Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Studijní program: Geologie (bakalářské studium)

Studijní obor: Hospodaření s přírodními zdroji

Markéta Kuchyňová

VAZBA STŘÍBRA NA POLYMETALICKÝCH LOŽISCÍCH BLANICKÉ BRÁZDY A POROVNÁNÍ S PODOBNÝMI LOŽISKY VE SVĚTĚ

SILVER BINDING OF THE POLYMETALLIC DEPOSITS OF BLANICE FURROW AND COMPARISON WITH SIMILAR DEPOSITS IN THE WORLD

Bakalářská práce

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

Praha 2013

Prohlášení

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

V Praze dne 4. 8. 2013 ----------

podpis

ABSTRAKT

Blanická brázda je cca 200 km dlouhá zlomová struktura SSV-JJZ směru táhnoucí se od Českého Brodu až k povodí Dunaje v Rakousku. Zrudnění je vázáno na zlomové struktury blanické brázdy, dominantní polymetalická Ag-Pb-Zn±Cu mineralizace se vyskytuje po celé její délce. Další významná mineralizace je zlátá mineralizace (Roudný, Dobrá Voda) a uranová mineralizace (Okrouhlá Radouň). Historické stříbronosné revíry těžené již od středověku jsou Stříbrná Skalice-Střímělice, Ratibořické Hory-Stará Vožice a Rudolfov. V této práci je popsána geologie a mineralogie Ag-ložisek blanické brázdy a porovnání s ostatními modely hydrotermálních Ag-ložisek, jako jsou ložiska pětiprvkové Ag-Ni-Co-Bi-As formace či ložiska typu Mississippi Valley. Stříbro v rudnině blanické brázdy není vázáno na galenit a sfalerit, jak se v minulosti myslelo, ale na Ag-tetraedrit a další minerály stříbra. Stříbro v tetraedritu je produkcem retrográdní výměnné reakce, která probíhala během chladnutí v již pevném stavu. Hodnoty Ag v tetraedritu a Ag-Sb-S fázích umožňují, za použití minerálního termometru, určit teplotu vzniku mineralizace, která se pohybuje mezi 200 a 300 °C.

SUMMARY

Blanice Furrow is about 200 km long fault system which extends from Český Brod to basin of Danube in Austria. Ore mineralization is tied to rupture structure of Blanice Furrow. Predominant polymetallic Ag-Pb-Zn±Cu mineralization occurs along entire length of Blanice Furrow. Other important type of mineralization is gold mineralization (Roudný deposit, Dobrá Voda deposit) and uranium mineralization (Okrouhlá Radouň deposit). Historical medieval silver mining districts are Stříbrná Skalice-Střímělice, Ratibořické Hory-Stará Vožice and Rudolfov. This paper describes geology and mineralogy of silver-deposit in Blanice Furrow and comparisom of Blanice Furrow with different types of hydrothermal Ag-deposits such as Ag-Ni-Co-Bi-As deposit or Mississippi Valley type. In Blanice furrow the silver isn't bound to galena and sphalerite as we would expect, but to Ag-tetrahedrite and other silver-bearing minerals. Silver from tetrahedrite is a product of retrograde exchange reaction, which was in progress during cooling in solid state . Ag-values of tetrahedrite and Ag-Sb-S phases can be used it as mineral thermometer. Mineral thermometer can help us to define temperature durinng formation of mineralization, in case of Blanice Furrow the temperature is defined between 200 and 300 °C.

Obsah

1.ÚVOD....1

2.GEOLOGIE A LOŽISKA BLANICKÉ BRÁZDY....1

2.1. Úvod....1

2.2. Sedimentární výplň blanické brázdy....1

2.3. Krystalinikum v oblasti blanické brázdy....2

2.4. Rudní ložiska blanické brázdy....2

2.4.1. Rudní revír Stříbrná Skalice – Střímělice....3

2.4.2. Ložisko Malovidy u Českého Šternberka....4

2.4.3. Ložisko Roudný....4

2.4.4. Rudní revír Ratibořické Hory – Stará Vožice....5

2.4.5. Rudní revír Rudolfov....6

2.4.6. Ložisko Okrouhlá Radouň....6

3. LOŽISKOVÉ TYPY A SVĚTOVÁ LOŽISKA....7

3.1. Hlavní typy ložisek s produkcí stříbra....7

3.2. Primární hydrotermální ložiska stříbra....7

3.2.1. Žilná polymetalická Pb-Zn-Cu ložiska se stříbrem....7

3.2.2. Žilná ložiska pětiprvkové formace (Ag-Ni-Co-Bi-As)....7

3.2.3. Ložiska porfyrového typu....8

3.2.4. Ložiska hydrotermální skarnová....8

3.2.5. Ložiska typu Mississippi Valley....8

3.2.6. Ložiska v klastických sedimentech....9

3.2.7. Metasomatická ložiska typu Manto....9

3.2.8. Epitermální ložiska se vztahem k felsickým intruzím....10

3.2.9. Epitermální ložiska spjatá se subaerickými felsickými až mafickými výlevnými horninami10

4. MINERALOGIE STŘÍBRA....11

4.1. Stříbro....11
4.1.1. Základní charakteristika a využití Ag....11
4.1.2. Podoby a výskyt Ag....11
4.1.3. Minerály Ag....11
4.2. Hlavní ložiskotvorné minerály....12
4.2.1. Galenit PbS....12
4.2.2. Sfalerit ZnS....12
4.2.3 Tetraedrit Cu12Sb4S13....13
5. VAZBA STŘÍBRA A FUNKCE TEPLOTY....13
5.1. Obsahy Ag v galenitu....13
5.2. Obsahy Ag v tetraedritu....14
5.3. Obsahy Ag ve sfaleritu....14
5.4. Obsah Ag jako funkce teploty....15
6. NOVÁ POZOROVÁNÍ Z ČESKÝCH LOŽISEK....17
6.1. Fluidní inkluze....17
6.2. Izotopové studium....17
6.3. Mineralogická charakteristika....17
6.3.1. Rudní minerály....17
6.4. Minerální termometrie....18
7. DISKUZE....18
8. ZÁVĚR....19
9. SEZNAM LITERATURY....20

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

hm. %	hmotnostní procenta
BB	blanická brázda
SMOW	standard izotopů kyslíku
PDB	standard izotopů uhlíku
NaCl ekv.	ekvivalent NaCl

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Fázové diagramy systému Pb_2S_2-$AgSbS_2$-$AgBiS_2$ při teplotách 400 °C a 350 °C (Chutas a kol., 2008).

Obr. 2. Histogram zobrazující obsah Ag a Sb v galenitech a jejich vzájemný poměr (zpracoval RNDr. Jiří Zachariáš, Ph.D., upravila Kuchyňová).

Obr. 3. Minerální termometr v systému Ag_2S-Cu_2S-ZnS-FeS-Sb_2S_3-As_2S_3 založený na frakcionaci prvků Ag, Cu, Fe, Zn (zpracoval RNDr. Jiří Zachariáš, Ph.D., upravila Kuchyňová).

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala svému školiteli RNDr. Jiřímu Zachariáši, Ph.D. z Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze za odborné vedení, cenné rady a velkou trpělivost.

1. ÚVOD

Tato bakalářská práce se zabývá popisem blanické brázdy z pohledu geologie a mineralogie se zaměřením na její polymetalická Ag-Pb-Zn±Cu ložiska. Blanická brázda byla středem zájmu již ve středověku, kdy se intenzivně těžily Ag a Pb rudy. Na přelomu 19. a 20. století se do popředí dostává těžba zlata. K okrajovým mineralizacím, lemujícím některé zlomové struktury blanické brázdy, patří mineralizace uranová. V této práci se zaměřuji jak na ložiska stříbra v blanické brázdě, tak i na jiné významné ložiskové formy, jakých mohou stříbrné rudy nabývat. Stříbro je důležitý ekonomicky významný prvek ,jehož ložiska, vývoj, mineralogie a způsob vazby představují cenné informace, které mohou sloužit nejen ložiskovým geologům, např. při zkoumání nabohacení Ag a tím lépe ložisko ocenit. V této práci dále věnuji prostor mineralogii Ag, jeho vazbě a obsahu v rudě, a také možnosti využití obsahu Ag v minerálech k určení teploty vzniku mineralizace a jejího aplikování v případě ložisek blanické brázdy.

2. GEOLOGIE A LOŽISKA BLANICKÉ BRÁZDY

2.1. Úvod

Geomorfologicky můžeme vymezit blanickou brázdu (BB) jako tektonicky uzavřenou příkopovou propadlinu v jižní části Českého masívu zřetelně ohraničenou systémem paralelních zlomových struktur SSV-JJZ směru. Prochází moldanubikem a je nesouvisle vyplněna permokarbonskými uloženinami. Průběh brázdy můžeme sledovat od východního okolí Prahy v blízkosti Českého Brodu, přes Tábor, České Budějovice až k rakouské hranici, dále pokračuje jako rodelská zlomová linie k povodí Dunaje. Permokarbonské uloženiny byly silně zredukovány erozí, v současnosti mají podobu ostrovů či ker o maximální šíři 15 km. Délka brázdy činí 130 km mezi Českým Brodem a Českými Budějovicemi; celková délka, včetně rakouské části je přibližně 200 km. Útvar blanické brázdy patří mezi permokarbonské limnické pánve spolu s brázdou boskovickou a jihlavskou. Jedná se o dlouhé, úzké, jednostranné až oboustranné příkopové propadliny s výplní permokarbonských a neogénních sedimentů. Místy může být materiál brázd překryt křídovými sedimenty (jihlavská brázda). Protáhlá zlomová struktura blanické brázdy proniká celou svou délkou moldanubikem mezi středočeským a centrálním moldanubickým plutonem. Podle některých autorů je brázda velmi starou, hlubinně založenou strukturou (Nouza, 1988).

2.2. Sedimentární výplň blanické brázdy

Sedimentární výplň BB je nesouvislá a její mocnost může dosahovat místy až 1000 m. Současné izolované ostrovy permokarbonských sedimentů mohou představovat pozůstatky dříve souvislé sedimentární výplně. Výplň brázdy tvoří červené sedimenty proluviální (nedostatečně protříděné klastické sedimenty ukládané občasnými prudkými toky v aridních i periglaciálních podmínkách; Petránek, 1993) a flaviolakustrinní (hybridní jezerní sedimenty, písky až štěrkopísky vytvořené přítokem řeky do prostředí průtočných či stojatých jezer; Petránek, 1993). Paleontologický materiál odkazuje na svrchní karbon – svrchní stephan a spodní perm – autum. Karbonský materiál tvoří v brázdách jen nejnižší část výplně. Převážná část sedimentů patří spodnímu permu. Pro blanickou brázdu je charakteristická asymetrická stavba i rozmístění výplně podobně jako u brázdy boskovické. Plošně nejrozsáhlejší je relikt nacházející se u Českého Brodu a Kostelce nad Černými lesy, další relikty se nalézají u Vlašimi (Divišov, Chotýšany – Zvěstov), Chýnova a Českých Budějovic. Směrem k jihu zbývají z sedimentární výplně brázdy pouze osamocené pokleslé kry permokarbonských uloženin obklopené krystalickými horninami moldanubika. Nejvyšší karbon zde zastává spodní část černokosteleckého souvrství – peklovské vrstvy (Peklov u Kostelce nad Černými lesy), které tvoří šedé i pestré pískovce, arkózy, slepence, prachovce a ve svrchní části i uhelné slojky. Na peklovské vrstvy nasedají vrstvy lhotické náležící již spodnímu permu a vrstvy chýnovské. Ve spodní části lhotických vrstev převládají šedé jílovité a písčité sedimenty s drobnými uhelnými slojkami a silně tektonicky porušenou slojí antracitu na lokalitě u Lhotic severovýchodně od Českých Budějovic, která je zvláštní pro svůj zvýšený obsah germania (Chlupáč a kol., 2011). Ze dvou tektonicky silně postižených slojí byl těžen

autumský antracit (Mísař a kol., 1983). Vyšší a převládající část výplně blanické brázdy tvoří nově označované českobrodské souvrství s mocností až 600 m. Jedná se o monotónní písčité říční a jezerní sedimenty s cyklickým střídáním červenavých a šedých pískovců, arkóz a slepenců s prachovci až jílovci. Málo časté jsou polohy vápnitých sedimentů obsahujících zbytky permokarbonské flóry a fauny. Podél východního okrajového kouřimského zlomu se v oblasti Českobrodska táhnou hrubé slepencové sedimenty nazývané bulanská brekcie. Jedná se o nevytříděné hrubě klastické sedimenty a zvětraliny složené z místního materiálu snášeného z tektonicky zvedané kry kutnohorského krystalinika východního okraje brázdy (Mísař a kol., 1983; Chlupáč a kol., 2011). Pro svrchnokarbonské uloženiny blanické i boskovické brázdy je typická absence projevů permokarbonského vulkanismu (schází vložky tufů a tufitů; Chlupáč a kol., 2011). Brázda jakožto poruchová zóna byla patrně založena v paleozoiku. Pohyby na ní se několikrát opakovaly, naposledy v křídě a v okolí Českých Budějovic i po období neogénu.

