

**Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta**

**Studijní program: Geologie
Studijní obor: Hospodaření s přírodními zdroji**



Matěj Němec

**Obsah a vazba stříbra v galenitu
The content and binding of silver in galena**

Bakalářská práce

Vedoucí závěrečné práce: Mgr. Viktor Goliáš Ph.D.

Praha 2012

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 25.05.2012

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Mé poděkování patří především Mgr. Viktoru Goliášovi Ph.D., který mi umožnil na práci pracovat, a který se mnou projekt trpělivě konzultoval.

Děkuji fakultě, že mi umožnila studovat tento obor.

Dále děkuji Mgr. Davidu Dolejšovi Ph.D., Ing. Petru Paulišovi, Mgr. Pavlu Škáchovi a Mgr. Jakubu Plášilovi za jejich odbornou asistenci.

V neposlední řadě děkuji i rodině.

ABSTRAKT

Galenit se jako hlavní stříbronosná ruda vyskytuje téměř na všech Ag ložiscích. Obsahuje-li více než 0,5 hmot. % Ag, jedná se o galenit pevný roztok - PbS_{ss} . Toto stříbro je v galenitu vázáno dvěma hlavními způsoby. Jako inkluze nebo izomorfní příměs. Kolem devadesáti procent Ag se v PbS vyskytuje v podobě inkluzí jež jsou až na výjimky produktem retrográdního procesu chladnutí pevného roztoku. Jedná se o matildit (AgBiS_2), miargyrit (AgSbS_2), diaforit ($\text{PbAg}_3\text{Sb}_3\text{S}_8$), freislebenit (AgPbSbS_3), pyrargyrit (Ag_3SbS_3) aramayoit ($\text{Ag}(\text{Sb},\text{Bi})\text{S}_2$), freibergit ($\text{Ag}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), gustavit ($\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$) etc. Menší část izomorfního Ag vstupuje do minerálu substitucí $2\text{Ag}^+ = \text{Pb}^{\text{II}+}$. Rozpustnost Ag_2S je však v běžných podmínkách depozice (200 - 300°C) velmi malá. Množství takto inkorporovaného stříbra v galenitu je max. 0,4 mol. % při 615°C. Většina izomorfního stříbra ovšem vstupuje do galenitu heterovalentně substitucí $\text{Ag}^+ + \text{Bi}^{\text{III}+}/\text{Sb}^{\text{III}+} = 2\text{Pb}^{\text{II}+}$. V tomto případě může být obsah Ag v PbS až 9 hmot. % při 350 - 400°C. V ložiskách, ve kterých neproběhla párová substituce Bi/Sb za Pb, je obsah stříbra v galenitu pouze velmi malý. Obsah stopových prvků Ag, Bi a Sb může mít také vliv na tvar krystalů PbS . Galenit bohatý Bi obvykle tvoří oktaedricky omezené krystaly. Galenit který obsahuje více Ag a Sb a pouze velmi malé množství Bi má tendenci vytvářet krychle.

SUMMARY

Galena as the most important silverbearing ore is found in almost every Ag deposit. If the content of Ag is higher than 0,5 wt. % then is called galena solid solution – PbS_{ss} . The galena Ag has two forms of occurrence - inclusions and isomorphic silver. About ninety percent of galena Ag is product of retrograde process of PbS_{ss} cooling. These are matildite ($AgBiS_2$), miargyrite ($AgSbS_2$), diaforite ($PbAg_3Sb_3S_8$), freislebenite ($AgPbSbS_3$), pyrargyrite (Ag_3SbS_3), aramayoite ($Ag(Sb,Bi)S_2$), freibergite ($Ag_{12}Sb_4S_{13}$), gustavite ($AgPbBi_3S_6$) etc. The smaller amount of isomorphic Ag is substituted as $2Ag^+ = Pb^{II+}$. Under the usual conditions of deposition (200 - 300°C), the solubility of Ag_2S is too low. The content of Ag in galena under these conditions is not higher than 0,4 mol. % at 615°C. Most of the isomorphic Ag is bound in coupled substitution $Ag^+ + Bi^{III+}/Sb^{III+} = 2 Pb^{II+}$. In this case the content of Ag in PbS can be as high as 9 wt. % at 350 - 400°C. At the deposits where wasn't activated this Bi/Sb – Pb coupled substitution the content of Ag in galena is very low. The content of trace elements of Ag, Bi and Sb can also influence the galena crystal habit. Galena rich on Bi usually creates octahedral crystals. Galena with a higher content of Ag and Sb usually creates cubic crystals.

OBSAH

1. Úvod.....	1
1.1. Výskyt Ag a jeho vlastnosti.....	1
1.2. Výskyt galenitu a jeho vlastnosti.....	1
2. Vazba stříbra v galenitu.....	3
2.1. Způsob vazby stříbra v galenitu.....	3
2.2. Galenit pevný roztok izostrukturálních minerálů.....	3
2.2. Obsah izomorfního Ag v galenitu.....	4
2.3. Inkluze Ag minerálů v PbS.....	7
3. Stopové prvky ovlivňující tvar PbS	10
3.1. Vliv přítomnosti Ag, Bi a Sb na habitus PbS.....	10
4. Výskyt stříbronosného galenitu.....	11
4.1. Ložiskové poměry a výskyt stříbronosného galenitu.....	11
5. Diskuze.....	12
6. Závěr.....	13
7. Použitá literatura	14

1. ÚVOD

1.1. Výskyt Ag a jeho vlastnosti

Stříbro je ušlechtilý kov bílé barvy jež se vyznačuje nejlepší elektrickou a tepelnou vodivostí ze všech známých kovů. Krystaluje v kubické soustavě. Ve svých sloučeninách vystupuje většinou v oxidačním čísle I+. Ostatní oxidační stavy II+, III+ a 0 jsou obvyklé méně. V zemské kůře se stříbro vyskytuje pouze vzácně. Průměrný obsah činí kolem 0,07 – 0,1 mg/kg. (Hamaguci a Kuroda, 1959) uvádějí též průměrné hodnoty pro hlavní typy magmatických hornin (g/t):

- ultrabazika 0,06
- gabra 0,11
- bazalty 0,11
- andezity 0,08
- diority 0,05
- granodiority 0,05
- granity 0,037

