protože jsou ovlivněny izotopickou výměnou mezi křemenem a vodou ve fluidních inkluzích. Hodnota amplitudy napětí (V) je přímo úměrná obsahu CO<sub>2</sub> v ampuli.

Identifikační číslo	δ <sup>13</sup> C (% PDB)	δ <sup>18</sup> O (% PDB-CO <sub>2</sub> )	δ <sup>18</sup> O (% SMOW)	Amplituda (V)
1-1				
1-2	-6,48	-25,23	15,15	1,5
1-3				
1-4	-7,04	-23,03	17,44	1,3
1-5	-6,07	-21,47	19,07	1,6
1-6	-3,64	-15,43	25,36	2,4
1-7	-4,67	-23,09	17,38	2,3
1-8				
1-9	-5,00	-20,39	20,20	2,9
1-10	-4,68	-20,09	19,66	2
1-11	-4,31	-23,04	17,44	2
1-12	-6,06	-21,33	19,22	1,5
1-13	-2,95	-24,62	15,80	1,1
1-14	-4,20	-13,75	27,11	3
1-15				
1-16	-4,46	-24,40	16,01	2,4
1-17				

Jak je vidět v tabulce 2, 4 ze 17 vzorků se nepodařilo na hmotovém spektrometru naměřit. Příčinou byly kontaminace vzduchem při měření na hmotovém spektrometru a přítomnost vody či jiné příměsi v CO<sub>2</sub>.

### 7.3. Termální dekripitace vzorků z Mokrska-Východ a Čeliny

Vzorky z Mokrska-Východ a z Čeliny tvoří většinou masivní žilovina. V porovnání se vzorky z dolu Jakub je zde ale přítomny další minerály, které tvoří jak povlaky, tak i žilky uvnitř křemene. Jedná se hlavně o sulfidy a karbonáty. Většina z nich se sice opět odstranila mechanickým a chemickým čištěním, z měření ale bylo vidět, že v křemenu nějaké nečistoty zůstaly. Výsledky jsou ukázány v tabulce 3.

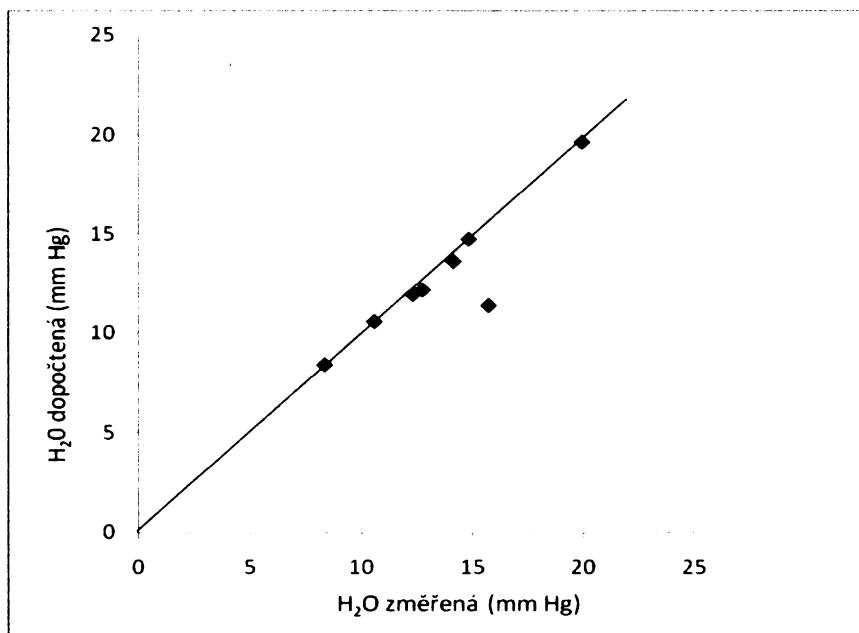
Tabulka 3. Tlaky plynů získaných termální extrakcí z fluidních inkluzí z křemenné žiloviny dolů Mokrsko-Východ a Čelina. Vysvětlivky: NC 1 = nezkondenzovatelné plyny při prvním vymrazení CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O v kapalném dusíku, NC 2 kontrolní měření tlaku nezkondenzovatelných plynů po kryogenním separování CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O v pastích A a B). H<sub>2</sub>O dopočtená byla získána jako rozdíl tlaku H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> a tlaku CO<sub>2</sub>.

Datum rozkladu	Vzorek	Identifikační číslo	PM-111 (mm Hg)					
			NC 1	H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	NC 2	H <sub>2</sub> O měřená	H <sub>2</sub> O dopočtená
23.2.2009	MO - 9/3	2-1	0,3	8,98	0,56	0,14	8,34	8,42
23.2.2009	MO - 10/3	2-2	0,38	15,25	1,64	0,2	14,12	13,61
24.2.2009	MO - 1/3	2-3	0,99	21,65	10,26	0,15	15,7	11,39
24.2.2009	MO - 7/3	2-4	0,36	13,18	1,24		12,3	11,84
25.2.2009	MO - 2/3	2-5	0,49	17	2,27	0,32	14,81	14,73
26.2.2009	MO - 8/3	2-6	0,26	13,6	1,43	0,07	12,74	12,17
10.3.2009	MO - 4/3	2-7	0,27	11,37	0,79		10,57	10,58
2.4.2009	MO - 9/3	2-8	0,4	20,85	0,95	0,3	19,9	19,6

V tabulce 3. je uvedeno 8 extrakcí, v rámci experimentu jich však bylo provedeno více (11). Sulfidy, které se někdy nepodařilo dokonale odseparovat, se po zahřátí rozložily na H<sub>2</sub>S. Ne vždy se však podařilo H<sub>2</sub>S kryogenně oddělit a jeho stopy se pak objevily i v jímací ampuli. Naměřené hodnoty z těchto vzorků se proto nebraly jako relevantní. Někdy také nešly změřit na hmotovém spektrometru.

