

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



Bc. Karel Pacák

Mikrochemismus křemene jako metalogenetický indikátor

Quartz microchemistry as metallogenetic indicator

Diplomová práce

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

Praha, 2016

Prohlášení:

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

V Praze, 22. 8. 2016

Podpis

Abstrakt

Oblast v okolí střeđočeského plutonu je jednou z nejvýznamnějších oblastí výskytu ložisek zlata v České republice. Ložiska tvořená hydrotermálním křemenem tvoří soubor dobře prozkoumaných lokalit zachycujících několik ložiskových typů - „inclusion related gold deposit“ (ložiska Petráčkova hora a Mokrsko) a „orogenic gold“ (ložiska Jílové u Prahy, Kasejovice). Mezi ložiska částečně podobná typu „orogenic gold“ patří ložiska Libčice u Nového Knína a Roudný u Vlašimi.

Na celkem 38 vzorcích z těchto pěti lokalit bylo provedeno zhruba 228 měření pomocí metody pomocí metody laserové ablace (LA-ICP-MS). Vzorky byly vybrány tak aby představovaly jak hlavní žilovinu s Au zrudněním, tak i pozdější žilovinu málo zrudněnou, nebo bez zrudnění. Na několika lokalitách byl zkoumán i nezrudnělý hydrotermální křemen bez přímé vazby na ložisko, za účelem porovnání chemického složení s rudním křemenem ze stejné oblasti.

Hlavní náplní této práce byla in-situ analýza chemického složení jednotlivých generací křemenných žil a statistické porovnání odlišností v rámci jednotlivých ložisek, stejně jako porovnání zkoumaných ložisek navzájem. Celkem bylo měřeno 65 izotopů, nejvýznamnější příměsi v křemeni představují Al (až 2800 ppm), Sb (až 50 ppm), Ti (až 240 ppm) a Li (až 280 ppm). Lokálně zvýšené byly i obsahy Ba, Mg, Fe, Cu, Zn, Pb, W a Th. Zvýšené obsahy Li, či Ba, byly zjištěny též v některých pozdních křemenech, pravděpodobně vzhledem interakci s mateřského fluida se korovými solankami. Obsahy Ti v křemeni byly rovněž testovány z hlediska aplikace Ti-termometru. Nejvyšší obsahy Ti byly zjištěny na ložisku Petráčkova hora, což je v dobré shodě se vznikem této mineralizace za nejvyšších teplot ze všech zkoumaných ložisek.

Summary

Region surrounding the Central Bohemian Plutonic Complex represents one of the most important gold bearing zones in the Czech Republic. Several types of gold deposits dominated by hydrothermal quartz gangue were explored here and distinguished: the Intrusion related gold deposits (“Petráčkova hora“ and “Mokrsko“) and the orogenic gold deposits (“Jílové u Prahy” and “Kasejovice”). Deposits “Libčice u Nového Knína“ and “Roudný u Vlašimi” are partially similar to the orogenic gold type, but are different from other orogenic type deposits in the region.

All together 38 samples from these five deposits were analyzed with laser ablation technique (LA-ICP-MS) to produce 228 measurements. Selected samples were selected to represent both main quartz gangue carrying the Au ore and latter weakly mineralized quartz gangue. Samples representing hydrothermal quartz gangue with no direct relation to Au-ore deposits were also collected in order to compare chemical composition of both quartz types originating from the same area.

Main concern of this work was in-situ analysis of chemical composition of different generations of quartz gangue and statistical comparison of differences within individual deposits as well as comparing the examined deposits themselves.

Total 65 isotopes were measured, trace element admixture in quartz is represented mainly by Al (up to 2800 ppm), Sb (up to 50 ppm), Ti (up to 240 pm) and Li (up to 280 ppm). Locally, elevated contents of Ba, Mg, Fe, Cu, Zn Pb, W and Th were detected. Elevated contents of Li or Ba were detected in some late quartz veins, suggesting interaction of the parental fluid with external crustal brines. Content of Ti in quartz was also tested in terms of application of Ti-thermometry. The highest contents of Ti were measured at the Petráčkova hora deposit. This is in agreement with the supposed high-temperature conditions of formation of this deposit..

Poděkování:

Mé díky patří především školiteli, doc. RNDr. Jiřímu Zachariáši, PhD. za jeho trpělivý přístup v objasnění zde probírané problematiky, cenné rady a poskytnuté archivní materiály.

Poděkovat bych chtěl také doc. RNDr. Ladislavu Strnadovi, PhD za jeho rovněž trpělivý a odborný dohled nad mou činností v rámci laboratoře plasmové spektroskopie.

Práce vznikla za finanční podpory projektu Grantové agentury UK (číslo projektu: 392715)

Seznam obrázků

- Obr. 1.** Přehled studovaných ložisek a regionu
Obr. 2. Názorné zobrazení vybraných izotopických hodnot v čas
Obr. 3. Korelační tabulka statistických závislostí - modul SUMA-ExLAM
Obr. 4. Sloupcový graf středních hodnot koncentrace vybraných prvků významných pro popis odlišností křemenných žil z lokality Petrůčkova hora – Vacíkov
Obr. 5. Binární bodový graf. Znázornění statistických závislostí koncentrace vybraných prvků křemenných žil z lokality Jílové u Prahy
Obr. 6. Sloupcový graf středních hodnot koncentrace vybraných prvků významných pro popis odlišností křemenných žil z lokality Jílové u Prahy.
Obr. 7. Binární bodový graf. Znázornění statistických závislostí koncentrace Au a Ga.
Obr. 8. Sloupcový graf středních hodnot koncentrace vybraných prvků významných pro popis odlišností křemenných žil z lokality Kasejovice.
Obr. 9. Binární bodový graf. Znázornění statistických závislostí koncentrace vybraných prvků křemenných žil z lokality Roudný. (koncentrace prvků jsou v ppm, grafy jsou označeny příslušnými izotopy)
Obr. 10. Sloupcový graf středních hodnot koncentrace vybraných prvků významných pro popis odlišností křemenných žil z lokality Libčice. (koncentrace prvků jsou v ppm, grafy jsou označeny měřeným izotopem)
Obr. 11. Binární bodový graf. Znázornění statistických závislostí koncentrace vybraných prvků křemenných žil z lokality Roudný.
Obr. 12. Sloupcový graf středních hodnot koncentrace vybraných prvků významných pro popis odlišností křemenných žil z lokality Roudný.
Obr. 13. Sloupcový graf středních hodnot koncentrace vybraných stopových prvků ve vzorku syntetického křemene.
Obr. 14. Mediánové obsahy Ti v křemenu různého typu z ložiska Petrůčkova hora
Obr. 15. Porovnání mediánových obsahů Ti v křemenu z uvedených Au ložisek
Obr. 16. Porovnání mediánových obsahů Ti v jednotlivých typech křemene z uvedených Au ložisek
Obr. 17.-18: Graf přehledu konc. Li (horní) a Sb (dolní) pro jednotlivé gene. křemene sdružený podle lokalit
Obr. 19.-20: Graf přehledu konc. Al (horní) a Mg (dolní) pro jednotlivé gene. křemene sdružený podle lokalit

Seznam tabulek

- Tab. 1** Souhrn vzorků z ložiska Petrůčkova hora – Vacíkov
Tab. 2 Souhrn vzorků z ložiska Jílové u Prahy a okolí.
Tab. 3 Souhrn vzorků z ložiska Kasejovice.
Tab. 4 Souhrn vzorků z ložiska Libčice.
Tab. 5 Souhrn vzorků z ložiska Roudný.
Tab. 6: Shrnutí středních hodnot koncentrace vybraných prvků (vše v ppm) pro jednotlivé studované lokality

Obsah

1.	Úvod.....	1
2.	Dosavadní výzkum.....	2
3.	Studovaná ložiska zlata	3
3.1	Petráčkova hora - Vacíkov	4
3.2	Jílové u Prahy.....	6
3.3	Kasejovice	7
3.4	Libčice u Nového Knína.....	8
3.5	Syntetický křemen.....	8
3.6	Roudný u Vlašimi (blanická brázda).....	9
4.	Metodika.....	10
4.1	Příprava vzorků	10
4.2	LA-ICP-MS	10
4.3	Nastavení systému LA-ICP-MS	12
4.4	Práce s daty.....	13
5.	Výsledky.....	15
5.1	Petráčkova hora - Vacíkov	18
5.2	Jílové u Prahy (ložisko).....	20
5.3	Kasejovice	23
5.4	Libčice.....	25
5.5	Roudný	28
5.6	Syntetický křemen.....	31
6.	Diskuze.....	32
6.1	Obsahy Ti v křemenné žilovině a možnost aplikace Ti termometru.....	32
6.2	Závislosti v obsazích některých dalších prvků	35
7.	Závěr.....	38
8.	Citace.....	39

1. ÚVOD

Křemen (SiO_2), je obecně jeden z nečistších minerálů vůbec a koncentrace většiny stopových prvků v něm obsažených zpravidla nepřesahuje 1 ppm. To je především díky omezenému počtu iontů, které jsou schopny nahradit Si^{4+} v krystalové struktuře, nebo být začleněny do intersticiálních pozic (Götze & Möckel, 2012). Schopnost vstupovat do krystalové mřížky a nahrazovat tak Si^{4+} byla prokázána pro Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} a P^{5+} (Weil 1984, 1993; Larsen a kol. 2000). Prvky jako titan a železo mohou do struktury křemene vstupovat na rozhraní s mikroinkluzemi rutilu nebo oxidů železa. Další kationty jako H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cu^+ , Ag^+ mohou vstupovat na intersticiální pozice a svým nábojem tak kompenzovat jiné ionty.