2.3. Krystalinikum v oblasti blanické brázdy

Blanická brázda proniká skrze moldanubikum, které tvoří její bezprostřední okolí. Moldanubikum jako regionální jednotka zahrnuje na českém území Českomoravskou vrchovinu, Šumavu a Český les. Oblast moldanubika je tvořena převážně silně metamorfovanými krystalickými komplexy s průniky granitoidních plutonů spjatých s hercynskou orogenezí (středočeský a centrální moldanubický pluton), slabší stupeň metamorfózy je zastoupen v malém rozsahu. Úroveň metamorfózy je formální hranicí oddělující moldanubikum od krušnohorské a tepelsko-barrandienské oblasti (Petránek, 1993). Metamorfity zdejší oblasti majoritně spadají do amfibolitové facie, výjimku tvoří drobné výskyty eklogitů a pyroxenických granulitů. Charakteristickými rysy odlišujícími moldanubikum od okolních jednotek je vysoký stupeň metamorfózy, výskyt specifických metamorfitů (granulity, eklogity, granátické serpentinity, cordieritové migmatity), intenzivní migmatitizace, četné granitoidní průniky a slabý až takřka chybějící sedimentární pokryv (Mísař a kol., 1983). Horninovou skladbu moldanubika můžeme rozdělit do dvou základních skupin, nazývané jednotvárná skupina a pestrá skupina. Jednotvárná skupina utváří převážnou část moldanubika. Do této skupiny řádíme plagioklasové pararuly s charakteristickým střídáním břidličnatých a masivních typů v malých mocnostech (X-X0 cm), biotiticko-muskovitické, biotitické, sillimaniticko-biotitické a místy i cordieriticko-biotitické pararuly, v rozsáhlých oblastech migmatitizované. Ojediněle nacházíme mezi metapelity a metapsamity jednotvárné skupiny čočkovité útvary vápenatosilkátových hornin o metrových rozměrech. Ve stratigraficky mladších částech se objevují vložky kvarcitů malé mocnosti. Majoritní část hornin tvoří plagioklasové pararuly s pestrými vložkami. Pararuly této skupiny se liší od pararul skupiny jednotvárné vyšším obsahem granátu a malým množstvím draselného živce. Pestré členy skupiny tvoří jen část sedimentárního komplexu. Nalézáme metamorfní ekvivalenty sedimentů (kvarcitické ruly, kvarcity, grafitické kvarcity, erlány, skarny, mramory, dolomitické vápence až dolomity, grafitické ruly a grafity), vulkanitů i plutonitů. Vulkanické ekvivalenty metabazitů představují amfibolity, granátické amfibolity, amfiboliticko-erlánové stromatity i granulity (původně ryolity, tufy-tufity). Mezi horninami pestré skupiny se objevují i tělesa metaperidotitů (serpentinity a granátické serpentinity) s polohami eklogitů a tělesa ortorul (Mísař a kol., 1983).

2.4. Rudní ložiska blanické brázdy

Blanická brázda tvoří rozsáhlou a významnou metalogenetickou jednotku v rámci Českého masívu se zřetelnou vazbou na zlomovou tektoniku. Na jejím území se nalézají malá i větší historická rudní ložiska a četné mineralogické výskyty, šlichové a geochemické anomálie. Z topografického hlediska podle Nouzy (1988) nalézáme v blanické brázdě na 97 projevů rudní mineralizace (různého charakteru), z toho 53 rudních projevů je čistě vázáno na zlomový systém, u 44 projevů je vztah k tektonice pravděpodobný. Dominantním zrudněním je Ag-Pb-Zn±Cu mineralizace. Nalezena byla též tektonicky predisponovaná zrudnění Au, U, W, Sb a Mo. Bez přímého vztahu k tektonice jsou drobná zrudnění Fe, Ti, Ni a Sn-W (Nouza 1988). Ekonomický význam v minulosti měla ložiska zlata (Roudný, Dobrá Voda), stříbra (Ratibořské Hory - Stará Vožice, Rudolfov aj.) a uranu (Okrouhlá-Radouň, Heřmaničky). Blanická brázda

se historicky rozděluje na tři stříbronosné revíry Stříbrná Skalice – Střímělice, Ratibořické Hory – Stará Vožice, Rudolfov a dále obsahuje 12 samostatných ložisek (např. Malovidy, Hříva, Stříbrnice u Zvěstova, Horky, Košín, Moraveč, Rozpoutí a další; Nouza, 1988).
Polymetalické zrudnění Ag-Pb-Zn co do četnosti výskytů silně převažuje nad ostatními typy mineralizací. Vyskytuje se po celé délce blanické brázdy. Místy je indikováno přítomností barytové mineralizace. Projevy polymetalické mineralizace v BB lze rozdělit do tří skupin (Nouza 1988): i) stříbronosné revíry, ii) stříbronosná ložiska a iii) ostatní projevy polymetalické mineralizace. Mezi stříbronosné historické revíry blanické brázdy patří směrem od severu k jihu revír Stříbrná Skalice – Střímělice, revír Ratibořické Hory – Stará Vožice a revír Rudolfov. U stříbronosného Česko-Krumlovského revíru, který se nachází v linii blanické brázdy, není zcela vyjasněna jeho metalogeze a spojitost s BB.

Mezi hlavní rysy rudních projevů blanické brázdy patří především vazba na zlomový systém směru SSV-JJZ. Zrudnění se váže na poruchy hlavního směru nebo na poruchy příčné (SSZ-JJV nebo S-Z směru). Mineralizace je vázána převážně ve výplni disjunktivních struktur blanické brázdy nebo v jejich těsné blízkosti. Podle vztahu mineralizace k hlavním strukturám rozděluje Nouza (1988) tři základní typy zrudnění: i) kontrastní zrudnění; ii) vtroušené zrudnění ve výplni vůdčích dislokací a iii) metasomatické zrudnění. Kontrastní zrudnění představují pravé žíly s mineralizovanými tahovými puklinami SZ směru a zpeřené k hlavnímu zlomu blanické brázdy. Příkladem tohoto typu zrudnění je revír Ratibořické Hory-Stará Vožice. Další formou kontrastního zrudnění jsou tělesa čoček, žil a rudních sloupů nacházející se přímo ve výplni vůdčích dislokací. Takové projevy převažují v rudolfovském revíru. Druhá forma, vtroušené zrudnění ve výplni vůdčích dislokací, je lokalizována na mnoha místech (Ratibořické Hory-Stará Vožice, Rudolfovsko, Hříva aj.). Metasomatické zrudnění můžeme rozdělit na dva případy. V prvém případě se metasomatické zrudnění utvořilo na křížení dílčích poruch hlavního směru s čočkami karbonátových hornin (ložisko Malovidy). V případě druhém byly bloky karbonátových hornin tektonicky transportovány do výplně mocných poruchových pásem, kde byly zatlačeny (libníčský rudní okrsek revíru Rudolfov; zdrojem karbonátových hornin byla moldanubická pestrá skupina; Nouza, 1988).

2.4.1. Rudní revír Stříbrná Skalice – Střímělice

Rudní revír Stříbrá Skalice – Střímělice se nachází v okrese Benešov na území obcí Stříbrná Skalice, Hradové a Kostelní Střimelice a Černé Voděrady, geologicky se jedná se o nejsevernější část Blanické brázdy. Začátek historické těžby je předpokládán kolem 13. století a probíhal až do 16. století. Poslední průzkumné práce proběhly v 50. letech XX. století na štole Milan v Hradových Střímelicích (Bernard a Pouba a kol., 1986). Revír je budován horninami choceradského metamorfovaného ostrova a moldanubika protínaného výběžky středočeského plutonu. Moldanubikum je představováno biotitickými a perlovými pararulami s vložkami ortorul. Choceradský metamorfovaný ostrov a jeho pozůstatky dosahují mocnosti až několika stovek metrů. Litologicky se skládá převážně z erlánu, mramoru, kvarcitu, rohovce, rohovcové břidlice a fylitických hornin. Severní část revíru je překryta permokarbonskými uloženinami českobrodské pánve ve formě slepenců, arkóz, arkózových pískovců, lupků a jílů. Horninové prostředí je tvořeno amfibolitickým a amfiboliticko-biotitickým křemenným dioritem s četnými žílami aplitu, pegmatitu, křemenného dioritového porfyru a silně deformovanou dvouslídnou žulou. Hlavní směr horninových žil je SV-JZ. Ve V-J směru jsou vyvřeliny silně a intenzivně deformovány (až mylonitizovány). Rudním revírem prochází kouřimská dislokace (doprovázená několika dílčími tektonickými poruchami), která jej odděluje od ratajské zóny. Na jihozápadě Stříbrné Skalice se nachází několik výskytů měděné mineralizace vázané na permokarbonské sedimenty a na dislokace oddělující permokarbon od choceradského ostrova. V rudním revíru se nachází zhruba 15 rudních žil SSV a SZ směru a mineralizované pukliny SZ směru. Mocnost hlavních žil (5 žil) dosahuje do 1 metru. Rudní žíly revíru procházejí napříč křemenným dioritem s vápenatosilikátovými útržky choceradského ostrova (Nouza, 1988).

Mineralogicky můžeme rozdělit revír Stříbrná Skalice – Stříměl ice na jihovýchodní část a severozápadní část. V jihovýchodní části revíru převládá Pb-Zn mineralizace. Výplň žil tvoří podle J. H. Bernarda (1991) křemen a několik generací barytu, v menší míře ankerit a kalcit. Mezi rudními minerály převládá ve dvou generacích galenit a sfalerit. Starší žlutozelený až žlutý sfalerit obsahuje vyšší množství Co a Ga. Mladší tmavohnědý sfalerit vykazuje zvýšené obsahy (0,0X %) Ag, Cu, Pb a Sb. Stříbronosný galenit dosahuje obsahů 0,1 – 0,5 % Ag. V tetraedritu je obsaženo 1 – 5 % Ag. Ostatní rudní minerály jsou arzenopyrit, pyrit, chalkopyrit a hematit. Polymetalické zrudnění je pravděpodobně pozdně variského stáří (Bernard, 1991). Druhá část revíru, část severozápadní, je charakterizována Cu-mineralizací. Minerály mědi představuje chalkopyrit, tennantit převládající nad galenitem a sfaleritem. Jako ostatní primární minerály se uvádějí pyrit, markazit, arzenopyrit, kobaltin a franklinit. Cementační zóna obsahuje bornit, chalkozín, covellin a ryzí měď. V oxidační zóně nacházíme malachit, azurit a limonit. Cu-mineralizace se dále v blanické brázdě již neobjevuje. Nouza (1988) se proto domnívá, že její vznik byl umožněn díky bazickým intruzím ve středočeském plutonu.

2.4.2. Ložisko Malovidy u Českého Šternberka

Jedná se o malé ložisko ležící jihovýchodně od Stříbrné Skalice. První zmínky o dolování pocházejí ze 13. století, jsou vytesané do kamenného portálu štoly. Rozmachu dosáhlo dolování ve druhé polovině 17. století. Občasné práce a výzkum se na ložisku odehrával až do poloviny 20. století, ale nevedly k jeho dalšímu rozšíření. Detailnímu studiu ložiska se věnoval J. Losert. Ložisko se nachází ve skupině pestrých hornin moldanubika. Okolí ložiska je vystavěno biotitickou pararulou, sillimanit-biotitickou pararulou, amfibolitickou pararulou, amfibolitem, erlánem, dvojslídnou a aplitickou žulou a aplitem. Zrudnění je vázáno na polohy krystalického dolomitu v páskovaném vápenci našedlé a nazelenalé barvy v souvrství s pararulami, amfibolity a erlány. Zrudnění je kumulováno v kontaktních horninách a mocnost ložiskové polohy se pohybuje v rozmezí 0,7 – 1,5 m. Jedná se o vazbu dolomitu s aplity a žilnými granity. Ložisko Malovidy je metasomatického původu. Vzniklo zatlačením dolomitu silikátovými a rudními minerály. Hydrotermální roztoky pronikající poruchovým systémem souběžným s blanickou brázdou přinesly SiO_2, H_2O a rudní prvky. Na ložisku byla R. Nouzou (1988) pozorována chloritizace dolomitických ploch a její překryt limonitizací. Chloritizace představuje počátek metasomatického procesu a limonitizace je pak dokladem o přínosu zrudnění systémem poruch blanické brázdy.

Z rudních minerálů jsou přítomny pyrit, sfalerit a galenit. Průměrná ruda obsahuje 60 % pyritu, 20 % sfaleritu, 10 % galenitu, 5 % chalkopyritu, 3 % pyrhotinu a 2 % tetraedritu. Galenit a tetraedrit malovidského ložiska jsou stříbronosné, obsahy stříbra přesahují 1 %. K. Rezek (1982 in Nouza, 1988) popsal na ložisku výskyt lupenitých agregátů molybdenitu (do 5 mm) obsahujících oválné inkluze chalkopyritu. Skupinu nerudních hydrotermálních minerálů zastupuje křemen, Fe-dolomit a kalcit (Nouza, 1988).

2.4.3. Ložisko Roudný

Odkazy na dolování na ložisku Roudný sahají do 10. až 12. století a dále ve století 14. Intenzivnější těžba začala až v polovině 18. století a vrcholila v první polovině 20. století. Na ložisku a v jeho okolí nalézáme pozůstatky historické těžby a stará rýžoviska. Ložisko Roudný je charakteristickým představitelem zlaté mineralizace v blanické brázdě, podobně jako ložisko Dobrá Voda. Dnes uzavřený zlatodůl Roudný se nachází jihozápadně od Vlašimi, v severní části zlomového systému BB. Ložisko se nachází v moldanubických biotitit- a sillimanit-biotitických pararulách s vložkami kvarcitů. Místy jsou přítomny ortoruly a žíly aplitu a pegmatitu, polohy erlánů a amfibolitů. Těleso ložiska je ohraničeno třemi vzájemně

se protínajícími poruchami. Ve směru VZ se táhne porucha michalská, nadložní porucha SZ směru a porucha Pavlína směru SJ (Bernard a Pouba a kol., 1986). Ložiskové těleso ve formě hranolu upadá pod úhlem asi 50˚ k SZ (Bernard, 1991). Rudní struktury představuje rozvětvený žilník tvořený systémem mocných čočkovitých žil a odžilků v tektonicky porušených a hydrotermálně alterovaných horninách se sulfidickou impregnací.

Nositelem zrudnění je masivní šedobílý až šedomodrý křemen, do něhož je vtroušeno zlato, dále arzenopyrit a pyrit. Méně často se vyskytuje markazit, galenit a sfalerit. Mezi nerudními minerály dominuje růžový dolomit, kalcit, vzácně baryt, fluorit a skoryl. Pyrit se objevuje ve čtyřech generacích reprezentujících mineralizační periody, z toho jsou první dvě zlatonosné. Pyrit I generace tvoří impregnaci v hornině a pyrit II generace je vtroušen v křemeni. III a IV generace pyritu se váže na karbonátovou fázi. V I i II generaci se objevuje silně zlatonosný arzenopyrit. Výjimečně se objevuje bledé makroskopické zlato (max. Do 5 mm) nízké ryzosti (660‰) (Bernard, 1991).

