

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

Izotopové složení křemenné žiloviny z kasejovické oblasti

Diplomová práce

Alexandr Kárász



Vedoucí diplomové práce: Jiří Zachariáš

Praha 2009

Prohlašuji, že jsem na předložené diplomové práci pracoval samostatně pod vedením svého školitele Dr. J. Zachariáše. Veškeré údaje z publikované literatury a nepublikovaných zpráv, které jsem použil, 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.

Alexandr Kárász

A handwritten signature in black ink that reads "Alexandr Kárász". The signature is written in a cursive style with a large, stylized initial 'A' and 'K'.

Abstrakt

Práce zkoumá vývoj křemenných žil hydrotermálního revíru Kasejovice - Bělčice zlatonosné formace středočeské rudní zóny variského orogenu. Ověřuje dosavadní model teplotního vývoje provedeného na základě výzkumu fluidních inkluzí udávající teplotu ranných mineralizací cca 280 - 300 °C metodami chloritové (250 - 364 °C), arzenopyritové (185 - 600 °C) a izotopové (^{18}O) (až 394 °C Zhang et al. 1994, nebo až 273 °C Zheng 1992) termometrie. Zkoumá vývoj hydrotermálních roztoků geochemickou analýzou $\delta^{18}\text{O}$ v minerálech křemenných žil. Hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ křemenu se pohybují od 12 do 18,9 (‰ SMOW). Odhad $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ pro teplotu krystalizace 260 °C se pohybuje mezi 5,01 - 9,11 (‰ SMOW). Pro teplotu krystalizace 275 °C je odhad $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ provedený na jediném vzorku 10,55 (‰ SMOW) a pro teplotu krystalizace 300 °C leží v rozpětí 4,61 - 9,11 (‰ SMOW). Velká heterogenita výsledných odhadů $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ potvrdila velkou rozmanitost proudících roztoků s nejméně dvěma zdroji v prvních fázích srážení křemene a dalšího zdroje s příměsí meteorické vody v pozdějších fázích vývoje ložiska. Následně srovnává výsledky výzkumu s výsledky publikovanými u nás i v zahraničí.

Summary

Oxygen stable isotope fractionations in the quartz - wolframite - water system were investigated in quartz gangue from the Variscian gold - bearing Kasejovice (Jakub Mine) and Bělčice (Barbora Mine) district of the Moldanubian Drosendorf Unit, Bohemian Massif. Oxygen isotope signature of flowing water ($\delta^{18}\text{O}$: 4,61 - 9,11 at 300 °C; 10,55 at 275 °C; 5,01 - 9,11 at 260 °C). Variability in these results declare mixing of fluids from the beginning of the precipitation of quartz. And also mixing with surficial meteoric water in later hydrothermal and post hydrothermal mineralization.

Comparison of fractionation equations pointed to how much experienced should resolver has to be. Verification actual thermal model based on fluid inclusion investigation (maximal temperatures 280 - 300 °C) by chlorite (250 - 364 °C), arsenopyrite (185 - 600 °C) and isotopic (^{18}O) (max. 394 °C Zhang et al. 1994, alternatively max. 273 °C Zheng 1992) thermometry methods. These temperature models indicate higher temperature of first crystallization of quartz gangue. That should be investigated in further detailed research.

Comparison with other published results.

Obsah:

Úvod	10
1. Frakcionace izotopu kyslíku	10
1.1. Co je izotopická frakcionace a její použití	10
1.2. Frakcionace izotopu kyslíku	11
2. Izotopová termometrie	12
2.1. Systém křemen – wolfarmit	14
2.2. Systém Křemen-voda	16
3. Chloritová termometrie	17
3.1. Chlorit	17
3.1.1. Starší zjednodušený pohled na skupinu chloritů	17
3.1.2. Modernější Weissův náhled rozdělení podle dominantního oktaedrického kationu a přítomnosti kationů konkrétního prvku	18
3.2. Chloritové termometry	21
3.2.1. Srovnání dalších rovnic vyjadřujících teplotní závislost krystalizace chloritových minerálů	23
4. Arzenopyritová termometrie	25
5. Studium fluidních inkluzí	26
5.1. Dosavadní výzkum fluidních inkluzí v oblasti kasejovicka a bělčicka	27
6. Všeobecné informace o lokalitě	28
6.1. Lokalizace, geografická charakteristika oblasti	28
6.2. Historie těžby a průzkumu kasejovického revíru	29

7. Geologická charakteristika30
7.1 Geologická charakteristika Kasejovicko – Bělčické oblasti30
7.2. Geologická stavba studované oblasti30
7.2.1 Východní revír (bělčický)30
7.2.2. Západní revír (kasejovický)31
7.2.3. Kasejovický metamorfovaný ostrov32
7.2.4. Vývojová stádia Au - mineralizace33
7.3. Geologická a mineralogická charakteristika dolu Jakub33
7.4. Geologická a mineralogická charakteristika štolý Barbora (Kněžská hora u Újezdce)34
8. Popis vybraných vzorků36
9. Metodika39
9.1. Výběr a příprava vzorků pro studium izotopů ^{18}O39
9.2. Výběr a příprava vzorků pro termometrii39
10. Výsledky40
10.1. Výsledky izotopové termometrie40
10.1.1. Výsledky izotopové termometrie systému křemen – wolframit42
10.1.2. Výsledný odhad izotopového složení kyslíku matečného roztoku43
10.2. Výsledky chloritové termometrie45
10.2.1. Obrazová dokumentace analýz chloritu47
10.3. Výsledky arzenopyritové termometrie49
10.3.1. Obrazová dokumentace analýz arzenopyritu53

11. Diskuse56
11.1. Komentář k teplotním a izotopovým datům získaných výzkumem diplomové práce56
11.1.1. Vývoj složení izotopů kyslíku56
11.1.1.1. Komentář k výsledkům izotopové termometrie systému křemen – wolframit56
11.1.1.2. Komentář k výslednému odhadu izotopového složení kyslíku matečného roztoku56
11.1.1.3. Komentář k výsledkům izotopové termometrie systému wolframit – voda57
11.1.2. Vývoj teplot krystalizací57
11.1.2.1. Komentář k výsledkům chloritové termometrie57
11.1.2.2. Komentář k výsledkům arzenopyritové termometrie58
11.2. Teplotní a izotopová data jiných autorů59
11.2.1. Práce studující teplotní a izotopový vývoj mineralizace na jiných místech Variského orogénu59
11.2.2. Porovnání s daty z Českého masívu63
12. Závěr65
Literatura67
Přílohy71

Seznam obrázků:

- Obr. 1 - Vztah mezi hodnotami δD , $\delta^{18}O$ a salinitou vody Rudého moře.
- Obr. 2 - Srovnání Zhangovy a Zhengovy frakcionační rovnice.
- Obr. 3 - Srovnání Zhangovy a Zhengovy frakcionační rovnice.
- Obr. 4 - Srovnání nejčastěji používaných frakcionačních rovnic popisujících závislost $\delta^{18}O$ na teplotě.
- Obr. 5 - Schéma struktury chloritů
- Obr. 6 - Základní klasifikační diagram pro rozdělení chloritů
- Obr. 7 - Koncové členy ve skupině chloritů
- Obr. 8 - Chemické složení arzenopyritu vyjádřené pomocí at. % As, jako funkce teploty a fugacity síry.
- Obr. 9 - Souborný graf salinity a teplot homogenizací studovaných vzorků z oblasti kasejovicka.
- Obr. 10 - Rekonstrukce pravděpodobných pT podmínek vzniku jednotlivých generací fluidních inkluzí z dolu Jakub u Kasejovic
- Obr. 11 - Geologická mapa promítnutá na ortofotomapu se zákresem hlavního místa odběru vzorků z hald dolů Alois a Jakub u Kasejovic.

Obrazová dokumentace vybraných vzorků

- Obr. 12 - Vzorek KA 12
- Obr. 13 - Vzorek KB 16 L
- Obr. 14 - Vzorek KA 32
- Obr. 15 - Vzorek KAJ 22
- Obr. 16 - Vzorek KAJ 30
- Obr. 17 - Vzorek KB 10
- Obr. 18 - Vzorek KB 15 LV

- Obr. 19 - Hodnoty $\delta^{18}O$ (‰ SMOW) vzorků vynesené do grafu izoterm
- Obr. 20 - Hodnoty krystalizační teploty chloritu spočítané podle Cathelineau (1988).

Obrazová dokumentace analýz chloritu

- Obr. 21 - Vzorek KB 15 L
- Obr. 22 - Vzorek KB 10
- Obr. 23 - Vzorek KAJ 20
- Obr. 24 - Vzorek KAJ 22
- Obr. 25 - Vzorek KA 32 A

- Obr. 26 - Porovnání variací ve složení arzenopyritu dle obsahu As (at. %).
- Obr. 27 - Vymezené pole odhadované teploty krystalizace arzenopyritu podle upraveného grafu z článku Sharpa et al. (1985)

Obrazová dokumentace analýz arzenopyritu

Obr. 28 - Vzorek KB 15 L

Obr. 29 - Zrno arzenopyritu ve vzorku KB 15 L

Obr. 30 - Vzorek KB 16 L

Obr. 31 - Vzorek KA 30

Obr. 32 - Vzorek KA 12 L

Obr. 33 - Předpokládané pole hodnot $\delta^{18}\text{O}$ fluid v závislosti na teplotě (Boiron, Cathelineau, Banks, Fourcade, Vallance, 2003),

s vyznačením (červené puntíky) výsledných hodnot mé diplomové práce.

Obr. 34 - Model vývoje P – T podmínek tří studovaných oblastí variského orogénu.

Obr. 35 - Graf znázorňující průběh izochor tří různých roztoků. Silně vytažená linie s dvojitou šipkou vyznačuje hypotetický průběh P – T podmínek mineralizačních stadií. Modré pole vyznačuje nejpravděpodobnější možnost zachycení nesmíšených $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ fluid znázorňující křemenné stadium krystalizace kasejovické oblasti.

Seznam tabulek

Tab. 1 - Hodnoty koeficientů frakcionační rovnice pro izotopy kyslíku mezi křemenem a wolframitem a mezi wolframitem a vodou.

Tab. 2 - Nejčastěji používané frakcionační rovnice v systému křemen - voda s frakcionačními koeficienty a platným rozsahem teplot

Tab. 3 - Naměřené hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW) křemenu a wolframitu.

Tab. 4 - Vypočtená krystalizační teplota pro páry křemen – wolframit dle frakcionační rovnice (Zhang et al. 1994)

Tab. 5 - Vypočtená krystalizační teplota pro páry křemen – wolframit dle frakcionační rovnice (Zheng 1992)

Tab. 6 - Výpočet $\delta^{18}\text{O}$ ‰ roztoku za daných teplot s barevným označením vzorků

Tab. 7 - Vypočtená $\delta^{18}\text{O}$ ‰ hydrotermálního roztoku systému wolframit - voda podle (Zhang et al. 1994)

Tab. 8 - Vypočtená $\delta^{18}\text{O}$ ‰ hydrotermálního roztoku systému wolframit - voda podle (Zheng 1992)

Tab. 9 - Tabulka vypočtených teplot z dat analyzovaných chloritů

Tab. 10 - Tabulka výsledků arzenopyritové termometrie.

Tab. 11 - Přehled vypočtených hodnot izotopů $\delta^{18}\text{O}$ roztoků v ložiscích Středočeské rudní zóny.

Tab. 12 - Přehled předpokládaných teplot tvoření nejstarších křemenných žil a hlavního stádia mineralizace Au na ložiscích Středočeské rudní zóny.

Seznam použitých zkratk

As - arzen

Aspy - arzenopyrit

ČGS - Česká geologická služba

DP - diplomová práce

FI - fluidní inkluze

Chl - chlorit

Mu - muskovit

P - tlak

P1, ... - označení zvětšených oblastí snímků analyzovaných arzenopyritů

Q, Qtz - křemen

S1, ... - označení zvětšených oblastí snímků analyzovaných chloritů

T - teplota

Seznam příloh za textovou částí

I - Celková tabulka dat analyzovaných chloritů (at. %)

II - Mapa ukazující poddolovaná území na kasejovicku

III - Celková tabulka dat analyzovaných arzenopyritů (at. %)

Poděkování

Děkuji svému školiteli Dr. Jiřímu Zachariášovi z Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK za cenné rady, zapůjčení studijních materiálů a sdílení vědomostí.

Děkuji za velmi obětavou pomoc paní Ing. Martě Pudilové při práci s aparaturou převádějící kyslík z minerálů na CO₂, na PřF UK a laboratoři ČGS v Praze na Barrandově za změřeni vzorků.

Děkuji paní Ing. Langrové z Geologického ústavu Akademie věd v Praze, Suchdole za provedení bodové chemické analýzy elektronovou mikrosondou CAMECA SX 100.

Děkuji svým rodičům za morální a finanční podporu po celou dobu mého studia.

Úvod

Poznat a detailně zmapovat procesy, které vedou ke vzniku jakéhokoli ložiska surovin je věc velmi výhodná a potřebná v každé době. Ať už se tak děje ze zájmu čistě akademického základního výzkumu, či už aplikované prospektorské činnosti. Velmi cennou informací je znalost průběhu teplotně tlakového vývoje vznikajícího ložiska. Další cenné informace, které geolog může výzkumem zjistit se týkají stáří ložiska, nebo prostředí v němž ložisko vznikalo. Práce zkoumá vývoj křemenných žil hydrotermálního ložiska Kasejovice - Bělčice zlatonosné formace středočeské rudní zóny variského orogenu. Hlavním cílem této práce je ověření dosavadního modelu teplotního vývoje provedeného na základě výzkumu fluidních inkluzí metodami chloritové, arzenopyritové a izotopové (^{18}O) termometrie. Druhotnými cíly jsou vzájemné porovnání metod určování teploty vzniku mineralizací.

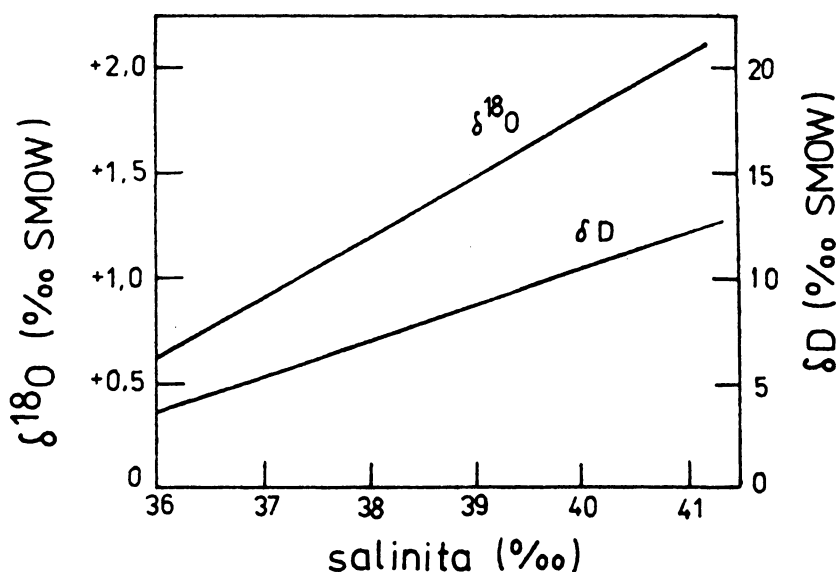
1. Frakcionace izotopu kyslíku

1.1. Co je izotopová frakcionace a její použití

Izotopická frakcionace, tj. dělení izotopů při fyzikálních nebo chemických procesech v přírodě, kterých se účastní různé izotopické molekuly je jedním ze dvou fyzikálně chemických procesů, které jsou příčinou variací relativních četností izotopů prvků v přírodě. V přírodě se uplatňuje jen u lehkých prvků (Hladíková 1988), neboť relativní rozdíly hmotností jejich izotopů jsou velké. Ke změnám v relativní koncentraci jednotlivých izotopů dochází jedině při různých fyzikálních nebo chemických přírodních procesech. U vodíku a kyslíku je to zejména při odpařování a kondenzaci vody. Změny v relativní koncentraci jednotlivých izotopů při zmíněných přírodních procesech jsou poměrně malé, nejvýše několik desítek promile.

V geologii se izotopy ^{18}O a D studují zejména v povrchových a podzemních vodách a v produktech alterace hornin. Základním činitelem, který působí izotopickou frakcionací kyslíku a vodíku při hydrogeologickém cyklu vody, jsou rozdíly v tenzi par molekul vody obsahujících různé izotopy. Molekuly s lehčími izotopy se snáze vypařují, kdežto molekuly s těžšími izotopy snáze kondenzují. Měření izotopického složení daného plynu se porovnává se známým izotopickým složením standardu. Pro kyslík to je V-SMOW (Standard mean ocean water).

Hodnoty δD a $\delta^{18}\text{O}$ jsou pro mořskou vodu (viz Obr. 1) velice málo variabilní a blízké 0 ‰ V-SMOW. Konkrétně hodnoty δD jsou v rozmezí od + 5 do - 7 ‰, a hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ jsou od + 0,5 do - 1 ‰. Nulové hodnoty δD a $\delta^{18}\text{O}$ platí pro oceánskou vodu s normální salinitou tj. 35 ‰. Dochází – li v důsledku zvýšeného odparu ke zvyšování salinity, zvyšují se i hodnoty δD a $\delta^{18}\text{O}$.



Obr. 1

Vztah mezi hodnotami δD , $\delta^{18}\text{O}$ a salinitou vody Rudého moře. Při odparu přednostně uniká H_2^{16}O .

Převzato z (Hladíková 1988).

Výše uvedené údaje se ovšem týkají pouze recentní mořské vody. Jaké bylo izotopické složení mořské vody v průběhu geologické historie můžeme spíše usuzovat z nepřímých metod výpočtu, nebo analýzou minerálů, které vznikly v izotopické rovnováze s mořskou vodou, ale tam zase musíme odhadovat teplotu (Hladíková 1988).

1.2. Frakcionace izotopu kyslíku

Kyslík má 3 stabilní izotopy s následujícím procentuálním zastoupením:

^{16}O : 99,763 %

^{17}O : 0,0375 %

^{18}O : 0,1995 %

Obvykle se stanovuje poměr izotopů $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, protože četnost izotopu ^{18}O je vyšší než četnost izotopu ^{17}O a rozdíl atomových hmotností mezi izotopem ^{16}O a ^{18}O je vyšší než mezi ^{17}O a ^{16}O .

Pro interpretaci měření $\delta^{18}\text{O}$ v horninách či minerálech potřebujeme znát distribuci $\delta^{18}\text{O}$ mezi koexistujícími fázemi, při teplotách jejich ekvibrace. Frakcionační faktor (α) mezi dvěma fázemi (např. SiO_2 a H_2O) je dán touto základní rovnicí:

(1)

$$\alpha = \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{SiO}_2}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1 + \left(\frac{\delta\text{SiO}_2}{1000}\right)}{1 + \left(\frac{\delta\text{H}_2\text{O}}{1000}\right)}$$

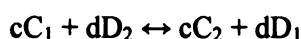
Protože α podle této rovnice vychází v řádu tisícín, zavedla se dohoda, že se bude počítat s 1000 α , aby výsledky vycházely v jednotkách (Hladíková, 1988).

2. Izotopová termometrie

Izotopové složení kyslíku horninotvorných a hydrotermálních minerálů může podat důležité informace o původu a podmínkách vzniku. Teorie izotopové termometrie vychází ze statistické termodynamiky a byla rozpracována pro rovnovážné systémy (Hladíková, 1988).

Rovnice rovnovážné izotopové výměny, jíž se systém snaží dosáhnout stabilního uspořádání a dosáhnout tak minimální volné energie:

(2)



c, d - jsou stechiometrické koeficienty

C_1, D_1 - jsou molekuly s lehčím izotopem

C_2, D_2 - jsou molekuly s těžším izotopem

Frakcionační faktor je tepelně závislá veličina a tuto závislost vyjadřuje tento vztah:

(3)

$$\ln \alpha_{C-D} = \frac{1}{T^2}$$

T - je absolutní teplota (K)

V obecném tvaru a po nepatrném zjednodušení jde psát závislost frakcionace na teplotě takto:

(4)

$$1000 \ln \alpha_{C-D} = D * 10^6 * T^{-2} + F$$

D,F – jsou konstanty, které je nutné pro každý systém experimentálně stanovit.

Dále je izotopová termometrie založena na 3 předpokladech:

- při izotopové výměnné reakci byl systém v rovnováze,
- izotopové složení nebylo po ustanovení rovnováhy změněno,
- pro daný systém jsou známé číselné hodnoty konstant D a F případně E.

Ve své diplomové práci počítám frakcionace izotopů kyslíku podle těchto schematických rovnic:

(5)

$$\Delta_{\min-H_2O} = \frac{D * 10^6}{T^2} + \frac{E * 10^3}{T} + F$$

D,E,F – koeficienty ve frakcionační rovnici

Pro výpočet teploty lze tuto rovnici přeuspořádat a teplotu spočítat s použitím obecného vzorce pro kořeny kvadratické rovnice.

$$a = \Delta_{\min-H_2O} - F$$

$$b = - E * 10^3$$

$$c = - D * 10^6$$

(6)

$$T = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

2.1. Systém křemen – wolframit

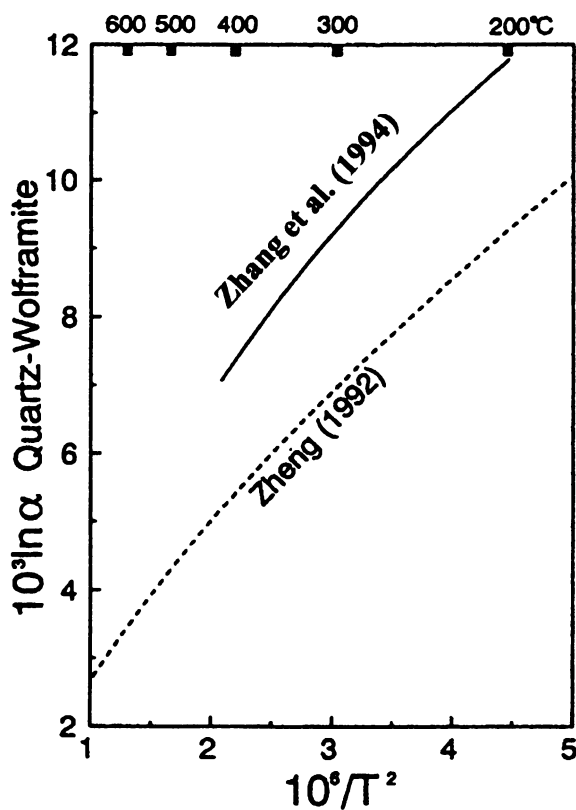
Pro systém křemen - wolframit jsou známy tři frakcionační rovnice. Landis a Rye (1974), Zheng (1992) a Zhang et al. (1994). Ovšem rovnice Landis a Rye (1974) není pro tento případ použitelná, protože vyžaduje větší rozdíl $\Delta^{18}\text{O}_{\text{křemen-wolframit}}$. Proto jsou porovnány pouze zbylé dvě rovnice. V práci (Zhang et al. 1994) se experimentálně ověřuje platnost frakcionační rovnice teoreticky spočítané (Zhengem 1992) pro systémy kasiterit – křemen – voda a wolframit – křemen – voda. Zhang hned na začátku ujišťuje, že jeho experimenty byly prováděny po dosažení izotopické rovnováhy systému. Experimenty provádí při několika různých teplotách, jmenovitě 200, 250, 310, 370 a 420 °C. Tak ověřuje platnost rovnice v rozsahu od 200 do 420 °C.