Většina prvků, jejichž přítomnost v křemenu detekujeme ve množstvích výrazně vyšších než několik ppm, je často způsobena výskytem pevných a fluidních mikroinkluzí (Götze 2009). Tyto inkluze, jejichž velikost může kolísat od desítek mikronů až po jednotky nanometrů, mohou být v křemenu distribuovány buď homogenně, nebo heterogenně ale zákonitě, či zcela chaoticky. Moderní analytické techniky, zejména ICP-MS, umožňují spolehlivou a rychlou detekci stopových množství většiny prvků v geomateriálech. Použití laserové ablace (LA-ICP-MS) navíc do jisté míry umožňuje obejít složité laboratorní postupy čištění křemene od cizorodých nečistot díky in-situ analýze, která umožňuje výzkum relevantních částí vzorků.

Obsahy stopových prvků v křemenu jsou důležitým ukazatelem podmínek, za kterých došlo ke vzniku křemene a doprovodných minerálů, a mohou tak posloužit též jako nástroj pro rekonstrukci procesů vedoucích ke krystalizaci minerálu a formování ložisek (Götze 2012). Korelace mezi koncentrací příměsí a teplotou, při které křemen vznikl, poukazuje na teplotu jakožto na jeden z řídících procesů vstupu stopových prvků do křemene (Wünsch in Götze 2012; Blankenburg a kol. in Götze 2012).

Cílem práce je ověřit použitelnost těchto obecných zákonitostí pro explorační praxi na příkladu hydrotermálních Au mineralizací v širším okolí středočeského plutonu.

2. DOSAVADNÍ VÝZKUM

Okolí středočeského plutonu představuje oblast mimořádně bohatou na výskyt různých typů hydrotermálních žil a mineralizací (Au, W, Ag-Pb-Zn, U; např. Bernard et al., 1983). Tyto mineralizace vznikaly jako přímý či nepřímý odraz metamorfních, magmatických a tektonických procesů ve variském orogénu. Křemenné žíly se zlatem jsou nejstarším typem variské hydrotermální mineralizace v Českém masívu. Jejich vznik spadá do intervalu ca 348-338 Ma (např. Zachariáš et al., 2013, 2014) a časově se tak překrývá jak magmatickou aktivitou ve středočeském plutonu (ca 355-335 Ma; např. Holub a kol. 1997; Janoušek a kol. 2004, 2010), tak s vrcholem metamorfózy v moldanubiku (ca 340 Ma).

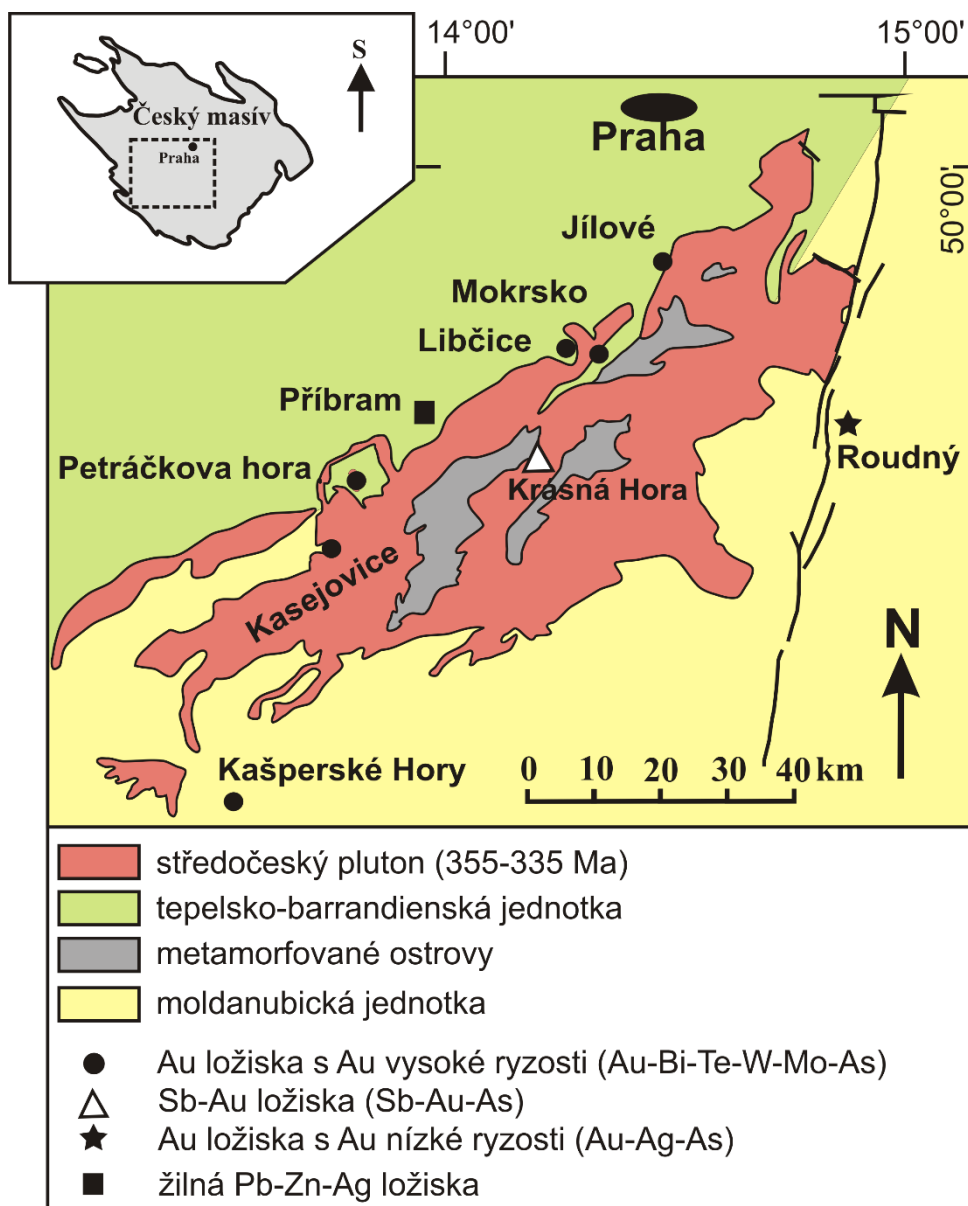
V širším okolí jednotlivých ložisek zlata (nebo výskytů Au mineralizace) lze proto najít křemenné žíly bez rudní mineralizace, které mají svým původem blízko buď k doznívajícím projevům magmatické činnosti (křemenné žíly spjaté s pegmatity), nebo k procesům metamorfním a retrogradně-metamorfním (tj. pozdně-orogenním). Au-ložiska podél sz. okraje středočeského plutonu lze navíc klasifikovat buď jako ložiska typu „orogenic gold“ (např. Zachariáš a kol. 2013) u nichž se předpokládá vazba na fluida metamorfního původu (např. Groves a kol. 2003), nebo jako „intrusion-related gold“ (např. Zachariáš a kol. 2014), kde se naopak předpokládá vazba na fluida magmatického původu (např. Lang a Baker 2001).

Mineralogie jednotlivých ložisek, složení mateřských fluid a termální vývoj jsou již většinou dobře poznány. Izotopové složení Sr a obsahy/poměry REE hydrotermálních minerálů (karbonáty, scheelit) z křemenných žil se zlatem se ukázaly jako dobré nástroje pro identifikace litologií, s nimiž fluida přišla do styku během migrace zemskou kůrou (Zachariáš a kol. 2013).

Oproti tomu chemismus žilného křemene, ať už jde o obsahy „běžných“ prvků (Al, Ti, Na, Ca), kovů/polokovů (Au, Ag, Bi, Sb, As), či REE představuje téměř zcela neprobádané pole. Distribuce REE ve zlatonosném křemenu hydrotermálního a ve sterilním křemenu metamorfního původu byla studována pouze na ložisku Kašperské Hory (Monecke a kol. 2002), avšak bez vazby na ostatní ložiska zlata u nás. Technika LA-ICP-MS při studiu křemene byla např. aplikována při studiu magmatického křemene z oblasti Cínovce (Sn-W mineralizace; Breiter a kol. 2012)

3. STUDOVANÁ LOŽISKA ZLATA

Studované lokality se nalézají v centrální části Českého masívu, zhruba na hranici mezi tepelsko-barrandienskou jednotkou a jednotkou moldanubika, většinou v těsné blízkosti středočeského plutonu (SČP). Ze studovaných ložisek se Jílové, Mokrsko, Libčice a Petráčková hora se nalézají na rozhraní tepelsko-barrandienské jednotky a středočeského plutonu (sz. okraj středočeského plutonu). Ložisko Kasejovice se nalézá na kontaktu moldanubika a středočeského plutonu. V centru středočeského plutonu se nachází ložisko Krásná hora. Ložisko Kašperké Hory se pak nalézá jiho-východně od středočeského plutonu v oblasti moldanubika a ložisko Roudný se nalézá na západ od plutonu, rovněž v moldanubiku. Obě posledně jmenovaná ložiska leží mimo takzvané středočeské metalogenezní pásmo, do které spadají ostatní zmíněná ložiska.



Obr.1. Přehled studovaných ložisek a regionu.