2.4.4. Rudní revír Ratibořické Hory – Stará Vožice

Jedná se o dva rudní obvody, ratibořický a starovožický, ležící severovýchodně od města Tábor při rozvodí řeky Blanice a Lužnice. Celé území tohoto středověkého stříbronosného revíru zaujímá asi 20 km² a je rozděleno hluchou zónou, tedy asi 2 km širokým pásem neobsahujícím rudní žíly, na ony dva rudní obvody/okrsky. V prostorách revíru se nachází množství pozůstatků po historické těžbě (staré haldy, zavalené štoly, šachty, odvaly). První zmínky o báňském území jsou již ze 13. století. Hlavní rozvoj těžby Ag-rud probíhal v 15. a 16. století, těžba pokračovala až do počátku 20. století, kdy byl ratibořický revír opuštěn (Čech a kol., 1952).
Rudní revír Ratibořické Hory – Stará Vožice představuje nejbohatší stříbronosný revír v blanické brázdě. Základem okrsku Ratibořické Hory je jeden z tektonických zlomů blanické brázdy, tvořený mylononitizovanými horninami moldanubika (především pararuly biotitické a dvojslídné, svory, místy čočky erlánů) a nazývaný "jílová rozsedlina". Tektonická výplň jílové rozsedliny dosahuje až 40 m a obsahuje ultramylonit s vtroušeným zrudněním. Udává se, že v okrsku Ratibořických Hor se nachází na 24 rudních žil po obou stranách jílové rozsedliny o mocnostech od několika cm po 1m. Jílová rozsedlina kopírující blanický směr (SSV-JJZ) je starší než zdejší rudní žíly a umožnila pronikání rudních roztoků ke zpeřeným diagonálním poruchám a vytvoření pravých rudních žil (Čech a kol., 1952). Pro oblast Ratibořických Hor a Staré Vožice zpracoval R. Nouza ložiskovou prognózu I. stupně významnosti (Novák, 2002).

Hlavní rudní minerály tvoří sfalerit, galenit, pyrit, arzenopyrit, pyrargyrit, stefanit, tetraedrit, proustit, chalkopyrit, polybazit, erytrin či ryzí stříbro vytvářející až 3 mm velké plíšky v hrubozrnném křemeni s akantitem. Hlavními stříbronosnými minerály žiloviny jsou sfalerit, galenit, chalkopyrit a tetraedrit. Mezi ušlechtilé minerály Ag patří pyrargyrit, stefanit, proustit a argentit. Obsahy Ag v tetraedritu dosahovaly 18 % až 30 %. Nerudní minerály rudních žil tvoří křemen a jeho variety (křišťál, záhněda, amethyst). V žilné hlušině je drúzovitě vyvinutý kalcit, dolomit, ankerit, siderit a baryt (Novák, 2002).
Starovožický důlní okrsek je oddělen hluchou zónou od Ratibořického okrsku. Bylo zde lokalizováno na 20 rudních žil a odžilků, z toho 6-7 většího významu, převážně SZ-JV směru, které pronikají metamorfovanými biotitickými pararulami často migmatitového charakteru. Rudní žíly dosahují mocnosti od 2 cm do 1 m, délky přes 1 km a jsou značně proměnlivého obsahu i mocnosti. V okrsku můžeme vytyčit sedm významných dolů (podle Koutka in Čech a kol., 1952) od S k J, v následujícím pořadí: dílo Nanebevstoupení Páně, dílo Dobrá Naděje, důl Václav, Adam (Dům Schwarzenberský ve Vylejvích), doly řemičovské (šachta Marie, Starý Cech, příslušné štoly), Lhotka u Řevničova a doly východně od Bukové. Ruda se nejčastěji vyskytuje v žilách vtroušena nebo tvoří závalky. Nejbohatší část rudních těles byla při povrchu již dávno odtěžena (Čech a kol., 1952).

Mineralogie starovožického okrsku je velmi podobná Ratibořickým Horám. Křemen-karbonátová žilovina obsahuje taktéž ankerit, dolomit, baryt, galenit, sfalerit, akantit, tetraedrit, chalkopyrit, pyrit, proustit, pyrargyrit, stefanit, argentit, ryzí stříbro, polybazit a xantokon (velmi ojedinělý). Stříbronosný tetraedrit dosahuje obsahů 18 až 33 % Ag. Jedná se o význačnou mineralogickou lokalitu argentitu a freibergitu. Křišťál se vyskytuje v podobě drúz (Novák, 2002).

2.4.5. Rudní revír Rudolfov

Délka historického Rudolfovského revíru činí okolo 15 km a táhne se mezi obcemi Jelmo a Nedabyle při východním okraji Českých Budějovic. Jedná se o středověký rudní revír s prvními počátky dolování ve 13. a 14. století. Hlavní rozkvět představovalo 16. století a počátek 17. století (Kořan a Koutek, 1947). Rudolfovský revír představuje nejjižnější část blanické brázdy, na kterou dále navazuje revír Český Krumlov s diskutabilní vazbou na metalogenezi blanické brázdy (Nouza, 1988). Základní horninové zázemí rudního revíru tvoří pestrá moldanubická skupina, reprezentovaná biotiticko-sillimanitovými a cordieritovými pararulami, četnými migmatity a polohami amfibolitů, vápenců, erlánů, dále granulitů a pegmatitických žil (Bernard a Pouba a kol., 1986). Ložiska Rudolfovského revíru se nalézají na krystalinickém lišovském prahu mezi třetihotními jihočeskými pánvemi, třeboňskou a budějovickou. Horniny tvořící lišovský práh můžeme rozdělit do tří skupin: převládající biotitický granulit, dále granulitické pararuly s přechodem do sillimanit-biotitických pararul (Nouza, 1988). Převážná část rudních žil sleduje SSV-JJZ blanický směr, některé jsou diagonální a tvoří systém zpeřených trhlin. Zrudnění má podobu rudních metasomatických žil a hlavně zrudnělých mylonitizovaných pásem. Největší obsahy stříbra se nacházely mělce pod povrchem do hloubky 100 m (Koutek, 1964; Bernard a Pouba a kol., 1986). Mezi významné žíly patřily např. žíla Tříkrálová, Richard, Lazar, Panny Marie Vítězné, Capetovy žíly, Boží Vůle, Sv. Pavla, Barbora, Šebestián, Kateřina, Berta a množství dalších (Kořan a Koutek, 1947).

Mineralogický charakter rudolfovské žíloviny je křemen-karbonátový s výskytem fuchsitu a dialogitu. Fuchsit představuje Cr-odrůdu muskovitu a je významnou složkou regionálně metamorfovaných hornin (u nás v periferii moldanubického bloku směrem do kutnohorského krystalinika) (Bernard a Rost a kol., 1992). Přítomnost fuchsitu v žílovině je typická pro ložiska blanické brázdy (zejména Ratibořické Hory a Rudolfov) (Koutek, 1964). Rudními minerály jsou galenit, sfalerit, pyrit, chalkopyrit, arsenopyrit, ryzí stříbro v podobě drátků a ušlechtilé stříbrné rudy (polybazit, proustit, pyrargyrit, stefanit a tetraedrit). Vzácně lze nalézt výskyty chalkozínu, bornitu, covellinu či argentitu. Na haldě jámy Třešeň byly nalezeny minerály uranu, a to gummit, uranová čerň v pyritu a uranothalit. Směrem k ložisku Dobrá Voda východně od Českých Budějovic se vyskytují zlatonosné žíly s křemennou žilovinou. Hlavními minerály jsou pyrit, arzenopyrit a ryzí zlato (elektrum s vyššími obsahy Ag – více než 40 %). Dalšími minerály jsou tetraedrit či Pb-Sb sulfosole. V bližším okolí se nalézá žilné ložisko Au-Ag rud Dobrá Voda. Geologickou zajímavostí z této oblasti jsou nálezy celých kmenů zkamenělých dřev (Novák, 2002).

2.4.6. Ložisko Okrouhlá Radouň

Ložisko Okrouhlá Radouň u Jindřichova Hradce je představitelem zónové uranové mineralizace blanické brázdy. Ložisko se nachází v exokontaktu moldanubického plutonu, tedy v jeho pestré horninové skupině tvořené převážně rulou, kvarcitem a amfibolitem. U-mineralizace je vázána na výplň mocných zlomů SSZ-JJV směru a k nim zpeřených dislokací (Bernard a Pouba a kol., 1986). Osní rovina blanické brázdy je bohatá polymetalickou a zlatou mineralizací, avšak uranová mineralizace se projevuje spíše na jejích periferiích. V případě ložiska Okrouhlá Radouň se jedná o východní okraj blanické brázdy. Hlavní strukturu ložiska vytváří poruchová zóna S-J směru o délce takřka 3 km a mocnosti 0,35 – 0,6 m (Nouza, 1988). Podél hlavní dislokace došlo v průběhu mineralizace k hydrotermální alteraci okolních hornin za vzniku červenavého albitu (barva způsobena hematitovým pigmentem). U-zrudnění je vázáno na alterované

horniny (Novák, 2002). Mineralizace je pravděpodobně permského až triasového stáří a je geneticky vázána na hlubinný magmatický zdroj. Charakteristickými minerály jsou coffinit, uraninit, uranová čerň, brannerit, U-leukoxen, anatas, křemen, apatit, monazit, pyrit, chalkopyrit, albit, titanit, Mg-Fe chlorit, hematit, karbonáty a stopové množství zlata (Bernard, 1991).

3. LOŽISKOVÉ TYPY A SVĚTOVÁ LOŽISKA

3.1. Hlavní typy ložisek s produkcí stříbra

I přes existenci řady typů primárních ložisek stříbra je většina světové produkce tohoto kovu získávána jako vedlejší produkt při těžbě jiných rudních surovin, zejména rud olova. Není cílem této práce podat systematickou klasifikaci ložisek s výskytem či těžbou stříbra. V následujícím přehledu proto uvádím pouze nejvýznamnější typy primárních hydrotermálních ložisek s významnějšími obsahy stříbra.
Vznik hydrotermálních ložisek je úzce vázán na poruchové zóny a nejrůznější dislokace, které slouží jako přívodní kanál i jako vhodné prostředí pro krystalizaci minerálních roztoků. Horký vodný roztok původem magmatický, meteorický, metamorfní či smíšený proniká rupturními strukturami, cirkuluje, proniká do okolí, nabohacuje se či ochuzuje a spolu s postupných chladnutím krystalizuje. Tímto způsobem vyplňuje prostor dislokací a tvoří žíly a tělesa impregnačního a metasomatického zrudnění (Nouza, 1986).

3.2. Primární hydrotermální ložiska stříbra

3.2.1. Žilná polymetalická Pb-Zn-Cu ložiska se stříbrem

Ložiska této rudní formace můžeme rozdělit podle mnoha kritérii (stáří, převaha některého kovu, ...), nejčastěji se však dělí na ložiska metasomatická a žilná. Metasomatická ložiska se nacházejí v prostředí karbonátových hornin, kde ruda nahrazuje karbonáty. Teplotně se jedná o ložiska mezotermální (200 – 300º C) a epitermální (50 - 200º C) a nacházející se v kontaktu intruze s karbonátovou horninou. Příkladem metasomatického ložiska je ložisko Bingham v USA ve státě Utah. U žilných ložisek se mineralizace váže na systém trhlin a puklin, který vyplňuje. Dává tak vzniknout pravým ložním žílám i žílám nepravým a impregnačním tělesům často obsahujícím rudní sloupy. Ložiska vázaná na výplň dislokací je možno nazývat jako zónová (termín z uranových ložisek). Obsahy stříbra na ložiscích se různí, od hlavního po vedlejší produkt. Představitelem světových žilných ložisek jsou ložiska Freiberg v Německu, Příbram v České Republice, Coeur d'Alene v USA ve státě Idaho, Keno Hill v Kanadě a množství dalších. Velikost ložisek je nejčastěji střední a malá (Nouza, 1986).

Ložisko Příbram-Březové Hory představuje náš nejvýznamnější historický rudní revír polymetalického Pb-Zn-Cu zrudnění se stříbrem. Příbramský rudní revír o celkové rozloze asi 60 km² zahrnuje ložiska střední až menší velikosti a kromě polymetalického zrudnění je v části revíru vyvinuta i uranová mineralizace. Mezi polymetalická ložiska revíru patří ložisko Březové Hory, Bohutín – Řimbaba, Vrančice či Radětice (Bernard a Pouba a kol., 1986). Hlavní těženou surovinou příbramských rudních žil bylo stříbro a olovo, jako vedlejší kov se získával antimon, měď, železo, uran, cín, bismut a zlato. Příbramský rudní revír leží v blízkosti hranice mezi tepelsko-barrandienskou jednotkou a středočeským plutonem. Ložiska jsou kumulována v blízkosti jílové rozsedliny SV-JZ směru. Rudní žíly pronikají algonkickými břidlicemi a převážně drobovými kambrickými klastickými sedimenty (Koutek, 1964).

3.2.2. Žilná ložiska pětiprvkové formace (Ag-Ni-Co-Bi-As)

V rámci pětiprvkové formace Ag-Ni-Co-Bi-As vystupují prvky s různou geochemickou afinitou. Zatímco kobalt a nikl jsou typické pro bazická magmata, stříbro a bismut tíhnou k magmatům kyselým. Různorodé zastoupení prvků a minerálních asociací v pětiprvkové formaci je výsledkem dlouhého a vícefázového

hydrotermálního procesu. Pětiprvková formace se někdy vyskytuje spolu s uranovou mineralizací. Díky podobnosti mineralizací se ložiska polymetalická a pětiprvková mohou často doprovázet, nejsou však geneticky shodná a proto jsou systematicky zařazena do vlastní kategorie. Mezi významné představitele pětiprvkové formace patří ložisko Kongsberg v Norsku, Jáchymov v České Republice či ložisko Bou-Azzer v jižním Maroku (Nouza, 1986).