Přírodní stříbro je směsí dvou stabilních izotopů, 51,84 % připadá na izotop ¹⁰⁷Ag, 48,16 % připadá na izotop ¹⁰⁹Ag. V přírodě se Ag nalézá ryzí nebo v řadě minerálů: proustit, stefanit, polybazit, freibergit etc. Do současnosti je známo cca 150 Ag minerálů. Stříbro se v minerálech vyskytuje hojněji než Au a je velmi běžnou komponentou sulfidů a sulfosolí. Naopak v ryzím stavu se vyskytuje v mnohem menším množství. Při hypergenních procesech se stříbro oxiduje a mění se na rozpustný sulfát Ag₂SO₄, který reaguje v cementační zóně s primárními sulfidy (Pauliš, 2012). Ag₂S sulfid stříbrný (argentit/akantit) je oxidační produkt (černání ryzího stříbra) a patří mezi nejméně rozpustné známé soli anorganických kyselin. Většina Ag ložisek obsahuje významné množství PbS. Galenit obvykle obsahuje významné množství a někdy i veškeré stříbro nacházející se v ložisku (Chutas, 2008).

1.2. Výskyt galenitu a jeho vlastnosti

Sulfid olovnatý neboli galenit, dříve také leštěnec olovený, bývá na ložiscích často hlavním nosičem stříbra. Většinou obsahuje 0,1 – 0,3 % a výjimečně až 1 % Ag a více. Galenit precipituje na hydrotermálních žilách při výstupu horkých roztoků do vyšších vrstev zemské kůry. Má ocelově šedou barvu a intenzivní kovový lesk. Krystalizuje v krychlové soustavě - NaCl typ mřížky, prostorová grupa F m3m (<http://cs.wikipedia.org/wiki/Galenit> 10.4. 2012). Rozměr základní buňky PbS bez příměsí je 5,936 Å (Wasserstein, 1951).

Z hlediska získávání stříbra jsou informace o výskytu a způsobu jeho vazby v Pbs velmi důležité. Jeho významné množství vzhledem k často velmi jemné disperzi v minerálech bývá při zpracování nevyužito (Cabri, 1992). Určení neekonomických příměsí Ag na atomární úrovni je však také podstatné a to například při využívání bio-leechingových technologií Ag extrakce. Tyto technologie jsou totiž velmi citlivé i na minimální obsah stříbra jež inhibuje aktivitu oxidačních bakterií

(Costagliola, 2003). Obsah stopových prvků navíc slouží jako vodítko při zjišťování geneze ložiska. Nejvýznamnější stopové prvky běžně se vyskytující v PbS jsou Ag, Bi, Sb a v menším množství As, Hg, Cu, Te, etc. Krystalochemicky nejvíce podobné Pb je Ag. Galenity z polymetalických ložisek jsou typické svým vysokým obsahem Bi, Ag a Sb.

2. VAZBA STŘÍBRA V GALENITU

2.1. Způsob vazby stříbra v PbS

Stříbro se v galenitu vyskytuje ve dvou hlavních formách. Jako izomorfní příměs jež vstupuje do krystalové mřížky minerálu substitucí s Pb a nebo v rámci jiného minerálu jako inkluze, která je nosičem Ag. Stopové prvky se do PbS substituují a to jak za atomy olova tak za atomy síry. Například Stupkina (1966) popsal vzorek, který vykazoval substituci Te a Se za S a také Bi a Ag za Pb. Inkluze obsažené v PbS jsou buďto produkty retrográdního procesu a nebo mechanická příměs vznikající při krystalizaci. Galenit obvykle obsahuje většinu stříbra v podobě inkluzí. Obsah izomorfního stříbra nebývá větší než 10 % z celkového obsahu Ag.

2.2. Galenit pevný roztok izostrukturálních prvků

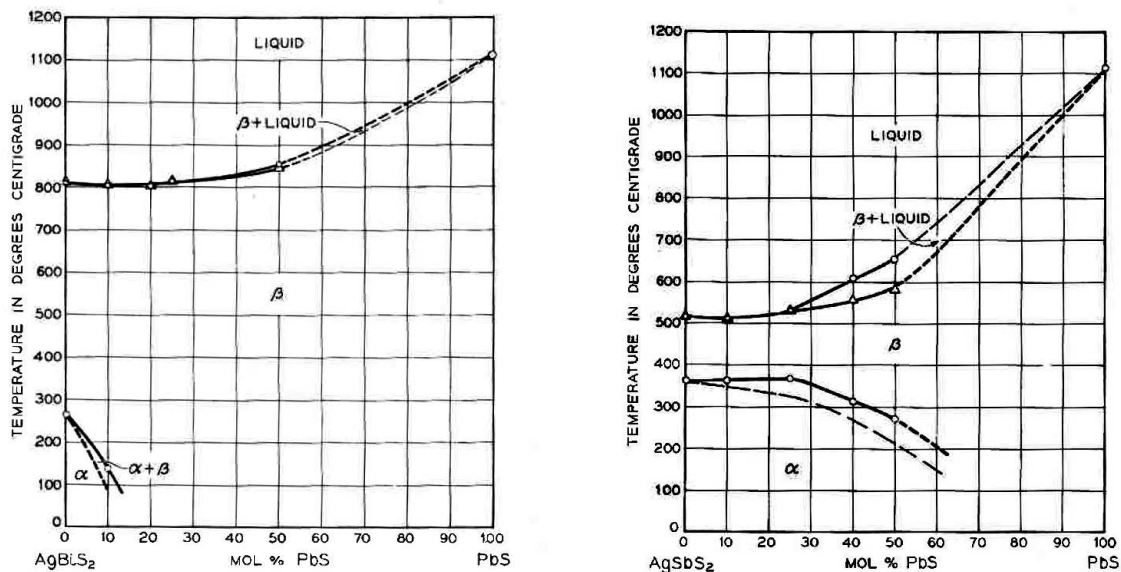
Galenit obsahující více než 0,5 hmot. % kovových prvků se nazývá galenit pevný roztok - PbS ss (Foord a kol., 1989). Pevný roztok je struktura minerálu, ve které jsou jednotlivé atomové pozice obsazovány dvěma a více chemickými prvky v různém poměru. Vzájemně se substituující atomy nebo ionty musejí mít srovnatelný iontový poloměr. Substituce je v zásadě možná, pokud se iontový poloměr zastupujících se iontů neliší o více než 15 %. Pokud se iontový poloměr obou substituentů liší o 15–30 %, může k substituci dojít, ale pouze za velmi specifických podmínek. Náboj zastupujících se iontů musí jejich záměnu umožňovat. Nejjednodušší situace nastává zastupují-li se ionty o stejné valenci, kdy hovoříme o homovalentní substituci. Pokud se zastupují ionty s různou valencí při tzv. heterovalentní substituci, musí být elektrická neutralita struktury zajištěna dalším typem substituce. Dalším důležitým faktorem, který ovlivňuje průběh substituce je teplota. Obecně platí, že za vyšších teplot jsou strukturální pozice díky teplotním vibracím větší a tím je substituce snazší i pro atomy a ionty, které mají větší rozdíly ve svých poloměrech.