3.1 Petráčkova hora - Vacíkov

Geologická pozice: granity SČP intrudující ca před 345 Ma do slabě metamorfovaných klastických sedimentů Rožmitálské kry (rožmitálského paleozoika)

Typ ložiska: Au hydrotermální žilné, výrazně podobné typu intrusion-related-gold-deposits

Geochemická asociace (aureola): Au-As-Bi-Mo-W

Popis ložiska a jeho geneze:

Křemenné žíly a žilníky vázané na drobný intruzivní komplex granodioritových porfyrů (starší intruze) a granodioritového pně (mladší intruze) do sedimentárních hornin spodního paleozoika rožmitálské tektonické kry (asi 10 km JV od Rožmitálu p. Třemšínem). Většina křemenných žil se vyskytuje uvnitř granodioritového pně, menší část zasahuje do vzdálenosti asi 100-200 m od pně. Geologické poměry, typy žil, mineralogii a podmínky vzniku ložiska uvádí Zachariáš a kol. (2001). Ložisko bylo objeveno při regionální geochemické prospekci v 80-tých letech 20. Století (Studničný a kol. 1987, 1994).

Na ložisku bylo vyčleněno 5 generací křemenné žiloviny: Q1 až Q5, nejhojnější jsou žíly typu Q2 (silně bohaté Au, desítky ppm Au) a typu Q4 (nízký obsah Au, jednotky ppm Au), ostatní typy žil (Q1, Q3) mají mocnost do 1 cm a jsou relativně vzácné. S mírným časovým odstupem vznikaly pozdní žíly typu Q5, které zjevně protínají ostatní typy žil. Mimo ložisko byly nalezeny kusy masivní křemenné žiloviny, která je stylem deformace velmi podobná žilám typu Q2, avšak neobsahuje Au, ani jiné kovy – tento typ je označen jako Qx a jeho relativní chronologické zařazení není možné. Teploty vzniku žil interpretoval Zachariáš a kol. (2001) v rozmezí ca. 550-500°C (Q1), 450-400°C (Q2), 300-250°C (Q5), 200°C (Qx). Přehled studovaných vzorků uvádí tabulka 1.

Tab. 1 Souhrn vzorků z ložiska Petrůvka hora – Vacíkov

Vzorek	Typ	Poznámka	Popis	Lokalizace a hostitelská hornina
PZ-725	Q grndr	magmatický křemen	Vyrostlice magmatického křemene z periferního granodioritu	Ložisko, severní okraj, granodiorit periferní
PH-288	Q peg	aplopegmatit	Drobná čočka masivního křemene z žíly aplitu v granodioritu	Ložisko, centrální část, granodiorit centrální
PZ-65A	Q1g	1 cm mocná Q žíla (obsah Au nízký)	nehojné agregáty molybdenitu	Ložisko, centrální část, granodiorit centrální
PH-1 (PZ-90)	Q2gAu	Asi 10 cm mocná Q žíla, 40-80 g/t Au	vtroušený scheelit, pyrit, pyrhotin	Ložisko, centrální část, granodiorit centrální
I-7 (PZ 177)	Q2g	3 cm mocná Q žíla, Au		Ložisko, severní okraj, granodiorit periferní
PH-260	Q2r	mocná Q žíla, asi 20 g/t Au	Masivní křemen	Ložisko, severní část, v rohových
PH-8	Q4r	5 cm mocná Q žíla s Au	Masivní křemen	Ložisko, jižní část, v rohových
PH-4B (PZ-410)	Q4g	1 cm mocná Q žíla, Au	Masivní žíla, nízká deformace křemene, hrubozrnný scheelit	Ložisko, centrální část, granodiorit centrální
PH-5B	Q5g	Pozdní Q žíla (jen se stopami Au)	vtroušený chalkopyrit, pyrit	Ložisko, severní okraj
PH-353	Qx	Nerudní křemen	Masivní jemnozrnný křemen, bez doprovodných minerálů, silně deformovaný	Mimo ložisko, uvnitř rožmitálské tektonické kry asi 2 km V od ložiska

Poznámka: přípony u typu Q žil rozlišují hostitelské prostředí: g-výskyt v granitu, r-výskyt v rohových, Au - žíla bohatá Au.

3.2 Jílové u Prahy

Geologická pozice: jílovské pásmo (severovýchodní oblast), kontakt se SČP

Typ ložiska: Au hydrotermální žilné, podobné typu orogenic-gold

Geochemická asociace (aureola): Au-W-Bi-Te-As-Pb,

Popis ložiska:

Ložisko se nachází převážně v horninách jílovského pásma (proterozoikum), které je zčásti kontaktně metamorfováno účinky SČP a proniknuto příčnými (tj. SZ-JV) žilnými intruzemi (hl. porfyrity).

Ložisko detailně popsal Morávek (1971). Vznik hlavních žil byl datován ca na 339 Ma (Zachariáš a kol., 2013).

Ložisko tvoří tři typy rudních struktur, z nichž nejvýznamnější byly mocné křemenné žíly vázané na středně ukloněné přesmyky směrově shodné s průběhem jílovského pásma (typ A). Druhý nejvýznamnější typ (typ B) představovaly křemenné žilníky tvořené málo mocnými žilami vázané na SZ-JV žíly granitických porfyrů, těžené zejména v oblasti Bohulib. Třetí typ (typ C) s nejnižšími obsahy zlata reprezentují žilníky klobáského pásma. Mineralizace podle Morávka (1992) vznikala v 6 stádiích, vznik křemene je typický pro stádia 2 (křemenné), 3 (křemen-sulfidické) a v menší míře i polymetalické (4). Během zlatonosného stádia (5) není křemen uváděn. V této práci, křemen patřící do stádií 2, 3, 4 označuji jako Q1, Q2, Q3. Nerudní žíly masivního křemene z širšího okolí (ca 5 km od ložiska) jsou označeny jako Qx. Přehled studovaných vzorků uvádí tabulka 2.

Tab. 2 Souhrn vzorků z ložiska Jílové u Prahy a okolí.

Vzorek	Typ	Asociace	Typ rud	Lokalizace
Ji-44	Q1A	Q-molybdenit	C	Žilník Klobásky
Ji-1c	Q1B/Q2	Q-Scheelit	A	#Pepř, žíla Klobása, 1patro
Ji-3B	Q2/Q1B	Q-Scheelit	A	#Pepř, žíla Tobola, 2 patro
Ji-32	Q2	Q	A	#Rotlev
Ji-2	Q2	Q-pyrit-Au	A	#Pepř, žíla Křížová, 2patro
Ji-25	Q2	Q-scheelit-pyrit-Au	A	#Pepř, žíla Křížová, 2patro
Ji-8	Q2	Q-sulfidy	A	#Radlík, žíla Radlická, 2 patro
Ji-72	Q3	Q-CC-tetradymit-Au	B	#Bohuliby, hlavní žilník
JPN-1	Qx	Nerudní křemen		Jílovské pásmo, asi 5 km od ložiska
JPN-2	Qx	Nerudní křemen		Jílovské pásmo, asi 5 km od ložiska

3.3 Kasejovice

Geologická pozice: moldanubikum, v blízkosti SČP (jižní okraj)

Typ ložiska: Au hydrotermální žilné, částečně podobné typu orogenic-gold

Geochemická asociace (aureola): Au-Bi-Te-W-As,

Popis ložiska:

Jedna mocná žíla (až 1 m) a řada drobnějších křemenných žil v rulách kasejovického metamorfovaného ostrova uzavřeného v blatenském granodioritu (SČP). Lokalita je z pohledu ostatních českých Au ložisek unikátní přítomností jak wolframitu (starší fáze), tak scheelitu (mladší fáze), oba vázané na nejstarší křemen (Q1). Dále se jedná o lokalitu, kde byly poprvé na území ČR popsány výskyty teluridů. Při detailním studiu vzorků z hald byly bezpečně identifikovány 3 generace křemenné žiloviny (Šulcová, 2007), které dále označuji jako Q1, Q2, Q3, jejich variety jsou dále podrobněji diferenciovány (např. Q3A, Q3B, Q3C). Většina hmoty křemenných žil je však tvořena křemenem typu Q1.

Tab. 3 Souhrn vzorků z ložiska Kasejovice.

Vzorek	Typ	Popis	Lokalizace
KAL-16	Q1	Mléčný křemen	Kasejovice, důl Jakub
KAJ-10	Q1	Mléčný křemen s wolframitem	Kasejovice, důl Jakub
KAJ-8	Q1	Mléčný křemen	Kasejovice, důl Jakub
KAL-56	Q1	Mléčný křemen	Kasejovice, důl Jakub
KA-1-4A	Q1 a Q2	Mléčný křemen (Q1) s nárůstem transparentního křemene (Q2)	Kasejovice, důl Jakub
KAJ1-4B-2	Q1 a Q2	Mléčný křemen (Q1) s nárůstem transparentního křemene (Q2)	Kasejovice, důl Jakub
KM-12-AN-B	Q3A, Q3B (raná fáze krystalizace pozdního křemene)	Transparentní křemen, drobné krystaly s progresivní změnou velikosti zrn, výrazná žlutavá luminiscence	Kasejovice, důl Jakub
KM-12-AN-1	Q3C (závěr krystalizace pozdního křemene)	Transparentní křemen, 1cm velký krystal, nejmladší část žiloviny, nízká luminiscence	Kasejovice, důl Jakub

3.4 Libčice u Nového Knína

Geologická pozice: kozohorské pásmo (proterozoikum, tepelsko-barrandienská jednotka) a kontakt se SČP

Typ ložiska: Au hydrotermální žilné, částečně podobné typu orogenic-gold

Geochemická asociace (aureola): Au-Bi-Te-As,

Popis ložiska:

Ložisko se nachází v blízkém okolí SČP a nepřímo navazuje na linii výskytu dalších Au ložisek (Mokrsko-V, Mokrsko-Z, Čelina). Rudní těleso je tvořeno jedinou mocnou (až 2m) křemennou žilou. Žíla je utnuta okrajovým granitem SČP a též je proniknuta žilami aplitů. Tepelné účinky SČP se projevují částečnou kontaktní metamorfózou křemenné žiloviny (rekrytalizace). Mineralogii ložiska popisuje např. Sejkora a kol. 2009, fluidní inkluze byly studovány Hrstkou a kol (2011).