3.2.3. Ložiska porfyrového typu

Porfyrová ložiska představují nejvýznačnější zdroj Cu (50-60% světové produkce) a Mo (95% světové produkce). Jsou ale i významným vedlejším zdrojem Au, Ag, a Sn (Sinclair, 2007). Typickým prostředím porfyrových ložisek jsou kořenové části vulkanických komplexů (ostrovní oblouky) či oblast nad linií subdukční zóny (západní okraj Severní Ameriky – Kordilery, Jižní Ameriky – Andy) (Zimák 2005, Nouza, 1986). Ložiska jsou charakteristická svou nesmírnou rozlohou, obrovskými zásobami, nízkou kovnatostí vtroušeného impregnačního zrudnění vázanou na intermediální-kyselé porfyrické horniny, a systémem alterací. Přestože se ložiska porfyrového typu nacházejí ve vulkanických oblastech, je zdroj jejich zrudnění původu plutonického. Zdrojem energie pro hydrotermální systém jsou intruzivní plutonické horniny. Fluida mají v počátku vývoje ložiska magmatický původ, vysokou teplotu (600-700° C) a jsou nositelem zrudnění (Berger a kol., 2008). V pozdějších fázích dochází ke smíšení povrchových meteorických roztoků s magmatickými a k jejich ohřátí a začlenění do rozsáhlého hydrotermálními cyklu. Rozlišujeme porfyrová ložiska podle minerálním asociace primárního zrudnění na Cu, Cu-Mo, Cu-Mo-Au, Cu-Au, Au, Mo, W-Mo, Sn, Sn-Ag a Ag. Porfyrová Ag ložiska, na kterých Ag představuje hlavní těženou surovinu, jsou málo zastoupena. Ruda Ag-porfyrových ložisek je tvořena freibergitem, stephanitem, akantitem, sfaleritem a galenitem. Vedlejšími minerály jsou křemen, fluorit a kalcit. Příkladem takového Ag-porfyrového ložiska je ložisko Real de Angeles v Mexiku (Sinclair, 2007).

3.2.4. Ložiska hydrotermální skarnová

Skarny jsou kontaktně matamorfované nečisté vápence nebo dolomity postižené metasomatickými procesy, které jsou zdrojem mineralizačních roztoků. Mezi suroviny získávané ze skarnových ložisek patří Fe, W, Cu, Pb-Zn, Mo, Au, Ag, U, Sn či prvky vzácných zemin (skandium, yttrium, lanthanoidy). Stříbro se váže na galenit-sfaleritové zrudnění Pb-Zn skarnů a nabývá formy čoček, hnízd a žil. Jako vedlejší produkt se stříbro získává také ze skarnových ložisek jiných kovů, např. Mo-scheelitové rudy z ložiska Tyrny Auz na Kavkaze (Nouza, 1986). Cox (1992, b) sumarizuje mineralogii Pb-Zn skarnů jako galenit, sfalerit, pyrhotin, pyrit, magnetit, chalkopyrit, bornit, arsenopyrit, scheelit, bismutin, stannin a fluorit, kde sříbro a zlato nevytváří vlastní minerály. Příkladem Pb-Zn-Ag skarnového ložiska ve světě je ložisko Darwin v jižní Kalifornii. V širším okolí ložiska se nachází také Cu a W-bohaté žíly. Skarnová ložiska jsou často značně zonální a různí se v závislosti na mineralogickém složení, objevují se magnetické anomálie. Skarn je mineralogicky představován granátem, epidotem a idiocrasem a ruda je tvořená pyritem, sfaleritem, chalkopyritem a galenitem. Stříbro nacházíme v galenitu (lokálně nabohacený bismutem), v menší míře v tetraedritu a tennantitu (Newberry a kol., 1991).

3.2.5. Ložiska typu Mississippi Valley

Ložiskový typ Mississippy Valley zastupuje celou řadu epigenetických ložisek Pb-Zn rud v karbonátových horninách. Jedná se o ložiska uložená v sedimentárních komplexech, která vznikla blízko povrchu (na kontaktu litosféry a hydrosféry) v prostředí sedimentačních pánví, v předpolí pásemného horstva či v její

předhlubni (Zimák, 2005). Ložiska se povětšinou vyskytují v dolomitech a vápencích kambrického a ordovického, devonského a karbonského a triasového stáří. Sedimentační prostředí je narušeno tektonikou, která vede k deformacím a porušení sedimentů. Dochází k chemické brekciaci, při které do rozpukaného prostředí pronikají horké epitermální (50-200° C) minerální roztoky, které rozpouštějí horninové prostředí a přinášejí zrudnění. Typickými minerály těchto ložisek jsou sfalerit, galenit, pyrit, markazit, dolomit, kalcit a křemen. Ložiska jsou často velkého rozsahu až 1000 km² (Leach a kol. in du Bray, 1995).
Jako příklad ložiska typu Mississippi Valley s přítomností stříbra můžeme uvést ložisko Pb-Zn rud v jižním Missouri či Apalačské Zn-rudy v Tennessee. V obou případech se jedná o stratiformní uložení rud. Ruda vyplňuje vrstvy s větší porozitou. Ložisko ve státě Missouri je tvořeno převážně dolomitem, místy se vyskytuje pískovec, slepenec a vápnitá břidlice. Stáří ložiska je v rozmezí kambrium až spodní ordovik. Hlavními rudními minerály jsou galenit, sfalerit, chalkopyrit, pyrit a markazit. Dalšími rudními minerály jsou bornit, siegenit, tennantit, baryt, bravoit $(NiFeCo)S_2$ – řada pyritu, covellin, digenit, arssenopyrit, fletcherit, pyrhotin, magnetit a další. Obsahy stříbra v rudě činí 30 ppm. (Briskey in Cox a Singer, 1992, b).

3.2.6. Ložiska v klastických sedimentech

Nejvýznamnějším představitelem je jedinečné ložisko Silver Reef v USA ve státě Utah. Nositelem mineralizace byl studený vodný roztok (roztok stejné teploty jako prostředí, kterým procházel), který pronikal triasovým pískovcem a impregnoval jej (Nouza, 1986). Ložisko je tvořeno třemi stratiformními polohami vtroušené rudy. Pod hladinou podzemní vody se nacházejí primární akantitové rudy a selenidy Ag v minerální asociaci s chalkozínem a ryzí mědí. Nad hladinou podzemní vody je sekundární oxidické pásmo tvořené kerargyritem, malachitem, hydroxidy Fe aj. (Havelka a Rozložník, 1990). Významnou složku zdejší mineralizace dále vytvoří halogenidy stříbra (chlorargyrit) či ryzí stříbro (Nouza, 1986). Dalším příkladem tohoto typu ložiska je ložisko Brash Creek ve státě Colorado (Havelka a Rozložník, 1990).
Přítomnost stříbra v pískovci můžeme dále nalézt na ložiscích, kde se vyskytují rudy Pb-Zn, např. ložisko Yava (Silvermine) v Kanadě, George Lake v Kanadě či ložisko Laisvall ve Švédsku. Zrudnění představují tenké plošně rozsáhlé stratiformní polohy galenitu a sfaleritu. Ruda se skládá z galenitu, sfaleritu, pyritu a v menším množství z chalkopyritu, pyrhotinu, tetraedritu, tennantitu, freibergitu, bournonitu, bornitu, anglesitu a dalších minerálů rudní i nerudní povahy. Stříbro se vyskytuje v omezeném množství pouze na rozsáhlejších ložiscích. Stříbro je v takovém případě nabohaceno v nejspodnějších partiích ložiska (Briskey in Cox a Singer, 1992, a).

3.2.7. Metasomatická ložiska typu Manto

Termín „Manto“ pochází ze španělštiny a užívá se jako označení plochých rudních těles. Je široce používaný pro polymetalická metasomatická ložiska Ag, Pb, Zn (Au, Cu, Sn, Bi jako vedleší produkt) v Mexiku. Zdrojem zrudnění jsou horké hydrotermální roztoky pocházející z felsických intruzí, pronikající skrze poruchy a zlomové struktury. Zrudnění má formu masivních čoček, sloupů a žil sulfidů (galenit, sfalerit, pyrit a další) v prostředí karbonátových hornin s intruzemi granitu či křemenného monzonitu, možno přítomnost skarnů. Ruda se vyznačuje vysokým obsahem stříbra a přítomností Sn a W (Nelson, 2005). Mineralizace na ložisku má zonální charakter, od centra je mineralizační sekvence následující: enargit, sfalerit, argentit, tetraedrit, digenit, chalkopyrit a vzácně bismutin. Dále pokračuje zrudnění ve formě galenitu, sfaleritu, tetraedritu, proustitu, pyrargyritu, vzáčně se objevuje jamesonit, jordanit, bournonit, stefanit a polybazit, v nejvzdálenějších částech ložiska se nachází sfalerit s rodochrozitem. Rozšířenými minerály je křemen, pyrit, markazit a baryt. Místy je možné vzácně nalézt sylvanit, calaverit či zlato . Příkladem ložisek typu Manto ve světě jsou např. ložiska Santa Eulalia, Naica, Velerdepa v Mexiku, Eureka v Nevadě či East Tintic v USA ve státě Utah (Morris in Cox a Singer, 1992).

3.2.8. Epitermální ložiska se vztahem k felsickým intruzím

Jako příklad nám poslouží model polymetalických žil a Au-Ag-Te žil podle Coxe a Bagbyho (Cox a Singer, 1992). Polymetalické křemen-karbonátové žíly nesoucí Ag-Pb-Zn zrudnění jsou ve vztahu k žílným intruzím v sedimentárních či metamormovaných horninách. Horninové prostředí těchto žil představují vápenatoalkalické až alkalické horniny, od dioritu po granodiorit, od monzonitu po monzogranit, ve formě menších intruzí a žilných rojů v sedimentech a metamorfitech horninového prostředí. Mineralogickou stránku těchto žil vytváří přírodní zlato a elektrum s pyritem, dále sfalerit, chalkopyrit, galenit, arsenopyrit, tetraedrit-tennantit, Ag-sulfosole, argentit a hematit. Žilovina se dále skládá z křemene, kalcitu, dolomitu, ankeritu, sideritu, rodochrozitu, barytu, fluoritu, chalcedonu a aduláru. Z geochemického hlediska jsou polymetalické žíly Ag-Pb-Zn zajímavé pro obsah prvků Zn, Cu, Pb, As, Au, Ag, Mn a Ba. Zonálnost zrudnění od středu přechází z Cu-Au mineralizace, přes Pb-Ag mineralizaci až k minerálům Mn na okrajích. Příklady ve světě jsou početné, např. Ložisko Keno Hill-Galena Hill v Kanadě, Mammoth – St. Anthony v USA ve státě Arizona či ložisko Gray Eagle v USA ve státě Montana (Cox in Cox a Singer, 1992, a).
Dalším příkladem polymetalických žil se vztahem k felsickým intruzím jsou Au-Ag-Te žíly, které se vážou na žilné nebo výlevné horniny typu syenit, monzonit, diorit, fonolit, monchiquit, vogesit či na bazalty šošonitické série (Si-nenasycené, s nízkým obsahem Ti). Typickým prostředím těchto žil jsou vulkanická centra, okraje kalder a výplň kalderové brekcie. Žíly tvoří calaverit, sylvanit, hessit, coloradoit, pyrit, galenit, sfalerit, tetraedrit, stibnit a z dalších minerálů žiloviny záhněda, kalcit, fluorit, baryt, celestit, roscoelit (světlá slída s obsahem vanadu) a adulár. Au-Ag-Te žíly můžeme nalézt např. na ložisku Cripple Creek, Gold Hill či LaPlata v USA ve státě Colorado nebo na ložisku Emperor mine na Fiji (Cox a Bagby in print Cox a Singer, 1992).

3.2.9. Epitermální ložiska spjatá se subaerickými felsickými až mafickými výlevnými horninami

Jedná se povětšinou o ložiska zlata křemenné a křemen-alunitové formace. Hostujícími horninami bývají ryolit, dacit, andezit a jejich různé přechodné formy (ryodacit, aj.). Zdrojem energie pro hydrotermální cyklus a zdrojem zrudnění mohou být např. horké skvrny, vulkanické oblasti s geotermálním systémem či ryolitové dómy. Takovým ložiskem je McLaughlin v Kalifornii či Round Mountain v Nevadě. Rudními minerály těchto ložisek bývá ryzí zlato, pyrit, stibnit, realgar nebo arsenopyrit, sfalerit, chalkopyrit, fluorit nebo jiná minerální řada - zlato, Ag-selenidy či teluridy a pyrit. Kromě vysokého obsahu Au, As, Sb, Hg a Tl v systému je zajímavý vzrůstající obsah Ag s hloubkou a naopak s hloubkou klesající obsah As, Sb, Tl a Hg (Berger in Cox a Singer, 1992).
Mosier a kol. (in Cox a Singer,1992) vyčleňují několik modelů epitermálních žilných ložisek zlata podle konkrétního světového ložiska (Comstock v Nevadě, Sado v Japonsku, Creed v Coloradu, aj.). Společné pro tyto epitermální žilné systémy je vazba na dacit, ryolit, andezit, v asociaci se sedimentáními horninami. Ložiska čerpají svou energii i mineralizační fluida z vulkanicko-hydrotermálních systémů nebo z geotermálního systému. Na ložisku zlata Comstock v Nevadě jsou zlato, elektrum, Ag-sulfosole a argentit uloženy v křemen adulárových žilách typu “vuggy quartz-adularia veins” (došlo k rozpuštění živců a dalších minerálů z původní horniny pomocí horkých kyselých roztoků a výsledná hornina je tvořena převážně z křemene a aduláru). Ložisko vykazuje vyšší hodnoty Au, As, Sb, Hg nebo kombinaci prvků Au, As, Cu nebo Au, Ag, Pb, Cu, místy se vyskytuje Te a W. Minerály ložiska tvoří argentit, zlato až elektrum, Ag-sulfosole a naumannit. Spíše zřídka se vyskytuje galenit, sfalerit, chalkopyrit, teluridy, hematit a arsenopyrit. Nerudní minerály žiloviny jsou křemen, pyrit, adulár, kalcit, sericit, chlorit, baryt, fluorit, rodochrozit, kaolinit a montmorillonit (důsledek alterace). Rudní minerály představují jen málé procento z

celkového objemu rudního tělesa. Obdobným ložiskem ve světě je např. Guanajuato v Mexiku, Aurora v Nevadě, Taio v Japonsku či Silver City v Nevadě (Moiser, Berger a Singer in Cox a Singer, 1992).