Srovnání Zhengových frakcionačních koeficientů teoretické rovnice a Zhangových frakcionačních koeficientů pro experimentálně ověřenou rovnici ukazuje tabulka (Tab. 1).

křemen - wolframit			wolframit - voda			rozsah teplot °C	autor
D	E	F	D	E	F		
- 1,04	10,74	- 6,27	3,13	- 6,42	- 0,12	200 - 420	Zhang et al. (1994)
0,38	4,76	- 2,48	3,86	- 8,54	1,44	0 - 1 200	Zheng (1992)

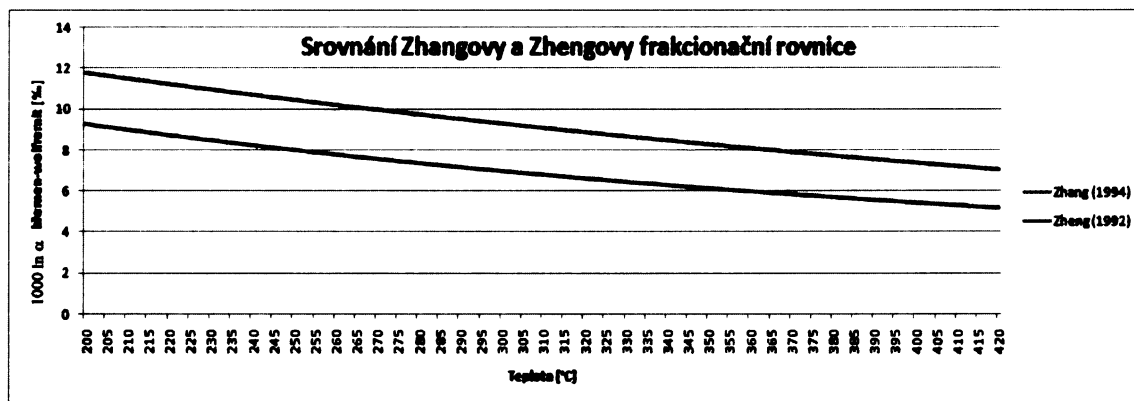
Tab. 1 Hodnoty koeficientů frakcionační rovnice pro izotopy kyslíku mezi křemenem a wolframitem a mezi wolframitem a vodou.

Je zajímavé, že Zhangova křivka frakcionace O pro pár wolframit - voda je téměř shodná s tou Zhengovou, tedy jí potvrzuje. Křivka pro pár křemen - wolframit vychází Zhangovi $\delta_{\text{křemen-wolframit}}$ systematicky cca o 1,5 ‰ na stejnou teplotu vyšší, než Zhengovi (viz. Obr. 2). Podle mého ověření to je spíše o 2,5 ‰ při krystalizační teplotě 200 °C až 1,8 ‰ při 420 °C (viz. Obr. 3).



Obr. 2

Srovnání Zhangovy et al. a Zhengovy frakcionační rovnice (upraveno dle Zhang et al. 1994).



Obr. 3 Srovnání frakcionačních rovnic Zhanga et al. (1994) a Zhenga (1992).

Zhang et al. též testovali vliv Fe - Mn substituce ve wolframitu na rychlost frakcionace ^{18}O při 310 °C a zjistili, že substituce Fe a Mn při frakcionaci wolframitu způsobuje pouze zanedbatelný efekt. Ani výsledky experimentů s rozdílnou salinitou vody při teplotách 250 a 300 °C nevykazovaly závažnějších rozdílů. Z toho lze odvozovat, že frakcionace ^{18}O mezi wolframitem a vodou není měřitelně ovlivněná salinitou. Tento závěr dobře odpovídá také výsledkům párů kasiterit - voda této Zhangovy studie i systému křemen - voda - sůl z dřívější

Zhangovy (1989) studie, ale jsou stále v rozporu s experimentálními výsledky (Truesdell 1974), jenž také zkoumal vliv salinity na ^{18}O frakcionaci. Pravděpodobným se tedy jeví závěr, že vliv salinity na ^{18}O frakcionaci bude mít menší vliv při vyšších teplotách než při nižších.

Po srovnání svých výsledků s jinými autory (Campbell et al. 1984, Zheng 1992), upozorňují Zhang et al. (1994) na několik možných překážek při používání páru křemen - wolframit jako nezávislého geotermometru. Především je to problém zonace obou minerálů a tím použití správných párů, které dosáhly ekvibrace. Tu navíc při nižších teplotách ukládání znesnadňuje velice pomalá izotopická výměna.

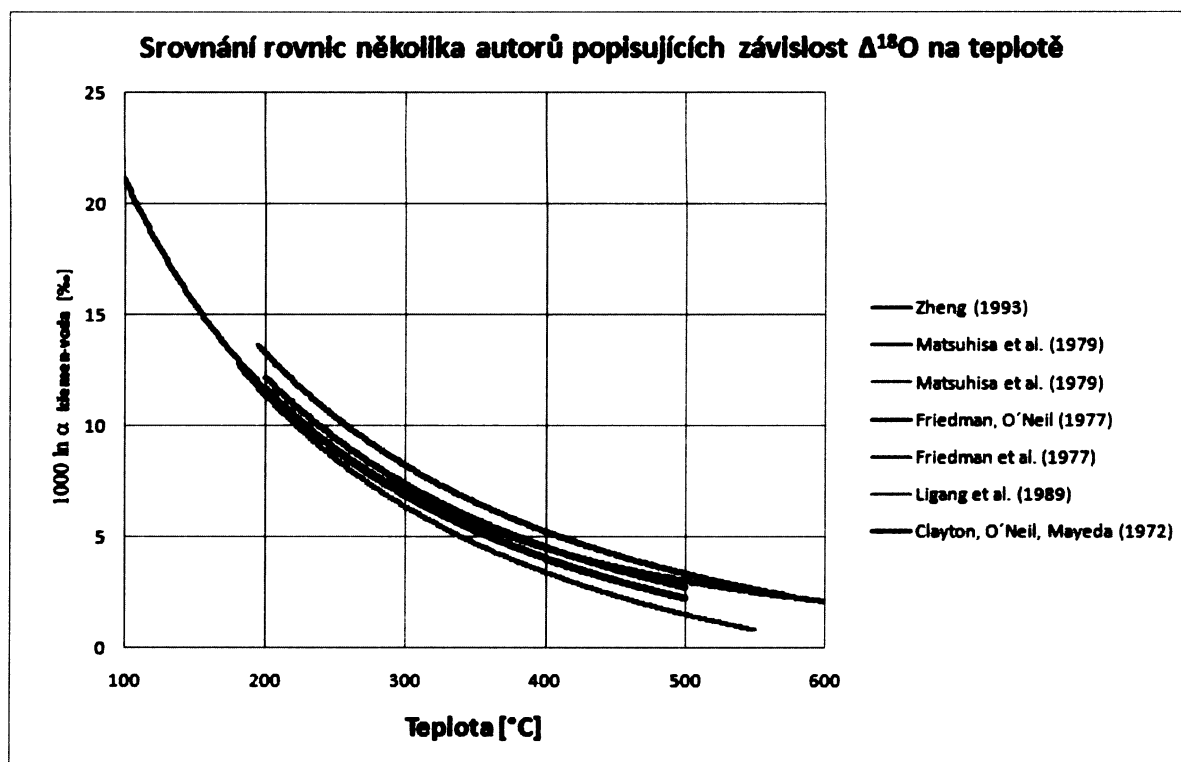
Další upozornění se týká vlastní strukturní povahy minerálu wolframitu. Jde o to, že tetraedrické skupiny $[\text{WO}_4]^{2-}$ jsou relativně výrazně nabohaceny ^{18}O vůči oktaedrickým skupinám. To znamená, že ke správné a přesné interpretaci izotopických dat $\delta^{18}\text{O}$ je třeba znát ještě strukturu minerálu.

2.2. Systém Křemen-voda

Teplotně – frakcionačními závislostmi $\delta^{18}\text{O}$ se již zabývala řada autorů, kteří pro systém křemen – voda ověřili frakcionační koeficienty platné pro určité rozsahy teplot. Následující tabulka (Tab. 2) udává se jménem autora i platný rozsah teplot pro jimi udávané koeficienty. V následujícím grafu (Obr. 4) vidíme jejich graficky znázorněné srovnání.

Autor	Teplotní rozsah [°C]	Metoda	Koeficienty		
			D	E	F
Zheng (1993)	0 - 1200	teoretická	4,48	- 4,77	1,71
Matsuhisa et al. (1979)	250 - 500	experimentální	3,34	0,00	- 3,31
Matsuhisa et al. (1979)	400 - 500	experimentální	3,13	0,00	- 2,94
Friedman a O'Neil (1977)	200 - 500	experimentální	3,38	0,00	- 2,90
Friedman et al. (1977)	195 - 573	teoretická	3,55	0,00	- 2,57
Ligang et al. (1989)	180 - 550	experimentální	3,52	0,00	- 4,35
Clayton et al. (1972)	200 - 500	experimentální	3,38	0,00	- 3,40

Tab. 2 Nejčastěji používané frakcionační rovnice v systému křemen - voda s frakcionačními koeficienty a platným rozsahem teplot.



Obr. 4 Srovnání nejčastěji používaných frakcionačních rovnic popisujících závislost $\delta^{18}\text{O}$ na teplotě.

Pro výpočty ve své diplomové práci jsem se rozhodl používat experimentálně ověřenou frakcionační rovnici Friedmana a O'Neila (1977) (v Obr. 4 jasně červená křivka) s frakcionačními koeficienty $D = 3,38$ a $F = -2,9$, jež je původní přepočítanou experimentálně ověřenou frakcionační rovnicí Claytona et al. (1972) (v Obr. 4 tmavě modrá křivka), kde původní hodnota frakcionačního koeficientu $F = -3,4$. Z grafu je zřejmé, že křivka této rovnice vyjadřuje zhruba střední hodnoty všech nejčastěji používaných rovnic a je vhodná pro rozsah předpokládaných krystalizačních teplot na mnou zkoumaném hydrotermálním ložisku. Navíc ji pro výpočty svých výzkumů stejného zaměření a stejné oblasti použili i (Zachariáš a Pudilová, 2002).

3. Chloritová termometrie

3.1. Chlorit

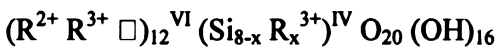
3.1.1. Starší zjednodušený pohled na skupinu chloritů

Minerál chlorit vzniká při teplotách od 40 – 400 ° C a při tlaku do 3-4 kbar. Jeho přítomnost je charakteristická pro následující litologická prostředí:

- sedimentární až diagenetické
- nízkoteplotně metamorfní
- hydrotermálně alterované horniny

Pro strukturu chloritu je charakteristické střídání negativně nabitě vrstvy „mastkového typu“ $Y_6Z_8O_{20}(OH)_4$ a pozitivně nabitě mezivrstvy „brucitového typu“ $Y_6(OH)_{12}$

Krystalochemický vzorec chloritu vypadá takto:



$R^{2+} = Mg, Fe, Mn, Ni, Zn$

$R^{3+} = Al, Fe, Cr$

$\square = \text{vakance}$

Klasifikace chloritů podle Baylisse (1975) je založená na 4 koncových členech:

Clinochlor $(Mg_5Al) (Si_3Al) O_{10} (OH)_8$

Chamosit $(Fe_5Al) (Si_3Al) O_{10} (OH)_8$

Nimit $(Ni_5Al) (Si_3Al) O_{10} (OH)_8$

Pennantit $(Mn_5Al) (Si_3Al) O_{10} (OH)_8$

Pátý koncový člen byl přidán Rulem a Rakem (1988)

Baileychlor $(Zn_5Al) (Si_3Al) O_{10} (OH)_8$

3.1.2. Modernější Weissův náhled rozdělení podle dominantního oktaedrického kationu a přítomnosti kationů konkrétního prvku.

Podle (Weiss a Kužvart 2005) jsou základní stavební jednotkou struktury chloritů vrstvy 2:1, složené z centrální di- nebo trioktaedrické sítě a dvou tetraedrických sítí s opačnou polaritou, přiložených k oktaedrické síti. Tyto vrstvy jsou proloženy mezivrstevní di- nebo trioktaedrickou sítí, tvořenou kationem koordinovaným s hydroxylovými skupinami (Obr. 5). Vzájemné propojení sítí je realizováno vodíkovými vazbami. Polytypie je ve skupině chloritů poměrně rozsáhlá (1M₁, 1M₂, 3T₁, 1A₄ a další).

Chemické složení minerálů skupiny chloritu je velmi variabilní, obecný princip lze vyjádřit následujícím schematickým vzorcem:



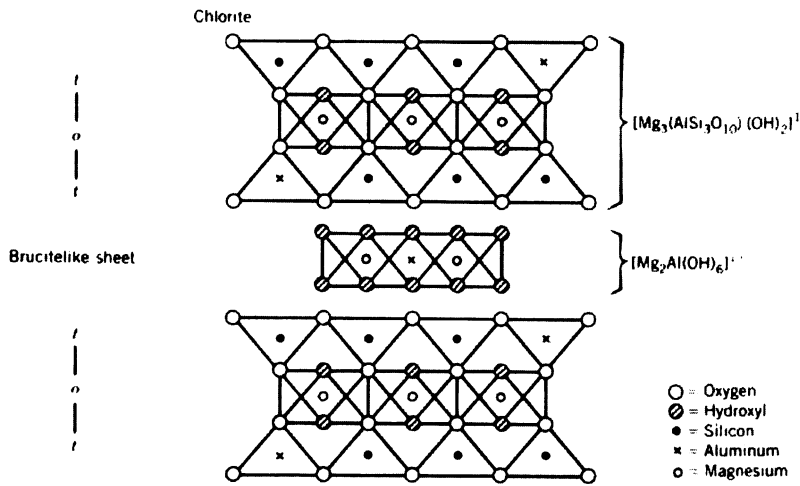
kde první závorka definuje obsazení kationtů v oktaedrických sítích (ve vrstvě 2:1 i v mezivrstvě) a druhá závorka reflektuje obsazování v tetraedrické síti. Přítomnost vakancí v oktaedrických sítích je u chloritů běžná. Přítomnost dvou typů oktaedrických sítí umožňuje klasifikovat chlority do podskupin. Síť bude trioktaedrická, pokud splňuje $M = 2,5 - 3,0$ a počet vakancí je $\square = 0,5 - 0,0$. Dioktaedrická síť má $M = 2,0 - 2,5$ a $\square = 1,0 - 0,5$ ($M =$ oktaedrický kation, $\square =$ vakance). Pokud budeme značit M oktaedrický kation v 2:1 vrstvě, M_i oktaedrický kation v hydroxylové mezivrstvě a \square vakanci, můžeme provést základní rozdělení chloritů do podskupin (Obr. 6):

- tri-trioktaedrické $(M_{2,5-3} \square_{0,5-0} M_{i2,5-3} \square_{0,5-0}) = M_{5-6} \square_{1-0}$
- di-trioktaedrické $(M_{2-2,5} \square_{1-0,5} M_{i2,5-3} \square_{0,5-0}) = M_{4,5-5,5} \square_{1,5-0,5}$
- tri-dioktaedrické $(M_{2,5-3} \square_{0,5-0} M_{i2-2,5} \square_{1-0,5}) = M_{4,5-5,5} \square_{1,5-0,5}$
- di-dioktaedrické $(M_{2-2,5} \square_{1-0,5} M_{i2-2,5} \square_{1-0,5}) = M_{4-5} \square_{2-1}$

Rozdělení chloritů na jednotlivé koncové členy se provádí na základě dvou základních kritérií. První kritérium určuje dominantní oktaedrický kationt:

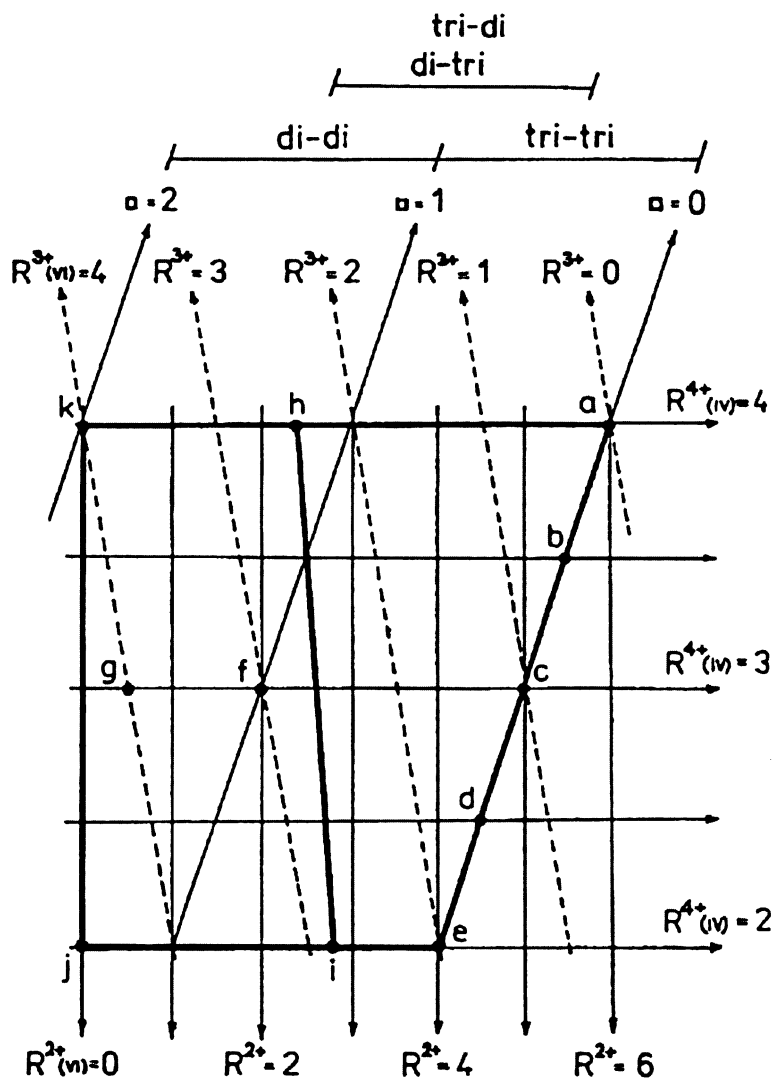
- chlority s dominantními dvojmocnými kationty ($R^{+2} > R^{+3}$)
- chlority s dominantními trojmocnými kationty ($R^{+3} > R^{+2}$).

Druhým kritériem je přítomnost kationtu konkrétního prvku. Přehled koncových členů je na Obr. 7. Pro zpřesnění názvu a chemického složení se často u chloritů používá i kritérium druhého dominantního kationtu, např. označení železitý ripidolit. Chemické složení chloritů je většinou komplikované, jednotlivé koncové členy bývají zastoupeny různou měrou.



Obr.5

Schéma struktury chloritů. Mezi vrstvy 2:1 je vložena oktaedrická síť. Převzato z (Klein, Hurlbut 1993).



Obr. 6

Základní klasifikační diagram pro rozdělení chloritů. R^{4+} jsou tetraedrické atomy, R^{3+} a R^{2+} atomy v oktaedrické síti. Převzato z (Weiss, Kužvart 2005).

Podskupina chloritů	Dominantní kationt	Název	Složení
$R^{2+} > R^{3+}$	Mg^{2+}	pennin	$(Mg_{5,5} Al_{0,5}) (Si_{3,5} Al_{0,5}) O_{10} (OH)_8$
		klinochlor	$(Mg_{5,0} Al_{1,0}) (Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_8$
		sheridanit	$(Mg_{4,5} Al_{1,5}) (Si_{2,5} Al_{1,5}) O_{10} (OH)_8$
		korundofylit	$(Mg_{4,0} Al_{2,0}) (Si_{2,0} Al_{2,0}) O_{10} (OH)_8$
	Fe^{2+}	diabantit	$(Fe_{3,5}^{2+} Al_{0,5}) (Si_{3,5} Al_{0,5}) O_{10} (OH)_8$
		chamosit	$(Fe_{3,0}^{2+} Al_{1,0}) (Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_8$
		ripidolit	$(Fe_{4,5}^{2+} Al_{1,5}) (Si_{2,5} Al_{1,5}) O_{10} (OH)_8$
		ferokorundofylit	$(Fe_{4,0}^{2+} Al_{2,0}) (Si_{2,0} Al_{2,0}) O_{10} (OH)_8$
	Ni^{2+}	nimit	$(Ni_{5,0} Al_{1,0}) (Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_8$
	Mn^{2+}	pennantit	$(Mn_{5,0} Al_{1,0}) (Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_8$
$R^{3+} > R^{2+}$	Al^{3+}	sudoit	$(Al_{3,0} Mg_{2,0} \square_{1,0}) (Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_8$
		cookeit	$(Al_{4,0} Li_{1,0} \square_{1,0}) (Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_8$
		donbasit	$(Al_{4,0} Mg_{0,5} \square_{1,5}) (Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_8$
	Fe^{3+}	ferisudoit	$(Fe_{3,0}^{3+} Mg_{2,0} \square_{1,0}) (Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_8$
		feridonbasit	$(Fe_{4,0}^{3+} Mg_{0,5} \square_{1,5}) (Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_8$
	Cr^{3+}	kämererit	$(Cr_{3,0} Mg_{2,0} \square_{1,0}) (Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_8$

Obr. 7 Koncové členy ve skupině chloritů. Převzato z (Weiss, Kužvar 2005).

3.2. Chloritové termometry

Variace v chemismu odráží změny fyzikálně-chemických vlastností prostředí během krystalizace chloritů (teplotu, fugacitu, chemismus prostředí, salinitu fluid aj.). Tím před nás staví použití chloritu, jako termometru, kromě výhod, také řadu úskalí.

Základní článek, ze kterého jsem vycházel je (Cathelineau 1988) „Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature“.

Cílem této práce bylo shrnout a doplnit rozdílné poznatky popisujících variace složení pevných sloučenin (illitu a chloritu) v závislosti na teplotě. Autor článku předjímá, že jeho výzkum teplotních odhadů krystalizace jílových minerálů bude mít zásadní význam hlavně pro studium geologie naftových polí, stejně jako pro diagenetické a nízkoteplotní metamorfní procesy.

Ve svém díle nejprve definuje 3 typové změny jílových frakcí, které mohou indikovat teplotu krystalizace.

1) Změny způsobené pohřbením

- metamorfóza usazenin
- tepelná metamorfóza v geotermálních polích

2) Změny v krystalografickém uspořádání specifického jílového minerálu zjištěných rentgenovou difrakcí.

3) Změny v chemickém složení jílového minerálu považovaného za tuhý roztok mezi různými koncovými členy.

V tomto příkladu, jílový minerál nemusí vycházet z mechanického či strukturálního míchání určitých jílových minerálů. Výzkum geotermických vztahů pak se sestává z identifikace změn vyskytujících se v chemickém složení jílu jako funkce teploty. Takové změny kompozice musí být nezávislé na kolísavém složení roztoku.

Základní data k výzkumu byla získaná z oblasti Los Azufreského geotermálního pole v čtvrtohorním sopečném pásu v Mexiku. Toto pole je považováno za přírodní experimentální systém, a bylo vybráno pro termometrickou kalibraci jílových geotermometrů z více důvodů. Za prvé, teplota se pohybuje v rozsahu od 100°C do 300 °C a vzrůstá pravidelně s hloubkou. Za druhé, horniny této oblasti tvoří jednotvárné andezity či ryolity. To jsou dvě rozdílná litogeochemická prostředí ale přitom se výrazně neliší mineralogicky a svým uložením. Navíc, studium mladého hydrotermálního systému v sopečném prostředí odstraní problém s obtížnou identifikací autigenních minerálů.

Byly studovány okraje i jádra z více než 15 hlubinných vrtů, kde byly se vzrůstající teplotou pozorovány následující asociace minerálů.

1) v andezitech – smektit, illit + chlorit, chlorit

2) v ryolitech – dominantní je illit, který je v hloubkách nahrazován muskovitem.

Dalším zkoumaným geotermálním systémem bylo Salton Sea. Nachází se v Salton Trough, rozšiřujícím se Kalifornském Zálivu. Riftové údolí je tam vyplněno fluvialními deltovými sedimenty řeky Colorado. Prostředí je charakteristické velkou salinitou geotermálních fluid a vysokým termálním gradientem.

Teplotní odhad

Teplotní odhad na Los Azufres byl získán kombinací dat z jiných geotermometrů, z přímých měření termální sondou, dat z fluidních inkluzí studovaných v koexistujících minerálech a dat získaných z chemického složení geotermálních fluid.

Tím, že je pole relativně mladé, výsledky fluidních inkluzí z křemene koexistujícího s illitem či chloritem se docela shodují s ostatními teplotními odhady.

Výsledky výzkumu ukazují, že jednotlivé jílové minerály nevykazují stejný průběh závislosti na teplotě.

Chlority

V oblasti Los Azufres nejlepší korelaci s teplotou vykazuje hliník v tetraedrické vrstvě chloritů. Závislost na teplotě tam vzrůstá velmi pravidelně. Fe v oktaedrické vrstvě chloritů vykazuje pozitivní korelaci s teplotou, zatímco oktaedrické vakance mají negativní korelaci k teplotě.