Typy křemene (tabulka 4) označují jednotlivé typy křemenných žil, které se zčásti navzájem protínají. Hlavní žíla (rudní, těžená) je označena jako Q1, příčné mladší žíly jsou označeny jako Q2 a Q3.

Tab. 4 Souhrn vzorků z ložiska Libčice.

Vzorek	Typ	Poznamka	Popis	Lokalizace
Li-11	Q1	Hlavní Q žíla	Termálně rekrystalovaný Q, pyrrhotin	Ložisko, blízko kontaktu s granity SČP
Li-118	Q1	Hlavní Q žíla	Q	Ložisko, 3. patro
Li-392	Q1	Hlavní Q žíla	Q-cc-wollastonit-pyrrhotin	Ložisko, 6. patro
Li-393	Q1	Hlavní Q žíla	Q	Ložisko, 2. patro

3.5 Syntetický křemen

Pro ověření metodiky ablace a detekčních limitů byl abládován i jeden vzorek asi 2 cm velkého monokrystalu syntetického křemene neznámého původu (získán na burze minerálů).

3.6 Roudný u Vlašimi (blanická brázda)

Geologická pozice: moldanubikum, blanická brázda

Typ ložiska: Au-Ag hydrotermální žilné, podobné typu orogenic-gold, ale odlišné od ostatních českých Au ložisek (např. Jílové)

Geochemická asociace (aureola): Au-Ag-As,

Popis ložiska:

Strmý prostorově omezený žilník a 1-2 mocnější žíly spjatý s ranými etapami deformací při vzniku blanické brázdy. Raná mineralizace je doprovázená vtroušenými sulfidy, pozdější mineralizace vytváří málo mocné křemenné žilky (většinou bez sulfidů). Na ložisku bylo těženo zlato s vysokou příměsí stříbra (elektrum, ca 30-35 at. % Ag), část zlata je vtroušena ve struktuře arsenopyritu (Zachariáš a kol., 2004). Genezi ložiska a složení fluid uvádí Zachariáš a kol. (2009).

Mineralizace na ložisku vznikala ve třech stádiích (před rudní, rudní, a po-rudní), ke vzniku křemene (Q1, Q2, Q3) dochází ve všech stádiích.

Tab. 5 Souhrn vzorků z ložiska Roudný.

Vzorek	Typ	Popis	Lokalizace
R-1	Q2B	Šedivý křemen, jemně vtroušené sulfidy	Ložisko, zlatonosný křemen z blízkosti ležaté rozsedliny
R-52	Q3B	Transparentní křemen, 2 cm velký krystal	Ložisko
R-53	Q1	Masivní mléčně bílý křemen s turmalínem (15 mm)	Ložisko
R-65	Q1/Q2	Masivní křemen s vtroušenými sulfidy	Ložisko
R-67	Q1	Masivní mléčný křemen	Ložisko
R-28	Q3	Krystalický křemen s vtroušenými Pb-Zn sulfidy	Ložisko Pb-Zn Hory u Vrbice

4. METODIKA

4.1 Příprava vzorků

Vzorky studovaného křemene použité v této diplomové práci pocházejí ze sbírek doc. Zachariáše, který je i za účelem tohoto studia a studia fluidních inkluzí dlouhodobě shromažďuje. Vzorky ve formě tenkých úlomků oddělených z výbrusu, byly nanášeny na skleněné destičky a prvně analyzovány v optickém mikroskopu a pod vedením doc. Zachariáše. Takto bylo z jeho sbírky vybráno (38) vzorků, tak aby vhodně reprezentovaly jednotlivé generace žilného křemene v daných lokalitách.

Následné podrobné studium úlomků mělo za cíl zdokumentovat jednotlivé zájmové oblasti ve vzorku a odlišit zrna různých generací křemene. Podrobnější studium probíhalo v optickém polarizačním mikroskopu s cílem určit oblasti velmi čistého křemenem a minimalizovat tak vliv mikroskopických nečistot. Přírodní křemen hydrotermálního původu obsahuje obecně velmi malá množství jiných látek a jakákoliv kontaminace může způsobit silné zkreslení sledovaných dat při následné in-situ analýze pomocí laserové ablace. Pečlivý výběr oblastí vhodných pro analýzu je tedy nezbytnou součástí přípravy vzorků před samotnou analýzou (Götze, 2012). Stejně tak byly brány v úvahu morfologické vlastnosti zrn a případné projevy tlakové deformace (undulózni zhášení) viditelné v optickém mikroskopu.

Okrajově byla využita pro studium vybraných vzorků studená nebo horká katodoluminiscence (CL). Katodoluminiscence umožňuje podrobnější pohled na jinak opticky často homogenní hmotu křemenných zrn a především identifikaci různých růstových oblastí krystalů a poruch. V krajním případě i přibližnou identifikaci povahy nečistot na základě oblastí emisní odezvy na dopadající vysoko energetický elektronový svazek ve formě viditelného světla, charakteristického pro některé sloučeniny. (Götze, 2012) Jejich studium bylo jen okrajové a ryze kontextuální, vzhledem k zaměření výzkumu.

Již prozkoumané vzorky byly upevněny ve skupinách na sklíčko rozměrově odpovídající požadavkům laserové ablace a důkladně očištěny od možných kontaminací během manipulace s pomocí etanolu. Vzhledem k časové náročnosti dalších analýz byly vzorky uloženy do krabiček, ve kterých byly uchovány a chráněny před kontaminací, po celou dobu studia v laboratořích laboratoři plasmové spektroskopie.

4.2 LA-ICP-MS

Pro vybrané vzorky by bylo velmi složité přesně separovat jednotlivé generace křemenných zrn a následně je mineralizovat. Pro přesné a lokalizované určení chemismu použita analýza in-situ pomocí laserové ablace spárované s hmotnostním spektrometrem v laboratoři plasmové spektroskopie Ústavu geochemie mineralogie a nerostných zdrojů, Přírodovědecké fakulty University Karlovy v Praze. Laboratoř je vybavena laserovou sondou New Wave UP 213, jedná se o pevnolátkový typ laseru Nd:YAG (ytřiový syntetický granát – $Y_3 Al_5 O_{12}$, dopovaný neodymem) produkující laserové záření o vlnové délce 213nm. Při porovnávání běžných frekvencí UV ablačních systémů (157 nm, 213 nm,

266 nm) se jeví vlnová délka 213nm jako nejlepší pro analýzu křemenných hmot. Především díky lepší schopnosti materiálu absorbovat energii o této vlnové délce a předejít tak destruktivnějším projevům ablace. Ve výsledku je tento typ laseru schopen generovat intenzivnější signál s rovnoměrnějším průběhem. (Jeffries et al. 1998)

Vzorky se vkládají do ablační cely sedící na elektronikou řízeném stolku, jehož pohyb zajišťují elektromotory. Celý systém je tak připojen k počítači a řízen příslušným programem, který synchronizuje fyzickou polohu stolku, obrazový výstup kamery s grafickým rozhraním. Tento systém umožňuje dynamicky měnit pracovní vlastnosti laserové ablace, její programování a synchronizace s hmotnostním spektrometrem.

Předem naprogramovaný systém umožňuje provádět ablaci více než jen bodovou analýzou, ale i linií, křivkou nebo rastrem. Silně koncentrované laserové světlo způsobuje při dopadu rozpad atomových vazem a odpařuje afektované části vzorku. Vzhledem k pulznímu charakteru laseru jsou řídicím faktorem míry tohoto efektu na materiál, a tedy celkovým výkonem parametry, frekvence a průměr ablačního kráteru. Dále pak výkon laserového zdroje samotného, který by měl být korigován podle analyzovaného materiálu a jeho vlastností. Energie jednotlivých pulzů se pohybuje u UV laseru v rozmezí 0,1-2 mJ. Reálně je hodnota celkového výkonu bohužel závislá od materiálu a je potřeba hledat vhodné kalibrační materiály. Hloubka ablačního kráteru a frakcionace prvků jsou parametry silně ovlivněné celkovým výkonem laseru. (Mihaljevič, 2004)

Při analýzách byly minimalizovány vlivy okolního prostředí použitím hélia, jakožto inertního plynu uvnitř ablační komory. Helium tedy sloužilo zároveň jako nosné médium pro aerosol vzniklý z laserem zasažených ploch vzorku. V čase rovnoměrný tok helia vháněného do ablační komory zajišťoval regulátoru průtoku „Matheson flow controller 8270“. Helium samotné proudilo do regulátoru z tlakové nádoby.

Z laserové sondy byl aerosol přenášen do kvadrupólového hmotnostního spektrometru výrobce Thermo Scientific „iCAP Q ICP-MS“. Nosný plyn s aerosolem je nasáván z ablační cely díky vysokému vakuu uvnitř hmotnostního spektrometru, které se pohybuje v řádu 10^{-5} Pa. Mezi jednotlivými analýzami je nutné propláchnout přívodové hadičky nosným plynem, tak aby byl minimalizován paměťový efekt hmot schopných zachytit se na stěnách instrumentu (Mihaljevič, 2004).