4. MINERALOGIE STŘÍBRA

4.1. Stříbro

4.1.1. Základní charakteristika a využití Ag

Stříbro se nachází v periodické tabulce prvků v 11.skupině a v 5.periodě, atomové číslo 47. Ag se řadí spolu s Au, Pt, Pd, Ir, Rh, Os a Ru do skupiny drahých kovů. Stříbro vystupuje ve čtyřech mocenstvích (0, +I, +II, +III). V přírodě se vyskytuje stříbro ve formě dvou stabilních izotopů ^{107}Ag (51,82%) a ^{109}Ag (48,18%) (Butterman a Hilliard, 2005), existuje však 56 dalších radioaktivních izotopů stříbra, převážně uměle vytvořených (Hammond, 2000). Ryzí stříbro je bílý, vysoce lesklý kov, na vzduchu i ve vodě stálý. Při styku s vzdušnou sírou a ozonem je náchylné ke ztrátě lesku. Stříbro má vynikající elektrickou a tepelnou vodivost a zároveň nejnižší přechodový odpor. Stříbro má velmi dobrou opracovatelnost, vysokou kujnost a v porovnání se zlatem je tvrdší. Čisté stříbro nevykazuje toxicitu pro vyšší organismy, ovšem většina jeho solí je velmi jedovatá. Sloučeniny stříbra se ve tkáních usazují a mohou způsobovat zdravotní problémy jako je selhání ledvin či argyrie - onemocnění při kterém se sloučeniny stříbra akumulují v těle, v kůži, orgánech, typické je pro toto onemocnění šedavé až modravé zbarvení kůže i očního bělma. Koloidní stříbro je známo pro své baktericidní účinky, díky kterým se využívají při čištění vody (Hammond, 2000). Stříbro má díky svým výborným vlastnostem široké využití v elektrotechnice, využívají se jak slitiny stříbra, tak čisté stříbro jako pájka, jako materiál nepájivých kontaktů (přepínače, využívá se nízkého přechodového odporu) či ke tvorbě tištěných spojů. Dalšími oblastmi pracujícími se stříbrem a jeho sloučeninami je fotografický proces, šperkařství, zubní medicína, výroba zrcadel, autokatalyzátorů, ražba mincí a medailí, a jiné. V blízké budoucnosti můžeme očekávat další rozvoj supravodičů, katalyzátorů, baterií, zdokonalení systému čištění vody pomocí stříbra a širší využití jeho baktericidních účinků v oblasti medicíny a hygieny, ochrany dřeva a jiných (Silver Institute, 2011).

4.1.2. Podoby a výskyt Ag

Hojnost stříbra v zemské kůře činí 0.07 ppm. Nejvyšší koncentrace Ag nalézáme v bazaltických horninách (0,1 ppm) a vyvřelinách intermediálního složení (andezit a diorit, 0,07 ppm), o něco méně v ultramafických horninách a felsických granitoidech (0,05 ppm) (Heyl a kol.,1973). Stříbro se v přírodě vyskytuje v několika základních formách, jako ryzí kov či slitina, vytváří primární minerály a izomorfní příměsi pevných roztoků. Ryzí stříbro krystalizuje v kubické soustavě a jeho krystaly se vyvíjejí převážně jednosměrně, kostrovitě až dendriticky. Vytváří polytypní modifikace a často dvojčatí podle [1 1 1]. Má vysoký kovový lesk, je opakní a v tenkých vrstvičkách modře prosvítá. V odraženém světle má světle bílou barvu s krémovým nádechem. Nejznámější je slitina stříbra a zlata (>20% Au) nazývaná elektrum. Společně se zlatem vytváří stříbro neomezenou řadu pevného roztoku. Další příměsi mohou být Bi (do 10% - minerál chilenit), Cu (měďnaté stříbro), Hg (do 13% rtuťnaté stříbro), Sb (do 5% - animikit), As (huntilit). Agregáty vytváří spíše nepravidelné, v podobě tenkých až tlustých drátů, vrstviček, povlaků (Bernard a Rost a kol., 1992). Běžně se pro průmyslové i šperkařské účely vytváří slitiny dvou, tří a více prvků, pro získání žádoucích vlastností. Nejdůležitější jsou slitiny Ag s Cd, Cu, Au, Id, Pb, Hg, Pd, Sn, Zn, Li, Mg, Mn, méně časté jsou slitiny s Al, Ge, Ni, Si, Be, Ti (Butterman a Hilliard, 2005). Typickým místem výskytu stříbra jsou hydrotermální rudní žíly (Bernard a Rost a kol., 1992).

4.1.3. Minerály Ag

Stříbro je součástí nejméně 248 minerálů napříč skupinami sulfidů, sulfosolí, selenidů, teluridů, halogenidů, oxidů a síranů (Butterman a Hilliard, 2005). Mezi hlavní ložiskotvorné minerály patří ryzí Ag a jeho slitiny (72-100% Ag), argentit (kub.) a akantit (mon.) Ag_2S (87,1% Ag), proustit (trig.) Ag_3AsS_3 (65,4 % Ag),

pyrargyrit (trig.) Ag_3SbS_3 (59,8% Ag), polybazit (mon.) $(Ag,Cu)_{16}Sb_2S_{11}$ (62,1-84,9% Ag), stefanit (ort.) Ag_5SbS_4 (63,3% Ag). Mezi méně významné minerály patří miargyrit (mon.) $AgSbS_2$ (36,7% Ag), stromeyerit (ort.) AgCuS (53% Ag), chlorargyrit (kub.) AgCl (75,3% Ag) (Havelka a Rozložník, 1990; Bernard a Rost a kol., 1992). Nicméně, největší průmyslový význam mají izomorfní příměsi Ag v sulfidických rudách Pb-Zn, Cu-Pb-Zn a Cu. Iontový poloměr stříbra 1,13 Å a mocenství +I je velmi blízké mědi (0,96 Å), díky čemuž ji může stříbro v mnohých minerálech zastupovat (Heyl a kol.,1973).Podle statistik Silver Institute k roku 2012 bylo z primárních zdrojů stříbra vytěženo pouze 28% světové produkce Ag, zbývajících 72% náleží Au, Pb-Zn a Cu rudám. Celosvětově se za rok 2012 vytěžilo 24 478 t Ag a 7 897 t Ag se získalo přepracováním starého Ag důlního odpadu (Silver Institute, 2013).

4.2. Hlavní ložiskotvorné minerály

Stříbro je prvkem chalkofilním, tedy prvkem se silnou vazbou k síře a tvorbě sulfidů, často vystupuje jako jejich izomorfní příměs. Cca 70% veškeré produkce stříbra pochází z izomorfních příměsí polymetalických rud. Stříbro nejvíce substituuje za původní kov v galenitu, chalkopyritu a sfaleritu. Hodnoty stříbra mezi koexistujícím galenitem a sfaleritem se pohybují v rozmezí od 50:1 do 100:1 (Heyl a kol.,1973). Stříbro vytváří s galenitem pevný roztok. Silně Ag-nabohacenými minerály jsou tetraedrit a tenantit. Stříbro můžeme nalézt jako drobné inkluze argentitu (Ag_2S), tetraedritu ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$), tenantitu ($Cu_{12}As_4S_{13}$), Ag-Sb či Ag-Bi sulfosolí v Ag-galenitu (Heyl a kol.,1973).

4.2.1. Galenit PbS

Starším názvem leštěnec olověný či blejno olověné je olověně šedý minerál se silným kovovým leskem. Krystalizuje v kubické soustavě a v prostorové grupě *Fm3m* (*a*=5,936, Z=4). Krystaly mají nejčastěji kubický, oktaedrický, výjimečně destičkovitý, sloupcovitý či kostrovitý tvar. Zpravidla se vyskytuje ve formě krychle nebo spojky krychle s oktaedrem nebo rombododekaedrem. V odraženém světle je čistě bílý, může mít jemně narůžovělý odstín. Galenit obsahuje mnoho stopových prvků, nejdůležitějšími jsou Ag, Bi a Sb, dále se může vyskytovat příměs As, Cd, Se, Te či Tl. Přítomnost prvků v galenitu je způsobena jemným prorůstáním heterogenních fází nebo rozpadem pevných roztoků. Galenit je neomezeně mísitelný s clausthalitem (PbSe), což vysvětluje zvýšené obsahy Se v galenitu (Bernard a Rost a kol., 1992). Tvoří minerální asociaci se sfaleritem, markazitem, pyritem, chalkopyritem, tetraedritem, minerály stříbra, sideritem, kalcitem, barytem, křemenem a dalšími hydrotermálními minerály. Vyskytuje se v prostředí hydrotermálních rudních žil, na ložiskách kontaktní metamorfózy, v pegmatitech a vzácně také ve vápencích a dolomitech. Galenit je nejdůležitější rudou olova a stříbra (Anthony a kol., 1990).

4.2.2. Sfalerit ZnS

Starším názvem blejno zinkové je minerál hnědé, žluté, šedé až modravě černé, červené, zelené, bíle až bezbarvé barvy s matným až diamantovým leskem na štěpných plochách. Velkou roli v barevnosti hraje široké množství příměsí. Standardně obsahuje do 26% Fe a jeho vzorec může být (Zn,Fe)S. Sfalerit s vysokým obsahem Fe je až černý (odrůdy marmatit a christofit). Další příměsi představuje Mn, Hg, Cd (hnědavá barva v pegmatitech), Cu + In (tmavě hnědý), As a stopová množství Ag, Ga, Ge, Ni, Pb, Se, Sn. Sfalerit krystalizuje v kubické soustavě a prostorové grupě $F\bar{4}3m$ (*a*=5,4060, Z=4) (Bernard a Rost a kol., 1992). Je polymorfní s matraitem (hex.) a wurzitem (hex.) (Anthony a kol., 1990). Tvar krystalů je převážně tetraedrický a kubooktaedrický. Krystaly jsou často nepravidelně vyvinuty, zdvojčatělé (nejčastěji podle [1 1 1] a [1 1 2]) nebo s nedokonalými plochami. Krystalové plochy bývají rýhované v důsledku mnohých srůstů (kontaktní, lamelovité, penetrační). Sfalerity bývají průsvitné až opakní u temných variet. Častá je zonální struktura sfaleritu, kterou vytvářejí vtroušeniny chalkopyritu, cubanitu, staninu a pyrhotinu po rozpadu pevných roztoků. Vryp je světle žlutý až hnědošedý, v závislosti na složení. V odraženém světle je světle šedý s modravým odstínem, časté jsou červené, hnědavé až bělavě žlutavé vnitřní reflexe. Pod UV světlem sfalerit fluoreskuje modře, žlutě, oranžově až červeně (Bernard a Rost a kol., 1992). Vytváří

minerální asociaci s galenitem, chalkopyritem, markazitem, pyrritem, fluoritem, barytem, křemenem a dalšími hydrotermálními minerály. Vyskytuje se v širokém rozpětí od nízkoteplotní po vysokoteplotní hydrotermální podmínky, dále v uhlí, vápencích a sedimentárních ložiscích. Sfalerit je nejdůležitější rudou zinku (Anthony a kol., 1990).

4.2.3 Tetraedrit $Cu_{12}Sb_4S_{13}$

Tetraedrit je ocelově šedý až železně černý, kovově lesklý, křehký minerál místy s pestrými náběhovými barvami, barva vrypu černá až červenohnědá. Je opaknί, pouze ve velmi tenkých úlomcích je průsvitný. V odraženém světle je světle šedý, možno do hněda s červenými vnitřními reflexemi. Jeho název je přímo odvozen od většinového tetraedrického tvaru krystalů (do 15 cm). Nicméně, mohou se vyskytovat krystaly plochých a zaoblených tvarů. Tetraedrit krystalizuje v kubické soustavě a prostorové grupě $I\bar{4}3m$ (a=10,23 – 10,55; Z=2). Krystalovou mřížkou je podobný sfaleritu, dvojčatění podle [1 1 1]. Do struktury tetraedritu vstupuje velké množství různých prvků. Významné jsou plynulé izomorfní řady tetraedrit-tennantit (As) a tetradrit-freibergit (Ag) (Bernard a Rost a kol., 1992). Řada tetraedrit-tennantit bývá v anglické literatuře označována souhrným názvem fahlore a je důležitou nositelkou Ag-zrudnění na polymetalických ložiscích Pb-Zn-Cu (Staude a kol., 2010). Parametr a buňky se zvětšuje se zvýšeným obsahem Ag a Hg. Cu^{1+} může být zastupováno Cu^{2+}, Fe^{2+}, Zn a Hg; pozici Sb zastupuje Bi a Te; S může být nahrazeno Se a Te. Hg-bohatá odrůda tetraedritu se nazývá schwazit, annivit představuje odrůdu bohatou Bi. Vyskytuje se kusově nebo vytváří jemně až hrubě zrnité agregáty, často prorůstá s jinými sulfidickými merály (Bernard a Rost a kol., 1992). Tetraedrit se nejčastěji vyskytuje v asociaci s chalkopyritem, galenitem, sfaleritem, pyritem, bornitem, akantitem, kalcitem, dolomitem, sideritem, barytem, fluoritem a křemenem. Tetraedrit je typickým minerálem hydrotermálních rudních žil (převážně Cu-mineralizace) a ložisek nízko až středněteplotní kontaktní metamorfózy (Anthony a kol., 1990).