Množství změřené i dopočtené vody (obr. 10) koreluje velmi dobře, až na vzorek 2-3. Tento vzorek je extrémně obohacen CO<sub>2</sub> (tab. 3). Příčina této anomálie není zřejmá (nelze ani vyloučit kontaminaci karbonátem).

Obr. 10. Korelace mezi změřenou a dopočtenou hodnotou tlaku H<sub>2</sub>O, v mm Hg, ložiska Čelina a Mokrsko-Východ.



V tabulce 4 jsou zobrazeny výsledky měření na hmotovém spektrometru. Lze vidět, že i v tomto případě se některé vzorky nepodařilo naměřit, a to ze stejných důvodů jako u Kasejovic (voda, plyn), v tomto případě šlo ale zřejmě hlavně o přítomnost nečistot uvolněných rozkladem sulfidů.

Tabulka 4. Výsledky měření izotopového složení CO<sub>2</sub> z dolů Mokrsko-Východ a Čelina. Hodnoty δ<sup>18</sup>O nejsou pro interpretaci relevantní, protože jsou ovlivněny izotopickou výměnou mezi křemenem a vodou ve fluidních inkluzích. Hodnota amplitudy napětí (V) je přímo úměrná obsahu CO<sub>2</sub> v ampuli.

Identifikační číslo	δ <sup>13</sup> C (‰ PDB)	δ <sup>18</sup> O (‰ PDB-CO <sub>2</sub> )	δ <sup>18</sup> O (‰ SMOW)	Amplituda (V)
2-1	-10,71	-25,36	15,02	0,2
2-2	-4,29	-26,35	13,99	1,1
2-3	-9,07	-28,3	11,96	12
2-4	-5,27	-26,09	14,25	0,7
2-5				
2-6	-6,47	-28,45	11,8	1
2-7				
2-8	-8,90	-26,79	13,53	0,67

#### 7.4. Termální dekriptace vzorků z Kašperských Hor

Vzorky z haldy štoly Naděje z Kašperských Hor působily největší komplikace ze všech studovaných lokalit. Makroskopicky se sice jevíly čisté (jiné minerály než křemen nebylo možno rozeznat), ale patrně obsahovaly velké množství submikroskopických příměsí sulfidů (díky nim má i křemen tmavou

šedočernou barvu). Vzorky se musely v kyselině chlorovodíkové a v peroxidu vodíku čistit nejméně dvakrát, aby se tyto nečistoty odstranily. I tak jich tam ale zůstalo větší množství, o čemž svědčí i následující výsledky v tabulce 5.

Tabulka 5. Tlaky plynů získaných termální extrakcí z fluidních inkluzí z křemenné žiloviny Kašperských Hor. Vysvětlivky: NC 1 = nezkondenzovatelné plyny při prvním vymražení CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O v kapalném dusíku, NC 2 kontrolní měření tlaku nezkondenzovatelných plynů po kryogenním separování CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O v pastích A a B). H<sub>2</sub>O dopočtená byla získána jako rozdíl tlaku H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> a tlaku CO<sub>2</sub>).

Datum rozkladu	Vzorek	Identifikační číslo	PM-111 (mm Hg)					
			NC 1	H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	NC 2	H <sub>2</sub> O měřená	H <sub>2</sub> O dopočtená
18.2.2009	KH - 1/3	3-1	1,1	17,79	1,78	0,45	17,3	16,02
18.2.2009	KH - 2/3	3-2	0,63	4,14	1,38	0,46	3,3	2,76
19.2.2009	KH - 4/3	3-3	1,44	18,5	1,49	0,74	17,72	17,02
19.2.2009	KH - 5/3	3-4	-0,48	8,27	1,42	0,37	7,45	6,85
19.2.2009	KH - 6/3	3-5	1,16	20,52	5,29	0,42	17,14	15,23
12.3.2009	KH - 4/3	3-6	0,86	12,02	0,69	0,21	11,32	11,33
12.3.2009	KH - 4/3	3-7	0,88	12,33	0,89	0,34	11,06	11,44
12.3.2009	KH - 6/3	3-8	2,04	17,3	3,9	0,33	12,56	13,4
13.3.2009	KH - 1/3	3-9	1,35	13,86	0,84	0,17	12,83	13,02
16.3.2009	KH - 2/3	3-10	0,47	3	1,04	0,3	1,95	1,96
16.3.2009	KH - 3/3	3-11	0,96	13,69	0,67	0,23	13,17	13,02

Z této lokality bylo rozloženo celkem 11 vzorků. Přítomnost H<sub>2</sub>S či dalších neznámých látek však znemožnila velkou část měření na hmotovém spektrometru, z 11 vzorků byly měřitelné pouze 2. Jejich hodnoty jsou uvedené v tabulce 6.

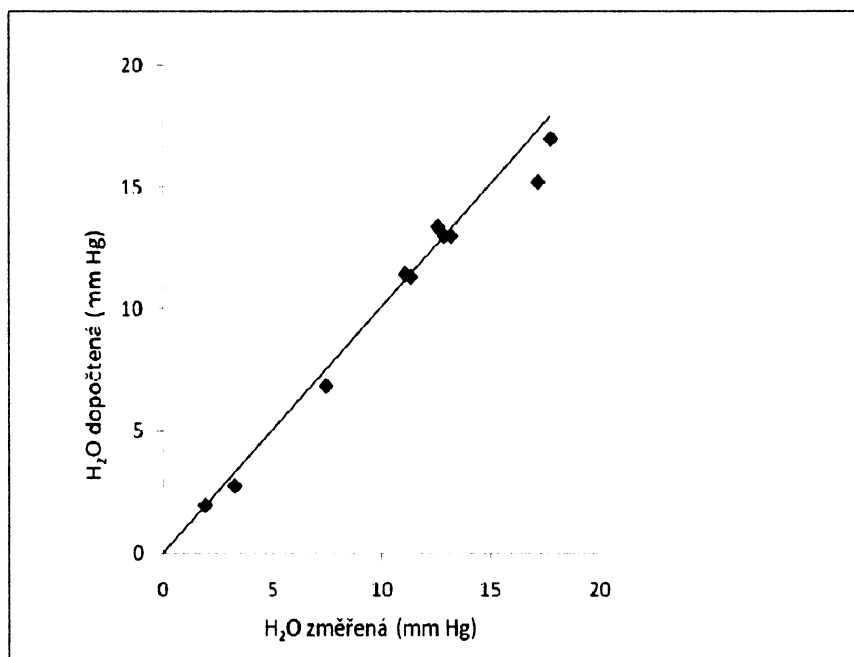
Tabulka 6. Výsledky měření izotopového složení CO<sub>2</sub> z Kašperských Hor. Hodnoty δ<sup>18</sup>O nejsou pro interpretaci relevantní, protože jsou ovlivněny izotopovou výměnou mezi křemenem a vodou ve fluidních inkluzích. Hodnota amplitudy napětí (V) je přímo úměrná obsahu CO<sub>2</sub> v ampuli.