Samotný hmotnostní spektrometr je založen na atomizaci vstupujících hmot pomocí argonové plasmy. Ta je tvořena interakcí proudícího, jinak inertního argonu, s měnícím se elektrickým polem indukční cívky napojené na radiofrekvenční generátor. Argon přechází do excitovaného stavu a při přechodu do normálního stavu, vyzářením nadbytečné energie, ionizuje ostatní hmoty. Při vstupu do plazmového hořáku tedy dochází k mísení aerosolu unášeného heliem a argonu. Helium samotné má vyšší ionizační potenciál (~24,5) než argon (~15,7) a v hořáku tak vzniká pouze proud kladně nabitých částic analyzovaného vzorku. Zdrojem argonu je fakultní rozvodná síť napojená na tlakovou nádrž, která zajišťuje optimální tlak v rozvodném systému, nutný pro správné fungování nástroje. Proud kladně nabitých iontů dále pokračuje díky rozdílu tlaků do expanzní komory. Rozhraní tvoří pár kovových kuželů, za kterým je vysoké vakuum. Následná iontová optika slouží k oddělení

neionizovaných hmot a ochraně detektoru před zářením. Výsledný proud iontů vstupuje do kvadrupólu tvořeného molybdenovými tyčemi. Parametry elektromagnetického pole vyvolaného na tyčích umožňují selektovat jednotlivé ionty, podle hmotnosti a náboje, před vstupem do detektoru.

Některé kombinace hmoty a náboje mají bohužel podobné vlastnosti. Vznikají pak interference díky překryvu vlastností (izobarické - spektrální) (Mihaljevič, 2004). V argonovém plazmatu vzniká interference hmoty Ar^+ ovlivňující atomové hmoty blízké hodnotě 40 (^{40}K , ^{40}Ca), dále kombinace hmot ArO^+ blízké 56 (^{56}Fe). Interference jsou částečně odstranitelné měřením více izotopů u ne monoizotopických problematických prvků a následnou korekcí. I přes tyto komplikace se jedná a přesnou a rychlou metodu stanovení prvkového složení vybrané části vzorku, bez nutnosti vzorek mineralizovat.

4.3 Nastavení systému LA-ICP-MS

Během všech měření byly nastaveny parametry laserové ablace na hodnoty:

šířka svazku 100 μm , frekvence pulzů 10 Hz, délka ablační čáry 1000 μm

Při měření byla jako optimální zvolena hodnota zářivé energie (fluence) 4.5 J/m^2 , (sample) 0,35 J/m^2 a hloubka ablace dosahovala hodnot 70 μm .

Průtok helia byl nastaven na konstantní hodnotu 1,74 ml/s, nicméně to zda se jedná o reálnou hodnotu nebylo možné ověřit.

Obecně bylo u většiny vzorků provedeno celkem 6 ablací na jednom úlomku, tak aby co nejlépe pokryly morfologické či strukturní vlastnosti vzorku a poskytly tak komplexní informaci o jeho složení. Systém byl nastaven na propláchnutí aparátu inertním plynem po každém měření a vždy jako poslední byl měřen standard. Pouze jedna ablační čára se stejným nastavením laserového aparátu jako u vzorků.

Jako standard byl použit materiál NIST 612. Skleněný materiál se stopovými prvky, certifikovaný jako mezinárodní standard amerického národního institutu pro standardy a technologie (Jochum, 2011).

Jako interní standard byl použit izotop ^{29}Si .

Hmotnostní spektrometr snímal pro každé měření záznam 200 sekund, ze kterých prvních 50 sekund tvoří hodnotu pozadí. Seznam měřených izotopů: ^7Li , ^9Be , ^{11}B , ^{23}Na , ^{25}Mg , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{30}Si , ^{31}P , ^{34}S , ^{39}K , ^{43}Ca , ^{44}Ca , ^{47}Ti , ^{48}Ti , ^{49}Ti , ^{51}V , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{69}Ga , ^{71}Ga , ^{74}Ge , ^{75}As , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{90}Zr , ^{93}Nb , ^{95}Mo , ^{98}Mo , ^{107}Ag , ^{109}Ag , ^{115}In , ^{120}Sn , ^{121}Sb , ^{123}Sb , ^{125}Te , ^{128}Te , ^{133}Cs , ^{138}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{151}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{160}Gd , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{182}W , ^{183}W , ^{197}Au , ^{208}Pb , ^{209}Bi , ^{232}Th , ^{238}U .

Prvky s více měřenými izotopy byly zvoleny záměrně, tak aby bylo možné odstranit izobarické interference. Mezi problematická stanovení tak patří ^{44}Ca s nerealisticky vysokou koncentrací proti ^{43}Ca , proto je pro stanovení vápníku použit izotop ^{43}Ca . Dále izotopy železa ^{56}Fe a titanu ^{48}Ti , zatížené izobarickou interferencí. Koncentrace železa a titanu byly proto stanoveny z izotopů ^{57}Fe a ^{47}Ti . U těžších prvků se koncentrace prvků spočtená pro různé izotopy příliš nelišila a pro jejich stanovení byl vybrán izotop s vyšším signálem oproti pozadí. Jedná se o izotopy ^{69}Ga , ^{98}Mo , ^{107}Ag , ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{157}Gd , ^{182}W . Hodnoty koncentrací vzácných zemin jsou zpravidla na hranici detekčních limitů a jejich

informační přínos je tak zanedbatelný. Měřený signál thoria ^{232}Th byl velmi nestálý a ačkoliv změřené koncentrace jsou vyšší než detekční limity, je otázkou nakolik jsou hodnoty koncentrací Th správné.

4.4 Práce s daty

Výsledky měření byly exportovány jak surový strojový záznam ve formátu CVS a dále zpracovávány v souboru nástrojů vyvíjeném doc. Zachariášem v prostředí Microsoft Office Excel a jazyce Visual Basic. Soubor tvoří nástroj ICP-ExLAM určený pro import surových dat do formátu tabulky standardu .xls pro hlavním nástroj ExLAM. Importovaná data je možné díky vestavěným funkcím převést na finální přepočtené hodnoty v hmotnostních procentech, standardizovat, vizualizovat pomocí grafů, hledat odlehle hodnoty a vyřadit hodnoty pod mezí detekce.

Díky grafickému zobrazení změny logaritmované hodnoty jednotlivých měřených izotopů na jedné časové ose, je možné rychle vyhledávat změny v chemickém složení analyzovaného vzorku. Obecně takto dá určit, zda se jedná opravdu o čistý křemen, bez obsahu inkluzí a jiných kontaminantů (obrázek 2.). S použitím filtru lze sledovat křivky vybraných izotopů a vzájemně je porovnávat ve snaze najít společné trendy, nebo odstranit zjevně nesprávná měření.

Některá měření obsahovala chybu v podobě ostré změny hodnot i o několik řádů, tzv. spike. Díky možnostem zobrazit velké množství dat najednou a pozorovat tak změny, které se projevují nesystematicky pouze u jednoho izotopu, je snadné tyto chyby odstranit. Software obsahuje i automatické řešení v podobě algoritmu založeném na metodě klouzavého průměru. Umožňuje tak rychle procházet celé intervaly a vyhledávat velmi vzdálené hodnoty od lokálně průměrných.

Pro rychlé zorientování v naměřených hodnotách je také vhodný alternativní způsob zobrazení dat v podobě izotopických poměrů. Výrazné změny v průběhu křivek tohoto zobrazení mohou poukázat na potenciální instrumentální chyby, nebo je jasně odlišit od jinak běžných chemických změn v měřeném materiálu.

Hlavní část práce v modulu ExLAM spočívala v jasné identifikaci oblastí ablačních záznamů, jejich rozdělení na jasně definované úseky a identifikaci případných inkluzí či jiných minerálních komponent. Ty se v grafu promítají, jako místa kde jinak běžně plochý průběh hodnot přechází v rychlý růst nebo propad jednoho, nebo z pravidla více izotopů. Vzhledem k dalšímu zpracování dat vzniká potřeba oddělit oblasti s vyšším obsahem inkluzí od čistého křemene. Výsledná průměrná data stopových prvků pak nejsou zkreslena lokální extrémní hodnotou, které nereprezentuje chemické složení křemenného zrna v jeho celkovém objemu.

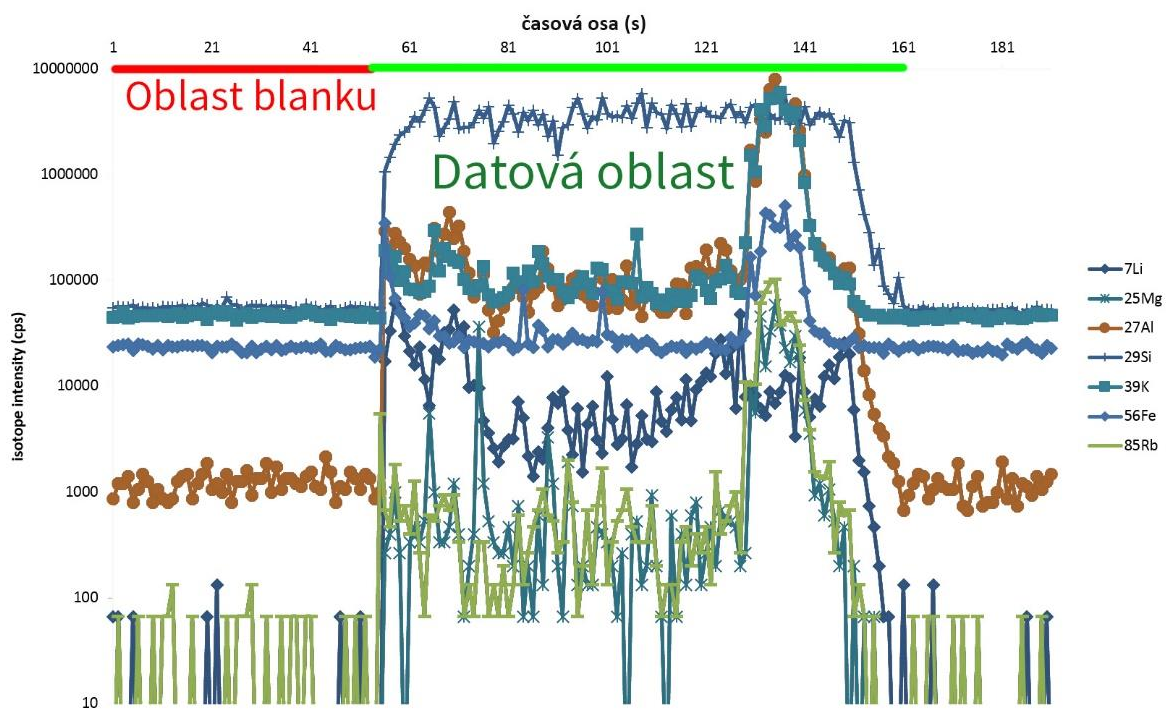
Nejčastěji lze tyto trendy pozorovat na izotopu hliníku (^{27}Al), který má obecně nízké hodnoty pozadí a je běžně se vyskytující komponentou minerálů asociovaných s křemenem (plagioklas, draselný živec, biotit, muskovit). Jak bylo již zmíněno v úvodu, hliník je nejběžnějším stopovým prvkem v křemeni. Někteří autoři uvádějí hliník jako hlavní mechanismus vstupu jedno valenčních prvků (H^+ , Li^+) do krystalových struktur hydrotermálního křemene (Miyoshi, 2005).