(<http://is.muni.cz/do/1499/el/estud/prif/ps09/9045979/web/kapitola3/6.html> 10.4. 2012)

Iontový poloměr $\text{Bi}^{\text{III}+}$ (0,96 Å) je tedy blíže iontovému poloměru $\text{Pb}^{\text{II}+}$ (1,20 Å) než $\text{Sb}^{\text{III}+}$ (0,76 Å).

Strukturálně nejbližší je Pb Ag^+ (1,26 Å). Největší rozdíl v iontovém poloměru vykazuje Pb s Sb – 36 %.

V systému PbS – AgBiS_2 (matildogalenit) dochází ke kompletnímu smíšení při teplotě 215°C a při pokojové teplotě je to stále 8 hmot. %. V systému PbS – AgSbS_2 je hranice kompletního smíšení kolem 450°C, a při teplotě 300°C je to již jen 4 hmot. %, při 200°C pouze 2 mol. %, viz. Obr. 1. (Nenasheva 1975, Amcof 1976, Hoda a kol. 1975).



Obr. 1 Fázový diagram $\text{AgSbS}_2 - \text{PbS}$ systém a AgBiS_2 systém (Wernick, 1960)

2.3. Obsah izomorfního Ag v galenitu

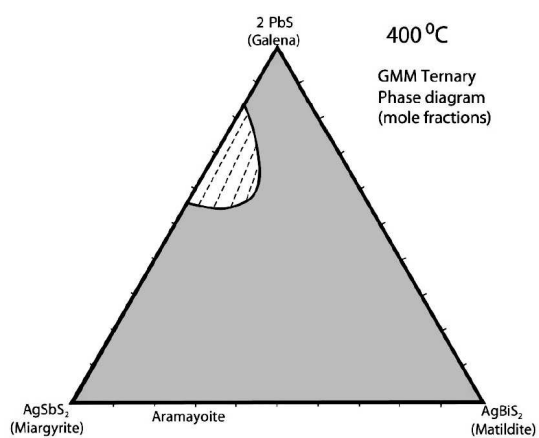
Afinita mezi Ag a PbS závisí především na přítomnosti Sb a Bi. (Amcof, 1984). Stupeň Ag/Pb korelace je do velké míry funkcí Ag/Sb+Bi poměru (Amcof, 1976), což vychází z faktu, že v reálných podmínkách depozice (200 – 300°C) je rozpustnost Ag_2S v galenitu příliš malá. Podle výzkumu (Van Hook, 1960) pouze relativně malé množství Ag může být inkorporováno ve struktuře galenitu (maximálně 0,4 mol. % Ag_2S při 615°C a méně při nižších teplotách). Polovina atomů Ag je totiž vázána do intersticiálních stran. Taková konfigurace je ovšem termodynamicky nestabilní.

Výrazná afinita mezi Ag a PbS je tedy vysvětlována přítomností prvků antimonu a bismutu s jejichž ionty tvoří olovo tzv. párovou neboli heterovalentní substituci.

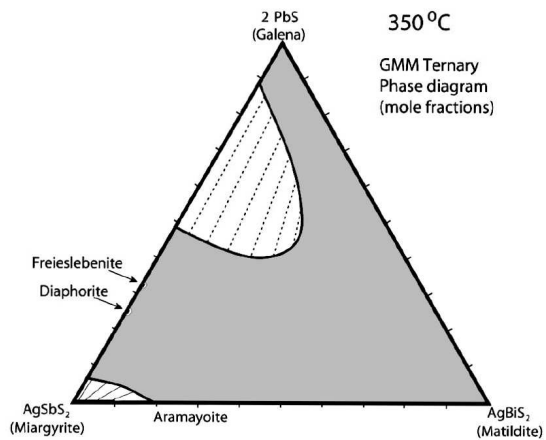


V případě heterovalentní substituce s Bi a Sb může být koncentrace Ag v PbS až 9 hm% při 350 – 400°C, viz. Obr. 2. Není-li substituce heterovalentně doplněna $\text{Bi}^{\text{III+}}$ nebo $\text{Sb}^{\text{III+}}$ je obsah Ag v PbS pouze malý.

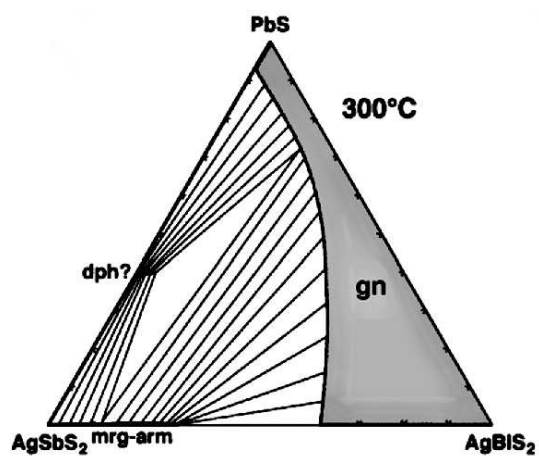
a)



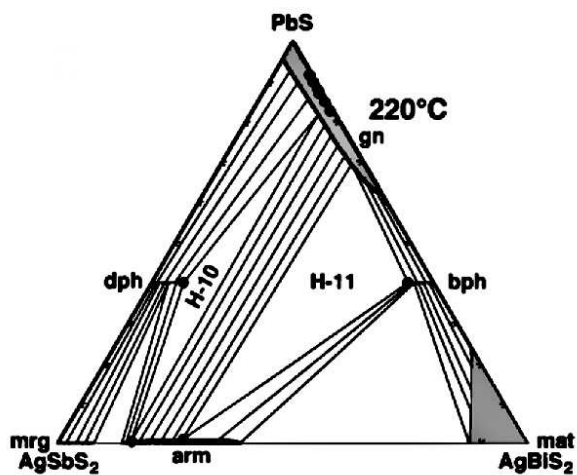
b)