Identifikační číslo	δ <sup>13</sup> C (‰ PDB)	δ <sup>18</sup> O (‰ PDB-CO <sub>2</sub> )	δ <sup>18</sup> O (‰ SMOW)	Amplituda (V)
3-1				
3-2				
3-3				
3-4				
3-5				
3-6				
3-7				
3-8	-7,29	-26,96	13,36	3,3

3-9				
3-10	-6,36	-18,47	22,19	0,49
3-11				

Vzorky z Kašperských Hor se kromě značné přítomnosti nečistot lišily od ostatních lokalit také v jiném ohledu – fluidní inkluze obsahovaly proměnlivé a relativně menší množství vody. Jak lze vidět i na obr. 11, hodnoty kolísaly od velmi nízkých až po vysoké obsahy H<sub>2</sub>O. I tak ale naměřené a vypočítané hodnoty korelují bez větších odchylek.

Obr. 11. Korelace mezi změřenou a doloženou hodnotou tlaku H<sub>2</sub>O, v mm Hg, Kašperské Hory.



## 8. DISKUZE

### 8.1. Reprodukovatelnost procesu termální dekriptace

Pro posouzení reprodukovatelnosti celého procesu termální dekriptace inkluzí, separace CO<sub>2</sub> a změření jeho izotopového složení byla řada rozkladů provedena opakovaně. Některé hned bezprostředně za sebou, jiné s rozestupem několika dní až měsíců. Výsledky opakovaných měření jsou shrnuty v tabulce 7.

Tabulka 7. Výsledky opakovaných měření izotopového složení CO<sub>2</sub>.

Vzorek	Minimum (‰ PDB)	Maximum (‰ PDB)	Počet měření	Odchylka (‰ PDB)	Průměr (‰ PDB)
KAJ - 102/3	-3,64	-2,95	2	0,49	-3,30
KAJ - 103/3	-4,67	-4,2	3	0,24	-4,44
KAJ - 108/3	-7,04	-6,06	4	0,46	-6,41
MO - 9/3	-10,71	-8,90	2	1,28	-9,81

Směrodatná odchylka vypočtená dle vzorce (rovnice 3):

$$s = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3)$$

kde  $s$  = směrodatná odchylka,  $n$  = počet měření,  $x_i$  = hodnota jednotlivých měření a  $\bar{x}$  s pruhem = průměr všech hodnot,

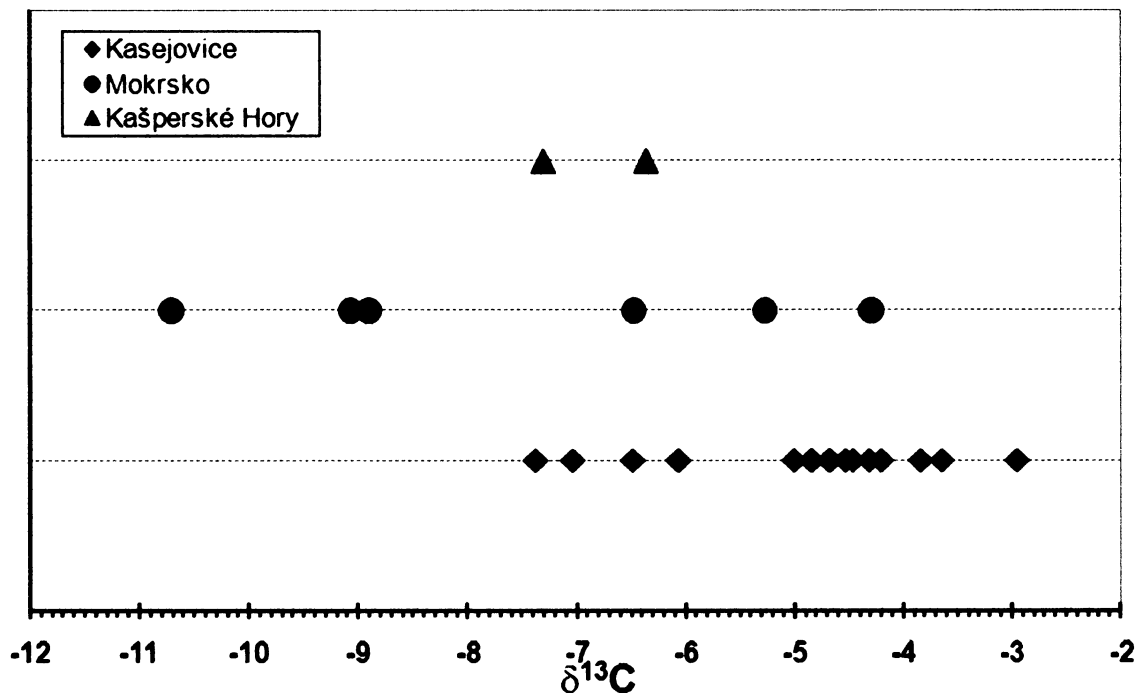
se pro jednotlivá opakovaná měření pro lokalitu Kasejovice pohybuje v hodnotách od 0,24 do 0,49, pro jeden opakovaný pokus z lokality Mokrsko pak má hodnotu výrazně vyšší: 1,28. Příčiny výrazně většího rozptylu u některých vzorků (hlavně MO – 9/3) neznáme, vedle primární nehomogenity vzorků by to snad mohlo být ovlivněno i variabilní příměsí CH<sub>4</sub> v inkluzích, či přítomností inkluzí karbonátu ve vzorku.