5. VAZBA STŘÍBRA A FUNKCE TEPLOTY

5.1. Obsahy Ag v galenitu

Stříbro se v galenitu vyskytuje ve dvou základních podobách. Buď jako izomorfní příměs v krystalové struktuře nebo jako inkluze Ag-minerálu např. při rozpadu pevných roztoků nebo prorůstání fází. Aby mohlo dojít k substituci Ag^+ za Pb^{2+} je nezbytné nastolit elektrickou neutralitu krystalové struktury. To je možné při tzv. heterovaletní substituci. Se stoupající teplotou je subtituce snadnější, protože se strukturní pozice zvětšují a ionty s větším iontovým poloměrem lépe proniknou a usadí se na nových pozicích (http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_1_8_struktura/kap_1_8_struktura.htm#1.8.3. 10.7.2013). V případě galenitu je $2Pb^{2+}$ nahrazováno Ag^+Bi^{3+}, případně Ag^+Sb^{3+}. Takováto substituce vysvětluje existenci vysokoteplotních fází $AgBiS_2$ a $AgSbS_2$ s neuspořádanou PbS strukturou a proměnlivým množstvím Ag a Bi (Sb). Možné jsou další podoby substituce, např. Pb^{2+} = $2Ag^+$ nebo $3Pb^{2+}$ je nahrazeno $2Bi^{3+}$ (Sb^{3+}) vakancemi (Bernard a Rost a kol., 1992). V případě substituce Pb^{2+} = $2Ag^+$ je podle van Hooka (1960, in Costagliola a kol., 2003) maximální možná rozpustnost Ag_2S v PbS zbruba 0,4 mol% při teplotě 615ºC. Pakliže je Ag doprovázeno Sb anebo Bi je substituce Ag^+ + $(Sb, Bi)^{3+}$ =$2Pb^{2+}$ účinnější. Ag^+ a Sb^{3+} (Bi^{3+}) plně obsadí oktaedrické pozice po Pb^{2+}. Obsah rozpuštěného Ag v galenitu stoupne až na 9,4 hm.% při teplotě 350-400 ºC (Foord a kol., 1988; Foodr a Shawe, 1989; in Costagliola a kol., 2003). Nejčastějšími inkluzemi Ag-minerálu v galenitu bývá akantit, diaforit, freibergit, matildit, proustit, pyrargyrit, sfalerit a další (Bernard a Rost a kol., 1992). Na ložiscích Pb-Ag rud se Ag může vyskytovat v podobě inkluzí argentitu, tetraedritu, tenantitu a AgBi a AgSb sulfosolí v galenitu. Naopak přítomnost čistého kovového Ag v přírodním galenitu je poměrně vzácná (Costagliola a kol., 2003). Experimenty Wernicka a Van Hooka (1960, in Heyl a kol., 1973) dokazují, že se vzrůstající teplotou dochází k úplné mísitelnosti v systémech galenit-miargyrit ($AgSbS_2$), galenit-matildit ($AgBiS_2$) a mezi matilditem a jeho Se-obdobou ($AgBiS_2$-$AgMiSe_2$).

Malakhov (1969, in Heyl a kol., 1973) provedl analýzu 204 vzorků galenitů a na základě poměru mezi cínem a bismutem vyvodil, že nízký poměr Sb/Bi je typický pro vysokoteplotní galenity a vysoký poměr Sb/Bi dobře reprezentuje galenity vzniklé za nízkých teplot.

Při zkoumání chemické vazby Ag v galenitech se Costagliola a kol. (2003) zaměřili na studium krystalových jader galenitů. Neboť se jednalo o jádra krystalů, dá se předpokládat, že původ Ag v galenitu je primární, tedy že pochází z původního roztoku a vznikal spolu s růstem galenitu. Pomocí elektronové paramagnetické rezonanční spektroskopie (EPR) a skenovací elektronové mikroskopie (SEM/EDS) určili valenci Ag. Jejich studie potvrdila, že v původním roztoku byly dostupné Sb, Bi, Cu a S. V závislosti na teplotě během krystalizace se Ag rozdělilo buď do vlastních minerálů a sulfosolí (freibergit, tetraedrit, pyrargyrit, aj.) a nebo se rozpustilo v galenitu. Postupné nabohacování roztoku PbS a Ag a jeho ochuzování o Sb a Bi vedlo ke krystalizaci Ag-fází na čerstvém galenitovém jádře. Následný růst galenitového krystalu tyto fáze uzamkl a odizoloval od dalších reakcí s fluidním prostředím. Výjimečné nálezy kovového Ag dokládají fyzikálně-chemické změny v krystalizačních podmínkách, které jsou vlastní hydrotelmálnímu prostředí.

5.2. Obsahy Ag v tetraedritu

Nejvíce Ag se vyskytuje jako izomorfní příměs v řadě tetraedrit-tennantit (As) či tetraedrit-freibergit (Ag). Freibergit je kubický minerál $(AgCuFe)_{12}Sb_4S_{13}$ jež obsahuje až 23% Ag, stechiometricky Ag převyšuje nad Cu, 32-42% Ag a 13-15% Cu. Pro tennantit $Cu_{12}As_4S_{13}$ je běžné velké množství izomorfních příměsí a zastupování. Příměs Sb a Ag vede v tennantitu ke zvyšování parametru *a* krystalové buňky (Bernard a Rost a kol., 1992). Tetraedrit je nejčastěji zkoumán v širším mineralogickém pojetí, známém pod označením fahlore, tedy Ag-nosná ruda, jež je tvořena převážně řadou tetraedrit-tennantit (Staude a kol., 2010). Standardní vzorec tetraedritu je $Cu_{10}(Fe, Zn)_2Sb_4S_{13}$ s množstvím substitucí Ag, Hg, Cu^{2+} a As. Obecný vzorec, jež se pokouší o co nejpřesnější vyjádření širokých variací ve složení a izomorfii je $(Cu, Ag)_6Cu_4(Fe, Zn, Hg, Cd)_2(Sb, As, Bi, Te)_4(S, Se)_{13}$ podle Johnsona a kol. (1986). Ve vzorcové jednotce tetraedritu může být podle Charlata a Lévyho (1974, in Johnson a kol., 1986) až 6 atomů Ag, nicméně, Johnsonova (Johnson a kol., 1986) studie složení tetraedritů ukazuje, že průměrně není ve vzorcové jednotce více než 6 atomů Ag, ale výjimečně může obsahovat až 10 atomů Ag na vzorcovou jednotku. V tetraedritu je možné sledovat chemickou zonálnost odpovídající vývoji chemismu hydrotermálního roztoku. Wu a Petersen (1977) studovali složení tetraedritů v rudních žilách revíru Casapalca v Peru, napříč krystalem od jádra po jeho okraj. Jádra tetraedritů obsahovala vysoké hodnoty Ag a Sn odpovídající počátečnímu složení roztoku a směrem k okraji se zvyšovaly. Okraje krystalů jsou mladší a obsahují více As a Cu. Zvětšující se množství Ag v okrajích krystalů naznačuje frakcionaci fluid v průběhu tvorby ložiska. Pozitivní korelace mezi Ag a Sn umožňuje Sn-bohatému tetraedritu uložit do své struktury více Ag než je tomu v případě tetraedritu chudého na Sn. Množství Ag v tetraedritu je dáno poměrem Sb^{3+}/As^{3+} a je také funkcí aktivity Ag^{+}/Cu^{+} v hydrotermálním roztoku, ze kterého tetraedrit vykrystalizoval (Wu a Petersen, 1977).

5.3. Obsahy Ag ve sfaleritu

Obsahy Ag ve sfaleritech nejsou ani ekonomicky zajímavé ani příliš rozšířené. Stopové množství Ag ve sfaleritu můžeme nalézt na ložiscích Pb-Zn rud, kde hlavním Ag-nosným minerálem bývá galenit nebo tetraedrit. Boyle a Jambor (1963) se věnovali zkoumání sfaleritů z rudního revíru Pb-Zn-Ag rud Keno Hill (Yukon). Ve všech zkoumaných vzorcích potvrdili přítomnost Ag, Cu, Pb, As a Sb. Většina objemu těchto prvků byla přítomna v podobě mikroskopických krystalů a uzavřenin chalkopyritu, tetraedritu a galenitu. Nicméně malé množství mohlo proniknout do struktury krystalové mřížky sfaleritu. Podobné iontové poloměry umožňují substituci Cu (1,35 Å), Cu^{2+} (1,72 Å) na pozici Zn (1,31 Å), Zn^{2+} (1,71 Å), nikoliv však substituci Pb, Pb^{2+} (1,24 Å). Ag se substituce nemůže účastnit díky odlišnosti náboje. Další možná

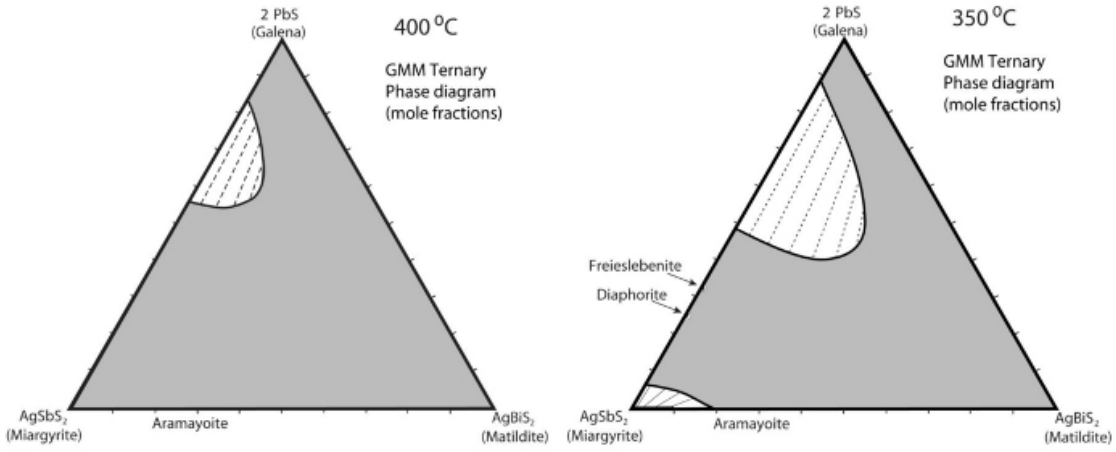
substituce stopových prvků je arsen nebo antimon na pozici síry.

Fryklund a Fletcher (1956) analyzovali vzorky sfaleritů z rudního revíru Coeur d'Alene (Idaho). Ag bylo zaznamenáno ve všech vzorcích. V jednom případě samotného krystalu sfaleritu, bylo naměřeno Ag, ale žádné Sb ani As. Tím autoři vyloučili jako možný zdroj Ag pyrargyrit (Ag_3SbS_3) či další sulfosole. Ag může podle Fryklunda a Fletchera (1956) pocházet z argentitu (Ag_2S), přírodního stříbra či z galenitových inkluzí. Zvýšený obsah Cu a Ag ve sfaleritu dává tušit velké množství inkluzí.

5.4. Obsah Ag jako funkce teploty

Geotermometrie využívá komplexních znalostí chemických reakcí a interakcí mezi minerály či roztoky a díky známému obsahu vybraných prvků dokáže upřesnit teplotu vzniku daného minerálu, minerálního uskupení, hydrotermální epizody či jiných významných mezníků spjatých se změnou teploty a chemismu.

Stříbro se do galenitu dostává pomocí párové substituce $Ag^{+} + Sb^{3+} = 2Pb^{2}$ a nebo $Ag^{+} + Bi^{3+} = 2Pb^{2}$. Chutas a kol. (2008) provedli řadu exmerimentů, kterými zkoumali chování Ag v systému Pb_2S_2-$AgSbS_2$-$AgBiS_2$ (galenit-miargyrit-matildit) při teplotách 350, 375, 400 °C. Při teplotě nad 441,7 °C vytváří galenit (α-galenit, kub., typ mřížky NaCl, *Fm*3*m*) úplný pevný roztok v trojsložkovém systému Pb_2S_2-$AgSbS_2$-$AgBiS_2$. Na mnohých ložiskách Ag-rud je primárním Ag-nosným minerálem α-galenit se stopovým množstvím diaforitu ($Pb_2Ag_3Sb_3S_8$), matilditu ($AgBiS_2$), miargyritu ($AgSbS_2$) a jiných Ag-minerálů. Molární poměr Ag/(Sb + Bi) těchto ložisek je blízký 1. Při utváření ložiska vzniká galenit časně a za poměrně vysokých teplot 280-370 °C. Pokud je většina Ag uložena ve vysokoteplotním α-galenitu s inkluzemi Ag-nosných minerálů (matildit, miargyrit, diaforit, stromeyerit,...), můžeme předpokládat, že tyto minerály jsou produktem retrográdní reakce probíhající během chladnutí v pevném stavu (odmíšeniny v galenitu), při níž došlo k přerozdělení Ag. V trojsložkovém diagramu se na spojnici galenit-miargyrit vyskytuje pole nemísivosti, ve kterém se α-galenit rozděluje na galenit s obsahem $AgSbS_2$ (miargyrit) vyšším nebo rovném 25% a galenit s nižším obsahem $AgSbS_2$. Galenit s vyšším obsahem miargyritové složky vytváří při teplotách nad 350 °C s miargyritem pevný roztok. Při teplotách pod 350 °C se vytváří stabilní diaforit, freieslebenit a miargyrit ($AgPbSbS_3$) na úkor galenitu s vyšším obsahem $AgSbS_2$ (viz. Obr. 1.). Jak proces chladnutí, postupuje pole nemísivosti se rozšiřuje na úkor α-galenitu (Chutas a kol., 2008). V kombinaci se studiem fluidních inkluzí může znalost rozdělení Ag v příslušném minerálním systému pomoci k potvrzení či zpřesnění teploty a podmínek panujících při tvorbě rudního tělesa.



Obr. 1. Fázové diagramy systému Pb_2S_2-$AgSbS_2$-$AgBiS_2$ při teplotách 400 °C a 350 °C (Chutas a kol., 2008).