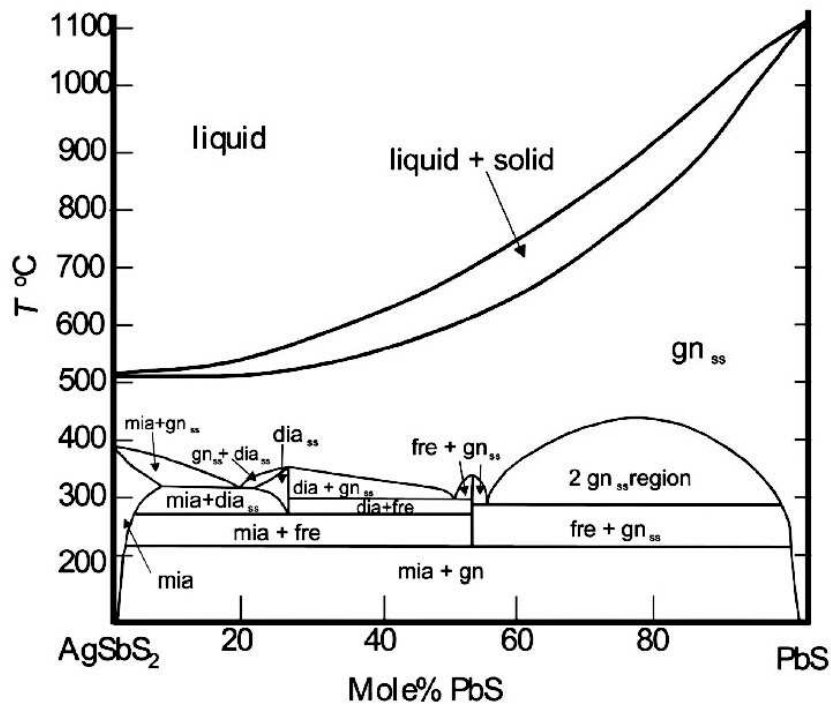
c)



d)

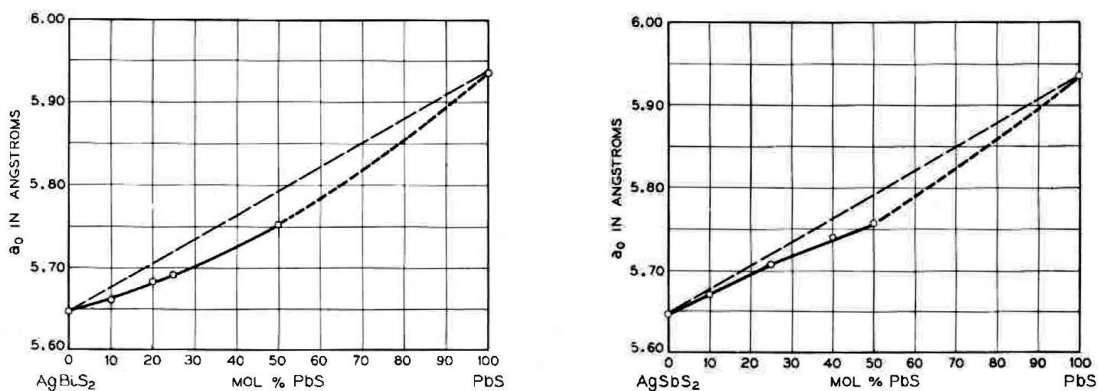


Obr. 2 Schématický diagram pro $\text{AgSbS}_2 - \text{PbS} - \text{AgBiS}_2$ systém při teplotách a) 400°C , b) 350°C , c) 300°C a d) 220°C (Ghosal and Sack, 1999), (Amcof, 1976), (Hoda and Chang, 1975).



Obr. 3 Binární systém AgSbS₂-PbS (Chutas, 2004).

(Jeppsson, 1987) zkoumal vztah mezi parametry základní buňky a substitucí AgBiS₂ a AgSbS₂ v syntetickém a přírodním galenitu. Syntetický α -AgBiS₂ – 2PbS pevný roztok je blíže ideálnímu stavu než alfa AgSbS₂ – 2PbS ss. Boldyreva a Chernysheva (1965) prokázali efekt substituce v galenitu. $2Pb = Bi^{III+} + Ag^+$. Parametr strany základní buňky se zmenší o 0,003 Å na každé hmot. % Ag⁺ + Bi^{III+}/Sb^{III+}, Obr. 4.

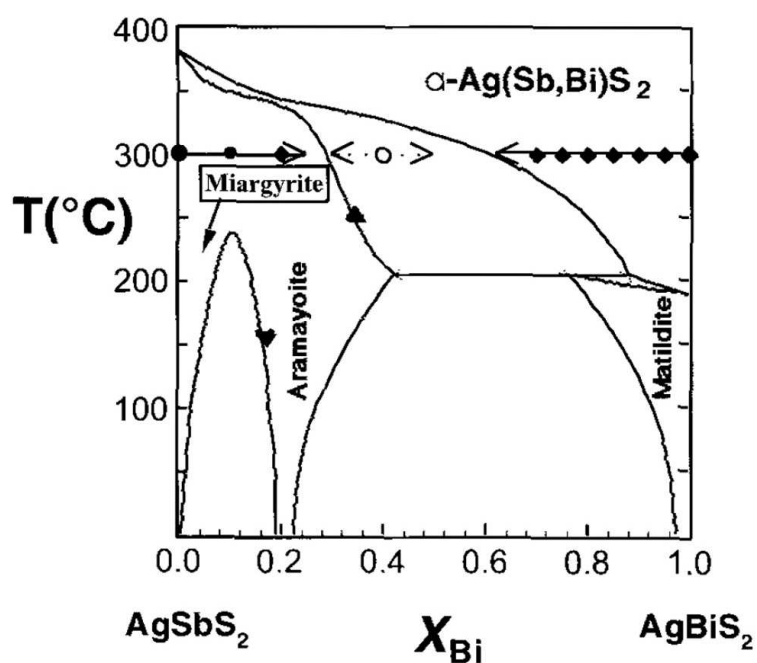


Obr. 4 Mřížková konstanta při 25°C pro kubickou beta-fázi v systému AgSbS₂ – PbS a AgBiS₂ – PbS. (Wernick, 1960)