### 8.2. Interpretace izotopového složení uhlíku z CO<sub>2</sub> ze studovaných ložisek zlata

Hodnoty  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  získaného termální dekriptací H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> fluidních inkluzí z ložisek Mokrsko, Kasejovice a Kašperské Hory leží v rozmezí od -3,5 do -10,7 ‰ PDB (obr. 12). Většina dat však leží v užším intervalu od -3,5 do -7,5 ‰ PDB. To se týká zejména vzorků z Kasejovic, jejichž počet (13 analýz) můžeme považovat za nejvíce reprezentativní. Interval od -4 do -8 ‰  $\delta^{13}\text{C}$  (PDB) odpovídá jak uhlíku plášťového původu, tak uhlíku zemské kůry homogenizovanému během metamorfních pochodů (Hoefs 2004). Pro studovaná ložiska zlata jsou obě varianty možné, druhá je však pravděpodobnější (zejména pro ložiska Kašperské Hory a Kasejovice nacházející se v moldanubiku). Část vzorků z Mokrska má hodnoty  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  v rozmezí -8,9 až -10,7 ‰. Pro tyto vzorky můžeme uvažovat příměs uhlíku organického původu (typické hodnoty pro organický C leží v rozmezí -30 až -

11 ‰ PDB). Nelze však ani vyloučit možnost kontaminace anorganickým uhlíkem z pozdních karbonátů (kalcitu). Možnosti kontaminace karbonáty jsou diskutovány níže.

Obr. 12. Přehled hodnot  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{CO}_2$  získaného termální dekripitací  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  inkluzí z lokalit Kasejovice, Mokrsko a Kašperské Hory.

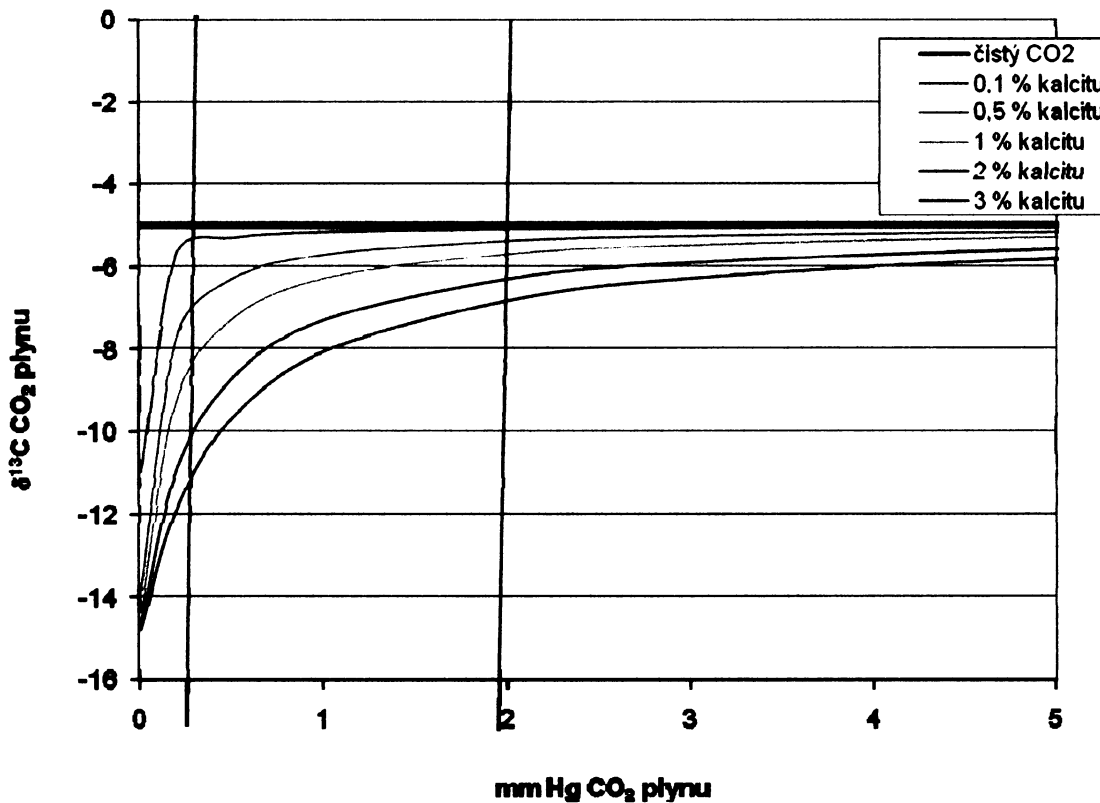


### 8.3. Ověření možného vlivu kontaminace izotopového složení $\text{CO}_2$ uhlíkem z karbonátů

Při zjišťování možné kontaminace karbonáty bylo provedeno měření na rentgenové difrakci. Při něm nebylo detekováno žádné množství karbonátů, což značí, že jejich případný obsah ve vzorkách musí být  $\leq 3\%$  (= detekční limit přístroje).

Během procesu termální dekripitace se vzorky zahřívaly maximálně na  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Podle DTA křivky kalcitu však k jeho rozkladu ve vyšší míře dochází až za teploty okolo  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Při našem zkušebním měření rozkladu kalcitu kvůli výpočtu objemu aparatury jsme zjistili úbytek hmotnosti kalcitu cca o  $0,15$  relativních % při teplotě  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Toto číslo představuje odhad účinnosti rozkladu kalcitu za teplot použitých při dekripitaci vzorků. Tato hodnota byla také použita k sestavení modelu vývoje izotopového složení uhlíku  $\text{CO}_2$  (obr. 13) v závislosti na poměru mezi množstvím  $\text{CO}_2$  uvolněném z fluidních inkluzí a na hypotetickém obsahu kalcitu-kontaminantu ve vzorku.