Dalším příkladem retrográdních reakcí je Ag-Cu výměnná reakce popsaná Sackem a Goodellem (2002) na příkladu rudního revíru Julcani v Peru. Ag je v revíru vázáno na fahlore [~$(Cu, Ag)_{10}(Zn, Fe)_2(Sb, As)_4S_{13}$] (tetraedrit-tennantit). Molární poměr Ag/(Ag+Cu) silně koreluje v hojností výskytu fází Pb_2S_2-$AgSbS_2$-$AgBiS_2$ (galenit-miargyrit-matildit). Výměnná reakce probíhala během chladnutí v již pevném stavu. Docházelo k reakci mezi Cu-fahlore a miargyritem ($AgPbSbS_3$) obsaženým v galenitu za vzniku bournonitu ($CuPbSbS_3$) a Ag-fahlore. Bournonit vytvořil lemy kolem zrn fahlore a v Ag-fahlore je možné sledovat zonální nabohacení minerály stříbra. Poměr Ag/(Ag+Cu) ve fahlore je poměrně citlivý na teplotní výkyvy a je možné jej použít pro výpočet teploty zamrznutí výměnných reakcí. Postupem chladnutí docházelo ke vzniku sekundárních Ag-minerálů (aramayoit $Ag(SbBi)S_2$, pyrargyrit, diaforit a Bi-diaforit) jako produkt nemísivosti v systému Pb_2S_2-$AgSbS_2$-$AgBiS_2$. Teplota hydrotermální mineralizace byla díky minerálnímu složení a fázovým rovnováhám stanovena nad 320°C a výměna ustala na cca 220 °C (Sack a Goodell, 2002). Obdobný případ nabohacení Ag ve fahlore díky Ag-Cu výměnné reakci popsal Sack a kol. (2002) v rudním revíru Coeur d'Alene ve státě Idaho.

Minerální termometrie pomáhá určit teplotu vzniku minerálu, minerální parageneze či hydrotermální události. Existuje celá řada minerálních termometrů v závislosti na tom, v jakém/jakých minerálech ji budeme uplatňovat, v jakém horninovém prostředí, co o daném prostředí víme a co bychom se chtěli dozvědět. V případě studia ložisek Ag-Pb-Zn rud nám minerální termometrie pomáhá určit či zpřesnit teplotu, při které mohlo dojít v nabohacení Ag, původní teplotu během krystalizace (v tomto ohledu je užitečné studium fluidních inkluzí, při kterém se sleduje teplota a tlak, za kterých dochází k homnogenizaci vícefázových inkluzí, jedná se o podmínky panující během zrodu krystalu; Ďurišová a Hurai, 1991) nebo při jaké teplotě došlo k retrográdním reakcím a jejich zastavení.
Vypracování minerálního termometru v systému Ag_2S-Cu_2S-ZnS-FeS-Sb_2S_3-As_2S_3 a vytvoření rozsáhlé termodynamické databáze sulfidů a sulfosolí se již dlouhá léta věnuje a v praxi aplikuje Richard O. Sack s kolegy (Sack, 2000, 2005; Sack a Goodell, 2002,...).
Termodynamická databáze pro systém Ag_2S-Cu_2S-ZnS-FeS-Sb_2S_3-As_2S_3 je použitelná při teplotách nad 119 °C. Databáze obsahuje Gibbsovy energie koncových členů systému (fahlore, miargyrit, pyrargyrit, polybazit, skinnerit, stibnit, chalkostibnit, sfalerit,...) a model jejich rozpouštění a byla doplněna o parametry mísivosti As- a Fe-variací těchto minerálů (Sack, 2005). Studie potvrdily chemickou různorodost sulfosolí, Ag- a Sb-bohatý tetraedrit-tennantit (fahlore), k odmíšení dochází při teplotách pod 190 °C. Rozšíření databáze umožňuje přesnější výpočet izoterm pro Ag-bohaté fahlore v systému Ag_2S-Cu_2S-ZnS-FeS-Sb_2S_3-As_2S_3 a může být použito pro určení ryzosti zlata a teploty hydrotermální mineralizace či k určení retrográdního vývoje v Au a FeS_2 systémech. Sackův termometrický systém se potýká s otázkami, jaká je přesná povaha pole nemísivosti v Ag-fahlore, které se vyskytuje při teplotě 170 °C. Další problém představuje nejasný charakter (Zn, Fe)S fáze a jeho vliv na teplotu vzniku zrudnění. (Zn, Fe)S fáze představuje sfalerit, který má běžně méně než 15 mol. % FeS a je stabilní při teplotách hydrotermální mineralizace. Ovšem termodynamické vlastnosti (Zn, Fe)S sfaleritu určené pomocí CVM modelu (Cluster Variation Method) naznačují, že sfalerit s velmi nízkým obsahem Fe nemusí být stabilní při teplotách pod 380 °C (Sack, 2005).

Využití minerálního termometru může v praxi pomoci ložiskovým geologům při odhadu zdrojů Ag a Sb na ložiscích Ag-Pb-Zn rud. Na ložiscích s vysokým obsahem galenitu může pomoci určit odkud Ag a Sb pocházejí. Ag a Sb jsou velmi mobilní prvky, které dokáží migrovat na velkou vzdálenost během chládnutí (retrográdní reakce). V kombinaci s informacemi o stavbě a struktuře ložiska může fahlore představovat petrogenetický indikátor a informaci o Ag a Au mineralizaci na polymetalických hydrotermálních ložiscích. Nové petrologické studie, vedoucí k upřesnění a rozšíření termodynamických parametrů přispívají ke zlepšení databáze. Dalším směrem bádání, zkoumání a testování je způsobem, jakým se Fe a Zn rozděluje mezi sfalerit a Ag-fahlore (tetraedrit-tennantit) a dále rozdělení Ag a Cu mezi fahlore a pevný roztok

polybazit-pearceit (Sack, 2005).

6. NOVÁ POZOROVÁNÍ Z ČESKÝCH LOŽISEK

6.1. Fluidní inkluze

Studiu fluidních inkluzí na ložiscích blanické brázdy se ve své diplomové práci věnovala Zemfira Islakaeva (2011). Předmětem jejího zkoumání byly fluidní inkluze v žilovině z lokalit Ratibořické Hory, Hradové Stříbrnice a Zvěstov (ložisko Stříbrnice u Zvěstova). Pomocí optické mikrometrie byla stanovena koncentrace solí v inkluzích, tato data dále posloužila k určení teploty mineralizačního prostředí. V sedmi vzorcích (křemen, baryt a sfalerit) byly identifikovány převážně inkluze typu H_2O, které obsahují rozpuštěné soli NaCl, $MgCl_2$ a $FeCl_2$. Koncentrace solí kolísá v širokém rozmezí od 1,7 až 11 hm. % NaCl ekv., v závislosti na typu minerálu a inkluze (primární nebo sekundární). V inkluzích koncentrace solí s časem klesala. Teplota konečné homogenizace u primárních inkluzí nastala v rozmezí od 130 do 220 °C, u sekundárních se pohybovala od 60 do 150 °C. Data získaná z různých ložisek dosahují podobných hodnot. Reálné teploty vzniku rudních žil s ohledem na hloubku a tlak stanovila Islakaeva na 230 až 270 °C (Islakaeva, 2011).

6.2. Izotopové studium

Jan Stehlík (2011) svou diplomovou práci zaměřil na mineralogicko-geochemický rozbor rudniny a na izotopové složení karbonátů z ložisek blanické brázdy (Ratibořické Hory, Roudný, Stará Vožice, Hříva,Stříbrnice u Zvěstova). Celkově podrobil zkoumání 58 vzorků karbonátů, u 33 z nich bylo určeno izotopické složení. Jednalo se o vzorky sideritů, Fe-dolomitů, dolomitů a kalcitů. Hodnoty $\delta^{13}C$ se pohybují v rozmezí -8 až -17 ‰ PDB a hodnoty $\delta^{18}O$ se pohybují od 11 do 23 ‰ SMOW. Stehlík rozděluje podle izotopického složení karbonáty do tří skupin. V první skupině karbonátů se při krystalizaci uplatňovala fluida o teplotě 200 až 300 °C (hodnoty $\delta^{13}C$ -7 až -11 ‰ PDB). Druhé skupině odpovídala fluida o teplotě 150 až 200 °C ($\delta^{13}C$ -11 až -15 ‰ PDB) a u třetí skupiny krystalizovala fluida o teplotě 100 až 150 °C ($\delta^{13}C$ -15 až -23,5 ‰ PDB). Izotopická data poukazují na to, že zdrojem uhlíku ve fluidech mohlo být CO_2 vznikající dekarbonizací krystalického podloží a mísící se s uhlíkem organického původu (nízké hodnoty $\delta^{13}C$) vázaným v moldanubiku. Chemismus fluid byl proměnlivý a mohl se několikrát opakovat, o čemž svědčí růstová zonalita karbonátů způsobená různým poměřem Mg a Fe v přírůstkových zónách. Teploty krystalizace karbonátů Ag-ložisek odhaduje Stehlík (2011), po důkladném porovnání se studiem fluidních inkluzí, na 115 až 250 °C a v případě Au-mineralizace na ložisku Roudný na 125 až 300 °C.

6.3. Mineralogická charakteristika

Stehlík (2011) ve své diplomové práci prozkoumal na 94 vzorků z různých ložisek blanické brázdy. Jednalo se o 58 vzorků karbonátů a o 34 vzorků rudniny. Pro žilovinu je charakteristický mléčně zbarvený křemen vyskytující se v několika generacích. Karbonáty jsou oproti křemeni méně zastoupeny, vytvářejí povlaky na drůzách křemene. Občasně se vyskytují masivní karbonáty (siderit, kalcit, Fe-dolomit) světle hnědé, šedé, narůžovělé až bílé barvy, tvořící žilné výplně o X cm mocnosti. V karbonátových povlacích se místy vyskytují izolovaná zrna galenitu a pyritu, která je možné nalézt také jemně rozptýlená v šedém křemeni. Dalším častým minerálem žíloviny je hrubozrnný narůžovělý baryt. Nejčastějšími rudními minerály jsou galenit a sfalerit, jejichž zrna (až 5 mm) se vzájemně prorůstají. Galenit obvykle narůstá na starší křemen a si zachovává automorfní tvar. Se sfaleritem se vzájemně po trhlinách prorůstají. Sfalerit je průsvitný, tmavě hnědý až hnědočervený.

6.3.1. Rudní minerály

Hlavními rudními minerály jsou galenit a sfalerit, které se vzájemně prorůstají. Galenit bývá místy zatlačován mladším chalkopyritem. Ve všech vzorcích galenitu identifikoval Stehlík (2011) fáze Ag±Sb±S±Cu, které galenit zatlačují, prorůstají a vytvářejí v něm drobné inkluze. Galenit je značně

nabohacen inkluzemi Ag-minerálů (miargyrit, Ag-tetraedrit). Sfalerity ze Stříbrné Skalice jsou zajímavé velkým množstvím odmíšenin chalkopyritu, tento sfalerit dále zatlačuje starší zrna pyritu. Ovšem ve sfaleritu ani v galenitu nebyla nalezena příměs Ag. V dřívější literatuře se galenit a sfalerit blanické brázdy považoval za hlavní stříbronosný minerál (Nouza, 1988). Hlavním nositelem Ag je tetraedrit, který se vyskytuje společně s Ag±Sb±S±Cu fázemi, jako inkluze v galenitu, který intenzivně zatlačuje. Obsahy Ag v tetraedritu se pohybují v rozmezí 23,11 až 34,11 hm. % a dalším zajímavým prvkem je obsah Cu od 13,11 do 20,93 hm. %. Podle obsahu Ag rozděluje Stehlík (2011) tetraedrity na 2 typy, 1.typ dosahuje 20 hm. % Ag a 2. typ cca 30 hm. % Ag. Hlavním zdrojem Ag v rudnině je kromě Ag-tetraedritu také miargyrit ($AgSbS_2$), který tvoří inkluze v galenitu (Stehlík, 2011).

6.4. Minerální termometrie

Stehlík (2011) ve své diplomové práci aplikoval na vybrané vzorky minerální termometr v systému tetraedrit-sfalerit-miargyrit-pyrargyrit koncipivaný podle Sacka a kol. (2003). Z obsahů prvků Ag, Cu, Zn a Fe obsažených v tetraedritu vytvořil poměry Ag/Cu a Fe/Zn představující teploty rovnováhy všech složek systému. Tento minerální termometr je založen na výměnných reakcích mezi tetraedritem (v anglické literatuře se užívá nejčastěji termínu fahlore, který vyjadřuje řadu tetraedrit-tennantit) s koexistujícími sulfidy, která probíhá v pevném stavu. Teploty rovnováhy vypočtené ze vzorků Staré Vožice a Stříbrné Skalice spadají do rozměží 220 až 400 °C. V rámci jedné lokality se teplota pohybuje v rozmezí až 100 °C, což by mohlo poukazovat na různě rychlé ochlazování prostředí během pozdního vývoje mineralizace (Stehlík, 2011).

Nová data a aplikaci tohoto minerálního termometru mi pro účely této práce laskavě poskytl RNDr. Jiří Zachariáš, Ph.D. z přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. V souboru rudních vzorků odebraných z oblasti Stará Vožice bylo zkoumáno chemické složení galenitů a tetraedritů. V Geologickém ústavu Akademie Věd v Praze byly ve vzorcích galenitů změřeny obsahy Pb, Ag, Zn, Cu, Sb a S na vlnově disperzním analyzátoru (WDX, operátor RNDr. Zuzana Korbelová). Galenity obsahovaly malé množství Ag a Sb, (viz. Příloha č.1., Obr. 2.) , což napovídá existenci inkluzí Ag-Sb-S fází (miargyrit $AgSbS_2$, pyrargyrit Ag_3SbS_3, Ag-tetraedrit $Ag_{10}(Zn, Fe)_2Sb_4S_{13}$). Ve vzorcích tetraedritu byly kladně naměřeny obsahy Ag, Cu, Fe, As, Sb a S. Pro aplikaci minerálního termometru v systému Ag_2S-Cu_2S-ZnS-FeS-Sb_2S_3-As_2S_3 vypočítal RNDr. Jiří Zachariáš, Ph.D. isotermy pro teploty 170, 200, 250, 300 a 400 °C podle složení teraedritu, který je v rovnováze s miargyritem ($AgSbS_2$) a pyrargyritem(Ag_3SbS_3). Poměry Ag/Cu a Fe/Zn představují teplotu dosažení rovnováhy, tedy teplotu zastavení výměnných reakcí v pevném stavu. Po dosazení do grafu (viz. Příloha č. 1., Obr. 3.) můžeme odečíst, že se teploty mineralizace pohybují od 170 °C až zhruba 280 °C. Největší množství měřených vzorků spadá do teplotního rozmezí 200 až 250 °C. Můžeme usoudit, že nabohacení rudy stříbrem ve Staré Vožici probíhalo pomocí retrográdních výměnných reakcí během chladnutí, při kterém docházelo ke krystalizaci Ag-Sb-S fází jako je miargyrit či pyrargyrit.