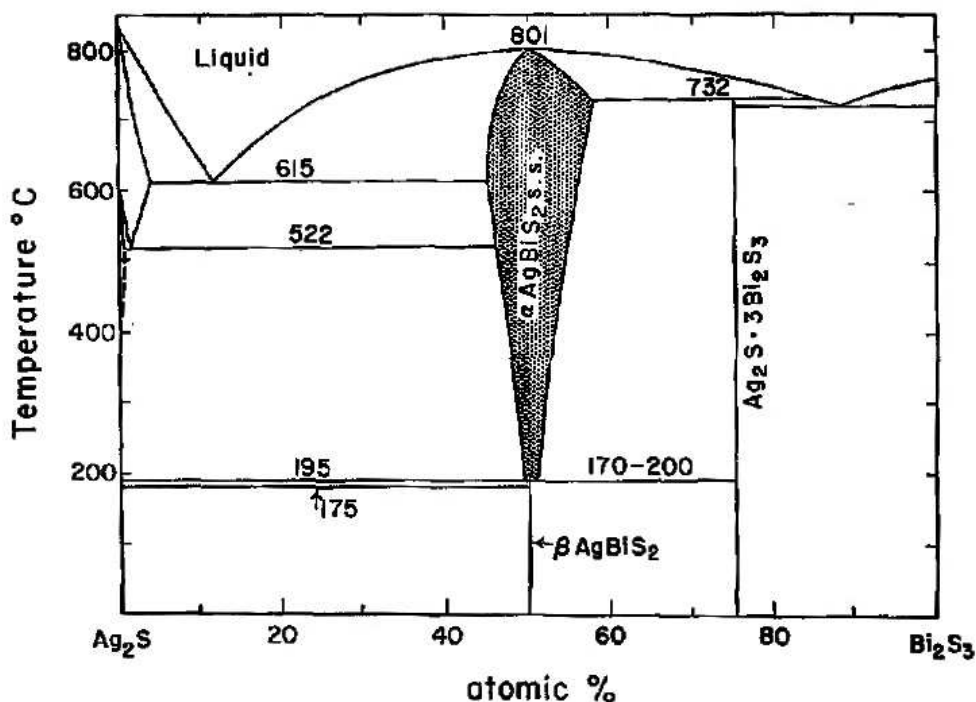
2.4. Inkluze minerálů

Ag se v PbS nachází hlavně ve formě rozpadových produktů vysokoteplotní fáze α -galenitu. V rámci retrográdního procesu, který se aktivuje chladnutím pevného roztoku přechází galenit z pole stability do pole nemísivosti, díky čemuž dochází k redistribuci Ag a vznikají nové fáze (Hall a kol., 1972). Inkluze vznikají difúzí z pevného roztoku při poklesu teploty, kdy je díky změnám fyzikálních podmínkám minerál nestabilní a hledá nové energeticky výhodnější pozice.

Minerály stříbra tvořící inkluze v Pbs jsou například matildit (AgBiS_2), miargyrit (AgSbS_2), viz Obr.5. Dále diaforit ($\text{PbAg}_3\text{Sb}_3\text{S}_8$), freislebenit (AgPbSbS_3), pyrargyrit (Ag_3SbS_3) a aramayoit ($\text{Ag}(\text{Sb,Bi})\text{S}_2$), freibergit ($\text{Ag}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), gustavit ($\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$) hessit Ag_2Te etc.



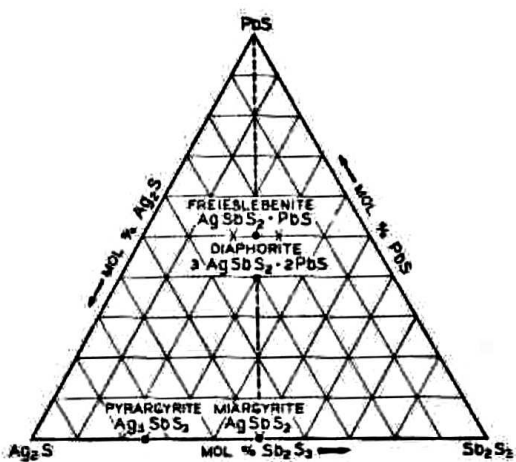
Obr. 5 Diagram fázového přechodu systému AgSbS_2 a AgBiS_2 (Ghosal and Sack, 1999).



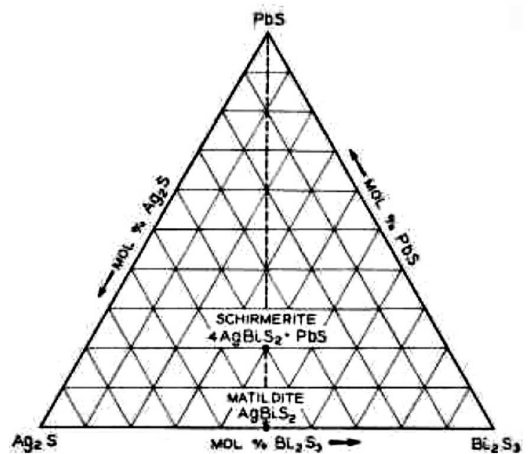
Obr. 6 Fázové přechody v systému $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$, (Van Hook, 1960).