Úsekově rozdělená data jsou následně přepočtena na prvkové hmotnostní koncentrace (ppm,ppb). Výstupem je tedy tabulka obsahující hodnoty pro jednotlivé úseky s uvedenými detekčními limity. Lze

tak snadno porovnat jednotlivé úseky (vzorky) navzájem a provést dodatečné úpravy. Porovnáváním izotopických hodnot z celých úseků umožňuje vyhledávat a odladit přesné hranice mezi jednotlivými generacemi křemenných zrn, které mohou být na první pohled jen těžko rozeznatelné ze surových dat.

Třetí modul SUMA-ExLAM slouží k agregaci vybraných dat ablací z jednotlivých lokalit a jejich statistické zpracování. Vstupními daty jsou tabulky vytvořené modulem ExLAM, které po importu slouží k vygenerování statistik pro jednotlivé lokality. Modul je tak určen k finálnímu zpracování veškerých dat. Umožňuje rychle generovat binární diagramy proložené regresní přímkou pro vybrané izotopy a přehledně zobrazuje tabulku vzájemných statistických závislostí pro všechny izotopy.

Data získaná ze statistického modulu SUMA-ExLAM byly dále exportovány do grafických programů, schopných dále agregovat a interpretovat data ve formě statistických grafů. Využit byl hlavně program NCSS 97 a trial verze NCSS 11. Jeho hlavní výhodou je možnost hromadné generování grafů.



Obr. 2. Názorné zobrazení vybraných izotopických hodnot v čase - modul ExLAM (patrná nehomogenita - inkluze v oblasti 125 až 145 sekundy měření)

korelace	7Li	9Be	11B	23Na	25Mg	27Al	29Si	30Si	31P	34S	39K	43Ca	44Ca	47Ti	48Ti	49Ti	51V	55Mn	56Fe	57Fe	65Cu	66Zn	69Ga	71Ga	...
7Li	1							0,85	0,9	0,95	0,98	1													
9Be	0,2309	1						neg																	
11B	0,2879	0,5503	1					poz																	
23Na	0,2064	0,0072	0,2854	1																					
25Mg	0,0714	0,1644	0,1829	0,0875	1																				
27Al	-0,191	-0,081	-0,097	0,303	0,201	1																			
29Si	-0,129	-0,117	-0,314	-0,823	-0,404	-0,491	1																		
30Si	-0,321	-0,183	-0,182	-0,168	-0,073	-0,017	0,1814	1																	
31P	-0,027	0,0848	0,0521	0,2402	0,2001	0,1672	-0,295	-0,314	1																
34S	0,0559	-0,451	0,4834	0,4177	-0,047	0,0562	-0,4	-0,237	0,0674	1															
39K	0,0084	0,1651	0,4872	0,445	0,2934	0,4884	-0,665	-0,133	0,2161	0,3595	1														
43Ca	0,0951	-0,057	0,152	0,3568	0,0012	0,1462	-0,467	0,1024	0,1364	0,1727	0,1678	1													
44Ca	-0,068	0,0364	0,2272	0,5071	0,069	0,0546	-0,631	-0,046	0,1921	0,3762	0,3632	0,515	1												
47Ti	0,049	0,3797	0,553	-0,098	0,4307	-0,042	-0,031	0,0314	0,2745	-0,049	0,4062	-0,174	-0,056	1											
48Ti	-0,048	0,2525	0,4698	0,0547	0,5059	0,043	-0,188	0,0226	0,3131	0,0573	0,4819	-0,086	0,1119	0,9453	1										
49Ti	-0,028	0,2601	0,4128	-0,067	0,4554	0,0247	-0,031	0,0622	0,2505	-0,079	0,3753	-0,158	-0,038	0,9688	0,9719	1									
51V	0,2289	0,5128	0,7527	0,1228	0,6948	-0,358	-0,034	0,1199	0,3086	0,4585	0,0214	0,1657	0,7485	0,7099	0,6813	1									
55Mn	0,0277	0,1738	0,5871	0,4448	0,5125	0,0301	-0,586	-0,255	0,2227	0,3882	0,6044	0,0238	0,4379	0,5068	0,6051	0,4596	0,6084	1							
56Fe	0,2457	0,225	0,3982	0,2447	0,8535	0,0807	-0,499	-0,238	0,2626	0,1275	0,4035	0,0197	0,2077	0,5097	0,5717	0,4881	0,7307	0,7722	1						
57Fe	0,1704	0,2257	0,4081	0,273	0,8611	0,0948	-0,52	-0,233	0,2607	0,1436	0,4373	0,0103	0,2362	0,5294	0,6003	0,5087	0,7517	0,8124	0,9663	1					
65Cu	0,1824	0,1577	0,6222	0,2295	0,3098	-0,118	-0,338	-0,194	0,074	0,841	0,4654	-0,035	0,2509	0,6181	0,5889	0,5367	0,6462	0,6658	0,5626	0,5849	1				
66Zn	0,4284	0,2945	0,7254	0,0421	0,2941	-0,19	-0,181	-0,234	0,1097	0,2456	0,3775	-0,081	0,0557	0,6713	0,5839	0,571	0,7376	0,5732	0,6118	0,5464	0,6336	1			
69Ga	0,3145	0,7874	0,5636	0,1072	0,4545	0,1453	-0,337	-0,131	0,3032	-0,001	0,5257	-0,017	0,0805	0,7615	0,6793	0,6822	0,7569	0,5016	0,5659	0,5733	0,6337	0,5864	1		
71Ga	0,3525	0,8483	0,5203	0,0989	0,4531	-0,01	-0,322	-0,162	0,2002	0,0357	0,4329	0,0251	0,1605	0,7071	0,6228	0,6036	0,7212	0,5196	0,5895	0,591	0,6753	0,5868	0,9419	1	
74Ge	0,2618	0,6938	0,8405	-0,152	0,3667	-0,205	-0,041	-0,127	-0,05	-0,165	0,3604	-0,198	-0,049	0,8521	0,7022	0,7147	0,7552	0,5122	0,5071	0,521	0,678	0,7437	0,8315	0,8413	1
75As	0,1591	0,6542	0,9462	-0,082	0,2895	-0,163	-0,115	-0,057	0,0402	0,3247	0,41	-0,126	0,0667	0,7978	0,661	0,666	0,7689	0,5579	0,4861	0,5077	0,6841	0,7869	0,744	0,7371	1
85Rb	0,1727	0,5254	0,8258	0,059	0,5011	0,0792	-0,304	-0,132	0,3227	0,3364	0,663	-0,083	0,0904	0,9608	0,7977	0,7715	0,8545	0,6751	0,6386	0,6602	0,7193	0,7415	0,866	0,8033	1
88Sr	0,0121	0,1845	0,479	0,1869	0,2107	0,1642	-0,428	0,1074	0,0866	0,4465	0,5251	0,3794	0,3023	0,4951	0,5076	0,4341	0,5284	0,5107	0,3365	0,3653	0,5018	0,4902	0,513	0,4851	1
89Y	0,0154	0,147	0,1686	0,1022	0,2652	0,1434	-0,144	-0,081	0,3226	-0,035	0,2349	0,0378	-0,135	0,6522	0,6851	0,704	0,4163	0,1722	0,2385	0,2591	0,2639	0,3708	0,3922	0,3118	1
90Zr	-0,056	-0,063	-0,057	0,1577	0,2742	0,3179	-0,17	0,0756	0,1218	-0,122	0,089	-0,03	-0,109	0,1932	0,259	0,3113	0,1627	-0,017	0,1069	0,114	-0,036	-0,06	0,1169	0,0213	1
93Nb	0,2695	0,4604	0,7291	0,2388	0,528	-0,077	-0,376	-0,098	0,3401	0,3854	0,4617	0,0403	0,1739	0,829	0,6134	0,7717	0,8322	0,6571	0,6817	0,6899	0,7689	0,717	0,8084	0,8138	1

Obř. 3. Korelační tabulka statistických závislostí - modul SUMA-ExLAM

5. VÝSLEDKY

Z měřených prvků Si, Al a Sb jsou charakterizovány velkým rozdílem měřených intenzit v datové oblasti (oblast ablace křemene) od pozadí (oblast blanku) a rovněž stabilním signálem po celou dobu ablace. Dobře byly definovány i Sr, Ge, Mn, Mg a Ba s obvykle stabilním signálem. Nižších hodnot intenzity vůči signálu pozadí obecně dosahují Rb, Sn, Cu, Ga, Zn Fe, K, As, Ca V, Cs. Velmi špatně definované jsou potom hodnoty B, Na, P, S, Y, Zr, Nb, Mo, Te, Ag, In a již v metodické části zmíněné vzácné zeminy. Jejich signál je příliš blízký hodnotám pozadí, nebo je čistě chaotický a nevykazuje žádný trend a jejich hodnoty proto neuvádím. Přehledné tabulky se středními hodnotami (mediánem) koncentrací vybraných prvků pro jednotlivé lokality a typy žil jsou uvedeny v tabulce (Tab. 6).