První regresní linie $Al(IV)/T$ °C použitá v (Cathelineau, Nieva 1985) byla zpřesněna zapracováním nových výsledků analýz.

Dobrý regresní koeficient (0,97) pro celkový soubor dat a teplotní rozsah 130 – 310 °C hovoří ve prospěch přímé lineární závislosti Al tetraedrické obsazenosti na teplotě.

Regresní linie Al hodnot pro Salton Sea je v souladu s regresní linií z Los Azufres. Pouze dvě analýzy náležející k nižším teplotám (190°C) vykazují vyšší Si(IV) obsah než v Los Azufres. Tyto analýzy patří detritickým chloritům nahrazeným autigenními chlority z dolomitických pískovců. Zatímco ostatní analýzy patří většinou autigenním chloritům krystalizovaným ve vápnitém pískovci. Velký obsah Al „190 °C“ teplotních chloritů mohl být zapříčiněn rozdílnou litologií a možným pozůstatkem chemizmu raných detritických chloritů. Regresní přímka získaná pro všechny teploty nad 200 °C má poměrně dobrý regresní koeficient (0,88). Data ze dvou geotermálních polí Salton Sea a Los Azufres vykazují v tomto ohledu dobrou shodu. Koeficient regresní linie je 0,97 a vztah teploty a Al(IV) lze vyjádřit následující rovnicí:

(7)

$$T (^{\circ}\text{C}) = -61,292 + 321,98 \text{ Al}^{\text{IV}}$$

Illity

Grafy závislosti na teplotě různých chemických proměnných byly vypracovány na třech sadách analytických dat z lokalit: Los Azufres, Coso, a Salton Sea. Některé proměnné, jako Fe či Mg jsou v souladu s teplotou, ale trendy jsou pro každé geotermální pole jiné. Například se vzrůstajícím obsahem Fe ve většině geotermálních polí vzrůstá i teplota, ale korelační koeficienty nejsou dobré a sklony korelačních přímků jsou různé. V Salton Sea má Mg negativní korelaci k teplotě zatímco v Los Azufres, kde illity krystalovaly v alterovaných andezitech je závislost pozitivní. Ostatní chemické proměnné jako Al(IV) nebo Al(VI) vykazují mnohem nejasnější trendy v závislosti na teplotě. Mezivrstevní obsazenost (okupace) a zvláště obsah K vykazuje silnou závislost na T, ale je tu značný rozpor mezi daty získanými z illitů krystalovaných při teplotách nižších než 200°C a za vyšších teplot než 200°C. V grafu závislosti obsahu K na teplotě jsou sklony regresních přímků sice podobné a pro rozsah teplot 200 – 320°C mají dobrý korelační koeficient (více než 0,96), ale samotné množství K je v jednotlivých geotermálních polích různé. Tím jsou přímky od sebe značně posunuté. Takové rozdíly v obsahu K při dané teplotě krystalizace jsou způsobeny, alespoň z části, různým obsahem mezivrstevních prvků Na či Ca. Problém může být také způsoben ztrátami alkálií při průběhu analýzy illitu elektronovou mikrosondou. Jejich obtížné stanovování může vést k různým výsledkům v různých laboratořích (Cathelineau, 1988).

3.2.1. Srovnání dalších rovnic vyjadřujících teplotní závislost krystalizace chloritových minerálů

Kromě výše uvedené práce (Cathelineau, 1988), řada dalších autorů popisuje variace v chemizmu chloritů v závislosti na teplotě. Do různé míry se při tom snaží zohlednit i vliv chemizmu hostitelského prostředí na chemizmus chloritů

Příklady rovnic jednotlivých autorů a jejich použití jsou zpracovány podle jednotlivých odborných článků a jsou uvedeny jmény autorů.

1) Cathelineau, (1988)

Autor zkoumal závislost obsazování kationtů chloritů a illitů na teplotě. Zkoumané horniny byly andezity z Los Azufres a živcové pískovce ze Salton Sea. Zjistil, že chloritový termometr je nezávislý na prostředí (diagenetické, hydrotermální, metamorfní), na litologii a složení fluid. Model má dobrou korelaci mezi teplotou a složením.

(7)

$$T (^{\circ}\text{C}) = -61,292 + 321,98 \text{ Al}^{\text{IV}}$$

2) Kranitiodis, Mac Lean, (1987)

Autoři zkoumali chloritovou alteraci na masivním sulfidickém ložisku Phelps Dodge. Modifikovali starší model Al-termometru (Cathelineau, Neva 1985) korelací variací poměru Fe/(Fe+Mg) na empirickém základě pro chlority vzniklé v Al – bohatém prostředí.

(8)

$$T = 106 (Al^{IV} + 0,7 (Fe/[Fe + Mg])) + 18$$

3) Jowett, (1991)

Autor zde modifikuje Al – termometry (Cathelineau, Neva 1985) a (Kranitiodis, Mac Lean, 1987) a normalizuje poměr Fe/(Fe + Mg) pro chlority vzniklé za stejné teploty.

(9)

$$T = 319 (Al^{IV} + 0,1 (Fe/[Fe + Mg])) - 69$$

4) Zang, Fyfe, (1995)

Autoři opět modifikují modely Al – termometrů (Cathelineau, Neva 1985) a (Kranitiodis, Mac Lean, 1987) a normalizují poměry Fe/(Fe + Mg) pro chlority vzniklé za stejné teploty pro chlorotické břidlice, bazalty a Fe – formace.

(10)

$$T = 106,2 (Al^{IV} - 0,88 (Fe/[Fe + Mg]) - 0,34) + 17,5$$

5) Cathelineau , Neva (1985)

Autoři Cathelineau , Neva (1985) zkoumali závislost obsazování kationtů chloritů na teplotě. Zkoumán byl hydrotermální systém Los Azufres (Mexiko).

(11)

$$T = \frac{Al^{IV} + 0,0826}{0,00471}$$

6) Cathelineau , Neva (1985)

Autoři Cathelineau, Neva (1985) modifikovali rovnici přítomností vakancí v oktaedrických sítích.

(12)

$$T = \frac{6 - (Fe^{II} + Mn^{II} + Mg^{II}) - Al^{VI} - 2,4}{0,00857}$$

Žádný ze stávajících termometrů však není schopen „stabilně a uspokojivě“ rekonstruovat teplotní podmínky vzniku chloritů univerzálně.

4. Arzenopyritová termometrie

Základem pro aplikaci arzenopyritové termometrie jsou práce (Kretschmar a Scott 1976) a (Sharp et al. 1985).

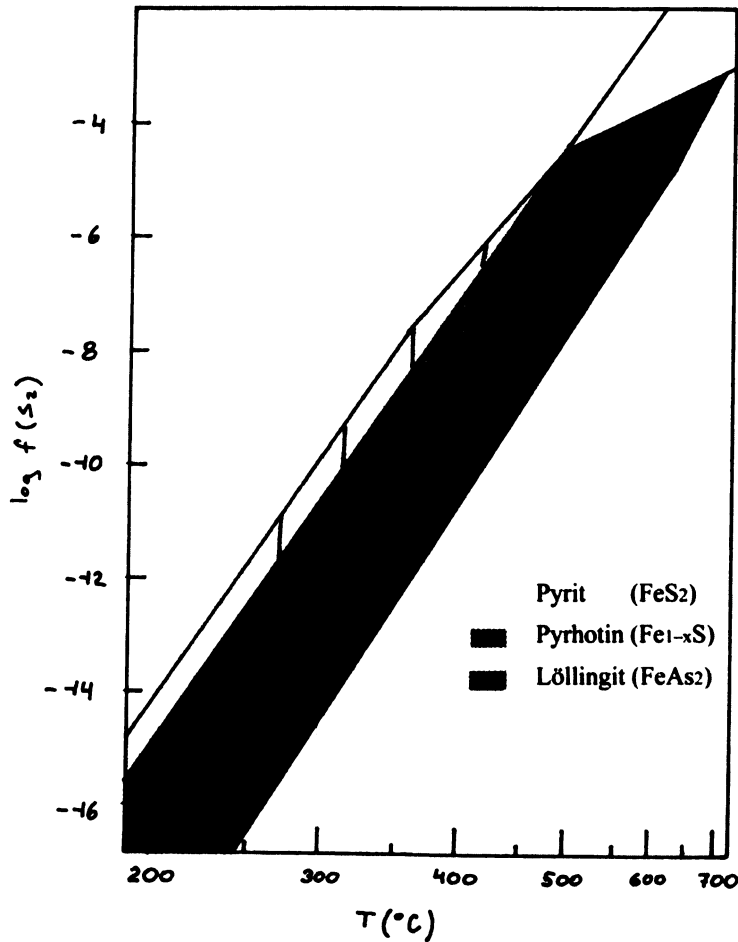
Tyto práce ukázaly, že krystaly arzenopyritu koexistující s pyrhotinem, pyritem nebo s oběma zároveň, jsou běžně zonální. Se středem nabohaceným sírou a okraji relativně bohatšími arzenem. V prostředích nabohacených arzenem je situace opačná (Kretschmar, Scott, 1976). Zóny způsobené chemickým složením jsou dobře patrné ve zpětně odražených elektronech.

Princip arzenopyritové termometrie spočívá ve variacích poměrného množství As v arzenopyritu, vyjádřenou v atomových procentech, jež je závislé na teplotě a v mnohem menší míře i na fugacitě síry. V grafu (Obr. 8) vyjadřujícím stabilitu fází v Fe - As - S systému je možno podle izopleť, tedy linií o stejných hodnotách atomových procent arzenu odečítat teplotu krystalizace minerálu.

(Clark 1960) zjistil, že arzenopyrit tvořený při tlaku 1 nebo 2 kbar je více nabohacený sírou než arzenopyrit tvořený za té samé teploty, ale při nižším tlaku.

Obr. 8

Chemické složení arzenopyritu vyjádřené pomocí at. % As, jako funkce teploty a fugacity síry. Společně s arzenopyritem koexistují pyrit, pyrhotin a löllingit (dle Sharp et al. 1985).



5. Studium fluidních inkluzí

Další poměrně jednoduchou metodou pro určení teploty vzniku minerálu představují teploty homogenizace fluidních inkluzí (Zachariáš 2000).

Teplotu homogenizace (T_h) hledáme postupným zahříváním inkluze a označuje se jí teplota, kdy je v inkluzi dále přítomna jen jedna homogenní fáze. Rozlišují se tři způsoby homogenizace.

1) homogenizace na kapalinu: Inkluze obsahuje za pokojové teploty malou bublinu plynné fáze (vodní páry) a převahu kapalnou fáze (vody). Během zahřívání se velikost plynné bubliny postupně zmenšuje, až při dosažení teploty T_h bublina zcela zmizí.

2) homogenizace na plyn: Inkluze obsahuje za pokojové teploty velkou bublinu plynné fáze (vodní páry), lemovanou malým množstvím kapalné fáze (vody). Během zahřívání se velikost plynné bubliny postupně zvětšuje, až při dosažení teploty T_h zcela vyplní objem inkluze.

3) homogenizace kritickým způsobem: Inkluze obsahuje za pokojové teploty bublinu plynné fáze (vodní páry) uzavřenou ve fázi kapalné. Během dalšího zahřívání se téměř nemění ani velikost plynné bubliny, ani poměr plynné a kapalné fáze. Dochází pouze k postupnému snižování optického kontrastu na rozhraní plynné a kapalné fáze (tj. v lemu bubliny). Příčinou tohoto jevu je postupné sblížení se hustoty plynné a kapalné fáze během zahřívání a tudíž i jejich indexů lomu. Viditelnost fázového rozhraní však stále dlouho přetrvává. Teprve několik stupňů ($^{\circ}\text{C}$) před okamžikem homogenizace, se rozhraní mezi plynnou a kapalnou fází stává téměř nezřetelným až nakonec zcela zmizí.

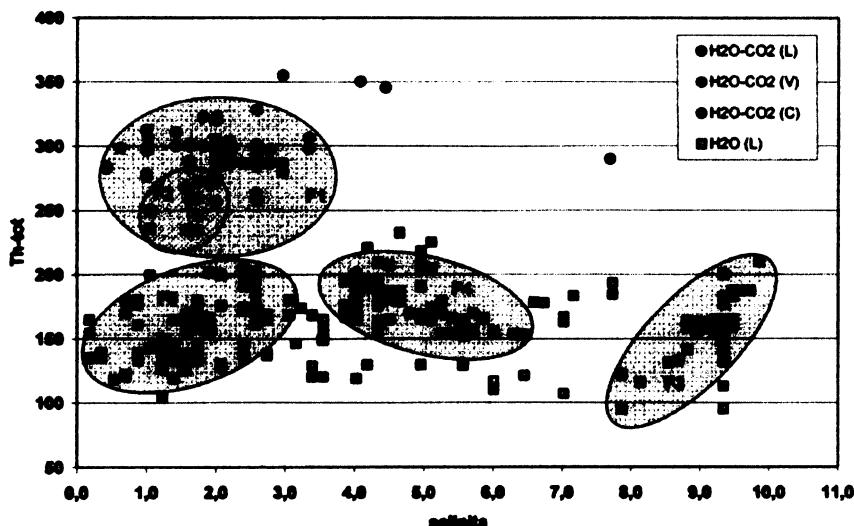
Teplotou zachycení se rozumí teplota, za které je inkluze napevno hermeticky uzavřena v minerálu. Inkluze homogenizující na plyn, bývají zachyceny za podstatně nižších tlaků, než inkluze homogenizující na kapalinu. Teplota a tlak při vzniku (zachycení) inkluze z homogenní fluidní fáze je vždy vyšší než teplota její homogenizace. Pouze v případě zachycení inkluzí z heterogenního fluida, např. za podmínek varu roztoku, se teplota homogenizace rovná teplotě vzniku inkluze. Inkluze vzniklé v podmínkách varu roztoku se vyznačují koexistencí plynem bohatých a kapalinou bohatých inkluzí. Přitom teploty obou způsobů homogenizace inkluzí (na plyn a kapalinu) by měly být více, či méně identické.

5.1. Dosavadní výzkum fluidních inkluzí v oblasti kasejovicka a bělčicka

Fluidní inkluze byly studovány v žilném křemenu obou revírů. V kasejovické části byly vzorky z dolu Jakub, v bělčické části ze štoly Barbora z Kněžské hory u Újezdce. Žádné výrazné rozdíly v charakteristikách fluidních inkluzí mezi východní a západní částí oblasti ovšem nebyly shledány. Podrobněji se výzkumem zabýval Zachariáš et al. (1997, 2002) a Šulcová (2007).

Primární FI vždy obsahují $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -solné roztoky a mají různý stupeň vyplnění. Mikrotermometrická data odpovídají heterogennímu konceptu $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ fluidních inkluzí a jejich zachycení ze smíšeného roztoku různých koncových členů.

Celkové teploty homogenizací (260 – 360 $^{\circ}\text{C}$) odrážejí $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ fázovou heterogenizaci a proto pouze teploty FI, které udávají hodnoty (260 – 280 $^{\circ}\text{C}$ max. 300 $^{\circ}\text{C}$) koncových členů jednotlivých fází, poskytují skutečný odhad teplot při zachycení FI a pravděpodobného vzniku křemene. Tato situace je opět obdobná v obou částech oblasti.

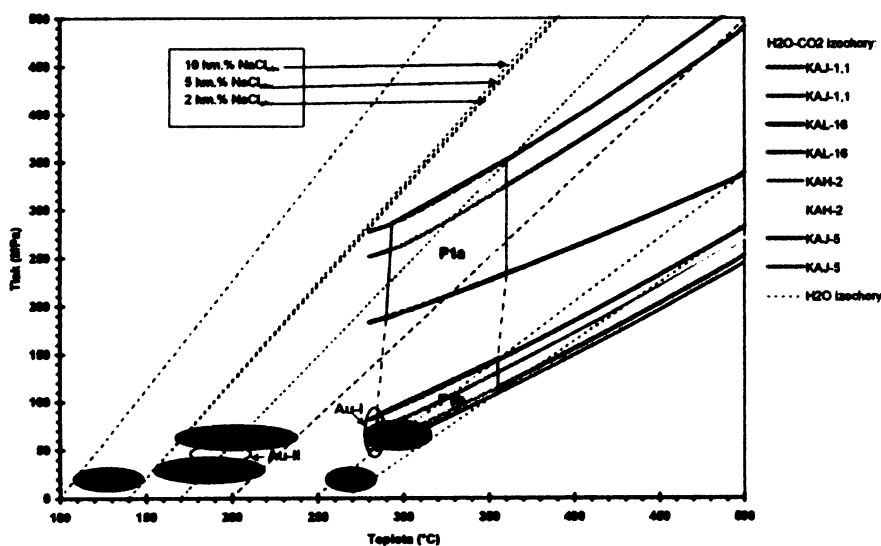


Obr. 9

Souborný graf salinity a teplot homogenizací studovaných vzorků z oblasti kasejovicka. Th-tot (°C) salinita (hm. % NaCl_{ekv})

Fluida skupiny F1 a F2 jsou primárního charakteru a fluida skupin F3, F4 a F5 jsou sekundárního charakteru.

Převzato z (Šulcová 2007).



Obr. 10

Rekonstrukce pravděpodobných pT podmínek vzniku jednotlivých generací fluidních inkluzí z dolu Jakub u Kasejovic.

Převzato z (Šulcová 2007).

Pro nejstarší mineralizační stádium (křemen I) se teploty založené na odhadu podle FI zdají být nižší, než předpokládal Koutek (1946) podle přítomnosti wolframitu, rutilu, apatitu a molybdenitu (Šulcová 2007).

6. Všeobecné informace o lokalitě

6.1. Lokalizace, geografická charakteristika oblasti

Kasejovicko – bělčická oblast se nachází v jižní části středočeského plutonu asi 80 km jihozápadně od Prahy mezi brdským pohořím a Šumavou na poloviční cestě mezi Nepomukem a Blatnou v nadmořské výšce cca 548 m a skládá se ze západního a východního

revíru. Západní revír se nachází mezi Kasejovicemi, Oselci a Nekvasovy. Východní revír vyčleňují Bělčice a Lnáře.

6.2. Historie těžby a průzkumu kasejovického revíru

Kasejovice se svým okolím patřily odpradávně k zlatonosné oblasti. Zlato se zde získávalo rýžováním a dolováním. Hromady již dávno propraných písků, lidově zvané „sejpy“ nebo „hrúbata“, bývaly v okolí Kasejovic při Kopřivnickém potoce, na Černém potoce u Vísky, severně od Životic, na březích Smoliveckého potoka a jinde. Většina těchto „sejpů“ dnes již neexistuje.

Nejstarší historicky doložené zprávy o větším rozsahu rýžování zlata v Pootaví (a tedy snad i v okolí Kasejovic) spadají až do 13. -14. století.

První historická zmínka o těžbě zlata u obce Kasejovice je v zástavní listině Jana Lucemburského z 21. 6.1337, pojednávající též o zlatodolu v Bělčicích a Újezdu (Újezdci) u Bělčic.

V nejbližším okolí Kasejovic se v 18. stol. těžba soustředila na „Kamejku“ západně od města, ale pracovalo se jistě i na jiných místech. Sředověké práce byly obnoveny v roce 1777 na dole Alois a Jakub. Dolování bylo však mnohokrát přerušeno, zřejmě pro malou výnosnost šachet. Těžební spolek kasejovických občanů pro nedostatek finančních prostředků věnoval jeden zlatodůl císaři Františkovi. Dolovalo se pak s různě dlouhými přestávkami až do roku 1805, kdy císař vrátil důl zpět kasejovické obci, načež bylo dolování přerušeno. Kolem roku 1830 byla těžba znovu obnovena, když předtím byla ustavena těžební společnost kasejovických občanů a najati havíři, kteří byli placeni z prostředků této společnosti. Dolování se však nevyplácelo a proto byly doly několikrát uzavřeny a opět otevřeny. V roce 1906 byla obnovena činnost na dole Jakub a zahájena na dole Jan. Práce na obou dolech byla zastavena v roce 1926. Poslední pokus o těžbu zlata byl podniknut na Kasejovicku v roce 1939 na dole Jakub, kde v roce 1944 došlo ke konečnému zastavení jeho provozu, protože ložiska byla přes lokálně vysoké koncentrace zlata pro nepravidelný vývoj a malou mocnost hodnocena jako nedobyvatelná (Koutek 1946).

Převzato z http://www.kasejovice.cz/pages/his_pam/his/ryzov_zlata.php.

[1]

Těžba se soustřeďovala hlavně na Z od Kasejovic (doly Alois a Jakub) (viz. Příl. 2) a v Újezdci u Bělčic. Revír byl po mineralogické stránce zpracován hlavně Hofmannem a Slavíkem (1913).

7. Geologická charakteristika

7.1. Geologická charakteristika Kasejovicko – Bělčické oblasti

Geologii Kasejovické oblasti studoval již Koutek (1946). Mineralogii studoval Hofmann a Slavík (1913), Sobotka (1959), Litochleb (1984 a,b), Litochleb a Mrázek (1984), Litochleb et al. (1990), Litochleb a Šrein (1994) a Vymazalová (1997).

Bernard (2000) řadí Au mineralizaci kasejovicko-bělčického revíru k starovariské zlatonosné mineralizaci (s-au). Ta je vázána hlavně na střeďočeský blok Systému centrálních tektonických švů se střeďočeským plutonem, tvořeným hlavně starovariskými granodiority a tonality. Ložiska této asociace jsou prostorově i geneticky odvozována od magmatických zdrojů starovariského střeďočeského plutonu nebo považována za produkt variské redistribuce během granitizace a metamorfních pochodů, s původním zdrojem v proterozoických tholeitech, Na – granitech a sedimentech jílovské zóny (Morávek et al. 1992). Tedy, že původ zlaté mineralizace lze snad hledat ve variské redistribuci Au z proterozoických vulkanosedimentárních hornin (Morávek, Poucha 1987). Oba názorové směry uznávají starovariský věk asociace s-au, jejíž žíly jsou přetínány v Libčicích pozdní okrajovou biotitickou žulou a aplitovými žilami střeďočeského plutonu.

7.2. Geologická stavba studované oblasti

Celou oblast je možno rozdělit do dvou celků podle koncentrace starých prací a odlišného geologického prostředí. Jeden celek tvoří východní revír mezi Bělčicemi a Lnáři. Druhý celek je tvořen západním revírem mezi Kasejovicemi, Oselci a Nekvasovy. Pokud není uvedeno jinak byly informace čerpány z publikace Morávek, et al. (1992).

7.2.1 Východní revír (bělčický)

Je situován v granitoidech střeďočeského plutonu; převládající směr žil je SV —JZ. V severní části revíru se tento směr kříží s okrajem mohutného zlomového pásma sz.—jv. směru, náležejícího k jáchymovskému zlomu. V celé oblasti je dochováno množství starých prací. Severní část revíru byla zpřístupněna štolou Barbora u Újezdce a šachticemi na Kněžské a Zadní hoře. Štola má překopový charakter a překřížila 45 křemenných žil a žilek. Střední část revíru byla sledována šachtou Hory (u Kocelovic), Na Bořku a několika kutacími šachticemi. Zastiženo bylo větší množství žil, z nichž 5 žil bylo sledováno na krátkou vzdálenost. Podle rozsahu starých prací na povrchu jejich délka většinou nepřesahuje 200 m. Jižní část revíru byla otevřena šachticemi Na Skřípici.

Staré těžební práce byly povětšinou prováděny bez předchozího podrobnějšího průzkumu a nepřesáhly hloubku 20 m. Novější práce byly ukončeny v hloubce okolo 100 m.

Křemenné žíly mají čočkovitý charakter a místy značně nepravidelný průběh, nezdá se jejich vertikální rozměr přesahuje horizontální. Vedle zlata obsahují zvýšené podíly wolframu, jehož nositelem je scheelit. Vyskytuje se na cca 60 % žil (Vlašimský a Píša, 1985) a jeho obsah je velmi variabilní (většinou v nízkých setinách procenta, ojediněle ve středních desetinách procenta wolframu).

Obsahy zlata v žilovině bělčického revíru často vykazují nepřímou závislost na mocnosti (mocné křemenné čočky mívají obsah nižší). Oproti západnímu revíru však vykazují větší stálost. Okolní granodiorit není hydrotermálně alterován.