Matildit Obr. 6, vykazuje hexagonální symetrii. Inkluze toho minerálu v PbS se vyskytují nejhojněji. Vytvářejí náhodné či orientovaně prorůstající myrmekitické struktury (Boldyreva, 1970). Může se formovat společně s galenitem ale většinou bývá produktem rozpadu vysokoteplotního pevného roztoku $\text{PbS} - \text{AgBiS}_2$ (Karup-Moller and Pauly, 1979). Pevný roztok myargirit-galenit se vyskytuje sporadicky neboť při teplotě pod 400°C vznikají nové fáze – $\text{Ag}_3\text{PbSb}_3\text{S}_7$ a AgPbSbS_3 (freislebenit) (Sharp and Busheck, 1993). Freislebenit je ovšem spíše méně obvyklou fází, jeho častější obdobou je diaforit $\text{PbAg}_3\text{Sb}_3\text{S}_8$ Obr.7. Diaforit obvykle tvoří orientované jehličky mikrometrických rozměrů s hexagonálním průřezem. Galenit pevný roztok může také obsahovat aramayoit $\text{Ag}(\text{Bi},\text{Sb})\text{S}_2$ (Paronykyan 1976), což se ovšem v přírodě vyskytuje minimálně. Vysokoteplotní forma AgBiS_2 ($\alpha\text{-AgBiS}_2$) se nazývá schapbachit. Jeho přirozený výskyt však není znám.

a)



b)



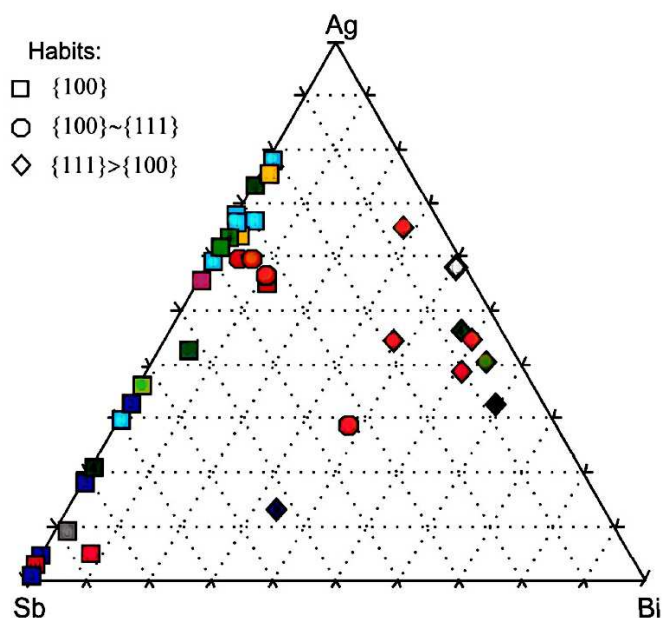
Obr. 7 a) $\text{AgSbS}_2\text{-PbS}$ pseudobinární graf systému $\text{PbS-Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ b) $\text{AgBiS}_2\text{-PbS}$ pseudobinární graf systému $\text{PbS-Ag}_2\text{S-Bi}_2\text{S}_3$ (Wernick, 1960)

Vyjímečně může dojít i k adsorbování Ag^0 na povrch precipitujícího PbS a to ve fluidech saturovaných PbS a chudých Bi a Sb . Následně je Ag inkorporováno v rámci dalšího růstu krystalu uvnitř minerálu. Je-li v roztoku přítomno také zlato, vysráží se Au a Ag na PbS společně. Formace homoatomické ($\text{Au} + \text{Au}$ nebo $\text{Ag} + \text{Ag}$) jsou na rozdíl od formací heteroatomických termodynamicky nevýhodné (Becker a kol., 1997).

3. STOPOVÉ PRVKY OVLIVŇUJÍCÍ TVAR PBS

3.1. Vliv přítomnosti Ag, Bi a Sb na habitus PbS

Galenit obvykle tvoří kubické, oktaedrické či kbooktaedrické nebo oktaedrokubické krystaly. Tvar krystalů může být ovlivňován obsahem stopových prvků v perkolujících fluidech, obzvláště přítomností Ag, Bi a Sb. Jejich morfologická modifikace a jejich vývoj záleží především na fyzikálních podmínkách během krystalizačního procesu. Jsou to teplota, tlak, pH, míra saturace roztoku, směr konvekce roztoku etc. Bonev (1980) připouští, že Bi může hrát významnou roli ve stabilizaci oktaedrických ploch a dvojčatnění podle (111). Kubický tvar je podle něj charakteristický příměsí Ag a Sb a nepřítomností nebo pouze malým obsahem Bi.



Obr. 8 Ternární diagram ukazující vliv obsahu Ag, Sb a Bi na tvar krystalů galenitu (Bonev, 2007)

Odpovídá-li obsah Bi cca polovině obsahu Ag, PbS krystaluje v kubickém tvaru. V případě substituce 2Pb za (Ag+Bi) kde je obsah Ag a Bi v rovnováze, pak galenit zpravidla krystalizuje v soustavě oktaedrické Obr. 8.

4. VÝSKYT STRÍBRNOSNÉHO GALENITU

4.1. Ložiskové poměry a výskyt stříbrnosného galenitu

Většina ložisek prochází několika mineralizačními etapami, často tedy nacházíme i vícegenerační galenity. Starší generace bývají hrubozrnné s relativně malým množstvím příměsí. Generace galenitu který vznikal mladšími procesy jsou oproti těmto jemnozrnnější a často obsahují i větší množství příměsí. (Ontoyev a kol., 1982).

Často lze pozorovat rozdělení galenitu na chemicky reaktivnější a méně reaktivní části (Cahen a kol., 2003), Analýzou bylo zjištěno, že aktivnější tmavé sektory obsahují větší množství Ag (1 – 1000 ppm). Tyto tmavé a světlé části vykazovaly jak sektorovou tak růstovou zonalnost.

Většina minerálů patřící do systému Ag-Pb-Bi-S podle studia fluidních inkluzí a stabilních izotopů krystalizovala při teplotách od 200 - 400°C (Foord a kol., 1989). Pro systémy obsahující větší množství Sb lze předpokládat i vyšší teploty.

Poměr Bi/Sb se v místech výskytu galenitu v ložiscích stratigraficky směrem dolů za nižších teplot (200 – 300°C) zvyšuje a to díky větší rozpustnosti AgBiS_2 oproti AgSbS_2 (Amcof, 1976). Sulfidy olova uložené za vysokých teplot jsou obvykle vnitřně homogenní, bez původní zonalnosti obsahu stopových prvků. Galenit má totiž při vyšších teplotách vysoký stupeň difuzivity. Jsou to většinou ložiska jež vznikala v asociaci s magmatickými procesy a nebo ložiska jež byla znovu ohřáta sekundárně (orogenní zóny). Ložiska nízkoteplotní jako například typ Mississippi Valey si svou vnitřní stavbu a zonalitu zachovávají v primární podobě.