Obr. 13. Modelový vliv obsahu kontaminantu (kalcitu) na výsledné izotopové složení uhlíku z CO<sub>2</sub> při odhadované účinnosti rozkladu kalcitu na CO<sub>2</sub> cca 0,15 relativních %. Každá křivka odpovídá jinému množství kalcitu v křemeni, od 0,1 % až do 3 %, což je detekční limit RTG difrakce. Izotopové složení uhlíku čistého CO<sub>2</sub> z inkluzí odpovídá -5 ‰, hodnota  $\delta^{13}\text{C}_{\text{kalcitu}}$  je -15 ‰. Výtěžek CO<sub>2</sub> získaný při dekripitaci inkluzí na jednotlivých lokalitách se pohyboval mezi 0,5 a 2 mmHg. Při těchto hodnotách je vliv kontaminace zanedbatelný při obsahu kalcitu ve vzorku nižším než 0,5 hmotnostních %.



Z grafu (obr. 13) vyplývá, že kdyby bylo množství karbonátu v křemeni cca 0,1 %, kontaminace a možné zkreslení výsledků by mělo být minimální. Pokud by však tyto hodnoty dosahovaly např. 2 nebo 3 %, vliv kontaminace by byl významnější.

Na tomto místě je nutno připomenout, že na dole Jakub u Kasejovic je kalcit velmi vzácný i v mikroskopickém měřítku a proto lze vliv kontaminace uhlíkem z karbonátu u této lokality prakticky vyloučit. Povlaky pozdních kalcitů na puklinách a trhlinách žiloviny z Mokrska a Čeliny jsou naopak relativně hojné. Vzorky před termální dekripitací však byly louženy v HCl, takže možný vliv kontaminace by měl být rovněž potlačen.

Další možností jak zjistit možný podíl karbonátů na kontaminaci vzorků bylo porovnání izotopového složení karbonátů z lokalit s naměřenými výsledky izotopového složení CO<sub>2</sub> z fluidních inkluzí. V tabulkách 8 a 9 jsou prezentována nepublikovaná data J. Zachariáše z výzkumu karbonátů na lokalitách Kasejovice a Mokrsko.



Tabulka 8. Izotopové složení karbonátů z dolu Jakub u Kasejovic.

Lokalita	Minerál	Vzorek	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)
Kasejovice	Kalcit	Ka-40	-5,51
Kasejovice	Kalcit	Ka-30	-14,27
Kasejovice	Kalcit	Ka-31	-7,31
Kasejovice	Dolomit	Ka-12	-9,99

Vzorky křemene z Kasejovic nevykazovaly žádné větší odchylky hodnot  $\delta^{13}\text{C}$  od obvyklých hodnot hlubinných zdrojů uhlíku. Možný vliv kontaminace karbonátovým uhlíkem je však maskován malými variacemi  $\delta^{13}\text{C}$ -karbonátů v rámci lokality či jednoho vzorku.

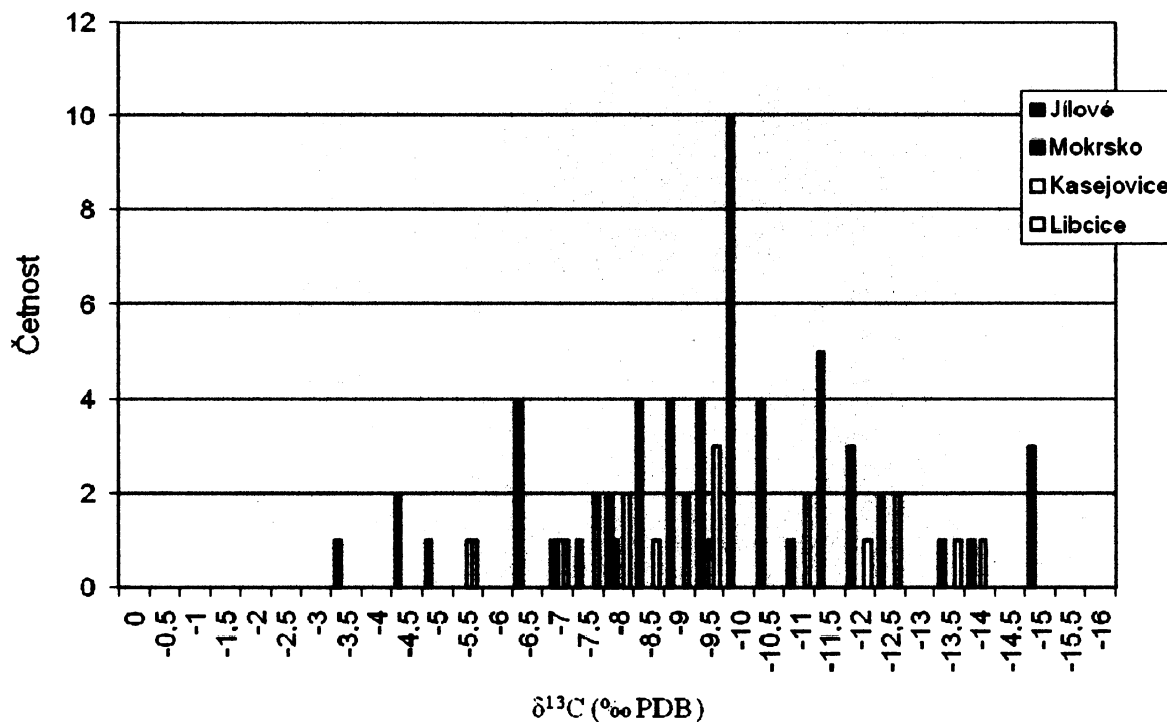
Tabulka 9. Izotopové složení karbonátů z ložiska Mokrsko.