7.2.2. Západní revír (kasejovický)

Zlatonosné křemenné žíly vystupují převážně v rulách moldanubika. Ve většině případů mají charakter krátce čočkovitých solitérních žil, lokalizovaných na poruchách souhlasných s foliací. Ojediněle v místech většího tektonického porušení přecházejí v málo mocné (1—2m) žilníkové struktury krátkého průběhu. Alterace v okolí žil jsou nevýrazné, časté je slabé prokřemenění a pronikání křemene do příčných poruch.

Staré práce se soustřeďují u Kamejku (u Kasejovic), kde se nalézají šachta Jakub a šachtice Alois, Johan a Jan. Důl Jakub dosáhl hloubky 69,7 m, hlavní překopové práce byly provedeny na 2. patře. Zastihly větší počet křemenných žil a žilek, z nichž tři se daly báňsky sledovat ve větším rozsahu (celkem 550 m chodeb). I ty však byly vzhledem k čočkovitému vývoji a nepravidelnému zrudnění nedobyvatelné. Ostatní šachtice v okolí jakubského dolu sledují obdobné struktury a mají převážně malou hloubku.

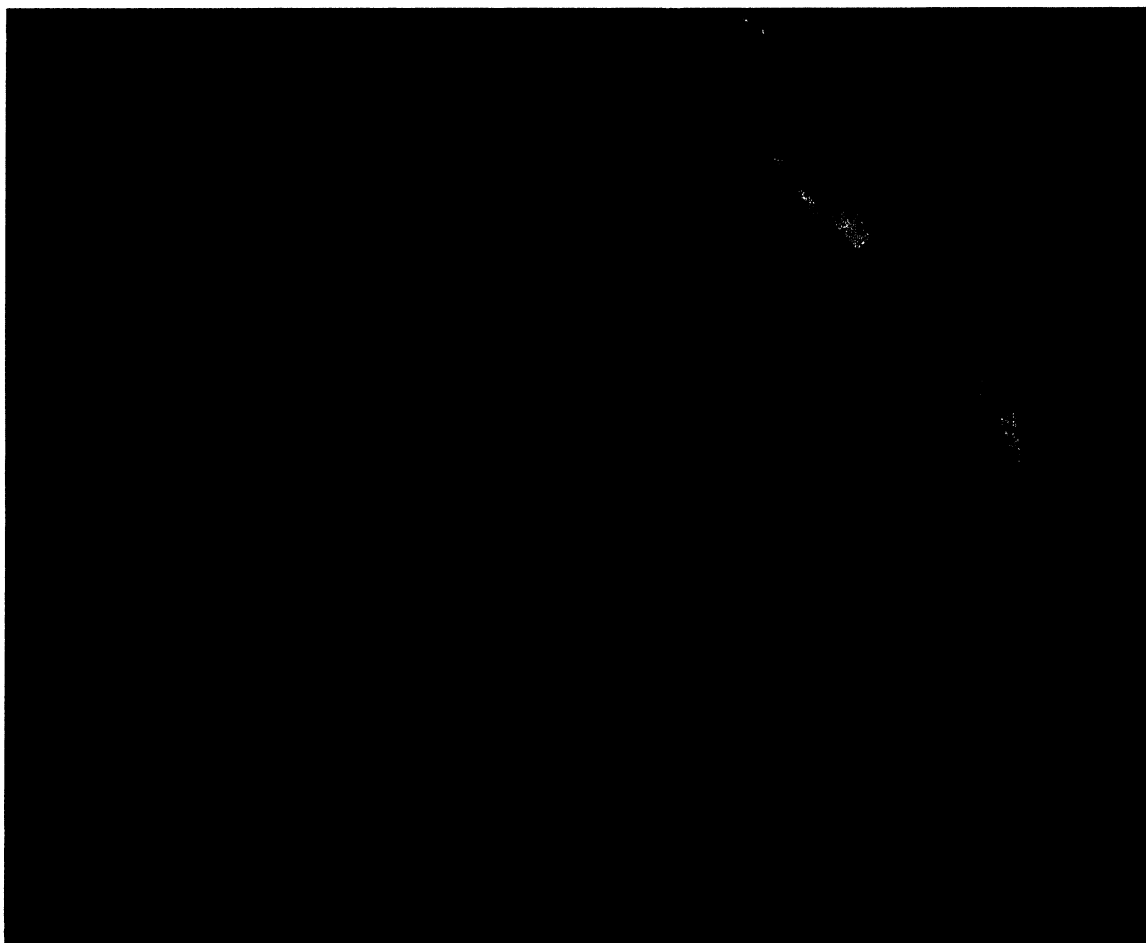
Staré práce v oblasti Újezda u Kasejovic, Životic, Kotouně a Osalců jsou menšího rozsahu a ve většině případů k nim chybějí údaje. Orientační vzorky křemenné žiloviny prokázaly obdobné obsahy Au a charakter zrudnění je stejný jako na dole Jakub. Charakteristickým rysem těchto žil je obsah wolframu vázaný na wolframit, na rozdíl od výskytu scheelitu ve východním revíru. Výskyt wolframitu má však pouze mineralogický charakter.

V nejzápadnější části revíru u Chlumu, Nekvasov a na kótách Přední a Zadní Vráž byly sledovány několika šachticemi tenké křemenné žíly s lokálně zvýšenými obsahy zlata.

Z křemenné žiloviny a ze šlichových vzorků byla izolována a analyzována zlata dvou ryzostí (Malec a Novák 1982): jednak zlato vysoké ryzosti (900-1000), náležející k zlatonosnému vývojovému stadiu, jednak zlato nižší ryzosti (700-875), se zvýšeným podílem Hg, pravděpodobně náležející k polymetalickému vývojovému stadiu.

Revizní práce provedené v posledním období v bělčickém revíru (půdní metalometrie, rýhy, orientační vrty) potvrdily dříve zjištěný charakter žilného zrudnění (většinou malá mocnost a nepravidelné, místy však vyšší obsahy Au), což by umožnilo pouze selektivní těžbu malého rozsahu (Váňa et al., 1989). Přítomnost žilníkového nebo impregnačního zrudnění nebyla zjištěna. Rovněž nebyly potvrzeny předpoklady o významnosti scheelitového zrudnění žilného typu (Vlašimský a Píša, 1985). Vývoj zlatonosného žilného zrudnění v kasejovickém

revíru je ještě nepříznivější než v bělčickém. Ekonomicky významné se však jeví scheelitové zrudnění impregnačního typu, vázané na horniny erlanového charakteru, které náleží pestré skupině plánicko-kasejovického pruhu moldanubika (Morávek, et al. 1992).



Obr. 11 Geologická mapa promítnutá na ortofotomapsu se zákresem hlavního místa odběru vzorků z hald dolů Alois a Jakub u Kasejovic. Zdroj: mapového podkladu http://geoportal.cenia.cz/wmsconnector/com.esri.wms.Esrimap/cenia_b_ortorgb1m_sde; http://geoportal.cenia.cz/wmsconnector/com.esri.wms.Esrimap/cenia_geocr (dále upraveno autorem DP).

7.2.3. Kasejovický metamorfovaný ostrov

V oblasti mezi východním a západním revírem se nachází kasejovický metamorfovaný ostrov, budovaný komplexem vulkanosedimentárních hornin svrchno-proterozoického stáří, regionálně a kontaktně meta-morfovaných ve facii amfibolických rohovců; z horninových typů převládají tufy a tufity, místy s polohami bazických i kyselých láv. Novým průzkumem bylo v těchto horninách u bývalé šachty Uranových dolů Újezd u Kasejovic zjištěno kyzové polymetalické zrudnění stratiformního charakteru s obsahy Au a Ag (Morávek, et al. 1992).

Mocnost kyzových polymetalických rudních těles se pohybuje od 0,5 do 7,0 m a jejich směrná délka nepřesahuje 200 m. Zrudnění má charakter páskovaných impregnací, místy přecházejících do poloh masivních sulfidů. Hlavním rudním minerálem je pyrit, v menší míře pyrotin spolu se sfaleritem a chalkopyritem. Akcesoricky se vyskytuje markazit, baryt, galenit, tetraedrit a ryzí zlato ve formě inkluzí v pyritu.

V pěti vrtech byly zjištěny průměrné obsahy 0,39 % Cu, 0,98 % Zn, 2,2 g/t Ag a 0,3 g/t Au, v jednotlivých segmentech maximálně 4,5 % Cu, 30 % Zn, 76 g/t Ag a 5 g/t Au. Indicie obdobného zrudnění byly zjištěny geochemickým a geofyzikálním průzkumem na mnoha dalších místech kasejovického metamorfovaného ostrova.

7.2.4. Vývojová stádia Au - mineralizace

Paragenetické vztahy na křemenných žilách kasejovicko-bělčické oblasti byly v minulosti zkoumány především Hofmannem a Slavíkem (1913). Litochleb (1984a, b) vyčlenil 4 vývojová stadia Au-mineralizace:

1. křemenné: wolframit, scheelit, křemen I, apatit, rutil, turmalín, arsenopyrit a pyrit I;
2. zlatonosné: křemen II, muskovit, pyrit II, chalkopyrit I, chlorit, ryzí bismut, bismutin, joséit-B, tetra-dymit, tellurobismutit a další fáze Bi —Te —S, zlato I;
3. polymetalické: Sb-bismutin, kobellit?, jamesonit, Bi-berthierit, antimonit, Ag-tetraedrit, chalkopyrit II, zlato II;
4. kalcitové: kalcit, dolomit, pyrit III.

7.3. Geologická a mineralogická charakteristika dolu Jakub

Důl Jakub – je největší báňská práce v západní části kasejovického revíru a leží přibližně 1,5 km severozápadně od Kasejovic a 0,5 km severně od silnice Kasejovice – Životice ve východní části lesa Kamajk. Odval jámy se zachoval do současnosti. Nejstarší dokumenty o dolu Jakub pocházejí z konce 18. století. Dále se popisem zabývali Hofmann a Slavík (1913) a Koutek (1946).

Oblast dolu leží v nejvýchodnější části kasejovického masívu Drosendorfské (pestré) jednotky moldanubika. Je tvořena nízkotlacc a vysokoteplotně (LP – HT) metamorfovanými biotiticko – cordieritovými migmatity s občasnými vsuvkami vápenno – silikátových rul a ojedinělými intruzemi granitového porfyru a aplitových žil.

Mineralogii křemenných žil se zabývali Sobotka (1959, 1960), Litochleb, Mrázek (1984) a Litochleb (1984)

Sukcesní schéma mineralizace publikoval Litochleb, Mrázek (1984) a Litochleb (1984). Rozlišili 4 vývojová stádia mineralizace:

1. křemenné vývojové stadium: wolframit, scheelit – křemen I, apatit, rutil, turmalín - arzenopyrit, pyrit I
2. zlatonosné vývojové stadium: křemen II, muskovit, chlorit – pyrit II, pyrhotin, chalkopyrit I, molybdenit, bismut, joseit B, tetradymit, telurobismut, další fáze Bi-Te-S, zlato I
3. polymetalické vývojové stadium: Sb-bismutin, kobellit?, jamesonit, Bi-berthierit, antimonit, Ag-tetraedrit, chalkopyrit II, zlato II
4. kalcitové vývojové stadium: kalcit, dolomit, pyrit III

Toto sukcesní schéma se týká převážně žil sv. směru, žíly jiných směrů mají podle J. Koutka podstatně jednodušší a chudší paragenezi.

7.4. Geologická a mineralogická charakteristika štoly Barbora (Kněžská hora u Újezdce)

Na kněžské hoře nacházející se cca 0,5 km jv. od Újezdce a cca 2,5 km zjz. od Bělčic byla v letech 1907 – 1922 na západním svahu vyhloubena jáma hluboká cca 135 m a ze s. úpatí vyražena štola Barbora. Štola zůstala zachována v dobrém stavu. Díla pod úrovní štoly byla zatopena a používána, jako místní vodní zdroj. Odval před ústím štoly byl zčásti rozvezen. Okolo ústí jámy zůstaly jen nevýrazné stopy odvalového materiálu a terénních úprav.

Průzkumem se zabývali Hofmann-Slavík (1913), Jungbauer (1922).

Štola, která byla obnovena v rámci průzkumu ÚÚG (Ústřední ústav geologický) poskytla bohatý materiál pro studium geologické pozice i minerálního složení W-Mo mineralizace v rámci celého bělčického revíru. Štola je vedena zhruba severo-j jižním směrem. Základní horninou ve štole a jejím okolí je středně zrnitý amfibio-biotitický granodiorit, odpovídající základní varietě blatenského typu (v pojetí Žezulkové et al. 1983). Hornina má stavbu graniticky zrnitou, stejnoměrně a většinou všesměrně zrnitou. Plagioklasy tvoří podle odhadu 20-50 % horniny, sodnodraselné živce (10-40 %), křemen (20-30 %), biotit (10-20%), amfibol (do 5 %).

Místy bylo mikroskopicky pozorováno vyhojení puklinek jemnozrným křemenem a jemnými šupinami xenomorfního biotitu. Tyto šupiny zarůstali do okolních živců.

Hydrotermální alterace v granodioritu se v bezprostřední blízkosti křemenných žil většinou projevují sericitizací plagioklasů a částečnou chloritizací biotitu. Tyto přeměny jsou

pravděpodobně vázány na látkové zdroje horniny. Intenzivnější alterace se projevují úplnou sericitizací plagioklasů (místy se vznikem větších šupinek muskovitu) a deferifikací chloritu a biotitu. Vzorek z odvalu, který tento autor označil jako vnitřní zóna hydrotermální alterace, se skládá z illitu, křemene, karbonátu, titanitu, pyritu, kaolinitu ? a chloritu.

Z texturního a mineralogického studia vyplývá, že žilná výplň je tvořena produkty pěti minerálních asociací. Jejich posloupnost zhruba odpovídá vývojovým stádiím v pracích J. Litochleba.

1. křemenná minerální asociace: křemen, K-živec, rutil ?, turmalín
 2. molybdenitová minerální asociace: molybdenit, křemen
 3. zlatonosná minerální asociace: křemen, chalkopyrit, pyrit, arzenopyrit, pyrhotin, sfalerit, vizmut, bismutin, galenit ?, teluridy Au (tzv. šedé rudy), zlato
 4. scheelitová minerální asociace: scheelit
- Scheelit je nejhojnějším rudním minerálem v žilách štoly Barbora, zatímco wolframit zjištěn nebyl.
5. karbonátová minerální asociace: pyrit, karbonát.

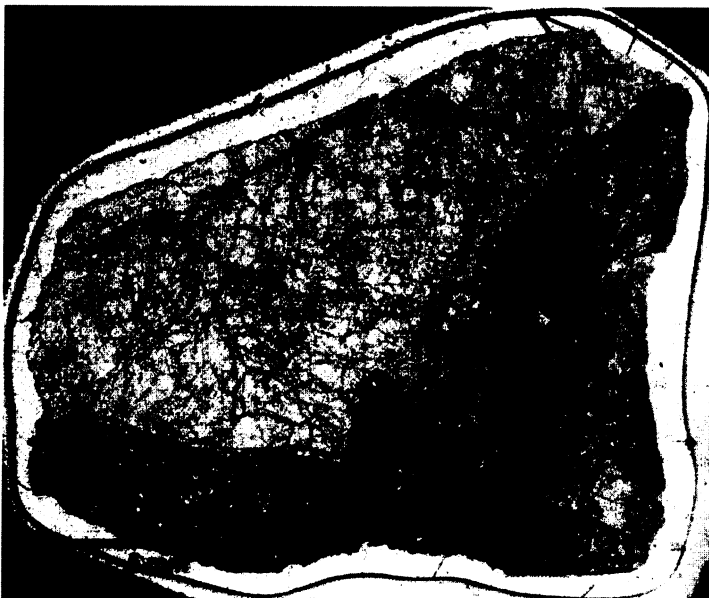
8. Popis vybraných vzorků



Obr. 12

Vzorek KA 12

Destička se skládá z horniny granodioritu s vtroušenými zrny arzenopyritu. Na tu přímo nasedá jemnozrný křemen nejstaršího stadia s arzenopyritem jdoucí po puklině. Arzenopyrit se zdá mladší než Q1, protože vyplňuje samý okraj historické pukliny. Ve spodní části je mylonitizovaný kus starší křemenné žíly obklopený jemnozrným muskovitem celý oddělený od horniny puklinkou jdoucí kolmo na starší a vyhojenou mladším křemenem. Zbytek velké pukliny je vyplněn velkým hypautomorfně omezeným zrnem nejmladšího křemene Q3 se zřetelnou růstovou zonací.

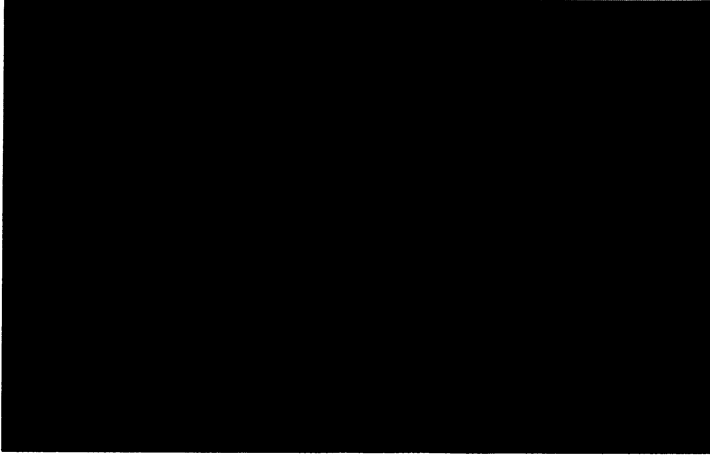


Obr. 13

Vzorek KB 16 L

Asi 2/3 vzorku tvoří křemen Q1 s xenomorfně omezenými zrny. Jeho špatná průhlednost je dána velkým množstvím fluidních inkluzí. Vykazuje undulozní zhášení. Celkově obsahuje větší množství prasklin a trailů.

Zbylou 1/3 vyplňuje arzenopyritový agregát tvořený drobnými zrny s vtroušenými zrny čirého křemene.



Obr. 14

Vzorek KA 32

Vzorek z valné většiny tvoří masivní mléčná křemenná žilovina první generace. Křemenná zrna jsou xenomorfně omezená a díky četným prasklinkám, trailům a fluidním inkluzím těžko průhledná. Hlavní prasklina je vyplněna tmavým chloritem. Při pravém okraji vidíme dvě hypautomorfně omezená zrna kalcitu prorůstajících do alterovaného křemene.



Obr. 15

Vzorek KAJ 22

Vzorek z velké většiny opět tvoří masivní žilovina mléčného křemene první generace. Křemenná zrna jsou xenomorfně omezená a díky četným prasklinkám, trailům a fluidním inkluzím těžko průhledná. V levém horním rohu vidíme horninu, která vymezuje okraj pukliny. Prasklina vedoucí zdola nahoru je vyplněna chloritem a muskovitem. Muskovit se objevuje i na křemenu při okrajích vzorku.



Obr.16

Vzorek KAJ 30

Většinu vzorku tvoří hornina ruly. Při okraji vzorku jsou zrna muskovitu.



Obr. 17

Vzorek KB 10

Vzorek z velké většiny opět tvoří masivní žilovina mléčného křemene první generace. Křemenná zrna jsou xenomorfně omezená a díky četným prasklinkám, trailům a fluidním inkluzím těžko průhledná. V horní části vzorku je poměrně velký agregát chloritu na jehož vnějším okraji je ještě drobný muskovit nebo sericit.

Obr. 18



Vzorek KB 15 LV

Na tomto vzorku na první pohled zaujmou více než $\frac{1}{2}$ cm automorfně omezená zrna čirého křemene třetí generace v řezu kolmo na krystalografickou osu c. Dále zaujmou dvě rozdílné krystalizační formy arzenopyritu. První forma na levé straně vzorku je agregát drobných zrn místy prorostlých čirým křemenem. Druhá forma arzenopyritu je větší (několika milimetrové) téměř automorfně omezené zrna, jehož část je zřejmě odlomena a v celku by dostávalo podlouhlý tvar. To vše obklopuje kalcit jehož

xenomorfně omezená zrna naznačují, že jde o jednu z posledních fází hydrotermální mineralizace. V pravé části vzorku rozeznáme ještě chlorit jenž pravděpodobně vyplňuje dutinu po vypadlém zrně arzenopyritu a přebírá jeho automorfní tvar.

9. Metodika

9.1. Výběr a příprava vzorků pro studium izotopů ^{18}O

Pro studium izotopů byl z vybraných vzorků žilního materiálu odštipnut kousek, který byl poté nadrcen na jemné krystalky. Ty pak byly několikrát (3-5 krát) zality 25 % HCl, aby se odstranil případný karbonát a zamezilo se tak kontaminaci. Poté jsem křemenná zrnka nadrtil v achátové misce na analytickou jemnost.

Příprava vzorků wolframitu byla složitější ve vlastní mechanické separaci. Po odlámání kousků wolframitu jsem se jej ještě snažil lépe vyseparovat pod binokularem, ale i tak bylo v separátu poměrně velké množství jemné slídy. Tu jsem nakonec oddělil pomocí těžké kapaliny. Poté jsem wolframit ještě několikrát zalil 25% HCl a nechal vyreagovat, abych měl jistotu čistého vzorku.

Pro měření na hmotnostním spektrometru bylo nutné převést kyslík vázaný v minerálech křemene a wolframitu na CO_2 . Kyslík byl v aparatuře uvolněn fluoračním činidlem BrF_5 a po té převeden uhlíkem při $650\text{ }^\circ\text{C}$ shodně s postupem zavedeným (Clayton a Mayeda, 1963). Vlastní měření množství $\delta^{18}\text{O}$ provedla laboratoř ČGS v Praze na Barrandově.

9.2. Výběr a příprava vzorků pro termometrii

Studované vzorky pochází z povrchového sběru haldového materiálu Dr. Zachariáše z let 1996 – 2007, kterého jsem se v posledním roce též zúčastnil. Oblast kasejovického revíru byla zastoupena vzorky z odvalů dolu Jakub, oblast bělčického revíru z dolu Hory u Kocelovic (důl Barbora). Z vybraných vzorků byly zhotoveny oboustranně leštěné preparáty (výbrusy) o tloušťce 200 až 300 μm pro studium chloritové a arzenopyritové termometrie. Dále dva válcovité nábrusy.

Pro bodovou chemickou analýzu byla použita elektronová mikrosonda CAMECA SX 100 v Geologickém ústavu Akademie věd v Praze, Suchdole. Ta je vybavena pěti krystalovými (WD) spektrometry a energiově disperzním (ED) analyzátozem.

Nastavení přístroje pro analýzu chloritů bylo: napětí 15 kV, proud 4 nA, velikost svazku 2 μm . Jako standardy pro spektrální linie byly použity: křemen (Si K α), MgO (Mg K α), Al₂O₃ (Al K α), TiO₂ (Ti K α), Fe₂O₃ (Fe K α), diopsid (Ca K α), jadeit (Na K α), leucit (K K α), Cr-Mn spinel (Cr K α , Mn K α). Použité spektrometry byly: TAP (Si, Al, Mg, Na), LPET (Ca, K, Ti), a LLIF (Fe, Cr, Mn). Chyba okolního prostředí (matrix effect) byla napravena běžnou metodou ZAF.

Nastavení přístroje pro analýzu arzenopyritů bylo: napětí 20 kV, proud 4 nA a velikost svazku 2 μm . Analyzované prvky byly: S (K α), Fe (K α), Co (K α), Ni (K α) a As (L α). Použité spektrometry byly: LTAP (As), PET (S), a LIF (Fe, Co, Ni). Jako standardy byly použity: markazit (Fe, S), metalický Co (Co), metalický Ni (Ni) a GaAs (As).

Povrch vzorku lze zobrazovat tradičně v sekundárních (SE) a zpětně odražených (BSE) elektronech. V BSE zobrazení jsou pozorovatelné rozdíly v chemickém složení menší než 0,1 protonového čísla Z. Intenzita BSE signálu je přímo úměrná střednímu protonovému číslu snímaného místa. Společně s Ing. Langrovou jsme provedli 65 analýz silikátů a 55 analýz sulfidů. Z měření byla pořízena fotodokumentace většiny analyzovaných míst v minerálech.

Téměř všechny vzorky pocházejí z kasejovické oblasti. Pouze vzorek KB 15L pochází z bělčické oblasti.