Důležitým činitelem při vzniku ložisek galenitu je mimo teploty prostředí a obsahu stopových prvků také celkové složení roztoku. (Foord a kol., 1989). Například jestliže systém kromě Ag a Sb obsahuje i Cu, je Ag a Sb přednostně využito v rámci precipitace tetraedritu nebo dalších sulfosolů. Stříbro bývá také přednostně substitučně inkorporováno v chalkopyritu (Amcof, 1976), neboť chalkopyrit precipituje dříve než galenit. Galenit pevný roztok s výrazným poměrem Bi/Ag je typicky doprovázen komplexem Bi-Pb-Ag(Cu) sulfosolů.

Většina velkých světově významných ložisek Ag jako jsou těžební revír Santa Eulalia, Mexiko (Lueth a kol. 2000), ložisko Wood River Pb – Zn, Idaho (Hall a kol., 1972), ložisko Darwin Pb-Ag-Zn, Kalifornie (Czamanske a kol., 1975), Round Mountain and Manhattan zlatonosný revír, Nevada (Foord a kol., 1988), Baia Borsa, Rumunsko (Cook, 1997), Bergslagen, Švédsko (Jeppesson, 1987) a Nipissing mine, Ontario (Scott, 1976), vykazují podobné charakteristiky týkající se produkce Ag. PbS na těchto lokalitách shodně vykazuje poměr Ag : Sb(Bi) rovnající se cca jedné., což je charakteristické právě pro rudy v nichž je stříbro vázáno v rámci heterovalentní substituce $\text{Ag}^+ + \text{Bi}^{\text{III}+}$ ($\text{Sb}^{\text{III}+}) = 2 \text{Pb}^{\text{II}+}$.

5. DISKUZE

Obsah stříbra v galenitu závisí na přítomnosti některých stopových prvků v hydrotermálních roztocích. Ag se samostatně nebo spolu s dalšími stopovými prvky do galenitu substituuje za atomy Pb a vytváří galenit pevný roztok. Při chladnutí pevného roztoku dochází k chemickým změnám, roztok se stává nestabilní a vytváří nové energeticky výhodnější pozice. V rámci retrográdního termodynamického procesu tak vznikají inkluze. Substituce $2\text{Ag}^+ = \text{Pb}^{II+}$ je energeticky nevýhodná, množství takto absorbovaného stříbra je tedy nevýznamné. Heterovalentní substituce $\text{Ag}^+ + \text{Bi}^{III+}/\text{Sb}^{III+} = 2 \text{Pb}^{II+}$ ovšem umožňuje galenitu izomorfne zachytit až 9 hmot. % Ag, jež později s ostatními stopovými prvky tvoří inkluze sulfosolí.

Složení PbS_{ss} ovlivňuje nejen obsah stopových prvků ve fluidech ale i jeho poloha v ložisku. Vzhledem k tomu, že k maximálnímu možnému smíšení AgSb_2S a PbS dochází až kolem $450\text{ }^\circ\text{C}$ je pravděpodobné, že galenity z menších hloubek, či méně temperovaných prostředí, budou obsahovat malé množství Sb, jehož obsah by tak měl s hloubkou a teplotou prostředí, je-li jím systém saturován, stoupat. Mísivost AgBiS_2 a PbS je velmi dobrá již při $215\text{ }^\circ\text{C}$. Je-li tedy Bi v systému přítomen, bude jeho obsah v galenitu vyšší oproti obsahu Sb hlavně při geneticky nízkých teplotách. Vzhledem k tomu, že ložiska většinou procházejí více mineralizačními etapami, lze u galenitu vzhledem k měnícím se podmínkám v průběhu krystalizace předpokládat značnou zonalitu.

Detekce velmi malých objektů stříbronosných inkluzí a izomorfního obsahu stříbra je ztížena přítomností matrix z těžkého olova. Do poloviny šedesátých let neexistovaly přístroje s vysokou rozlišovací schopností. Získaná data tak často nereflektovala skutečnost. Je tak pravděpodobné, že docházelo k významným ztrátám nedetekovaného obsahu Ag v rudách. Současné metody nabízejí možnost velmi přesných analýz hodných pro stanovení i velmi malých obsahů stopových prvků a určení jejich struktur. (Skenovací transmisní elektronová mikroskopie HRTEM se SAED - Selected Area Electron diffraction, elektronová mikrosonda se SAED, EPR spektroskopie, XRD analýzy etc.)

6. ZÁVĚR

Přesto, že jsou zde některá data uváděna na základě starších vědeckých prací, není pochyb o jejich správnosti, neboť parametry které uvádějí byly mnohokrát přezkoumány a potvrzeny vědeckými týmy. I přes jejich stáří jsou tato data považována za vědecký axiom a jsou hojně citována i v současných odborných člancích a není tak třeba pochybovat o jejich vědecké hodnotě.

Vzhledem k tomu, že galenit je významná stříbrnosná ruda je problematika obsahu a vazby Ag v Pbs celkem velmi dobře prozkoumanou oblastí. Většina Ag je nejdříve do galenitu substituována jako izomorfní příměs a spoluvytváří pevný roztok galenitu. Při změně fyzikálních podmínek, ochlazování se ložiskového tělesa nebo chladnutí perkolujících roztoků, se minerál stává nestabilní a prvky v něm obsažené hledají nové výhodnější pozice – vytvářejí inkluze sulfosolí.. Devadesát procent izomorfního Ag je tak nakonec vázáno v galenitu v podobě stříbrnosných inkluzí. Pouze okolo deseti procent Ag zůstává v galenitu v jeho izomorfní podobě.

Světově významná ložiska s těžbou Ag galenitu vykazují podobné parametry týkající se produkce Ag. Poměr Ag : (Sb/Bi) se na většině těchto lokalit rovná přibližně jedné, což je příznačné právě pro galenit ve kterém je Ag vázáno heterovalentní substitucí $Ag^+ + Bi^{III+}/Sb^{III+} = 2 Pb^{II+}$. Lze tedy konstatovat, že tato párová substituce je hlavním zdrojem Ag v Pbs.

7. POUŽITÁ LITERATURA

Amcoff, O., 1976. The solubility of silver and antimony in galena. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte*, 6: 247-261.

Amcoff O., 1984. Distribution of silver in massive sulfide ores. *Mineral Deposita*, 19: 63-69.

Becker U., Hochella M. F. Jr., Vaughan D. J., 1997. The adsorption of gold to galena surface: Calculation of adsorption/reduction energie, reaction mechanisms, XPS spektra, and STM images, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(17): 3565-3585.