Tabulka 6: Shrnutí středních hodnot koncentrace vybraných prvků (vše v ppm) pro jednotlivé studované lokality a typy křemenných žil. (Sloupce s daty jsou označeny měřeným izotopem, hodnoty koncentrací však odpovídají koncentraci prvků).

Roudný	⁷ Li	¹¹ B	²⁵ Mg	²⁷ Al	⁴³ Ca	⁴⁷ Ti	⁵⁵ Mn	⁵⁷ Fe	⁶⁶ Zn	⁶⁹ Ga	⁷⁴ Ge	⁷⁵ As	⁸⁵ Rb	⁸⁸ Sr	¹²⁰ Sn	¹²¹ Sb	¹³³ Cs	¹³⁸ Ba	¹⁸² W	²⁰⁸ Pb	²³² Th
Q1	4,30	1,18	8,52	284,93	124,80	16,56	7,11	5,35	9,18	0,14	0,98	0,54	0,15	0,44	0,93	0,19	0,19	2,62	0,10	0,90	5,86
Q1 ?	15,39	1,84	18,16	494,32	159,95	30,43	1,63	1,83	3,29	0,26	1,45	0,45	0,68	1,48	0,53	0,96	0,29	7,82	0,16	0,27	12,99
Q2B	231,64	1,49	18,88	2611,93	265,23	6,61	7,11	7,80	2,97	0,34	1,75	1,14	2,48	11,71	0,39	3,33	2,00	21,81	0,25	0,26	10,33
Q2B ?	296,20	1,35	23,74	3355,85	173,19	9,19	1,65	6,68	6,34	0,50	1,34	0,80	1,16	6,16	1,28	13,72	0,71	32,47	0,13	0,35	20,08
Q3B	252,44	1,36	51,25	2820,25	262,42	6,54	3,51	10,29	4,21	0,52	1,02	0,78	1,37	10,99	0,87	2,76	1,27	41,04	0,20	0,37	52,63

Petr. Hora	⁷ Li	¹¹ B	²⁵ Mg	²⁷ Al	⁴³ Ca	⁴⁷ Ti	⁵⁵ Mn	⁵⁷ Fe	⁶⁶ Zn	⁶⁹ Ga	⁷⁴ Ge	⁷⁵ As	⁸⁵ Rb	⁸⁸ Sr	¹²⁰ Sn	¹²¹ Sb	¹³³ Cs	¹³⁸ Ba	¹⁸² W	²⁰⁸ Pb	²³² Th
Q grndr	0,31	0,82	76,45	361,19	390,80	77,67	5,38	39,86	1,91	0,40	0,57	1,42	1,03	1,62	0,40	0,60	0,23	5,55	0,19	1,97	4,64
Q peg	0,22	0,87	23,77	385,02	176,68	72,10	5,72	45,20	3,80	0,18	1,19	1,12	0,53	1,17	0,24	0,37	0,28	0,71	0,33	1,60	10,25
Q1	3,48	1,24	38,63	394,11	310,47	16,75	2,13	53,20	1,83	1,07	4,11	3,73	0,63	1,77	0,38	1,23	0,28	2,19	0,24	0,44	13,26
Q1-Q2	0,61	0,96	66,73	355,91	405,72	32,72	4,04	43,18	3,74	0,26	1,68	1,64	0,87	2,89	0,76	0,57	0,18	1,10	0,54	0,87	30,23
Q2	2,66	13,07	181,67	205,50	184,49	242,74	34,04	458,90	49,58	2,60	31,31	28,83	10,72	6,85	5,81	5,26	1,38	3,53	12,46	3,32	47,51
Q4	1,43	1,27	31,28	255,84	376,97	20,98	2,78	26,50	2,56	0,13	2,27	1,91	0,39	2,54	0,59	0,90	0,16	0,50	0,37	0,99	13,00
Q5	1,24	2,06	41,83	477,09	413,10	34,34	30,02	208,26	13,39	0,51	1,83	2,99	2,16	3,79	1,75	1,60	2,68	0,94	0,94	14,62	9,93
Qx	0,22	1,13	30,84	805,27	220,10	4,43	0,32	6,19	1,74	0,23	1,47	1,68	0,57	0,98	0,49	1,07	0,19	1,62	0,16	0,75	12,08

Libčice	⁷ Li	¹¹ B	²⁵ Mg	²⁷ Al	⁴³ Ca	⁴⁷ Ti	⁵⁵ Mn	⁵⁷ Fe	⁶⁶ Zn	⁶⁹ Ga	⁷⁴ Ge	⁷⁵ As	⁸⁵ Rb	⁸⁸ Sr	¹²⁰ Sn	¹²¹ Sb	¹³³ Cs	¹³⁸ Ba	¹⁸² W	²⁰⁸ Pb	²³² Th
Qtz-1	5,09	0,93	5,90	124,62	204,00	7,05	0,69	10,47	36,48	0,13	0,59	0,44	0,13	0,25	0,37	0,37	0,05	0,72	0,05	0,10	3,05
Qtz-1 ?	4,87	0,61	6,66	130,03	312,58	8,56	0,99	7,40	3,55	0,30	0,61	0,47	0,11	0,81	0,42	0,31	0,04	0,59	0,03	0,45	4,19
Qtz-3	5,42	1,05	33,88	166,31	230,53	8,26	0,98	8,67	0,83	0,18	0,62	0,54	0,19	0,42	0,33	1,08	0,23	2,10	0,16	0,18	31,85
Qtz-3 ?	1,45	0,79	12,17	140,37	233,91	6,74	0,65	7,10	1,87	0,29	0,68	0,32	0,21	0,44	1,69	0,37	0,18	0,25	0,24	0,11	24,30

Kasej.	⁷ Li	¹¹ B	²⁵ Mg	²⁷ Al	⁴³ Ca	⁴⁷ Ti	⁵⁵ Mn	⁵⁷ Fe	⁶⁶ Zn	⁶⁹ Ga	⁷⁴ Ge	⁷⁵ As	⁸⁵ Rb	⁸⁸ Sr	¹²⁰ Sn	¹²¹ Sb	¹³³ Cs	¹³⁸ Ba	¹⁸² W	²⁰⁸ Pb	²³² Th
Q1	1,11	1,64	17,47	138,30	215,07	10,18	0,45	2,90	1,29	0,27	1,26	0,59	0,21	0,41	1,29	1,13	0,22	0,37	0,67	0,28	31,01
Q2	0,29	1,03	44,62	66,81	439,43	6,56	1,45	5,46	0,66	0,37	0,72	1,27	0,21	0,26	1,10	51,84	0,08	0,22	0,10	0,10	73,78
Q3A	0,74	0,56	5,99	39,23	106,83	4,19	0,19	0,00	0,85	0,19	1,42	0,29	0,43	0,14	0,71	0,79	0,12	0,13	0,15	0,11	10,63
Q3B	2,22	0,41	3,51	158,78	119,97	3,76	0,13	0,00	0,60	0,38	2,42	0,35	0,04	0,08	2,03	14,24	0,02	0,06	0,04	0,10	0,68
Q3C (Li)	245,65	2,07	6,19	2623,12	301,36	7,83	0,41	2,03	0,90	0,28	0,83	0,46	2,68	2,79	1,05	3,65	0,47	19,94	0,17	0,11	4,73

Jílové	⁷ Li	¹¹ B	²⁵ Mg	²⁷ Al	⁴³ Ca	⁴⁷ Ti	⁵⁵ Mn	⁵⁷ Fe	⁶⁶ Zn	⁶⁹ Ga	⁷⁴ Ge	⁷⁵ As	⁸⁵ Rb	⁸⁸ Sr	¹²⁰ Sn	¹²¹ Sb	¹³³ Cs	¹³⁸ Ba	¹⁸² W	²⁰⁸ Pb	²³² Th
Q1a	0,49	1,83	9,99	102,79	174,37	4,76	0,40	1,63	1,47	0,25	1,01	1,54	0,20	0,61	0,41	1,96	0,23	0,31	0,49	0,24	14,09
Q1b	0,51	1,22	1,88	230,42	110,48	5,91	0,20	1,30	1,34	0,12	1,00	1,49	0,05	0,18	0,25	15,07	0,04	0,08	0,54	0,10	0,18
Q2	0,13	1,95	12,85	72,73	134,60	7,92	0,20	2,82	1,18	0,13	0,40	1,82	0,06	0,36	0,43	0,65	0,06	0,18	2,20	0,16	12,55
Q3	0,45	1,48	16,26	51,76	153,19	4,68	0,40	2,28	3,75	0,18	0,86	1,64	0,19	0,49	2,41	1,07	0,25	0,50	0,70	0,32	38,88
Qx	1,06	11,68	25,14	256,09	311,91	2,21	1,05	4,87	3,35	0,56	0,70	0,82	0,36	0,59	0,97	1,27	0,45	9,19	0,38	1,86	44,01

5.1 Petráčková hora - Vacíkov

Z této lokality pochází celkem 9 vzorků, které by měly představovat vývoj od magmatického procesu (vzorek granodioritu), přes hydrotermální žíly vznikající při vysoké teplotě, po pozdní hydrotermální žíly vznikající při nízkých teplotách. Měření byla rozdělena na celkem 71 intervalů, které byly dále zpracovány.