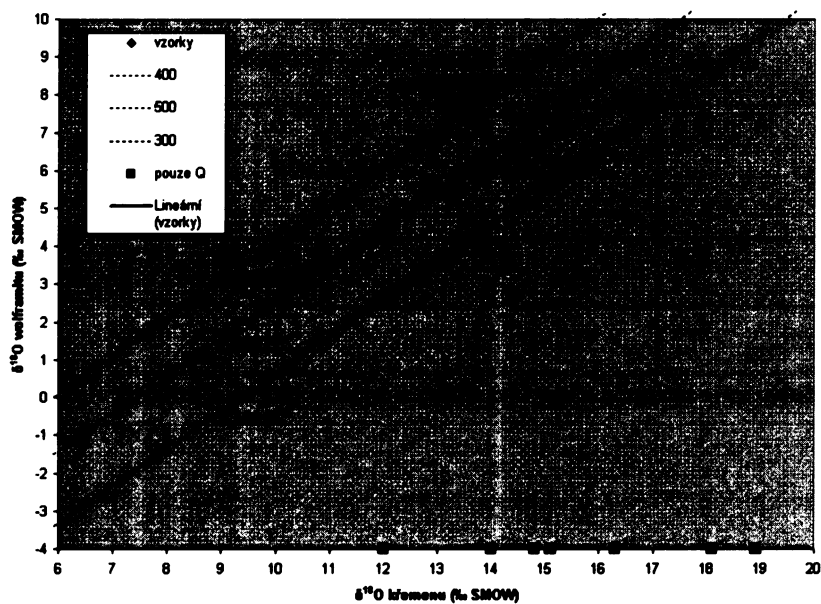
10. Výsledky

10.1. Výsledky izotopové termometrie

Pro analýzu $\delta^{18}\text{O}$ ‰ SMOW bylo vybráno 9 vzorků na kterých bylo provedeno 14 analýz. Přičemž ze vzorku KAJ – 1A byly připraveny k analýze 3 ampule CO₂ jejichž průměrná hodnota je 18,1 $\delta^{18}\text{O}$ ‰ a ze vzorku KA – 12F 2 ampule CO₂ jejichž průměrná hodnota je 15,1 $\delta^{18}\text{O}$ ‰. Ze vzorků KAL – 54 a KA – 31 byl vyseparován a zanalyzován i wolframit. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce (viz Tab. 3) a vyneseny do grafu izoterm (viz Obr. 19), ze kterého je patrné, že přinejmenším dva vzorky vůči sobě nezkrystalovaly v izotopové rovnováze. Všechny vzorky pocházejí z kasejovické oblasti.

Schematické rozřídění vzorků do skupin dle textur a generací křemene s naměřenými hodnotami $\delta^{18}\text{O}$ (‰) SMOW					
stručný popis	mléčný masivní Q	čirý masivní až krystalický Q plynule vyrůstající z mléčného Q	neanalyzován	zřetelně mladší krystalický Q se zřetelnou luminiscencí	drobné krystalky wolframitu
vzorek/typ Q	Q 1a	Q 1b	Q 2	Q 3	wolframit
KAJ – 1C	12				
KAJ – 1B		18,9			
KAJ – 1A				17,9; 19,8; 16,6; prům. = 18,1	
KAL - 54	16,5				7,9
KA - 31	13				5,5
KA – 12A				14,8	
KA – 12B				16,3	
KA – 12E				14	
KA – 12F				14,8; 15,4; prům. = 15,1	

Tab. 3 Naměřené hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW) křemenu a wolframitu.



Obr. 19

Hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW) vzorků vynesené do grafu izoterm, ze kterého je patrné, že přinejmenším dva vzorky vůči sobě nezkrytaly v izotopové rovnováze.

10.1.1. Výsledky izotopové termometrie systému křemen – wolframit

Výpočet krystalizační teploty systému křemen – wolframit, za předpokladu, že splňuje všechny podmínky izotopové termometrie byl prováděn podle experimentálně ověřené rovnice Zhanga et al. (1994) (Tab. 4).

vzorek	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ křemenu	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ wolframitu	$\delta Q - W$	vypočtená T [°C]
KAL - 54	16,5	7,9	8,6	334
KA - 31	13	5,5	7,5	394

Tab. 4 Vypočtená krystalizační teplota pro páry křemen – wolframit dle frakcionační rovnice (Zhang et al. 1994).

Pro srovnání obou rovnic jsem provedl i výpočet krystalizační teploty systému křemen – wolframit podle Zhengovy (1992) teoretické rovnice (Tab. 5).

vzorek	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ křemenu	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ wolframitu	$\delta Q - W$	vypočtená T [°C]
KAL - 54	16,5	7,9	8,6	225
KA - 31	13	5,5	7,5	273

Tab. 5 Vypočtená krystalizační teplota pro páry křemen – wolframit dle frakcionační rovnice (Zheng 1992).

10.1.2. Výsledný odhad izotopového složení kyslíku matečného roztoku

Pro odhad $\delta^{18}\text{O}$ (‰) hydrotermálního roztoku podle (Friedman, O'Neil 1977) jsem zvolil rozsah změřených teplot podle fluidních inkluzí primárního charakteru, jenž Šulcová (2007) odhaduje mezi 260 – 280 °C max. 300 °C. Pro výběr nejpravděpodobnějších správných polí ve výsledné tabulce (Tab. 6) přiřazuji nejstaršímu mléčnému křemenu Q1a teplotu vzniku 300 °C. Čirému křemenu první generace, který vyrůstá z mléčného teplotu 275 °C. A nejmladšímu křemenu Q3, který se vyznačuje výraznou luminiscencí teplotu 260 °C. Pro snadnou orientaci je použito barevné označení vzorků a červené zvýraznění písma.

Výsledné hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ křemenu (viz. Tab. 6) se pohybují od 12 do 18,9 (‰ SMOW). Odhad $\delta^{18}\text{O}$ H₂O pro teplotu krystalizace 260 °C se pohybuje mezi 5,01 - 9,11 (‰ SMOW). Pro teplotu krystalizace 275 °C je odhad $\delta^{18}\text{O}$ H₂O provedený na jediném vzorku 10,55 (‰ SMOW) a pro teplotu krystalizace 300 °C leží v rozpětí 4,61 - 9,11 (‰ SMOW).

	$\delta^{18}\text{O}$ Q [‰]	Teplota krystalizace Q = 260 [°C]	Teplota krystalizace Q = 275 [°C]	Teplota krystalizace Q = 300 [°C]
vzorek		$\delta^{18}\text{O}$ H ₂ O [‰]	$\delta^{18}\text{O}$ H ₂ O [‰]	$\delta^{18}\text{O}$ H ₂ O [‰]
██████	18,1	9,11	9,75	10,71
KAJ – 1B	18,9	9,91	10,55	11,51
██████	12	3,01	3,65	4,61
██████	14,8	5,81	6,45	7,41
██████	16,3	7,31	7,95	8,91

	14	5,01	5,65	6,61
	15,1	6,11	6,75	7,71
	16,5	7,51	8,15	9,11
	13	4,01	4,65	5,61

Tab. 6 Výpočet $\delta^{18}\text{O}$ (‰) roztoku za daných teplot s barevným označením vzorků. Zeleně – Q3, žlutě Q1 čirý, fialově Q1 mléčný, červeným písmem jsou zvýrazněny nejpravděpodobnější hodnoty.

Pro vzorky tvořené, jak wolframitem, tak křemenem jsem pro odhad $\delta^{18}\text{O}$ H_2O cirkulujícího roztoku použil vypočtené teploty krystalizace ze systému křemen – wolframit a počítal je podle experimentálně ověřené rovnice (Zhang et al. 1994) (viz. Tab 7).

vzorek	dosazená T [°C] systému křemen – wolframit	$\delta^{18}\text{O}$ wolframitu [‰]	$\Delta^{18}\text{O}_{\text{w-H}_2\text{O}}$ [‰]	vypočtená $\delta^{18}\text{O}$ cirkulujícího roztoku [‰]
KAL - 54	334	7,9	- 2,20	10,1
KA - 31	394	5,5	- 2,71	8,2

Tab. 7 Vypočtená $\delta^{18}\text{O}$ ‰ hydrotermálního roztoku systému wolframit - voda podle (Zhang et al. 1994).

Výpočet $\delta^{18}\text{O}$ (‰) cirkulujícího roztoku jsem analogicky provedl i pro hodnoty dle (Zheng 1992).

vzorek	dosazená T systému křemen – wolframit [°C]	$\delta^{18}\text{O}$ wolframitu [‰]	$\Delta^{18}\text{O}_{\text{w-H}_2\text{O}}$ [‰]	vypočtená $\delta^{18}\text{O}$ cirkulujícího roztoku [‰]
KAL - 54	225	7,9	- 0,16	8,1
KA - 31	273	5,5	- 1,26	6,8

Tab. 8 Vypočtená $\delta^{18}\text{O}$ ‰ hydrotermálního roztoku systému wolframit - voda podle (Zheng 1992).

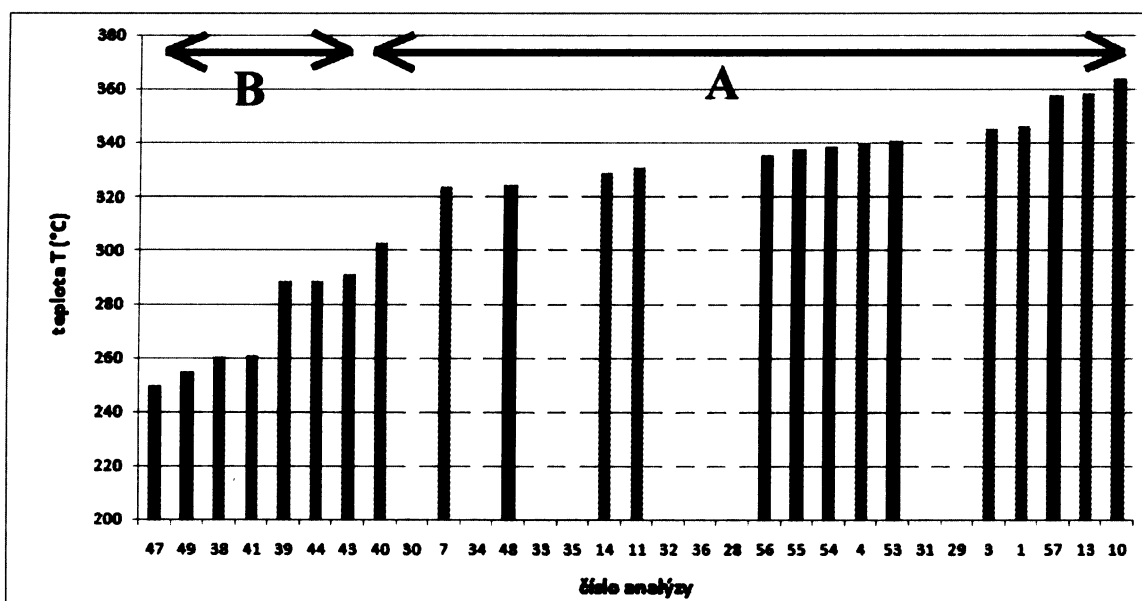
10.2. Výsledky chloritové termometrie

Pro analýzu bylo vybráno pět vzorků, na kterých bylo provedeno 31 analýz chloritů (viz. Tab. 9 a příl. I). Vypočtená teplota krystalizace chloritu se pohybuje od nejnižších 250 °C u vzorku KAJ22 až po nejvyšší 364 °C u vzorku KB15L. Nejvyšší četnost analýz se pohybuje v rozmezí od 320 °C do 340 °C. Podíl v tomto rozmezí krystalizačních teplot mají téměř všechny vzorky (viz. Obr. 20). Výpočet krystalizační teploty chloritu byl prováděn podle rovnice Cathelineau (1988).

(7)

$$T (^{\circ}\text{C}) = - 61,92 + 321,98 \text{ Al}^{\text{IV}}$$

Hodnoty se dají rozdělit do dvou skupin vymezujících dvě hlavní generace chloritů. První skupinu (A) tvoří vzorky KB10, KB15L a KA32A, které krystalizovaly dříve za vyšších teplot (více než 300 °C) a druhou skupinu (B) tvoří vzorky KAJ 22 a KAJ20, které krystalizovaly později za nižších teplot (méně než 300 °C).



Obr. 20 Hodnoty krystalizační teploty chloritu spočítané podle Cathelineau (1988).

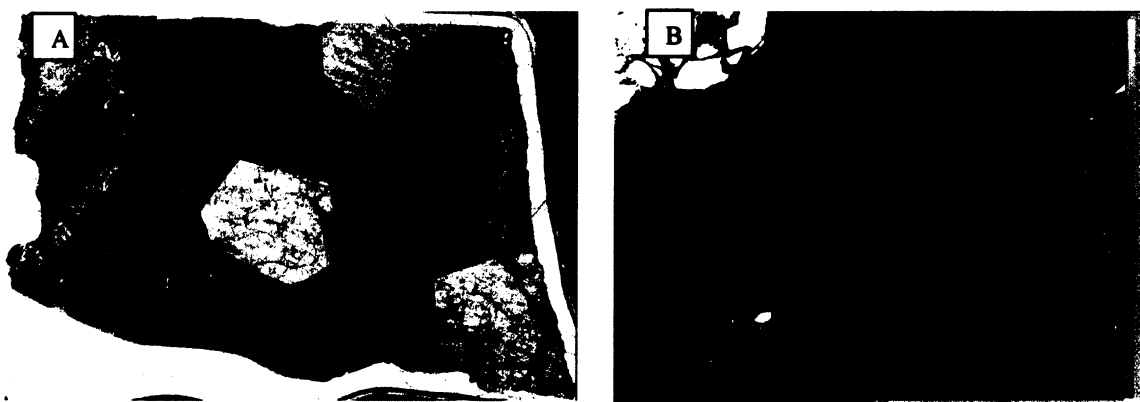
Legenda: tm. zelená – vz. KAJ22, sv. zelená – vz. KAJ20, žlutá – vz. KB10, oranžová – vz. KB15L, modrá – vz. KA32A. Hodnoty jsou rozděleny na skupinu A, krystalizující za vyšších teplot a skupinu B krystalizující za nižších teplot.

Vzorek																			
Číslo analýzy	1	3	4	7	10	11	13	14	KB10_1	KB10_1	KB10_2	KB10_2	KB10_2	KB10_2	KB10_3	KB10_3	KB10_3	KB10_3	KB10_3
Výpočet T podle Cathelineau (1988): AI-IV [°C]									28	29	30	31	32	33	34	35	36		
347	345	340	324	324	364	331	358	329	335	341	303	341	333	325	324	328	334		
Průměr T z analýz z jednoho vzorku [°C]	342																		
	329																		

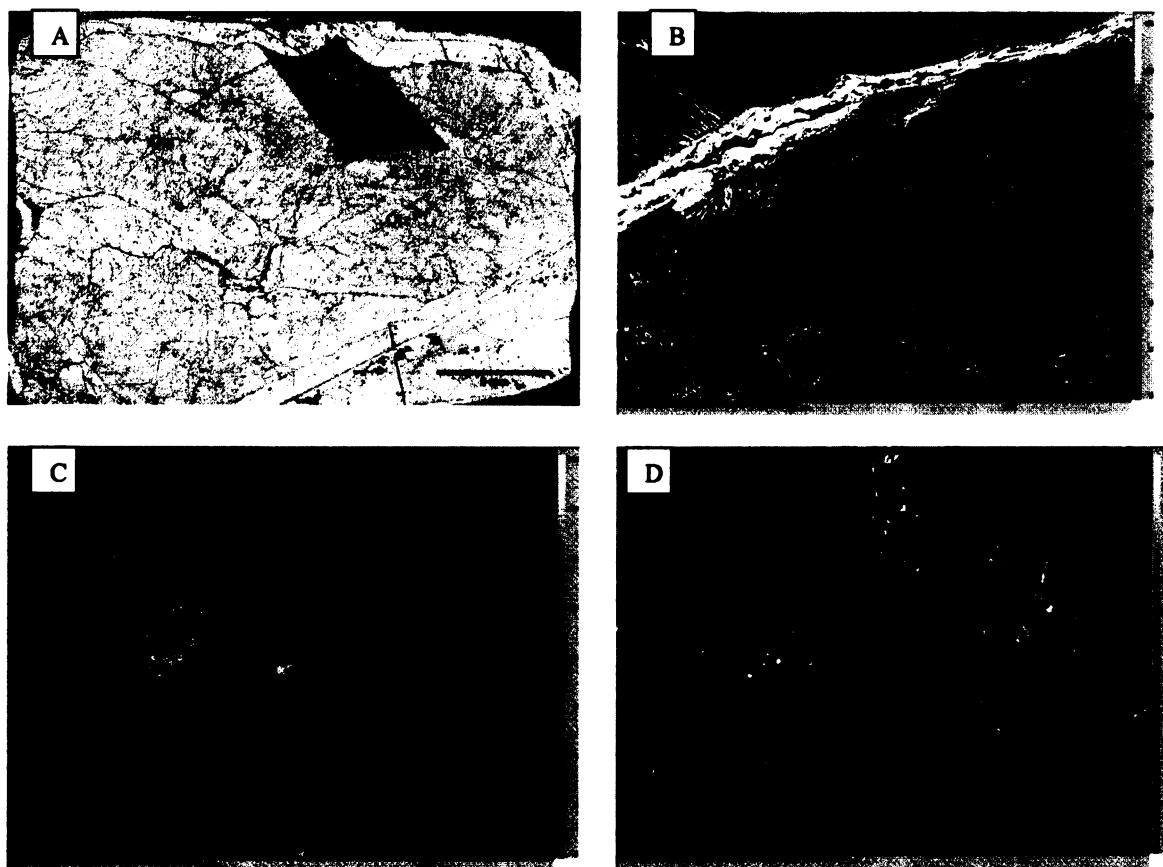
Vzorek														
Číslo analýzy	38	39	40	41	43	44	47	48	49	53	54	55	56	57
Výpočet T podle Cathelineau (1988): AI-IV [°C]														
261	288	288	303	261	291	288	250	324	255	341	338	338	336	358
Průměr T z analýz z jednoho vzorku [°C]	282													
	276													
	342													

Tab. 9 Tabulka vypočtených teplot z dat analyzovaných chloritů.

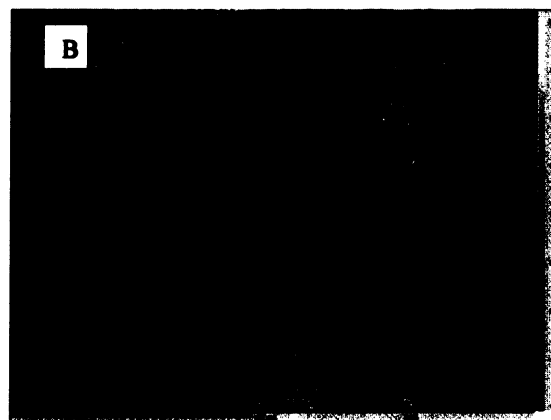
10.2.1. Obrazová dokumentace analýz chloritu



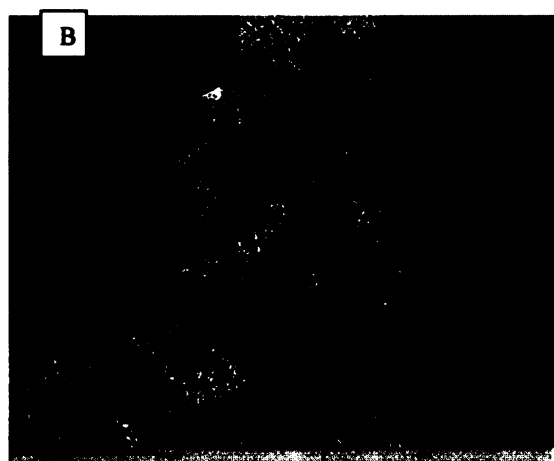
Obr. 21 Vzorek KB 15 L A) s vyznačením analyzované oblasti S1 a čísly analýz; B) detail analyzované oblasti S1 s vyznačením míst a čísly analýz.



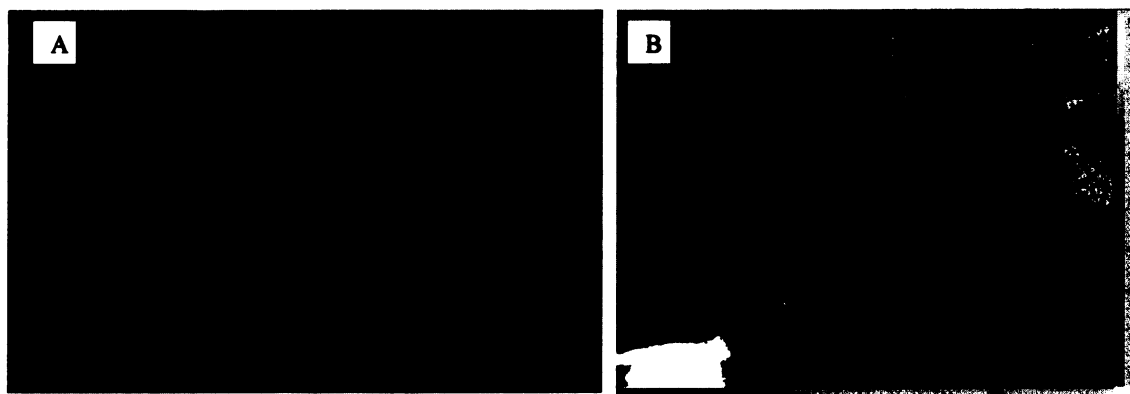
Obr. 22 Vzorek KB 10 A) s vyznačením analyzovaných oblastí S1, S2, S3; B) detail analyzované oblasti S1; C) detail analyzované oblasti S2; D) detail analyzované oblasti S3 s vyznačením míst a čísly analýz.



Obr. 23 Vzorek KAJ 20 B),C) detaily analyzovaných oblastí s vyznačením míst a čísla analýz.



Obr. 24 Vzorek KAJ 22 A) s vyznačením analyzované oblasti S1 a čísla analýz; B) detail analyzované oblasti S1 s vyznačením míst a čísla analýz.



Obr. 25 Vzorek KA 32 A A) vyznačení zvětšené oblasti míst a čísel analýz; B) detail S1 elektronové mikrosondy s vyznačením míst a čísel analýz

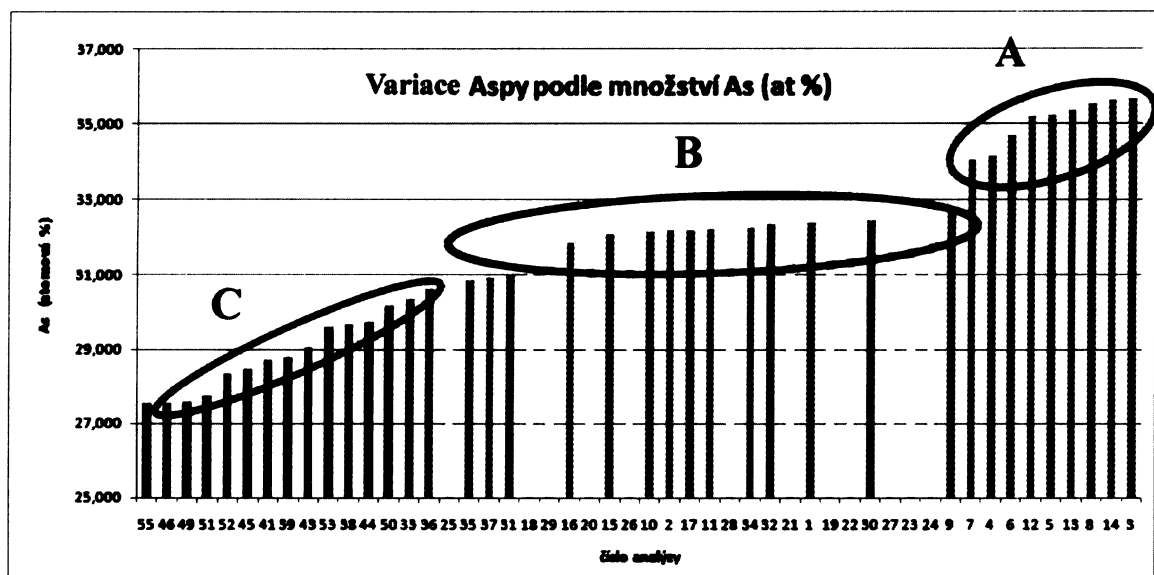
10.3. Výsledky arzenopyritové termometrie

K podrobnému prozkoumání byly vybrány čtyři vzorky, na kterých bylo provedeno 50 analýz arzenopyritu. Obsah As se pohybuje od 27,542 do 35,659 at. %. Odhadovaná teplota krystalizace arzenopyritu podle upraveného grafu z článku Sharpa et al. (1985) se pohybuje od nejnižších 185 °C pro fázové rozhraní pyrotin – löllingit v drobných výrůstcích arzenopyritu na pyritu ve vzorku u vzorku KA12L až po nejvyšší 600 °C pro fázové rozhraní pyrit – pyrotin v nejstarší části jádra největšího krystalu vzorku KB_15L.