Lokalita	Minerál	Vzorek	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)
Mokrsko	Kalcit	Mo-5 B	-8,03
Mokrsko	Kalcit	Mo-5 A	-7,19

Ložisko Mokrsko vykazovalo jako jediné zápornější hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  než ostatní lokality. Musí se tedy brát v potaz kontaminace uhlíkem jiného původu. Možnosti jsou víceméně dvě – buď kontaminace pozdními hydrotermálními karbonáty, nebo organickou hmotou z okolních neoproterozoických hornin. Pokud však vycházíme z výsledků zobrazených v tabulce 9, tedy že všechny karbonáty na Mokrsku mají hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  do cca -8 ‰, musíme dojít k závěru, že hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{CO}_2 < -9$  ‰ nemohly být způsobené kontaminací vzorku těmito karbonáty. Zřejmě se tedy jedná o vliv organického uhlíku z okolních hornin. K té však muselo dojít již při samotných metamorfních a magmatických procesech více či méně spjatých se vznikem samotného ložiska Mokrsko/Čelina.

Na obr. 14 je znázorněno porovnání izotopového složení karbonátů ložisek Kasejovice a Mokrsko s geneticky podobnými ložisky Jílové u Prahy a Libčice. Lze vidět, že se jejich hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  karbonátů se pohybují od -14 do -5,5 ‰ PDB. Výjimku tvoří ložisko Jílové, kde se kalcit na rozdíl od ostatních ložisek vyskytuje ve všech mineralizačních stádiích, což se projevuje i v odlehklých hodnotách  $\delta^{13}\text{C}$  karbonátů. Můžeme tedy říct, že i přes malý počet dat izotopového složení karbonátů získaných z ložisek Mokrsko a Kasejovice se tyto hodnoty mohou brát jako relevantní pro posouzení možné kontaminace získaného  $\text{CO}_2$  plynu.

Obr. 14. Izotopové složení C z karbonátů na lokalitách Jílové, Mokrsko, Kasejovice a Libčice (nepublikovaná data J. Zachariáše)



#### 8.4. Porovnání izotopového složení CO<sub>2</sub> ze studovaných ložisek s podobnými studii ve světě

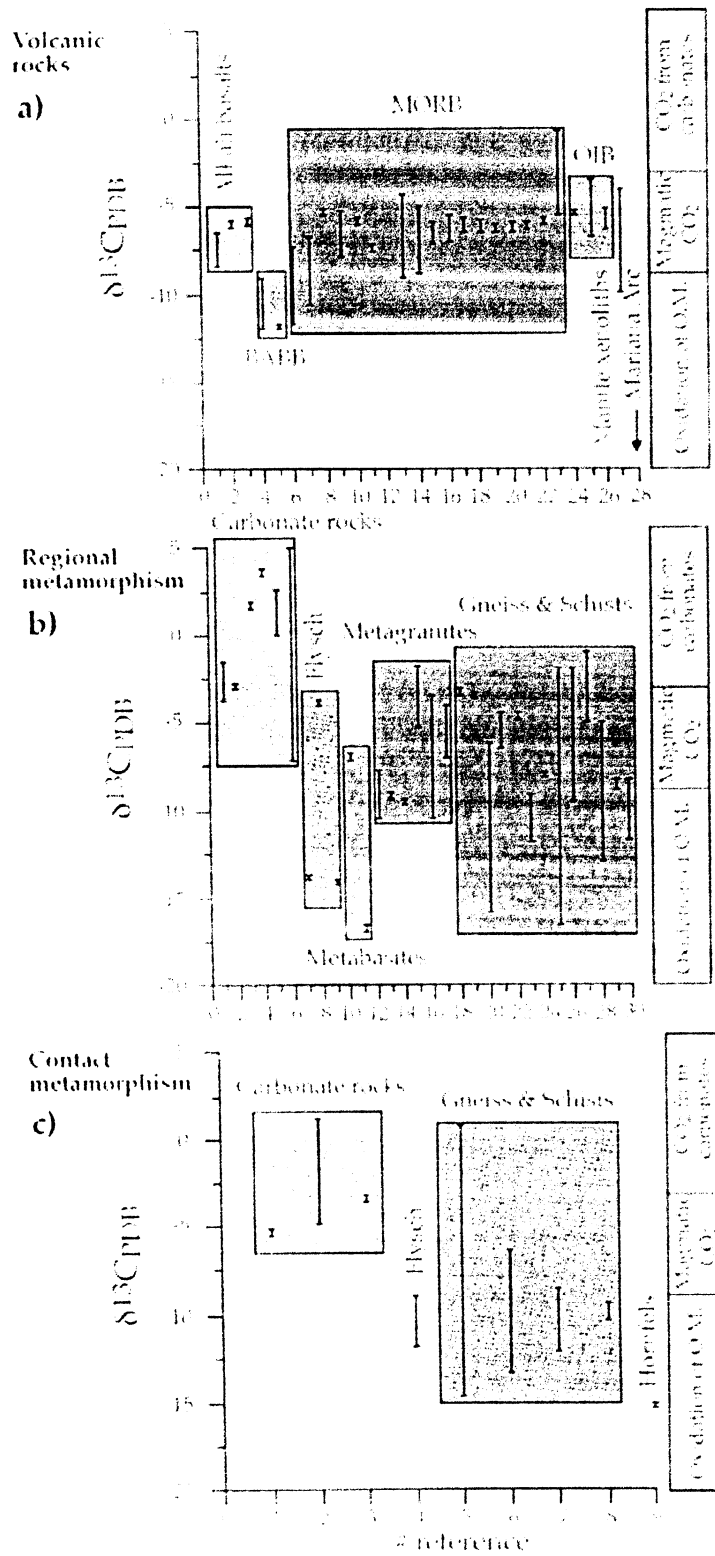
Během minulých let se zvýšil počet laboratoří, které se zabývají měřením stabilních izotopů z fluidních inkluzí, a tím i počet dat, která jsou k dispozici. Dallai et al. (2004) publikovali souhrnné výsledky z měření hodnot  $\delta^{13}\text{C}$  z magmatických a metamorfních rezervoárů (obr. 15).

Fluidní inkluze z magmatických hornin dosahovaly hodnot  $\delta^{13}\text{C}$  -3 až -8 ‰. Velmi nízké naměřené hodnoty byly interpretovány jako přimíšení juvenilního uhlíku a CO<sub>2</sub> ze subdukovaných sedimentů (Mattey et al. 1984) ve zdrojové oblasti.

Hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  pro CO<sub>2</sub> vzniklého během metamorfních reakcí se pohybují v širokém rozmezí. Obecně lze říci, že hodnoty nižší než -8 ‰ jsou spjaté s oxidačními nebo částečně výměnnými reakcemi s organickou hmotou. Nejvyšší hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  pak má uhlík z karbonátových hornin (mramory, kalcitové břidlice), od -4,9 do +5 ‰. V břidličnatých horninách jsou díky mineralogickým heterogenitám a různým zdrojům uhlíku hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  značně rozptýlené (Dallai et al. 2004)

Hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  karbonátových minerálů z orogenních ložisek zlata ložisek leží v širokém rozmezí od -23 do +2 ‰. Jednotlivá ložiska či revíry mají tyto rozsahy samozřejmě užší. Skoro všechna archaická ložiska mají hodnoty  $\delta^{13}\text{C}_{\text{karb}}$  od -8 do -3 ‰ a pokrývají tak množství plášťových a korových rezervoárů včetně juvenilního a magmatického uhlíku (např. Burrows et al. 1986, Golding et al. 1989, Kerrich 1990 in Ridley a Diamond 2000). Na jednotlivých ložiskách je typický rozptyl hodnot  $\delta^{13}\text{C}_{\text{karb}}$  minimálně 2 ‰.

Obr. 15. Hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  v magmatických a metamorfických horninách (přejato z Dallai et al. 2004).



## 9. ZÁVĚR

Předložená práce přináší první výsledky studia izotopového složení uhlíku z CO<sub>2</sub> obsaženého ve fluidních inkluzích z křemenných žil mesotermálních ložisek zlata středočeské oblasti. K uvolnění CO<sub>2</sub> z inkluzí byla použita metoda vakuové termální dekripitace.

K termální dekripitaci inkluzí ve vakuu byla modifikována aparatura původně sestavená pro extrakci vody z minerálů (podle Vennemanna a O'Neila 1993). Tato aparatura byla doplněna pecí s možností kontrolovaného ohřevu až do 1200 °C a měřením tlaku uvolněných plynů. Teplotu i tlak je možno průběžně zaznamenávat a data převádět do počítače.

Vzorky křemenné žiloviny z lokalit Kasejovice, Mokrsko a Kašperské Hory byly nadrceny a namlety na několik zrnitostních frakcí, z nichž byla dále používána frakce 0,8 - 1,2 mm, a poté chemicky očištěny v HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, destilované vodě a ultrazvuku.

Následná extrakce fluidní fáze z inkluzí zahrnovala zahřátí naváženého vzorku v odporové keramické peci na teploty od 550 do 650 °C, kdy nastala dekripitace inkluzí a uvolnění plynů (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ± CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>), a jejich kryogenní separaci pomocí tekutého dusíku a směsi tekutého dusíku s n-heptanem.

Celkem bylo rozloženo 37 vzorků. Izotopové složení CO<sub>2</sub> se podařilo změřit ve 20 případech. Směrodatná odchylka δ<sup>13</sup>C-CO<sub>2</sub> stanovená na opakovaných měřeních vybraných vzorků se pohybuje v rozmezí od 0,24 do 0,50 ‰ PDB.

Hodnoty δ<sup>13</sup>C<sub>CO<sub>2</sub></sub> získaného termální dekripitací H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> fluidních inkluzí leží v rozmezí od -3,5 do -10,7 ‰ PDB, většina naměřených dat však leží v užším intervalu od -3,5 do -7,5 ‰ PDB. Tento interval odpovídá uhlíku plášťového původu i uhlíku zemské kůry (-4 až -8 ‰ PDB). Pro studovaná ložiska jsou obě varianty možné, druhá je však pravděpodobnější. Některé vzorky z Mokrska leží v intervalu od -8,9 až -10,7 ‰ PDB. Nejpravděpodobnějším vysvětlením je kontaminace uhlíkem organického původu z okolních hornin.

Naměřené hodnoty δ<sup>13</sup>C<sub>CO<sub>2</sub></sub> (-3,5 až -10,7 ‰ PDB) odpovídají hodnotám zjištěným na orogenních ložiscích zlata ve světě.

## 10. POUŽITÁ LITERATURA

- Andrawes F. F., Gibson E. K. (1979). Release and analysis of gases from geological samples. *American Mineralogist*, Vol. 64, No. 3 – 4, 453 – 463.
- Attendorf, H. G., Bowen R. (1997). *Radioactive and Stable Isotope Geology*, Chapman & Hal, New York, 522 str.
- Boiron M. C., Barakat A., Cathelineau M., Banks D. A., Ďurišová J., Morávek P. (2001). Geometry and P-V-T-X conditions of microfissural ore fluid migration: The Mokrsko gold deposit (Bohemia). *Chemical Geology*, 173, 207 – 225.
- Cliff D. C., Morávek P. (1995). The Mokrsko gold deposit, Central Bohemia, Czech Republic. In: Pašava J., Kříbek B., Žák K. (eds.). *Mineral Deposits: From Their Origin to Their Environmental Impact*. Balkema, Rotterdam, 105 – 108.
- Dallai L., Lucchini R., Sharp Z. D. (2004). Techniques for Stable Isotope Analysis of Fluid and Gaseous Inclusions. In: de Groot P. A. (ed.). *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*, Vol. 1, 63 – 77.
- Dennis, P. F., Rowe, P. J., Atkinson, T. C. (2001). The recovery and isotopic measurement of water from fluid inclusions in speleothems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 871– 884.
- Ďurišová J., Strnad L., Pertold Z., Pudilová M., Boiron M. C. (1995). Gold-bearing quartz veins in a regional shear zone: Kašperské Hory gold deposit (Bohemian Massif). In: Pašava J., Kříbek B., Žák K. (eds.). *Mineral Deposits: From Their Origin to Their Environmental Impact*. Balkema, Rotterdam, 109 – 112.
- Frezzotti M. – L., Dallai L., Sharp Z. D. (2000). Fluid-inclusion and stable-isotope evidence for fluid infiltration and veining during metamorphism in marbles and metapelites. *European Journal of Mineralogy*, Vol. 12, No. 1, 231 – 246.
- Genty D., Plagnes V., Causse C., Cattani O., Stievenard M., Falourd S., Blamart D., Ouahdi R., Van-Exter S. (2002). Fossil water in large stalagmite voids as a tool for paleoprecipitation stable isotope composition reconstitution and paleotemperature calculation. *Chemical Geology*, Vol. 184, No. 1 – 2, 83 – 95.
- Hoefs J. (2004). *Stable Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 244 str.
- Kachlík V. (2003). *Geologický vývoj území České republiky. Doplněk k publikaci Příprava hlubinného úložiště radioaktivního odpadu a vyhořelého jaderného paliva*, UK, SÚRAO Praha, 64 str.
- Kelley D. S., Früh-Green G. L. (2001). Volatile lines of descent in submarine plutonic environments insights from stable isotope and fluid inclusion analyses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, No. 19, 3325 – 3346.
- Litochleb J. (1984). Zlatonosné žíly v Újezdu u Bělčic. *Sborník Jihočeského muzea v Českých Budějovicích. Přírodní vědy*, 24, 73 – 80.
- Litochleb J., Křištín J., Šrein V. (1990). Bismutové minerály zlatonosného zrudnění z Kasejovic v jz. Čechách. *Věstník Ústředního ústavu geologického*, 65 (5), 279-289.