7. DISKUZE

Vazba stříbra na ložiscích blanické brázdy byla v minulosti považována za zcela jednoznačnou. Stříbro bylo dle předpokladů vázáno izomorfně v galenitu. Takovýto model je obecně platný a funkčí, přičemž převládá subtituce $Ag^+ + (Sb, Bi)^{3+} = 2Pb^{2+}$ nad substitucí $Pb^{2+} = 2Ag^+$, neboť je podstatně účinnější a galenit je touto substitucí schopen pojmout až 9 hm. % Ag do své struktury. Nikoli však v případě blanické brázdy, kde je stříbro striktně vázáno na tetraedrit a Ag-Sb-S fáze (miargyrit, pyrargyrit, Ag-sulfosole), jak prokázaly současné výzkumy. Hydrotermální Ag-Pb-Zn mineralizace blanické brázdy vznikala v mezotermálním (200 až 300 °C) až epitermálního prostředí (50 až 200 °C). Ag je na polymetalických ložiscích blanické brázdy produktem retrográdních výměnných reakcí probíhajících v průběhu chladnutí při

teplotách zhruba 200 až 300 °C, v závislosti na podmínách panujících na konkrétní lokalitě. Z makroskopického studia rudních vzorků jsou jasnými favority mezi rudními minerály právě galenit a sfalerit, který může být také nositelem Ag-zrudnění. Ostatní rudní minerály jsou v menšině nebo se vyskytují ve formě inkluzí, skrytých v galenitu či tetraedritu, příp. sfaleritu. K určení teploty vzniku mineralizace nám pomáhají moderní analytické a spektroskopické metody, díky nimž můžeme lépe zkoumat chemické složení i fázové vztahy, a dále s nimi pracovat. Minerální termometrie podle Sacka se jeví jako užitečný nástroj k určování teploty vzniku sledované Ag-mineralizace.

8. ZÁVĚR

Tato práce shrnuje základní informace o geologii a mineralogii stříbronosných ložisek blanické brázdy a uvádí je do souvislostí se světovými typy ložisek stříbra. Hydrotermální Ag+Pb+Zn±Cu ložiska tvoří početnou rodinu Ag ložisek ve světě. Mineralizace vázána na zlomovou stukturu blanické brázdy při podrobnějším zkoumání ukázala, že hlavním Ag-nosným minerálem není galenit ani sfalerit, nýbrž tetraedrit a Ag-Sb-S (miargyrit, pyrargyrit, Ag-sulfosole) fáze. Bližší zkoumání složení tetraedritu a drobných Ag-minerálů může poskytnout data užitečná k určení teploty vzniku mineralizace. Využití termodynamické databáze a modelu rozpouštění Ag v systému za určitých teplot umožňuje sledovat vývoj, jakým rudní minerály prošly.

9. SEZNAM LITERATURY

Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C., 1990. *Handbook of Mineralogy. Volume I, Elements, Sulfides, Sulfosalts.* Mineral Data Publishing, Tuscon Arizona, USA, p 588

Berger B.B. *Descriptive model of hot-spring Au-Ag*. In: Cox D. P., Singer D. A. (ed.), 1992. Mineral Deposit Models. U. S. Geological Survey bulletin 1693.

Berger B.B., Ayuso R.A., Wynn J.C., Seal R.R., 2008. *Preliminary Model of Porphyry Copper Deposits*. U.S. Geological Survey, Open-File Report 2008-1321, 55 p

Bernard J.H., 1991. *Empirical types of ore mineralizations in the Bohemian Massif*. Ústřední ústav geologický, Praha, 181 str.

Bernard J.H., Pouba Z., Čadek J., Čadková Z., Havelka J., Hettler J., Chrt J., Klomínský J., Koutek J., Legierski J., Lomozová V., Morávek P., Mrázek P., Mrňa F., Pertold Z., Petránek J., Pokorný J., Reichmann F., Rus V., Sattran V., Skácel J., Šmejkal V., Šorf F., Tenčík I., Vaněček M.,1986. *Rudní ložiska a metalogeneze československé části Českého masívu*. Academia, Praha, 320 str.

Bernard J.H., Rost R., Bernardová E., Breiter K., Kašpar P., Lang M., Melka K., Novák F., Rost J., Řídkošil T., Slivka D., Ulrych J., Vrána S., 1992. *Encyklopedický přehled minerálů*. Academia, Praha, 704 str.

Boyel R.W., Jambor J.L., 1963. *The Geochemistry and Geothermometry of Sphalerite in the Led-Zinc-Silver Lodes of the keno Hill – Galena Area, Yukon*. The Canadian Mineralogist, April 1963, Volume 7., p. 479-496.

Briskey J. A. a) *Descriptive model of sandstone-hosted Pb-Zn*. In: Cox D. P., Singer D. A. (ed.), 1992. Mineral Deposit Models. U. S. Geological Survey bulletin 1693.

Briskey J. A. b) *Descriptive model of southeast Missouri Pb-Zn.* In: Cox D. P., Singer D. A. (ed.), 1992. Mineral Deposit Models. U. S. Geological Survey bulletin 1693.

Butterman W.C., Hilliard H.E., 2005. *Silver – Mineral Commodity Profiles*. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, Open-File Report 2004-1251, 40 str.

Costagliola P., Di Benedetto F., Benvenuti M., Bernardini G.P., Cipriani C., Lattanzi P.F., Romanelli M., 2003. *Chemical speciation of Ag in galena by EPR spectroscopy.* American Mineralogist, Volume 88, pages 1345-1350.

Cox D.P. a) *Descriptive model of polymetallic veins*. In: Cox D. P., Singer D. A. (ed.), 1992. Mineral Deposit Models. U. S. Geological Survey bulletin 1693.

Cox D.P. b) *Descriptive model of Zn-Pb skarn deposits*. In: Cox D. P., Singer D. A. (ed.), 1992. Mineral Deposit Models. U. S. Geological Survey bulletin 1693.

Cox D.P., Bagby W.C. *Descriptive model of Au-Ag-TE veins*. In: Cox D. P., Singer D. A. (ed.), 1992. Mineral Deposit Models. U. S. Geological Survey bulletin 1693.

Čech V., Kořan J., Koutek J., 1952. *Rudní ložiska v okolí Ratibořických Hor a Staré Vožice u Tábora.*

Přírodovědecké vydavatelství, Praha, Geotechnika, svazek 13, 72 str., 6 příl.

Ďurišová J., Hurai V., 1991. *Fluidní inkluze v minerálech*. Academia, Praha, 105 str.

Fryklund V.C.,Jr.; Fletcher J.D., 1956. *Geochemistry of Sphalerite from The Star Mine, Coeur d'Alene District, Idaho*. Economic Geology, volume 5, pp. 223-247.

Hammond C.R., 2000. *The Elements*. In: handbook of Chemistry and Physics, 81st edition, CRC press, ISBN 0849304814

Havelka J., Rozložník L., 1990. *Ložiska rud*. SNTL, Praha, 389 str.

Heyl A.V., Hall W.E., Weissenborn A.E., Stager H.K., Puffett W.P., Reed R.L. *Silver*. In: Brodst D.A., Pratt W.P. (ed.), 1973. United States Mineral Recources. Geological Survey Professional Paper 820, United States Government Printing Office, Washington, p. 587-596.

Chlupáč I., Brzobohatý R., Kovanda J., Stráník Z., 2011. *Geologická minulost České republiky*. Academia, Praha, 436 str.

Chutas N.I., Kress V.C., Ghiorso M.S., Sack R.O., 2008. *A solution model for high-temperature PbS-AgSbS$_2$-AgBiS$_2$ galena*. American Mineralogist, volume 93, pp. 1630-1640.

Islakaeva Z., 2011. *Studium fluidních inkluzí vybraných žilných ložisek Ag-Pb-Zn v blanické brázdě.* Diplomová práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, PřF UK, Praha, 48 str.

Johnson N.E., Craig J.R., Rimstidt J.D., 1986. *Compositional trends in tetrahedrite*. Canadian Mineralogist, Volume 24, pp 385-397.

Kořan J., Koutek J., 1947. *Rudní ložiska oblasti rudolfovské a jejich dějiny.* Státní geologický ústav Československé republiky, Geotechnika, svazek 2, 84 str.

Koutek J., 1964. *Geologie československých rudních ložisek, I. Ložiska českého jádra*. Státní pedagogické nákladatelství, Praha, 120 str.

Leach D.L., Viets J.B., Foley-Ayuso N., Klein D.P. *Mississippi Valley-Type Pb-Zn deposits.* In: du Bray E.A. (ed.), 1995. Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposit models. U.S. Department of The Interior, U.S. Geological Survey, open-file report 95-831

Mísař Z., Dudek A., Havlena V., Weiss J.,1983. *Geologie ČSSR. I, Český masív*. Státní pedagogické nakladatelství, Praha, 333 str.

Morris H.T. *Descriptive model od polymetallic replacement deposits.* In: Cox D. P., Singer D. A. (ed.), 1992. Mineral Deposit Models. U. S. Geological Survey bulletin 1693.

Mosier D.L., Singer D.A., Berger B.R. *Descriptive model of Comstock epithermal veins*. In: Cox D. P., Singer D. A. (ed.), 1992. Mineral Deposit Models. U. S. Geological Survey bulletin 1693.

Nelson J.L., 2005. *Polymetallic mantos Ag-Pb-Zn*.Yukon, May 2005, 6 str. Staženo: http://www.geology.gov.yk.ca/pdf/j01_polymetallic_mantos_ag_pb_zn.pdf 10.7.2012

Newberry R.J., Einaudi M.T., Eastman H.S., 1991. *Zoning and Genesis of the Darwin Pb-Zn-Ag Skarn Deposit, California: A Reinterpretation Based on New Data*. Economic Geology, Vol. 86, pp 960-982

Nouza R., 1986. *Ložiska stříbra*. Práce k aspirantskému minimu, katedra ložiskové geologie PřF UK, Praha, 118 str.

Nouza R., 1988. *Prognózní ocenění Ag-Pb-Zn mineralizace blanické brázdy.* Kandidátská disertační práce, katedra ložiskové geologie PřF UK, Praha, 143 str., 10 příl.

Novák V., 2002. *Topografická mineralogie jižních Čech 1966-1998*. Jelmo, České Budějovice, 359 str.

Petránek J., 1993. *Malá encyklopedie geologie*. JIH, České Budějovice, 248 str.

Sack R.O., 2000. *Internally consistent database for sulfides and sulfosalts in the system Ag_2S-Cu_2S-ZnS-Sb_2S_3-As_2S_3.* Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 64, No. 22, pp. 3803-3812.

Sack R.O., 2005. *Internally consistent database for sulfides and sulfosalts in the system Ag_2S-Cu_2S-ZnS-FeS-Sb_2S_3-As_2S_3: Update*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 69, No. 5, pp 1157-1164.

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

Sack R.O., Kuehner S.M., Hardy L.S., 2002. *Retrograde Ag-enritchment in fahlores from the Coeur d'Alene mining district, Idaho, USA*. Mineralogical Magazine, February 2002, Volume 66 (1), pp. 215-229.

Sack R.O., Lynch J.V.G., Foit F., Jr, 2003. *Fahlore as a petrogenetic indicatir: Keno Hill Ag-Pb-Zn District, Yukon, Canada.* Mineralogical Magazine, October 2003, Volume 67(5), pp. 1023-1038.

Silver Institute, 2011. *Future of Silver Industrial Demand*. Commissioned by the Silver Institute, prepared by GFMS Ltd, March 2011, 32 str. http://www.silverinstitute.org/site/publications/ 15.7.2013

Silver Institute, 2013. *World Silver Survey 2013 A Summary.* Produced for the Silver Institute by Thomson Reuters GFMS, 9 str. http://www.silverinstitute.org/site/publications/ 15.7.2013

Sinclair W.D., 2007. *Porphyry deposits*. In: Goodfellow W.D. (ed.), Mineral Deposits of Canada: A Synthesis of Major Deposit-Types, District Metallogeny, the Evolution of Geological Provinces, and Exploration Methods: Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication No. 5, p 223-243

Staude S., Mordhorst T., Neumann R., Prebeck W., Markl G., 2010. *Compositional variation of tennantite-tetrahedrite solid-solution series in Schwazwald ore district (SW Germany): The role of mineralization processes and fluid source.* Mineralogical Magazine, April 2010, Vol. 74 (2), pp. 309-339

Stehlík J., 2011. *Mineralogicko-geochemická charakteristika vybraných hydrotermálních mineralizací v blanické brázdě.* Diplomová práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, PřF UK, Praha, 44 str.

Wu I., Petersen U., 1977. *Geochemistry of Tetrahedrite and Mineral Zoning at Casapalca, Peru*. Economic Geology, Volume 72, pp. 993-1016.

Zimák J., 2005. *Ložiska nerostných surovin.* Studijní materiály, část 1., PřF UP Olomouc, katedra geologie, staženo: http://www.geology.upol.cz/Soubory/ 6.7.2012

http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_1_8_struktura/kap_1_8_struktura.htm#1.8.3. 10.7.2013