Rozdělení analýz vzorků Aspy							
vzorek	oblast	č. analýzy	As (at %)	odhad T (°C)		poznámka k tvaru zrna	poznámka ke vztahu analýz
				pro rozhraní py/po	pro rozhraní po/löel		
	P1	1	32,404	430	360		dvě hlavní generace v jednom zrně
	P1	2	32,188	420	350		
	P1	3	35,659	600	550		
	P1	4	34,173	540	460		
	P1	5	35,238	590	530		
	P1	6	34,699	550	485		
	P1	7	34,053	540	460		
	P1	8	35,545	595	545		
	P1	9	32,712	450	380		
	P2	10	32,150	420	350		
	P2	11	32,228	425	355		
	P2	12	35,183	585	525		

	P2	13	35,369	590	530		
	P2	14	35,630	600	550		
	P3	15	32,115	420	350	nevýrazné	
	P3	16	31,873	405	340	nevýrazné	
	P3	17	32,213	425	355	nevýrazné	
KA 16L	P1	18	31,064	365	300		
KA 16L	P1	19	32,426	440	365		
KA 16L	P1	20	32,056	415	345	kosý	
KA 16L	P1	21	32,393	440	365	obdélníkový	
KA 16L	P1	22	32,438	440	365	obdélníkový	
KA 16L	P1	23	32,497	445	370	kosý	
KA 16L	P2	24	32,507	445	370	kosý	
KA 16L	P2	25	30,639	340	280		jedno zrna
KA 16L	P2	26	32,129	420	350	obdélníkový	
KA 16L	P2	27	32,496	445	370		jedno zrna
KA 16L	P2	28	32,236	425	355	obdélníkový	
KA 16L	P2	29	31,353	380	320		jedno zrna
	P1	30	32,464	445	370		
	P1	31	31,040	365	300		jedno zrna
	P1	32	32,379	440	365		
	P1	33	30,365	335	275		jedno zrna
	P1	34	32,270	430	360		
	P1	35	30,881	350	290		
	P1	36	30,624	340	280		jedno zrna
	P2	37	30,939	350	290		
	P1	38	29,682	290	240	nevýrazné	
	P1	39	28,778	245	215	nevýrazné	
	P2	41	28,696	240	215		
	P2	43	29,049	260	225		
	P2	44	29,719	290	240		
	P2	45	28,469	235	210		
	P3	46	27,544	200	185	vyrůstá na Py	
	P3	49	27,561	200	185	vyrůstá na Py	
	P4	50	30,164	325	260		
	P4	51	27,748	205	190		
	P4	52	28,329	230	205		
	P4	53	29,601	285	235	drobné zrna	
	P4	55	27,542	200	185	drobné zrna	

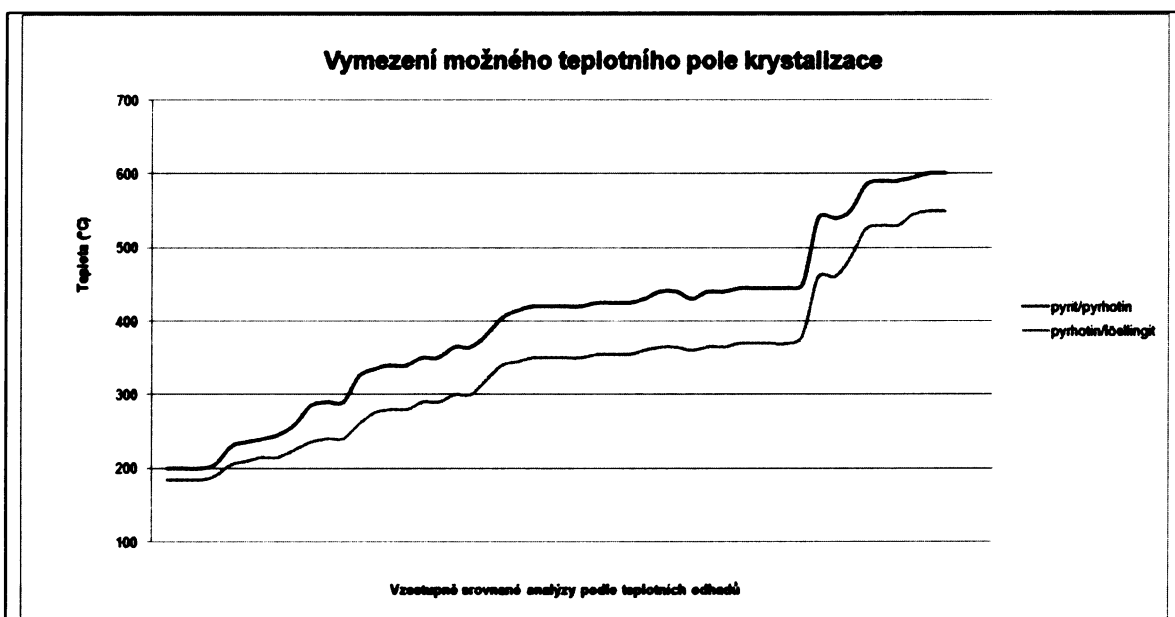
Tab. 10 Tabulka výsledků arzenopyritové termometrie.



Obr. 26 Porovnání variací ve složení arzenopyritu dle obsahu As (at. %).

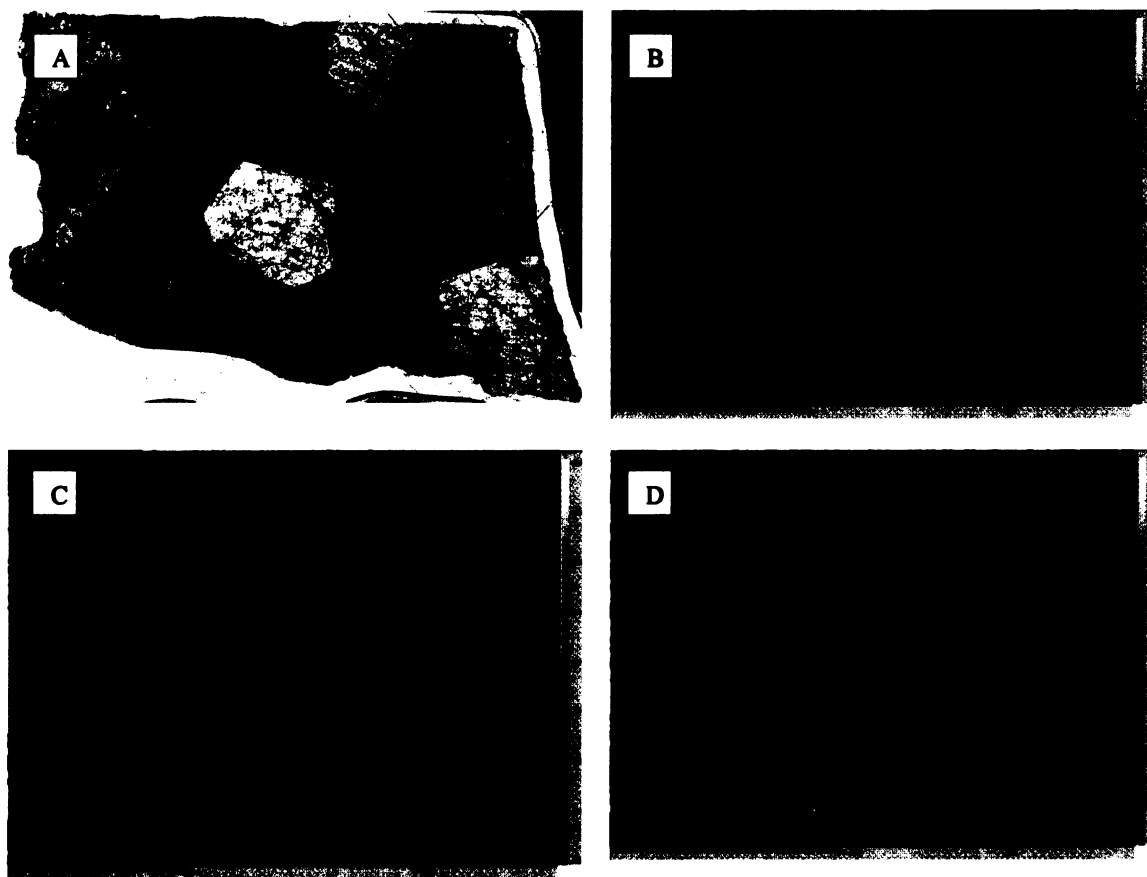
Legenda: tm. zelená – vz. KA12L, sv. zelená – vz. KA30, žlutá - vz. KA_16L, oranžová – vz. KB_15L. Hodnoty analýz lze rozdělit do tří skupin. Nejvýše teplotní skupina A (> 33 at. % As), středně teplotní skupina B (31 - 33 at. % As) a nejnižší teplotní skupina C (< 31 at. % As).

Hodnoty obsahu As (at. %) (Obr. 26) lze rozdělit do tří skupin. Nejstarší skupinu (A) tvoří jádro arzenopyritového zrna vzorku KB 15 L (Obr. 28) s hodnotami vyššími než 33 at. % As. Druhou skupinu (B) tvoří lem arzenopyritového zrna vzorku KB 15 L (Obr. 28), jednotlivá drobná zrnka arzenopyritového agregátu (Obr. 27D) a analýzy vzorků KA16L (Obr. 29) a KA30 (Obr. 30) s hodnotami 31 až 33 at. % As. Třetí skupinu (C) tvoří hodnoty analýz vzorku KA12L (Obr. 31) a část analýz vzorku KA30 s hodnotami menšími než 31 at. % As.

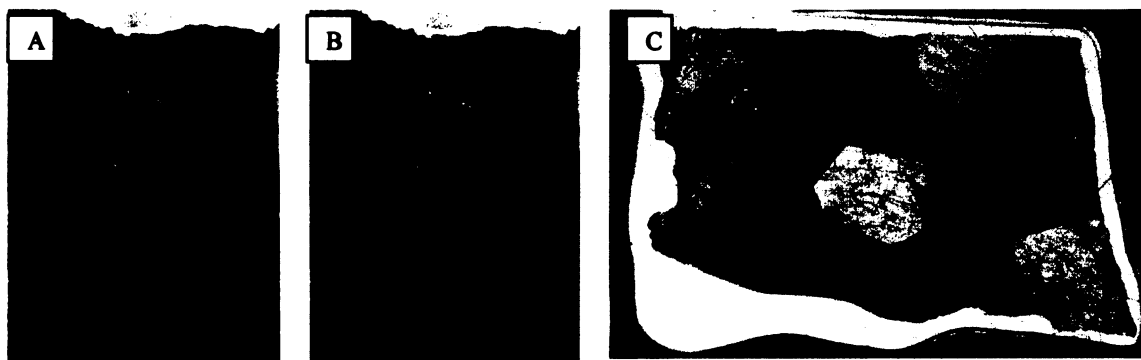


Obr. 27 Vymezené pole odhadované teploty krystalizace arzenopyritu podle upraveného grafu z článku Sharpa et al. (1985) se pohybuje od nejnižších 185 °C pro fázové rozhraní pyrhotin – löllingit v drobných výrůstcích arzenopyritu na pyritu ve vzorku u vzorku KA12L až po nejvyšší 600 °C pro fázové rozhraní pyrit – pyrhotin v nejstarší části jádra největšího krystalu vzorku KB_15L.

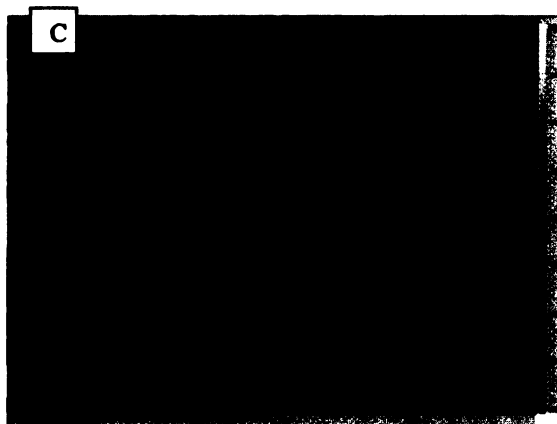
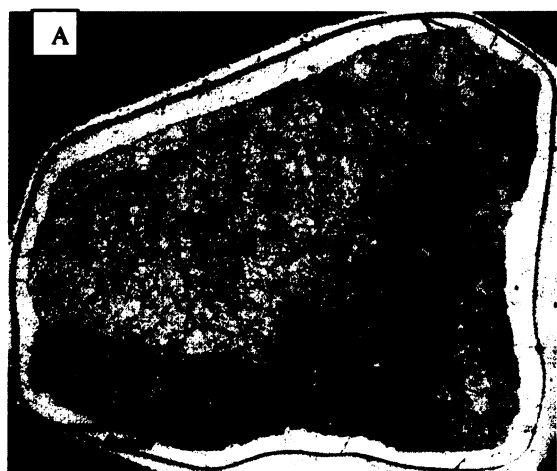
10.3.1. Obrazová dokumentace analýz arzenopyritu



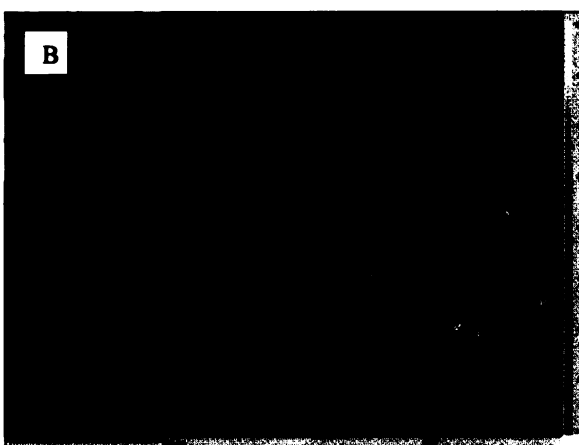
Obr. 28 Vzorek KB 15 L A) s vyznačením analyzovaných oblastí P1, P2, P3; B);C);D) detaily analyzovaných oblastí P1,P2 a P3 s vyznačením míst a čísla analýz.



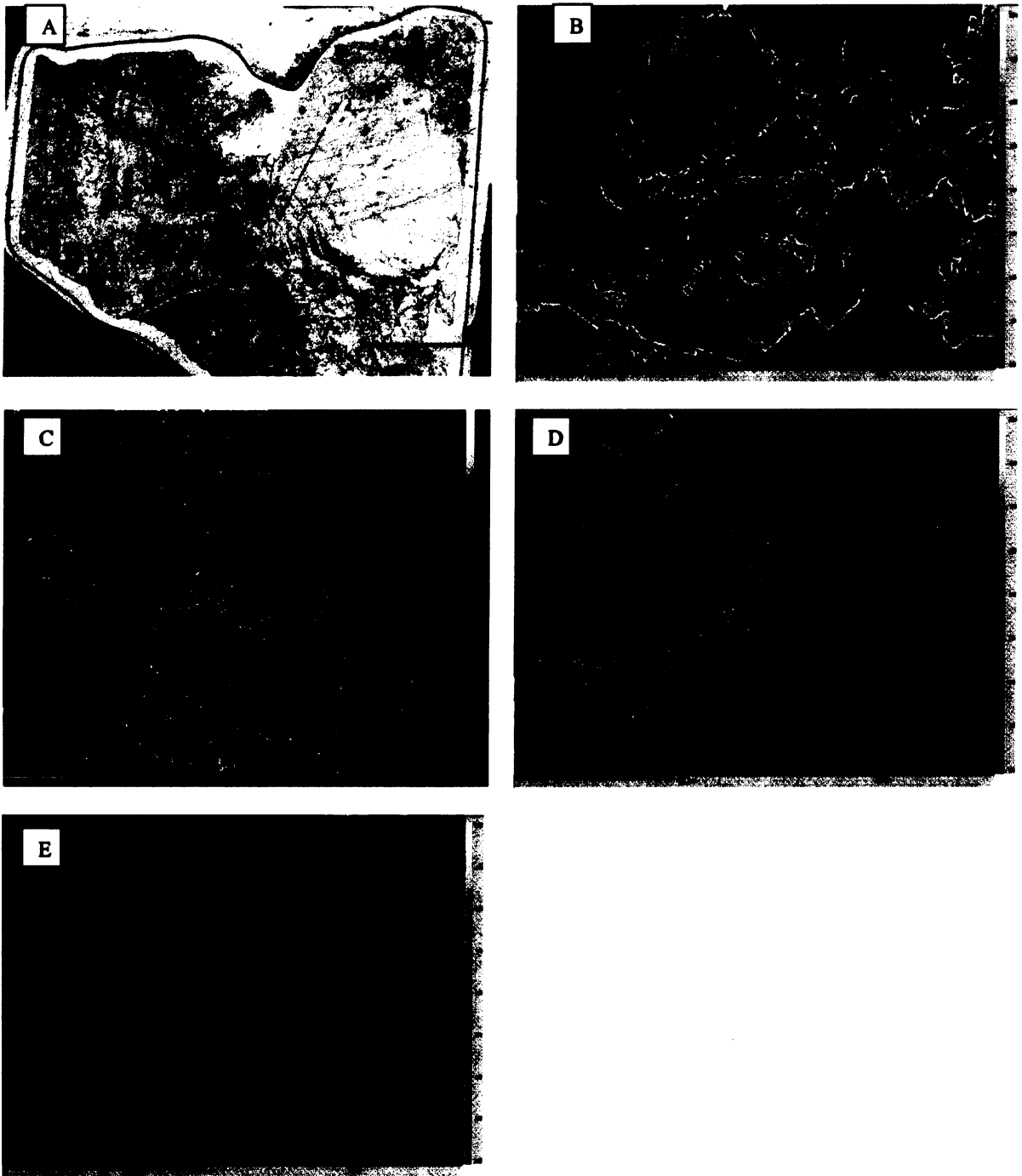
Obr. 29 Zrno arzenopyritu ve vzorku KB 15 L A) elektronovou mikrosondou rozpoznané dvě hlavní generace arzenopyritu; B) odhad průběhu generační linie v celé části krystalu arzenopyritu; C) celková podoba vzorku po rekonstrukci průběhu generační linie zrna arzenopyritu



Obr. 30 Vzorek KB 16 L A) s vyznačením analyzovaných oblastí P1, P2; B);C); detaily analyzovaných oblastí P1 a P2 s vyznačením míst a čísla analýz.



Obr. 31 Vzorek KA 30 B) detail analyzované oblasti P1 s vyznačením míst a čísla analýz.



Obr. 32 Vzorek KA 12 L A) s vyznačením analyzovaných oblastí P1, P2, P3 a P4; B); C); D); E) detaily analyzovaných oblastí P1, P2, P3 a P4 s vyznačením míst a čísla analýz.

11. Diskuse

11.1. Komentář k teplotním a izotopovým datům získaných výzkumem diplomové práce

11.1.1. Vývoj složení izotopů kyslíku

11.1.1.1. Komentář k výsledkům izotopové termometrie systému křemen – wolframit

Výpočet krystalizační teploty systému křemen – wolframit jsem se rozhodl provést i přesto, že počet dat neumožňuje jednoznačně posoudit zda minerály krystalovaly za podmínek izotopové rovnováhy. Nicméně, výpočty byly provedeny tak, jakoby všechny podmínky pro použití rovnice byly splněny.

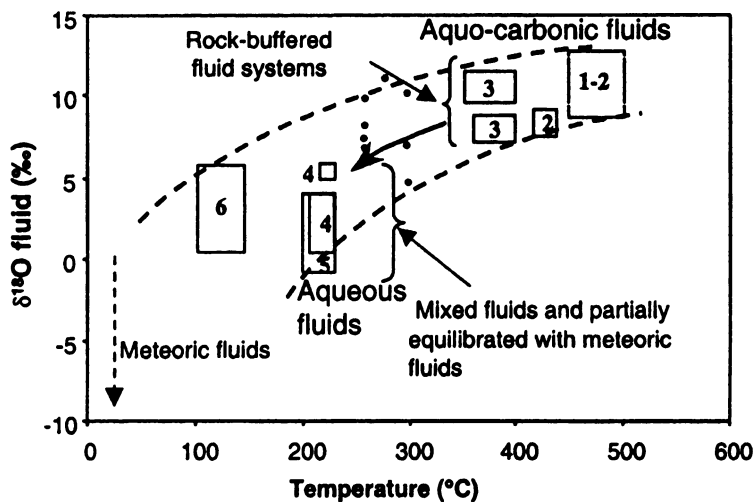
Výpočet krystalizačních teplot jsem provedl podle dvou nejčastěji používaných rovnic (Zhang et al. 1994 a Zheng 1992). Obě křivky rovnic si jsou velice podobné, jen Zhangovi vychází, podle publikovaného článku, $\Delta^{18}\text{O}_{\text{křemen-wolframit}}$ systematicky cca o 1,5 ‰ na stejnou teplotu vyšší, než Zhengovi. Podle mého ověření to je spíše o 2,5 ‰ při krystalizační teplotě 200 °C až 1,8 ‰ při 420 °C. Toto srovnání je ovšem úplně teprve ve chvíli, kdy porovnáváme krystalizační teploty při shodné hodnotě $\Delta^{18}\text{O}_{\text{křemen-wolframit}}$. Pak jejich rozdíl vyvstane v plné velikosti. Při $\Delta^{18}\text{O}_{\text{křemen-wolframit}} = 8 \text{ ‰}$ křivka Zhengovy (1992) teoretické rovnice ukazuje teplotu krystalizace cca 250 °C zatímco křivka Zhangovy (1994) experimentální rovnice ukazuje cca 365 °C, což je podle mého názoru příliš velký rozdíl pro použití této metody k prokázání nezvratných výsledků. Na druhou stranu má uživatel možnost si vybrat právě tu rovnici, která lépe vyhovuje jeho modelu a dosavadnímu výzkumu. To ovšem zase klade velký důraz na zkušenosti řešitele a jeho zodpovědnost.

Pro mou diplomovou práci bych, jako určující, vybral Zhengovu (1992) teoretickou rovnici, protože lépe odpovídá dosavadním výzkumům teplotního modelu podle fluidních inkluzí.

11.1.1.2. Komentář k výslednému odhadu izotopového složení kyslíku matečného roztoku

Změřená a spočítaná data podle (Friedman, O'Neil 1977) se zdají na první pohled velmi heterogenní. Přesto téměř všechna data spadají do předpokládaného pole vymezeného (Boiron et al. 2003) (viz. Obr. 33). I po porovnání naměřených hodnot s publikovanými výsledky jiných autorů se obdržené výsledky nijak významně nevychylují z rozpětí jimi obdržených hodnot, tudíž je lze považovat za správná.

Tak lze vidět a potvrdit interpretaci ostatních autorů, že už od počátku krystalizace jsou přítomny roztoky minimálně dvou počátečních zdrojů (více metamorfni – méně metamorfni nebo metamorfni – magmatický), které se postupně mísí a v pozdějších stádiích vývoje se mísí navíc s hluboce i mělce cirkulující vodou meteorickou.



Obr. 33

Předpokládané pole hodnot $\delta^{18}\text{O}$ fluid v závislosti na teplotě (Boiron et al. 2003), s vyznačením (červené puntíky) výsledných hodnot mé diplomové práce.

11.1.1.3. Komentář k výsledkům izotopové termometrie systému wolframit – voda

Tady jsem znovu provedl výpočet izotopického množství $\delta^{18}\text{O}$ v roztoku podle obou zmíněných rovnic a je znovu vidět, že Zhengova (1992) teoretická rovnice poskytuje výsledek, jež lépe odpovídá dosavadnímu teplotnímu modelu.

Zajímavostí a možnou indicií určující pravděpodobnou chybu je skutečnost, že při krystalizaci probíhající za vyšší teploty by roztok měl být více nabořený ^{18}O . Ovšem je to možno vysvětlit i tím, že vzorky nejsou z jednoho místa a tudíž i proudící roztoky mohly mít zcela jiné složení co do obsahu $\delta^{18}\text{O}$.