- Litochleb J. (1998). Mineralogie zlatonosného zrudnění z dolu Jakub u Kasejovic (jz. Čechy). Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení NM v Praze, Vol. 6, 102 – 112.
- Litochleb J., Šrein V. (1994). Minerály bismutu a telluru z ložisek a výskytu zlata v České republice. Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení NM v Praze, Vol. 2, 89 – 105.
- Marshall J. D., Ehleringer J. R., Schulze E. – D., Farquhar G. (1994). Carbon isotope composition, gas exchange and heterotrophy in Australian mistletoes. *Functional Ecology*, 8, 237 – 295.
- Mattey D. P., Carr R. H., Wright I. P., Pillinger C. T. (1984). Carbon isotopes in submarine basalts. *Earth Planetary Science Letters*, 70, 196 – 206.
- Morávek P. (1992). Zlato v Českém masívu. ČGÚ, 245 str.
- Morávek P. (ed.) (1996). Gold deposits in Bohemia. Czech Geological Survey, 96 str.
- Nadeau S., Pineau F., Javoy M., Francis D. M. (1990). Carbon concentration and isotope ratios in fluid-inclusion-bearing-upper-mantle xenoliths along the northwestern margin of North America. *Chemical Geology*, 81, 271 – 297.
- Ohba T., Matsuo S. (1988). Precise determination of hydrogen and oxygen isotope ratios of water in fluid inclusion of quartz and halite. *Geochemical Journal*, 22, 55 – 68.
- Ohmoto H., Goldhaber M. B. (1993). Sulfur and Carbon Isotopes; in: Barnes H. L. (ed) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. John Wiley, New York, 517 – 612.
- Pelc Z. (ed.) (1994). Geologická mapa ČR, list 22 – 23 Kašperské Hory, 1 : 50 000. Praha, Český Geologický Ústav.
- Petránek J. (1993). Malá encyklopedie geologie. JIH, České Budějovice, 248 str.
- Piperov N. B., Penchev N. P. (1982). Deuterium content of the inclusion water from hydrothermal galenas, Madan, Bulgaria; preliminary investigation. *Economic Geology*, 77, 195 – 197.
- Potter J., Longstaffe F. J., (2007): A gas-chromatograph, continuous flow-isotope ratio mass-spectrometry method for  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta\text{D}$  measurement of complex fluid inclusion volatiles: Examples from the Khibina alkaline igneous complex, northwest Russia and the south Wales coalfields. *Chemical Geology*, 244, 186 – 201.
- Ridley J. R., Diamond L. W. (2000). Fluid Chemistry of Orogenic Lode Deposits and Implications for Genetic Models. *SEG Reviews*, 13, 141 – 162.
- Roedder, E. (1984). Fluid Inclusions. *Reviews in Mineralogy*, 12, 1–644.
- Sharp Z. D., Atudorei V., Durakiewitz T. (2001). A rapid method for determination of hydrogen and oxygen isotope ratios from water and hydrous minerals. *Chemical Geology*, 178, 197 – 210.
- Simon K. (2001). Does  $\delta\text{D}$  from fluid inclusion in quartz reflect the original hydrothermal fluid? *Chemical Geology*, 177, 483 – 495.
- Valley J. W., Cole D. R. (eds.) (2001) *Stable Isotope Geochemistry*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 43. Mineralogical Society of America, 662 str.

Váňa T (1989). Dílčí závěrečná zpráva úkolu Český masív – ověřování prognóz Au 01-81-2101, lokalita Kasejovice-Bělčice. Geofond ČR, P 64592, 65 str.

Vennemann T. W., O'Neil J. R. (1993). A simple and inexpensive method of hydrogen isotope and water analyses of minerals and rocks based on zinc reagent. *Chemical Geology*, 103, 227 – 334.

Zachariáš J., Pudilová M., Žák K., Morávek P., Litochleb J., Váňa T., Pertold Z. (1997). P-T conditions and O, C, S isotope characteristics of gold-bearing mineralizations within the Central Bohemian Metallogenetic Zone. *Acta Universitatis Carolinae – Geologica*, 41, 167 – 178.

Zachariáš J., Pudilová M. (2002). Fluid inclusion and stable isotope study of the Kasejovice gold district, central Bohemia. *Bulletin of the Czech Geological Survey*, Vol. 77, No. 3, 157-165.

Žežulková V. (red.) (1987). Geologická mapa ČSR, list 22 – 14 Blatná, 1 : 50 000. Praha, Ústřední Ústav Geologický.