Bethke P.M., Barton P. B. Jr., 1971. History of filling of the OH vein, Creede, Colorado. *Economic Geology*, 66: 1265-1273.

Bonev L. I., 1980. Crystal morphology of galena from the central Rhodopian Pb-Zn deposites. *Geologica Balcanica*, 10: 33-56.

Bonev I. K., 2007. Crystal habits of Ag-, Sb-, and Bi-bearing galena from the Pb-Zn ore deposit in Rhodope Mountains, Bulgaria. *Geochemistry, mineralogy and Petrology*, 45: 1-18.

Boldyreva M.M. Chernysheva V.F., 1965. X-rays diffraction study of galenas from Perevalnoye deposit (western Karamazar). *Viestnik Leningrad univ. 20. Ser. Geol. i Geograph*, 2: 34-38.

Boldyreva M.M., 1970. Beta-AgBiS₂ from the Tary Ekan deposit (eastern Karamazar). *Dokl. Akad. Sci. USSR. Earth sci sect.* 194: 123-124.

Cabri, L. J., 1992. The distribution of trace precious metals in mineralas and mineral products *Mineralogical Magazine*, 56: 289-308.

Cahen L., Eberhardt P., Geiss J., Houtermans F.G., Jedwab J., Singer P., 2003. On correlation between the common lead model age and the traceelement content of galenas. *Economic Geology*, 89: 756-773.

Costagliola P., Benedetto F., Benvenuti M., Bernardini G. P., Cipriani C., Lattanzi P. F., Romanelli M., 2003. Chemical speciation of Ag in galena by EPR spectroscopy. *American Mineralogist*, 88: 1345-135.

Cook N. J., 1997. Bismuth and bismuth-antimony sulphosalts from Neogene vein mineralisation, Baia Borsa area, Maramures, Romania. *Mineralogical magazine*, June 1997, 61(3): 387 – 409.

Czamanske G. K. and Hall W. E., 1975. The Ag-Bi-Pb-Sb-S-Se-Te Mineralogy of the Darwin lead-silver-Zinc Deposit, Southern California. *Economic Geology*, 70: 1092-1110.

Foord E. E., Shawe D. R., 1989. The Pb-Bi-Ag-Cu-(Hg) chemistry of galena and some associated sulfosalts: A review and some new data from Colorado, California and Pennsylvania. *Canadian mineralogist*, 27: 363-382.

Ghosal S., Sack R.O, 1999. Bi-Sb energetics in sulfosalts and sulfides. *Mineralogical Magazine*, 63, 723-733.

Hall Wayne E., Czamanske G.K., 1972. Mineralogy and Trace element Content of the Wood River Lead-Silver Deposits, Blaine County, Idaho. *Economic Geology*, 67(3): 350-361.

Hamaguci H. a Kurda M., 1959. Silver content of igneous rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 17(1-2): 44-52.

Hoda S. N., Chang L. L. Y., 1975. Phase relations in the systems $\text{PbS-Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ and $\text{PbS-Ag}_2\text{S-Bi}_2\text{S}_3$. *American mineralogist*, 60: 621-633.

Chutas N. I., Kress Victor C., Ghiorso Mark S., Sack Richard O., 2008. Solution model for high-temperature $\text{PbS-AgSbS}_2\text{-AgBiS}_2$ galena. *American Mineralogist*, 93, 1630-1640.

Lueth V. W., Megaw P. K.M., Pingitore N. E., Goodell P. C., 2000. Systematic Variation in Galena Solid-Solution Compositions at Santa Eulalia. *Economic Geology*, 95: 563-582.

Jeppsson M., 1987. Mineral chemistry of silver in antimony and bismuth rich sulfide ores in Bergslagen, central Sweden. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie Abhsndlungen*, 5, 205-216.

Karup-Moller S., 1977. Mineralogy of some Ag-(Cu)-Pb-Bi sulfide asociations. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, 26, 41-68.

Nenasheva S. N., 1975. Experimental study of the nature of admixed silver, antimony and bismuth in galena. *Novosibirsk, Nauka*, 124.

Ontoyev D.O, Druzhinin A.V., Třepin A.I, Vyalsov L.N., Basova G.V., 1982. Minerals of gustavite-illianite series from the Kti-Teberda deposit, Northern Caucasus. *Intern. Geol. rew.*, 24: 659-670.

Paronikyan V.O. 1987, On the form of occurrence of silver in galenas of diferent ore deposite sof the Armenian SSR. *Zap. Vses. Mineral Obshchestva*, 96: 456-459.

Pauliš P., Kopecský S., 2012. Minerály stříbra a jejich lokality v České Republice. *Vydavatelství a nakladatelství Martin Bartoš – Kuttna*.

Sack R.O, Goodell P.C., 2002. Tetragrade reactions involving galena and Ag-sulphosalts in zoned ore deposit, Julcani, Peru. *Mineralogical Magazine*, 66(6), 1043-1062.

Scott J.D., 1976. A microprobe-homogeneous intergrowt of galena and matildite from the Nipissing Mine, Cobalt, Ontario. *Canadian Mineralogist*, 14: 182 – 184.

Sharp T. G., Buseck P. R., 1993. The distribution of Ag and Sb in galena: Inclusions versus solid solution. *American Mineralogist*, 78: 85-95.

Stupkina L.M., 1966. On the crystallochemical properties of galena from the Dzihaloo deposit (Tadzikistan). *Zap. Vses. Mineral Obshchestva*. 95: 713 – 715.

Van Hook, 1960. The ternary system $\text{Ag}_2\text{S-Bi}_2\text{S}_3\text{-PbS}$. *Economic Geology*, 55: 759-787.

Wasserstein B., 1951. Precision lattice measurements of galena. *American mineralogist*. 36: 102-115.

Wernick J.H., 1960. Constitution of the $\text{AgSbS}_2 - \text{PbS}$, $\text{AgBiS}_2 - \text{PbS}$ and $\text{AgBiS}_2 - \text{AgBiSe}_2$ systems. *The American Mineralogist*, 45: May-Jun

<http://cs.wikipedia.org/wiki/galenit> 10.4.2012

<http://is.muni.cz/do/1499/el/estud/prif/ps09/9045979/web/kapitola3/6.html> 10.4.2012