11.1.2. Vývoj teplot krystalizací

11.1.2.1. Komentář k výsledkům chloritové termometrie

Pro nezávislé ověření krystalizačních teplot, byla vybrána metoda chloritové termometrie. Chlorit je ve schématu krystalizační posloupnosti výrazně mladší než křemen a patrně stejně starý jako Au - Bi - Te mineralizace.

Pro výpočet krystalizačních teplot chloritu jsem vybral rovnici podle Cathelineau (1988), protože podle dostupných informací z vědeckých článků by měla být nejuniverzálnější a nejpresnější, i když i tady panuje mnoho otázek, co se výběru konkrétní rovnice týče.

Na výsledných hodnotách na první pohled zaujme jejich velký rozptyl a poměrně čitelné rozdělení hodnot do dvou skupin vymezujících dvě hlavní generace chloritů (Obr. 22). První skupinu (A) tvoří vzorky KB10, KB15L a KA32A, které krystalizovaly dříve za vyšších teplot a druhou skupinu (B) tvoří vzorky KAJ 22 a KAJ20, které krystalizovaly později za nižších teplot. Dále je zajímavý jejich přesah do vyšších krystalizačních teplot nad 320 °C. Teploty formování nejstarších žil této oblasti, by podle dosavadních výzkumů podle fluidních inkluzí neměly být vyšší než 300 °C. Proto nejvyšší spočtená teplota činící 364 °C je opravdu hodně, pokud bych chtěl udržet dosavadní teplotní model pro tuto oblast. Přesto, samotná povaha průběhu teplotního vývoje vystihuje obecný teplotní model oblasti, kde skokově nižší teploty krystalizací vyjadřují výzdvih oblasti.

11.1.2.2. Komentář k výsledkům arzenopyritové termometrie

Pro další nezávislé ověření teplot krystalizací byla vybrána metoda arzenopyritové termometrie dle (Sharp et al. 1985). U této metody záleží snad nejvíce ze všech uvedených metod na zkušenostech a správném úsudku řešitele. Záleží totiž velice na tom v blízkosti, kterého fázového rozhraní či pole stability se řešitel rozhodne pohybovat. K této volbě mu musí stačit pouze přítomnost některého z fázově příbuzných minerálů (pyrit, löllingit, pyrhotin, ryzí As). Pokud takový není, je rozhodnutí příliš spekulativní, a pak je nejlépe pohybovat se někde uprostřed fázového pole pyrhotinu (arzenopyritu). Já měl štěstí, že na jednom vzorku jsou vyrostlice arzenopyritu na pyritu. I když to nijak neříká za jakých podmínek krystalizoval onen arzenopyrit, protože je evidentně mladší. Také je to na vzorku, který poskytuje ze všech vzorků nejnižší teploty krystalizace. Dává to alespoň určitou indicii. Tato indicie ovšem posunuje krystalizaci arzenopyritu spíše do vyšších teplot, které zase příliš nekorespondují s výsledky termometrie fluidních inkluzí. Přesto, jak už potvrdila chloritová termometrie, samotná povaha průběhu teplotního vývoje vystihuje obecný teplotní model oblasti, kde skokově nižší teploty krystalizací vyjadřují výzdvih oblasti.

11.2. Teplotní a izotopová data jiných autorů

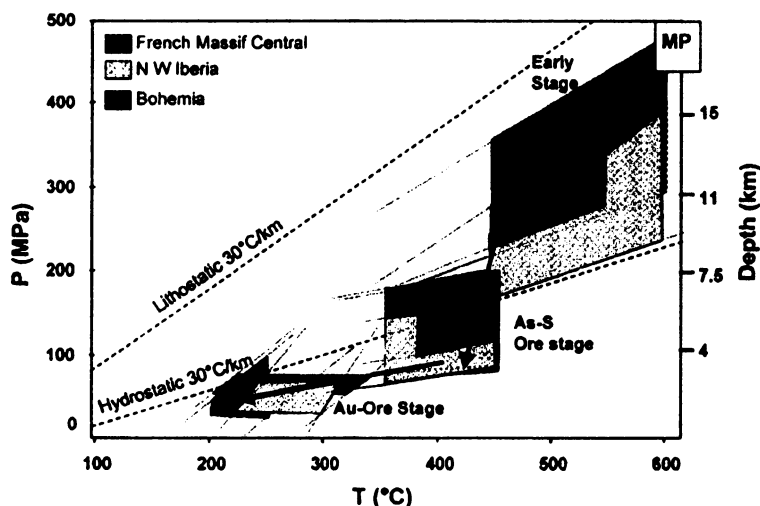
Pro porozumění problematice popisu vývoje křemenných žil Variského orogénu a interpretace dat jsem se seznámil s několika odbornými články různých autorů, jejichž obsah a výsledky se zde pokusím stručně shrnout.

11.2.1. Práce studující teplotní a izotopový vývoj mineralizace na jiných místech Variského orogénu

Poměrně obsáhlá diskuze izotopového složení fluid spjatých s formováním ložisek zlatonosné variské formace v Evropě je shrnuta v práci Boiron et al. (2003). Práce shrnuje dosavadní poznatky a doplňuje je srovnáním tří různých masívů variského orogénu (Centrálního masívu ve Francii, z oblasti Mokrska a Čeliny v Českém masívu a severozápadní zóny Iberského poloostrova). Ložiska Au-(As) ve Variském orogenním pásu západní Evropy vznikala za podobných podmínek během pozdních stádií výzdvihu variského orogénu. Nejvíce mineralizované struktury jsou zlomy vyplněné křemenem, který byl přinešen fluidy bohatými těkavými složkami (CO₂, CH₄), ale poznamenanými pozdějším vývojem kombinujícím duktilní a následně i křehké deformace během výzdvihu. Zjevná podobnost procesů v měřítku celé evropské provincie hercynských ložisek zlata vede autory článku k sestavení všeobecného modelu fluidní produkce a proudících režimů během pozdního výzdvihového stádia orogénu.

Ranná aktivita zlomů a nejstarší ukládání křemene se začíná objevovat při vysokých teplotách (obecně vyšších než 400 °C) za tlakových podmínek 200 – 450 MPa. Největší tlaky (350 – 450 MPa) byly vymezeny pro inkluze nalezené v horninách oblastí Centrálního Masívu, což indikuje že tato část basementu byla na konci Variského orogénu stále v hloubce 13 – 17 km. V SZ části Iberského poloostrova a v Českém masívu byly tlaky nižší, ale v max. hloubce (15 km) mohly dosahovat až 380 MPa. Jeden z hlavních rysů pozdních hercynských ložisek je relativně dlouhotrvající drenáž velkého množství horniny, které bylo ve zlomové zóně a jejím nejbližším okolí (Centrální masív) nebo na spjatých subparalelních zlomech (SZ Iberského poloostrova, Mokrsko). Zlomy fungovaly, jako past pro vysrážení roztoků několika stádií mineralizace.

Rudní mineralizace As-S fáze byla zachycena nižšími P-T podmínkami, které byly přibližně 50 – 180 MPa a 350 – 450 °C. Tlak poklesl výzdvihem o 5 – 10 km. V této fázi je v horninách zaznamenána ještě stále poměrně vysoká teplota (cca 450 °C), zatímco tlak fluid ukazuje na poměrně mělké podmínky zachycení.



Obr. 35 Model vývoje P – T podmínek tří studovaných oblastí variského orogénu. Modře je vyznačen Francouzský centrální masiv, žlutě SZ část Iberského poloostrova a červeně oblast Středočeské rudní zóny. (převzato z Boiron et al, 2003)

Poslední mineralizační fáze je charakteristická přimíšením středně slaného roztoku, pravděpodobně uvolněným z hlubšího rezervoáru za účasti roztoků nižších teplot.

Výzkum izotopové geochemie kyslíku byl omezen pouze na Centrální masiv ve Francii. Boiron et al. (2003) rozdělili vzorky křemene do skupin podle typů fluid. Ty odrážejí P-T podmínky vzniku či ekvibrace jednotlivých druhů křemene.

První typ fluid ($H_2O - CO_2$, $H_2O - CO_2 - CH_4$) byl zachycen v mléčném a mikrokrytalickém křemenu a s největší pravděpodobností se dá vztahovat k hlavnímu období vyhojení zlomů.

Naměřené hodnoty $\delta^{18}O$ (SMOW) křemene z Centrálního masivu ve Francii se pohybují od 12,7 do 15,4 ‰. Pokud budeme uvažovat, že ke krystalizaci či ekvibraci došlo mezi 400 – 450 °C vychází nám izotopické hodnoty $\delta^{18}O$ roztoku mezi 9,0 – 11,7 ‰. Tyto hodnoty korespondují s magmatickým (z granitoidů pocházejícím), metamorfním (dehydratace během progradní metamorfózy), nebo pseudo-metamorfním (např. jakýkoliv vodný roztok v izotopicky rovnovážném stavu s korního rezervoáru s nízkým poměrem roztok/hornina. Autoři ovšem předpokládají, že magmatický původ roztoku je nepravděpodobný, protože tak by původní roztok musel ztratit většinu svých magmatických rysů/charakteristik (salinitu, geochemické markry jako je obsah Li nebo poměr halogenů).

Hodnoty $\delta^{18}O$ vypočítané pro vodné roztoky ekvilibrující při teplotách mezi 150 – 250 °C se pohybují od 0,3 do 6 ‰. Ovšem sami autoři považují situaci za mnohem složitější, než aby bylo možno z pouhých několika vzorků vyvozovat přesnou a komplexní hypotézu. Hodnoty $\delta^{18}O$ (SMOW) křemene pro ložiska epitermálního typu se obvykle pohybují mezi –1 až +4 ‰. Takové hodnoty poukazují na meteorický původ těchto fluid, jež se během vsakování a ohřevu se obohatila o ^{18}O interakcí mezi roztokem a horninou.

Boirone et al. (2003) nakonec uvádí tři základní hypotézy pro původ fluid.

1) Míšení zbytkových pseudo-metamorfních fluid ekvilibrovaných s podkladovými horninami za velmi rozdílných teplot (na jedné straně za 350 – 400 °C a na straně druhé při 150 – 250 °C).

2) CO₂-ochuzený metamorfní roztok (bez účasti mísení fluid). Tato hypotéza je pouze teoretická a autoři nepředpokládají, že by mohla probíhat v takové míře, aby jí odpovídaly naměřené výsledky.

3) Naředění původních roztoků povrchovými hydrotermálními fluidy mírně obohacenými o ¹⁸O.

První hypotézu sice autoři považují za možnou, ale velice obtížně prokazatelnou a ve které by stále přetrvávalo spousta nejistot (utváření nížce nebohacených fluid ¹⁸O, jež by byly jedním z koncových členů vývoje Au ložisek). Jako nejpravděpodobnější vychází autorům model existence dvou základních zdrojů roztoků. Hlubokého a povrchového naředěného s pseudo-metamorfními fluidy. Míšení mezi klesajícími a vystupujícími roztoky v pozdní fázi ukládání křemene je zároveň v souladu s křehkým režimem, který přetrvával v podloží během dekomprese a poskytoval roztokům snadnou cestu.

Pronikání meteorických fluid do hlubších částí zemské kůry během fungování variského orogénu popisují z oblasti Sn-W mineralizace v Cornwallu (UK) i (Wilkinson, et al. 1995). Rozlišili zde pět typů fluid a každému z nich přiřadili geologicko - tektonickou událost, která se váže k období vzniku. Z naměřených hodnot $\delta^{18}\text{O}$ křemene byly podle rovnice Matsuhisa et al. (1979) vypočteny hodnoty pro $\delta^{18}\text{O}$ pro mineralizující roztoky. Teploty krystalizace byly odhadnuty podle teplot zachycení inkluzí. Tam ovšem místy panuje nejistota v přesnosti odhadu teploty, která se ve výsledném výpočtu hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ roztoku projevuje možnou chybou až 3,2 ‰. Všechny odhady $\delta^{18}\text{O}$ roztoku jsou pro vodnou složku (vliv CO₂ byl zanedbán). V některých případech autoři navíc provedli malou korekci z důvodu vyšší salinity některých roztoků.

Nejstarší fluida, zachycená při teplotách 290 – 330 °C regionální metamorfózy, mají naměřené hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ křemene 17,3 – 18,2 ‰ a vypočítané hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ roztoku od 10,6 do 11,9 ‰. Během výzdvihu s křehkou tektonikou a za teplot od 265 do 315 °C se vyvíjejí fluida druhé třídy s naměřenými hodnotami $\delta^{18}\text{O}$ křemene od 16,0 do 17,7 a vypočítanými hodnotami $\delta^{18}\text{O}$ roztoku od 7,9 do 11,4 ‰. Třetí třída fluid je ovlivněna kontaktní metamorfózou a zachycení fluidních inkluzí probíhalo za teplot od 200 do 440 °C. V této fázi se ukládala Sn – W ložiska. Změřené hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ křemene jsou 14,3 až 16,7 ‰ a vypočítané hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ roztoku jsou 5,6 až 14,0 ‰. Čtvrtá třída pozdně a postorogenních fluid už je výrazně ovlivněna meteorickou příměsí, která se při křehkém vrásnění vsakovala hlouběji a mísila se s původními roztoky a probíhala při teplotách 150 – 250 °C. Změřená hodnota $\delta^{18}\text{O}$ křemene je 12,6 až 16,2 ‰ a vypočítané hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ roztoku jsou –0,3 až +7,4 ‰. Poslední pátá třída postorogenních fluid vyšší salinity se zachytila při teplotách 110 – 150 °C. Po křehkých zlomech spojovaných s počátečním vývojem pánve se meteorická voda dostávala hlouběji a mísila se s vystupujícími roztoky. Změřená hodnota $\delta^{18}\text{O}$ křemene je 18,0 až 19,8 ‰ a vypočítané hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ roztoku –0,1 až +4,7 ‰.

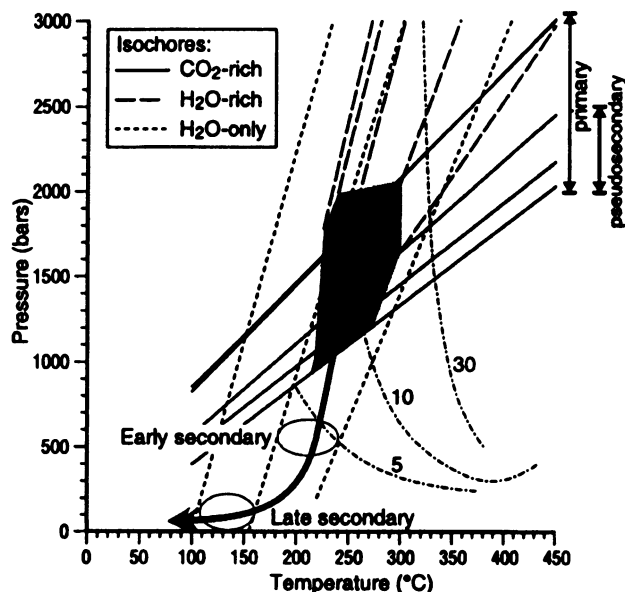
Mísení magmatických a metamorfních roztoků popisuje i práce Sun a Eadington (1987) z ložiska Mole Granite v Novém Jižním Walesu v Austrálii. Magmatická voda je indikována přítomností vícefázových fluidních inkluzí v hydrotermálních pegmatitech tvořených složením křemenem, biotitem, živcem a topazem. Tato voda měla v době zachycení vysokou teplotu (550 °C), vysokou salinitu (55 – 75 % ekv. NaCl) a hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) kolem +8,7 ‰, s odhadovaným počátečním stavem kolem +9 ‰.

Přítomnost meteorické vody je indikována vodnými inkluzemi v křemeni mladších žil ložisek Elliot's, McKinon's a Dutchman's (mineralizační stádium křemen – sfalerit – galenit). Má nízkou teplotu zachycení (250 °C), nízkou salinitu (3 – 5 % ekv. NaCl) a hodnotu $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) –15 ‰. Takto nízká hodnota $\delta^{18}\text{O}$ byla způsobena pozicí oblasti v době formování ložiska. Ta byla v blízkosti 70. rovnoběžky jižní polokoule. Křemen z mineralizačního stadia kasiterit – křemen – chlorit – sericit má široké rozpětí hodnot $\delta^{18}\text{O}$ od -2,8 do +6,7 ‰. To jsou hodnoty ležící uprostřed mezi hodnotami křemenu krystalizujícího za účasti vod magmatických a meteorických. Fluidní inkluze těchto vzorků mají homogenizační teploty kolem 300 °C a širší rozsah salinity (25 – 35 ekv. NaCl). Kolísání izotopického složení křemenu je připisováno proměnlivému izotopickému složení hydrotermálních roztoků tvořících se z různě namíchaných magmatických a meteorických vod. Kasiterit má poměrně úzký rozsah hodnot $\delta^{18}\text{O}$ -5,9 až -7,2 ‰, které ukazují na srážení kasiteritu za nízké proměnlivosti složení mísících se hydrotermálních roztoků.

11.2.2. Porovnání s daty z Českého masívu

(Zachariáš, Pudilová, 2002) zkoumali křemennou žilnou výplň dolu Jakub v oblasti Kasejovic. Jenž náleží drosendorfské jednotce moldanubické zóny českého masívu. Křemen byl zkoumán z hlediska fluidních inkluzí, stabilních izotopů a katodové luminescence (SEM – CL). Bylo zjištěno, že křemen nejranějšího stádia mineralizace se začal usazovat z heterogenních nesmíšených nízcí salinních fluid (3,0 – 1,5 obj. % NaCl ekv.). Největší část tvořila fluida H₂O – CO₂ s malou příměsí dalších plynů (CH₄, N₂, H₂S). Ke krystalizaci docházelo při tlaku 2-1 kbar a teplotě 300 – 220 °C. Množství ¹⁸O bylo změřeno u dvou vzorků masivního mléčného křemene Q1 a výsledkem byly dvě poměrně homogenní hodnoty + 13,8 a + 13,7 ‰. Dále byly změřeny dva vzorky wolframitu s hodnotami 7,6 a 8,0 ‰. Pro výpočet teploty krystalizace z minerálního páru křemen – wolframit byla použita teoretická Zhengova (1992) rovnice která dávala předpokládaný výsledek 360 °C s možnou odchylkou 20 °C. Experimentální rovnice Zhangova (1994) dávala příliš přemrštěnou výslednou hodnotu 500 °C s možnou odchylkou 20 °C. Takto vysoká teplota nemá oporu v měření prováděném na fluidních inkluzích z kogenetického křemene. Výpočtem odhadnuté složení roztoku δ ¹⁸O je + 8 ‰ SMOW při 360 °C. Pokud bychom použili teplotní data z primárních fluidních inkluzí (Th- tot: 350 – 225 °C) dostáváme jim odpovídající interval složení δ ¹⁸O roztoku + 8 - + 3 ‰. SMOW. Rozlišení zdroje roztoku je velmi problematické. Nedá se s velkou určitostí říci, jestli byla zdrojem hluboká metamorfovaná fluida nebo fluida magmatická. Ale pravděpodobnějším se zdá zdroj hluboce vsáknutých a metamorfovaných fluid. Z podrobnější analýzy fluidních inkluzí, zvláště jejich chemického složení a salinity, je patrné, že zde fungovaly přinejmenším dva různé oddělené proudící systémy s vlastní salinitou. Oba dva systémy mají však podobný vývoj od výše teplotních více slaných k nízcí teplotním a méně slaným systémům. Protože však ke změně dochází příliš razantním způsobem, je na místě oprávněná domněnka, že při tomto vývoji zřejmě došlo k míšení s nějakým nízcí temperovaným a nízcí salinním proudícím fluidním systémem.

Podle závěru autorů tohoto článku je teplotně – tlakový vývoj a vývoj fluidního složení kasejovické mineralizace v hlavních směrech podobný ostatním ložiskům variské zlatonosné formace Středočeské rudní zóny (CBMZ). Podporuje také základní model vzniku evropských variských mineralizací zlatonosných formací. V podrobnostech se, ale liší nižší teplotou první mineralizace a mnohem rozmanitějším složením fluid během pozdních hydrotermálních stádií.



Obr. 35

Graf znázorňující průběh izochor tří různých roztoků. Silně vytažená linie s dvojitou šipkou vyznačuje hypotetický průběh P – T podmínek mineralizačních stadií. Modré pole vyznačuje nejpravděpodobnější možnost zachycení nesmíšených H₂O – CO₂ fluid znázorňující křemenné stadium krystalizace kasejovické oblasti.

Převzato z (Zachariáš, Pudilová, 2002).

V článku (Zachariáš et al., 1997) autoři srovnávají celkový vývoj několika ložisek zlatonosné formace Středočeské rudní zóny (viz Tab. 11 a 12). Jsou to ložiska Libčice, Kasejovice, Jílové, Mokrsko a Petráčkova hora.

ložisko	$\delta^{18}\text{O}$ wolframitu (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ křemene (‰)	přepočtené $\delta^{18}\text{O}$ roztoku při T = cca 300 °C (‰)	přepočtené $\delta^{18}\text{O}$ roztoku při T = cca 150 - 250 °C (‰)
Jílové			+ 4,5	roztok a) + 1 roztok b) - 1
Mokrsko			+ 4,7 – + 8,4 (série vzorků při T = 350 °C)	
Libčice		+ 5,3	- 2,0	
Kasejovice a Bělčice	+ 7,5; + 8,1	+ 13,6; + 13,9	+ 5,5 – + 7,0	
Petráčkova Hora			+ 6,5	+ 2,0 - + 3,0

Tab. 11 Přehled vypočtených hodnot izotopů $\delta^{18}\text{O}$ roztoků v ložiscích Středočeské rudní zóny. Minerály wolframitu a křemene na ložisku Kasejovice nekrystalizovaly v rovnováze. Do tabulky dle (Zachariáš et al., 1997) srovnal autor DP.

Hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ ranných fluid odráží vliv výše teplotní interakce roztoků s okolním horninovým prostředím. Izotopová výměna s granitoidním prostředím probíhala na ložiscích Mokrsko, Kasejovice – Bělčice a Petráčkova Hora ($\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$: + 5,5 až + 9,5 ‰ SMOW). Izotopová výměna s horninami svrchního proterozoika probíhala na ložiscích v Jílovém a Libčicích ($\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$: + 1 až + 5 ‰ SMOW).

ložisko	teplota tvoření nejstarších žil (°C)	teplota hlavního stádia mineralizace Au (°C)
Jílové	350 – 300	200 - 230
Mokrsko	450 – 350	300
Libčice	300	270 – 250 a 190 - 170
Kasejovice a Bělčice	280	200
Petráčkova Hora	550 - 400	350 - 400

Tab. 12 Přehled předpokládaných teplot tvoření nejstarších křemenných žil a hlavního stádia mineralizace Au na ložiscích Středočeské rudní zóny. Do tabulky dle (Zachariáš et al., 1997) srovnal autor DP.

12. Závěr

Prostředí, v němž ložisko vzniká a geochemické složení roztoků podílejících se na loužení rudních minerálů z okolního horninového prostředí a jejich následném ukládání ve zlomových puklinách je a bude vždy důležitým prvkem v souboru celkových poznatků o konkrétním ložisku. Metody, jež aplikují výzkum stabilních izotopů jsou velkou pomocí při zkoumání prostředí v němž docházelo ke vzniku ložiska. Na druhou stranu je třeba upozornit, že i tyto metody jsou stále ve fázi probíhajícího vývoje a skrývají nepřehledné množství úskalí, které kladou velký důraz na zkušenosti řešitele a jeho schopnosti se s nimi vypořádat. Tak pouhé rozhodnutí, podle které frakcionační rovnice se řešitel rozhodne počítat krystalizační teplotu daného minerálního páru, může mít vliv na výslednou hodnotu více než 100 °C. Dalším velkým problémem u těchto metod je najít a vyseparovat dva minerály, jejichž krystalizace probíhala v ekvilibriu.

Výzkum vývoje proudících roztoků geochemickou analýzou $\delta^{18}\text{O}$ v minerálech je ovšem již poměrně dobře propracovanou metodou podávající dobré výsledky. Hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ křemenu

se pohybují od 12 do 18,9 (‰ SMOW). Odhad $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ pro teplotu krystalizace 260 °C se pohybuje mezi 5,01 - 9,11 (‰ SMOW). Pro teplotu krystalizace 275 °C je odhad $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ provedený na jediném vzorku 10,55 (‰ SMOW) a pro teplotu krystalizace 300 °C leží v rozpětí 4,61 - 9,11 (‰ SMOW). Právě velkou heterogenitou výsledných odhadů $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, které jsou ovšem v mezích předpokladů (Boiron et al. 2003), se potvrdila se velká rozmanitost proudících roztoků s nejméně dvěma zdroji v prvních fázích srážení křemene a dalšího zdroje s příměsí meteorické vody v pozdějších fázích vývoje ložiska. Metoda samotná zůstává nenahraditelná a podle publikovaných výsledků jiných autorů i poměrně přesná. Pro lepší poznání geochemické povahy a zdrojů roztoků by bylo třeba provést ještě výzkum δD a poměrů halogenových prvků Br/Cl a I/Cl.

Proces ověřování dosavadního modelu teplotního vývoje provedeného na základě výzkumu fluidních inkluzí metodami chloritové a arzenopyritové termometrie se ukázal, jako další vhodný prostředek k nezávislému určení teploty krystalizace. Ovšem s podmínkou dalšího vývoje těchto metod a jejich experimentálního ověřování na stejných vzorcích na kterých byla teplota krystalizace určena na základě výzkumu fluidních inkluzí. Metody chloritové (250 - 364 °C), arzenopyritové (185 - 600 °C) i izotopové (až 394 °C Zhang et al. 1994, nebo až 273 °C Zheng 1992) termometrie totiž ukazují systematicky vyšší teploty krystalizace než výzkum fluidních inkluzí (maximální teploty 280 - 300 °C). Ložiska kasejovicko - bělčické oblasti, podle prostudované literatury, tvoří výjimku oproti jiným ložiskům stejného typu evropského variského orogenu, tím že podle studia fluidních inkluzí docházelo k jejich formování za nižších teplot. Je tedy možné, že dalším výzkumem teplotního vývoje tohoto ložiska se předpokládané teploty jeho formování poněkud zvýší, jak už přepokládal Koutek (1946) podle přítomnosti wolframitu, rutilu, apatitu a molybdenitu. (Šulcová 2007).

Chloritová i arzenopyritová termometrie potvrdila rozdělením hodnot analýz do dvou resp. do tří skupin obecný teplotní model oblasti, kde skokově nižší teploty krystalizací vyjadřují výzdvih oblasti.

Srovnání západní a východní části kasejovicko - bělčického revíru je obtížné z důvodu malého počtu analyzovaných vzorků zvláště z východní bělčické části. Přesto se, alespoň podle provedených analýz, zdá že se východní bělčická oblast ložiska formovala za vyšších teplot než západní kasejovická.

Literatura:

- Bayliss, P., (1975): Nomenclature of the trioctahedral chlorites. *The Canadian mineralogist*. 13, 178 - 180.
- Bayliss, P., (1977): Crystal structure refinement of arsenian ullmannite. *American Mineralogist*. 62, 369 - 372.
- Bernard, J. H., (1967): Kurze Übersicht der isogenetischen erzildnen Mineralassoziationen hydrothermalen Ursprungs im tchechoslowakischen Teil der Böhmischen Masse. *Čas. Minerál. Geol.*, 12, 13 – 20. Praha
- Bernard, J. H., (2000): *Minerály České republiky*. Academia, Praha, ISBN: 80-200-0350-9.
- Boiron, M. C., Cathelineau, M., Banks, D. A., Fourcade, S., Vallance, J., (2003): Mixing of metamorphic and surficial fluids during the uplift of the Hercynian upper crust: consequences for gold deposition. *Chemical Geology*. 194, 119 – 141.
- Campbell, A., Rye, D. M., Petersen, U., (1984): A hydrogen and oxygen isotope study of the San Cristobal mine, Peru: Implications of the role of water to rock ratio for the genesis of wolframite deposits. *Economic Geology*, 79, 1818 - 1832.
- Cathelineau, M., Niva, D., (1985): A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres geothermal system (Mexico). *Contrib Minerál. Pet.* 91, 49-57.
- Cathelineau, M., (1988): Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay minerals*, 23, 471-485.
- Clark, L. A., (1960): The Fe-As-S system. Variations of arsenopyrite composition as a function of T and P. *Carnegie Institution of Washington Yearbook*, No. 59, 127-130.
- Clayton, R. N., O'Neil, J. R., Mayeda, T. K., (1972) : Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Journal of geophysical research*, Vol. 77, No. 17, 3057-3069.
- Friedman, I.; and O'Neil, J.R. (1977) *Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest*; U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 440-KK. 12 pp.
- Hladíková, Jana, (1988) : *Skripta - Základy geochemie stabilních izotopů lehkých prvků*, Fakulta přírodovědecká, Universita Jana Evangelisty Purkyně.
- Hofmann, A., (1906): Vorläufiger Bericht über das Goldvorkommen von Kasejovic. *Věst. Král. Čes. spol. nauk, Tř. mat - přírodověd.*, 18, Praha.
- Hofmann, A., Slavík, F., (1913): O zlatonosném obvodu kasejovickém II. *Rozpr. Čes. Akad. vědy slovesn. umění. Tř. II*, 22, 1-44. Praha.
- Chlupáč, I., Brzobohatý, R., Kovanda, J., Stráník, Z. (2002): *Geologická minulost České republiky*. Academia, ISBN: 80-200-0914-0.
- Jowett, E.C., (1991): Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite geothermometer. *Geol. Assoc. Can. – Mineral. Assoc. Can. – Soc. Econ. Geol., Program Abstr.* 16, A62.
- Jungbauer, F. (1922): *Dějiny dolování v oblastech kutišť na zlato Státního báňského ředitelství příbramského u Bělčic a v Novém Kníně*. MS Ústř. úst. geol. Praha.
- Klein, C., Hurlbut, C.S. (1993): *Manual of mineralogy*. John Wiley and Sons, New York, N.Y.

- Koutek, J., (1946): Geologické poměry oblasti Kasejovické se zřetelem k novým kutacím pracím na zlato. Sbor. St. geol. Úst. ČSR, 13, 127 – 187.
- Kranitiodis, P., MacLean, W.H., (1987): Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology*. Vol. 82, p. 1898 - 1911.
- Kretshmar, U., Scott, S. D., (1976): Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. *The Canadian Mineralogist*; Vol. 14; No. 3, 364-386.
- Landis, G.P., a Rye R.O., (1974): Geologic, fluid inclusion and stable isotope studies of the Pasto Bueno tungsten-base metal ore deposit, Northern Peru, *Econ. Geol.*, 69, p. 1025-1059.
- Ligang, Z., Jingxiu, L., Huanbo, Z., Zhensheng, Ch., (1989): Oxygen isotope fractionation in the quartz-water-salt system. *Economic Geology*. Vol. 84, No. 6, p. 1643 - 1650.
- Litochleb, J., (1984a): Minerogeneze kasejovických zlatonosných žil. Sborník Hornická Příbram ve vědě a technice, sekce geol., mineral., geochem., lož. drahých kovů Au, Ag, 257 – 264. Příbram.
- Litochleb, J., (1984b): Zlatonosné žíly v Újezdci u Bělčic. Sborník Jihočeského muzea v Českých Budějovicích. Přírodní vědy, 24, 73 – 80.
- Litochleb, J. (1994): Mineralogie zlatonosného zrudnění z dolu Jakub u Kasejovic (jz. Čechy).
- Litochleb, J., Mrázek, Z., (1984): Minerogeneze kasejovických zlatonosných žil. Sborník konf. Komplexní výzkum a využití Ag-Au surovin, 5-7, Jeseník.
- Litochleb, J., Šrein, V., (1994): Minerály stříbra příbramského uranového ložiska. *Bullám* 2, 76-81.
- Malec, J., Novák, F., (1982): Mineralogicko – geochemické studium těžkých minerálů pro úkol šlichová prospekce jz. části Českého masívu. MS Ústav nerostných surovin. Kutná Hora.
- Matsuhisa, Y., Goldsmith, J. R., Clayton, R. N., (1979): Oxygen isotope fractionation in the system quartz-albite-anorthite-water. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 43, 1131 - 1140.
- Morávek, P., et al. (1992): Zlato v Českém masívu, pp. 245 ČGS, Praha.
- Morávek, P., Pouba, Z., (1987): Precambrian and Phanerozoic history of gold mineralization in the Bohemian Massif. *Economic Geology*. Vol. 82, 2098 – 2114. New Haven.
- Pouba, Z., Mrázek, P. (1981): Anomální obsahy zlata v proterozoických silicitech Barrandienu. Sborník korelace proterozoických a paleozoických stratiformních ložisek VI., př. f. U.K., 81 – 82. Praha.
- Slavík, F., Hofmann, A., (1912): O zlatonosném obvodu kasejovickém. *Rozpr. Čes. Akad. Vědy Slovesn. Umění*, 21. Praha.
- Sharp, Z. D., Essene, E. J., Kelly, W. C., (1985): A re-examination of the arsenopyrite geothermometer: pressure considerations and applications to natural assemblages. *The Canadian mineralogist*, Vol. 23, 517-534.
- Sobotka, J., (1959): Předběžná zpráva o joseitu B na zlatonosných žilách kasejovicko-bělčických. *Časopis pro Mineralogii a Geologii*. 4, 476 - 478. Praha.
- Sobotka, J., (1960): Nález ryzího vizmutu na dole Jakub v Kasejovicích. *Časopis pro Mineralogii a Geologii*. 5, 76. Praha.

Sun, S., Eadington, P.J., (1987): Oxygen isotope evidence for the mixing of magmatic and meteoric waters during tin mineralization in the Mole Granite, New South Wales, Australia. *Economic Geology*. Vol. 82, pp. 43 – 52.

Šulcová, B., (2007): Studium fluidních inkluzí na ložiscích zlata kasejovické oblasti. Diplomová práce. Př. F. UK., Praha.

Truesdell, A.H., (1974): Oxygen isotope activities and concentration in aqueous salt solutions at elevated temperature. Consequences for isotope geochemistry. *Earth and Planetary Science Letters*. 23, 377 - 396.

Váňa, T. et al. (1989): Český masív, ověřování prognóz Au, Dílčí úkol: Kasejovice – Bělčice. MS Geoindustria. Praha.

Vlašimský, P., Píša, M., (1985): Prognózy zrudnění W-Mo v bělčickém rudním revíru. MS Ústř. úst. geol. Praha.

Vymazalová, A., (1997): Telluridy a sulfotelluridy vybraných ložisek zlata Českého masívu. Diplomová práce. Př. F. UK., Praha.

Weiss, Z., Kužvart, M., (2005): Jílové minerály – jejich nanostruktura a využití. – Karolinum, Praha.

Wilkinson, J.J., Jenkin, G.R.T., Falick, A.E., Foster, R.P. (1995): Oxygen and hydrogen isotopic evolution of Variscan crustal fluids, south Cornwall, U.K. *Chemical Geology*. 123, 239 – 254.

Zachariáš, J., Pudilová, M., Žák, K., Morávek, P., Litochleb, J., Váňa, T., Pertold, Z., (1997) : P-T conditions, fluid inclusions and O,C,S isotope characteristics of gold-bearing mineralizations within the Central Bohemian Metallogenic Zone. *Acta Universitatis Carolinae – Geologica*, 41 (3-4), 167-178.

Zachariáš, J. (2000): Úvod do studia plynokapalných inkluzí. ÚGMNZ, PřFUK Praha.

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.

Zang, W., Fyfe, W.S., (1995): Chloritization of the hydrothermally altered bedrock at the Igarapé Bahia gold deposit, Carajás, Brazil. *Mineral. Deposita* 30, 30–38.

Zhang, L.-G., Liu, J.-X., Chen, Z.-S., Zhou, H.-B., Chen, Z.-S., (1994): Oxygen isotope fractionation in the quartz-water-salt system. *Economic Geology*. Vol. 84, 1643 - 1650.

Zhang, L.-G., Liu, J.-X., Chen, Z.-S., Zhou, H.-B., (1994) : Experimental Investigations of oxygen isotope fractionation in cassiterite and wolframite. *Economic Geology*, Vol. 89, 150-157.

Zheng, Y.-F. (1992) : Oxygen isotope fractionation in wolframite. *Eur. J. Mineral.*, 4, 1331-1335.

Žežulková, V. et al., (1989): Vysvětlivky k základní geologické mapě ČSSR 1:25 000, 22 – 142, Bělčice. Ústřední ústav geologický, Praha.

Internetové zdroje:

[1] Koželuh, J., Rýžování a dolování zlata na kasejovicku [online]. 2009-08-12 [cit. 2009-08-13]. Dostupné na World Wide Web:
<http://www.kasejovice.cz/pages/his_pam/his/ryzov_zlata.php>.

wms (web map service) webové mapové služby dostupné na serveru <http://geoportal.cenia.cz>

http://geoportal.cenia.cz/wmsconnector/com.esri.wms.Esrimap/cenia_b_ortorgblm_sde;

http://geoportal.cenia.cz/wmsconnector/com.esri.wms.Esrimap/cenia_geocr

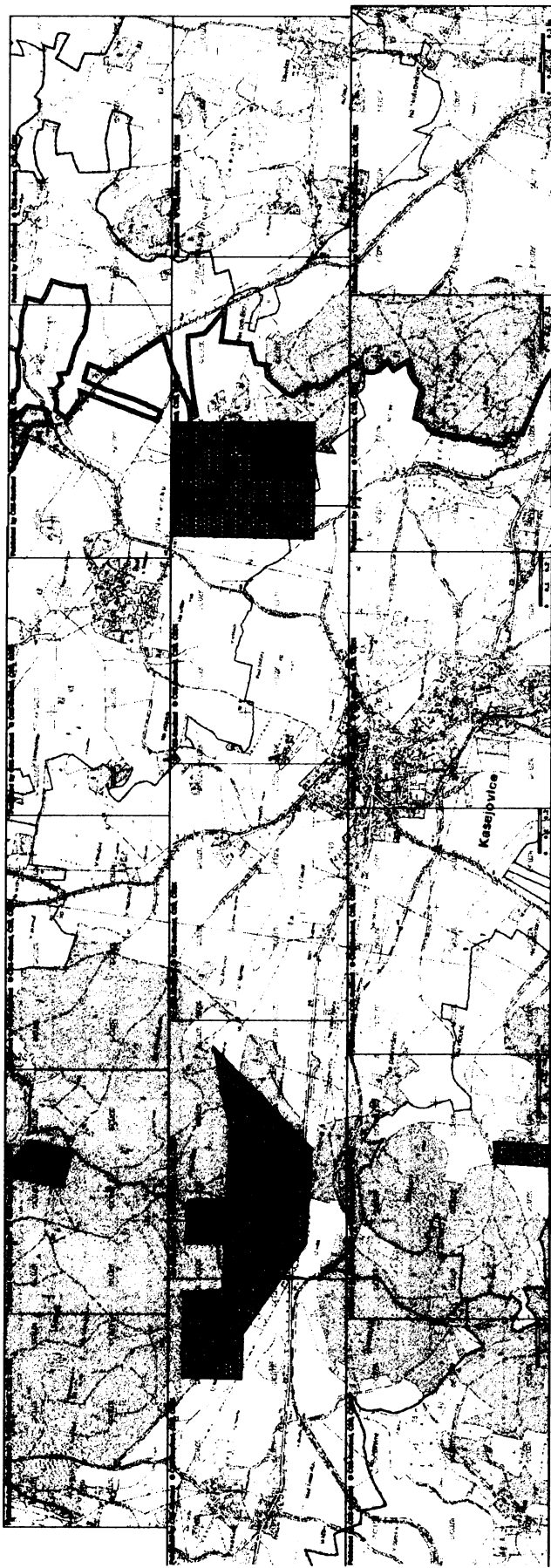
Přílohy

I - Celková tabulka dat analyzovaných chloritů (at. %).

Vzorek														KB10_1	KB10_1	KB10_2	KB10_2	KB10_2	KB10_2	KB10_3	KB10_3	KB10_3	KB10_3
Číslo analýzy	1	2	3	4	7	10	11	13	14	28	29	30	31	32	33	34	35	36					
SiO ₂	26,56	26,27	26,83	26,61	25,91	26,08	26,52	26,08	26,52	27,27	26,67	26,10	27,09	25,39	25,77	26,06	26,85	27,28					
TiO ₂	0,02	0,02	0,02	0,06	0,07	0,05	0,09	0,05	0,09	0	0,03	0,03	0,05	0,02	0	0	0	0,06					
Al ₂ O ₃	21,9	21,78	21,66	20,73	22,02	22,03	20,96	22,03	20,96	22,26	21,76	20,59	21,50	21,51	20,97	20,93	20,80	21,62					
Cr ₂ O ₃	0	0,057	0	0	0	0	0,01	0	0,01	0	0	0	0,07	0,04	0	0,04	0,02	0,02					
FeO (tot)	20,44	20,27	19,59	21,76	21,38	20,52	18,67	20,52	18,67	19,51	19,58	32,69	18,38	30,84	31,85	30,86	18,64	19,04					
MnO	0,24	0,40	0,13	0,36	0,24	0,44	0,39	0,44	0,39	0,30	0,30	0,09	0,19	0	0,06	0	0,03	0,14					
MgO	18,09	17,42	18,78	16,40	17,78	17,87	18,15	17,87	18,15	18,41	18,31	7,58	20,17	8,94	9,09	10,14	19,18	19,39					
CaO	0	0,07	0	0,01	0,04	0,12	0,024	0,12	0,024	0,02	0,05	0,05	0,03	0,05	0,05	0,09	0,05	0,0					
Na ₂ O	0	0	0,03	0	0	0	0	0	0	0,04	0,01	0	0,04	0	0	0	0	0,01					
K ₂ O	0,01	0,01	0	0,05	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,05	0,06	0,08	0,02	0,07	0,06	0,11	0,01	0,01					
Celková suma	87,28	86,31	87,05	86,00	87,48	87,15	84,84	87,88	86,81	87,22	87,58	87,22	87,58	86,87	87,87	88,23	85,64	87,61					
Výpočet T podle Cathelineau (1988): Al-IV [°C]	347	345	340	324	364	331	329	335	341	303	341	303	341	333	325	324	328	334					
Průměr T z analýz z jednoho vzorku [°C]														342		329							

Vzorek														
Císlo analýzy	38	39	40	41	43	44	47	48	49	53	54	55	56	57
SiO ₂	24,86	27,56	24,54	28,48	26,25	24,81	27,39	26,99	27,35	26,69	27,08	27,38	27,37	25,93
TiO ₂	0	0,01	0,02	0	0	0,05	0,04	0,07	0,02	0,077	0,04	0,04	0,02	0,03
Al ₂ O ₃	16,07	20,17	18,17	20,15	19,76	18,72	17,25	20,78	18,56	21,33	21,84	21,83	22,16	21,46
Cr ₂ O ₃	0,09	0	0,01	0,02	0	0	0,01	0,01	0	0,08	0	0	0	0,02
FeO (tot)	44,35	29,73	45,96	26,01	36,23	42,98	33,84	22,80	31,92	16,97	16,29	17,07	16,36	16,06
MnO	0	0,21	0	0,12	0,05	0,16	0,13	0,13	0,04	0,39	0,27	0,35	0,20	0,18
MgO	0,44	11,15	0,06	12,44	5,87	0,22	8,45	16,68	8,31	20,1	20,9	20,71	20,56	20,78
CaO	0,06	0,02	0,01	0,02	0,04	0,01	0,06	0	0,19	0,04	0	0,03	0,05	0,03
Na ₂ O	0	0,01	0,02	0	0	0	0,02	0,06	0	0,05	0,01	0,03	0,02	0,09
K ₂ O	0,02	0,0	0	0,02	0,0	0,08	0,01	0	0,12	0,02	0,02	0,04	0,04	0,03
Cellková suma	85,92	88,88	88,81	87,28	88,21	87,04	87,23	87,54	86,54	85,78	86,28	87,51	86,81	84,64
Výpočet T podle Cathelineau (1988): Al ₂ Si ₂ [°C]	261	288	303	261	291	288	250	324	255	341	338	338	336	358
Průměr T z analýz jednoho vzorku [°C]	282													
	276													
	342													

II - Poddolovaná území v okolí Kasejovic.



Mapa ukazující poddolovaná území na kasejovicku. Zdroj: webové stránky mapového portálu ČGS - Geofond, ČSU, ČÚZK (do mozaiky poskládáno autorem DP).

III - Celková tabulka dat analyzovaných arzenopyritů (at. %).

Vzorek	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Číslo analýzy													
S	34,10	34,16	30,65	32,18	31,06	31,64	32,34	30,74	33,44	34,32	33,99	30,83	31,00
Fe	33,24	33,54	32,29	33,35	32,42	32,91	33,27	32,50	33,81	33,39	33,66	32,7	32,38
As	32,40	32,18	35,65	34,17	35,23	34,70	34,05	35,54	32,71	32,15	32,22	35,18	35,37
Co	0,201	0,04	0,88	0,08	0,815	0,35	0,16	0,79	0,01	0,14	0,09	0,88	0,71
Ni	0,04	0,07	0,51	0,20	0,46	0,39	0,18	0,41	0,01	0	0,03	0,40	0,53
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Odhad T (°C) py/po	430	420	600	540	590	550	540	595	450	420	425	585	590
Odhad T (°C) po/lžel	360	350	550	460	530	485	460	545	380	350	355	525	530
Vzorek					KA 16L	KA 16L	KA 16L	KA 16L	KA 16L	KA 16L	KA 16L	KA 16L	KA 16L
Číslo analýzy	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
S	30,85	34,01	34,22	34,12	35,57	34,06	34,30	34,02	33,85	34,11	34,01	35,84	34,36
Fe	32,13	33,58	33,79	33,68	33,32	33,46	33,61	33,51	33,52	33,34	33,35	33,40	33,44
As	35,63	32,11	31,87	32,22	31,06	32,43	32,05	32,40	32,43	32,5	32,50	30,63	32,12
Co	0,78	0,14	0,089	0,01	0,06	0,05	0,022	0,09	0,13	0,05	0,041	0,102	0,02
Ni	0,60	0,14	0,02	0	0	0	0,01	0	0,05	0	0,08	0,01	0,04
Total	100	100	100	100,04	100,01	100,17	100	100,02	100	100,01	100	100	100
Odhad T (°C) py/po	600	420	405	425	365	440	415	440	440	445	445	340	420
Odhad T (°C) po/lžel	550	350	340	355	300	365	345	365	365	370	370	280	350

Vzorek	KA 16L	KA 16L	KA 16L	KA 16L	KA 16L	KA 16L	KA 16L	KA 16L	KA 16L	KA 16L	KA 16L	KA 16L	KA 16L	KA 16L	KA 16L	KA 16L	KA 16L
Číslo analýzy	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39				
S	34,12	33,77	34,90	34,03	35,38	34,28	36,35	34,32	35,66	36,06	35,32	36,98	37,73				
Fe	33,32	34,00	33,61	33,51	33,55	33,2	33,24	33,36	33,43	33,35	33,62	33,23	33,44				
As	32,49	32,25	31,35	32,47	31,03	32,37	30,36	32,27	30,88	30,64	30,94	29,6	28,79				
Co	0,04	0	0,06	0	0,01	0,07	0,03	0,02	0,01	0	0,11	0,07	0,09				
Ni	0,01	0,02	0,06	0	0,01	0,07	0,01	0,01	0,02	0	0,01	0,03	0				
Total	100	100,06	100	100,014	100	0,06	100	100	100	100,06	100	100	100,06				
Odhad T (°C)	445	425	380	445	365	440	335	430	350	340	350	290	245				
py/po	370	355	320	370	300	365	275	360	290	280	290	240	215				

Vzorek	41	43	44	45	46	49	50	51	52	53	55
Číslo analýzy	41	43	44	45	46	49	50	51	52	53	55
S	38,02	37,74	36,80	38,30	38,79	39,20	36,49	38,91	38,35	36,89	38,95
Fe	33,16	33,20	33,48	33,15	33,56	33,13	33,27	33,28	33,22	33,51	33,30
As	28,69	29,04	29,73	28,47	27,54	27,57	30,16	27,74	28,33	29,60	27,54
Co	0,08	0,0	0,04	0,08	0,036	0,13	0,03	0,01	0,08	0	0,1
Ni	0,04	0	0	0	0,06	0	0,04	0,04	0,01	0	0,1
Total	100	100,0	100,63	100,01	100	100,04	100	100	100	100,013	100
Odhad T (°C)	240	260	290	235	200	200	325	205	230	285	200
py/po	215	225	240	210	185	185	260	190	205	235	185