Při měření vzorků byl signál hliníku oproti pozadí velmi kontrastní a poměrně stabilní. Náhlá změna koncentrací hliníku směrem do řádově vyšších hodnot byla téměř bezvýhradně spojena s přítomností minerálních inkluzí a byla doprovázena změnou koncentrací prvků typických pro příslušný minerál (K-živce, Ca-Na živce, chlority, aj.). Takto afektované intervaly měření dat byly vyloučeny při zpracování dat a popisované hodnoty koncentrací prvků odpovídají čistému křemenu.

Naměřené koncentrace Al se pohybují pod 500 ppm a nevykazují žádnou zásadní korelaci s jinými prvky. Mediánové obsahy Al v magmatickém křemenu (granodiorit, pegmatitů; 360-385 ppm) jsou podobné hodnotám v nejstarším hydrotermálním křemenu (Q1 a Q1-2; 395-355 ppm). Au-nosný křemen (Q2 a Q4) je charakterizován poklesem obsahů Al (205 a 255 ppm Al), zatímco pozdní křemen s velmi nízkými obsahy Au (Q5; 477 ppm Al) a pozdní nerudní křemen (Qx; 805 ppm Al) vykazují výraznější nárůst obsahů Al.

Koncentrace vápníku se u většiny generací žilného křemene příliš neliší. Snížená je hodnota pouze u křemene Q2 a nerudního křemene Qx. Výrazně nižší koncentrace byly stanoveny v křemenu z pegmatitu (Qpeg).

Obsahy Ti dosahují hodnot kolem 70-80 ppm v magmatickém křemenu a výrazně nižších hodnot 35-15 ppm v rudním hydrotermálním křemenu. Z tohoto trendu výrazně vybočuje vzorek typu Q2 bohatý Au, kde se mediánové hodnoty Ti blíží 243 ppm. Pozdní nerudní křemen (Qx) naopak charakterizují velmi nízké obsahy Ti (4 ppm). Pro všechny typy křemene dohromady pak je pozorována pozitivní korelace většiny kovů a vzácných zemin s titanem.

Hmota křemenných žil Q1 vykazuje vzhledem k ostatním typům žil pouze mírně vyšší koncentrace Li (3.4 ppm) a Ga (1 ppm).

Křemen Q1-2 připomíná z hlediska obsahu stopových prvků křemen Q4, ale zvýšené hodnoty některých prvků jsou rovněž blízké typu Q1.

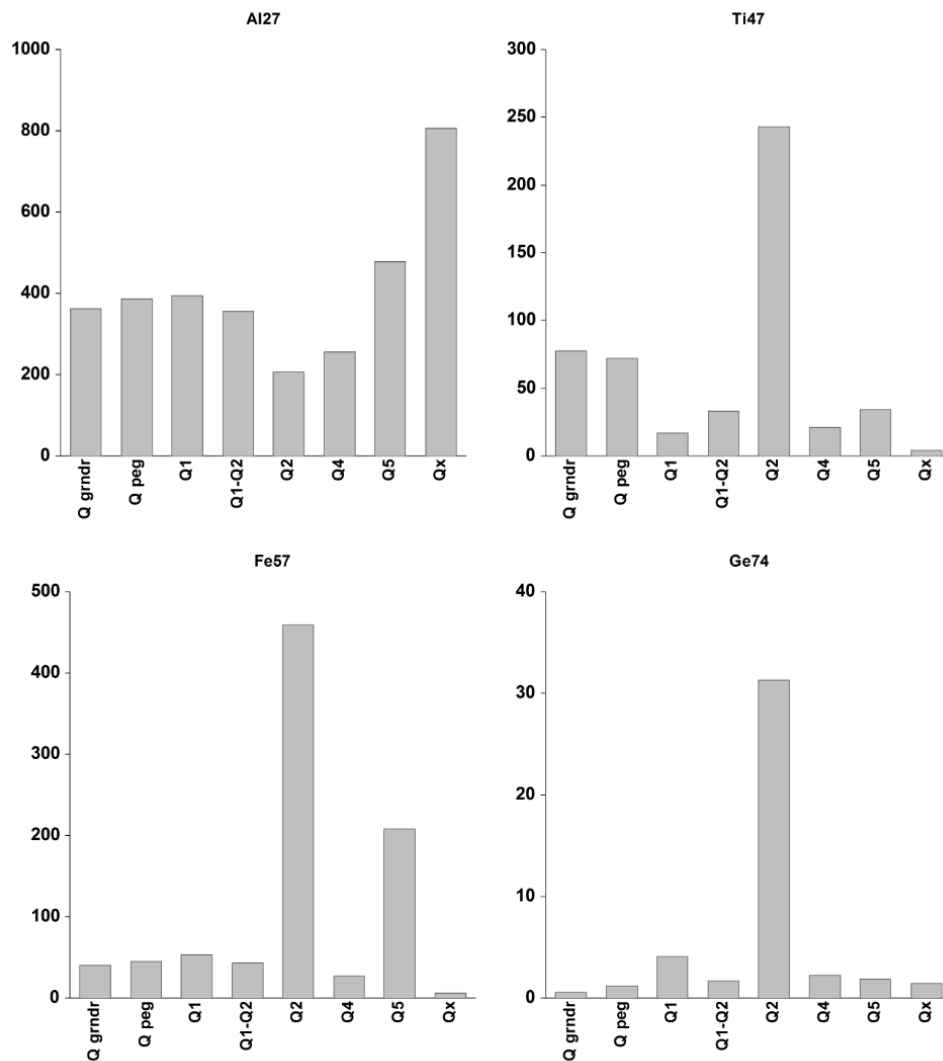
Hodnoty naměřené na jednom vzorku generace křemenných žil Q2 ukazují na atypické hodnoty pro mnoho ze studovaných prvků. Od ostatních materiálů se výrazně liší vyššími hodnotami B, Mg, Ti, Mn, Fe, Cu, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Sn, Cs, Ba, W, ±Ag. Přičemž hodnoty Cu, Ge, As, Rb a W jsou od ostatních vzorků vzdáleny až o dva řády. Vzhledem k tomu, že síra nebyla detekována v tomto křemenu, lze předpokládat absenci mikroinkluzí sulfidů v abladovaném křemenu. Kromě As a Cu vzorek vykazuje i větší obsah zlata (35 ppb). Mírně vyšší je obsah Li, K a Pb. Koncentrace titanu v tomto vzorku (242 ppm) výrazně převyšují hodnoty naměřené v křemenných žilách z granodioritu. Podobně i obsahy Ge (31 ppm) jsou o řád vyšší než v ostatních typech žil. Zajímavý je také obsah

bóru, který pozitivně koreluje s obsahem arsenu. Žel, měřen byl pouze jeden vzorek tohoto typu žiloviny a přesný původ razantní odlišnosti studovaného vzorku je proto nejasný.

Pozdní křemenné žíly Q5 mají vyšší obsahy Fe (317 ppm), než většina ostatních typů žil (obvykle < 50 ppm Fe). Zvýšené v Q5 jsou též obsahy Na, Mn, W, K, Pb a již výše uvedený Al.

Obecně nejnižší koncentrace stopových prvků jsou v nerudním křemenu Qx s výjimkou hliníku.

Obsahy dalších vybraných prvků jsou shrnuty v přehledové tabulce (Tab. 6)



Obr. 4. Sloupcový graf středních hodnot koncentrace vybraných prvků významných pro popis odlišností křemenných žil z lokality Petráčkova hora - Vacíkov. (koncentrace prvků jsou v ppm, grafy jsou označeny měřeným izotopem)

5.2 Jílové u Prahy (ložisko)

Na celkem 8 vzorcích byla provedená měření rozdělena na 79 ablačních intervalů.

Ve vzorcích z této lokality je patrná vzájemná pozitivní korelace prvků Na, Ca, V, Mn, Cu, Ga, Rb, Nb Mo, Te, Bi, U a v omezené míře i vzácných zemin. Žádný z prvků však nekoreluje s Al a hodnoty korelačního koeficientu jsou převážně záporné.

Naměřené koncentrace hliníku se u většiny měření pohybovaly pod 100 ppm, nejvyšší hodnoty jsou v nejstarším křemenu (Q1: 100-230 ppm), klesají zhruba na poloviční hodnoty u mladšího křemene Q2 (73 ppm) a pozdního křemene Q3 (52 ppm). Nerudní křemen (Qx) vykazuje zvýšené obsahy Al (256 ppm).

Obsahy lithia jsou u všech vzorků nízké (pod 500 ppb). Rozdíly v hodnotách pro jednotlivé generace jsou velmi blízké a nejnižší hodnoty připadají na křemen typu Q2.

Nejvyšší koncentrace Mg jsou obsaženy v křemenu typu Q3, střední hodnota však nepřesahuje 17 ppm. Nejnižší hodnoty jsou naopak zjištěny u křemene Q1B (1.9 ppm).

Hodnoty Ca má jsou mezi 100 a 200 ppm, nejvyšší v křemenu Q1A, nejnižší v Q1B. Vyšší hodnoty vykazuje jen nerudný křemen (Qx: 312 ppm Ca).

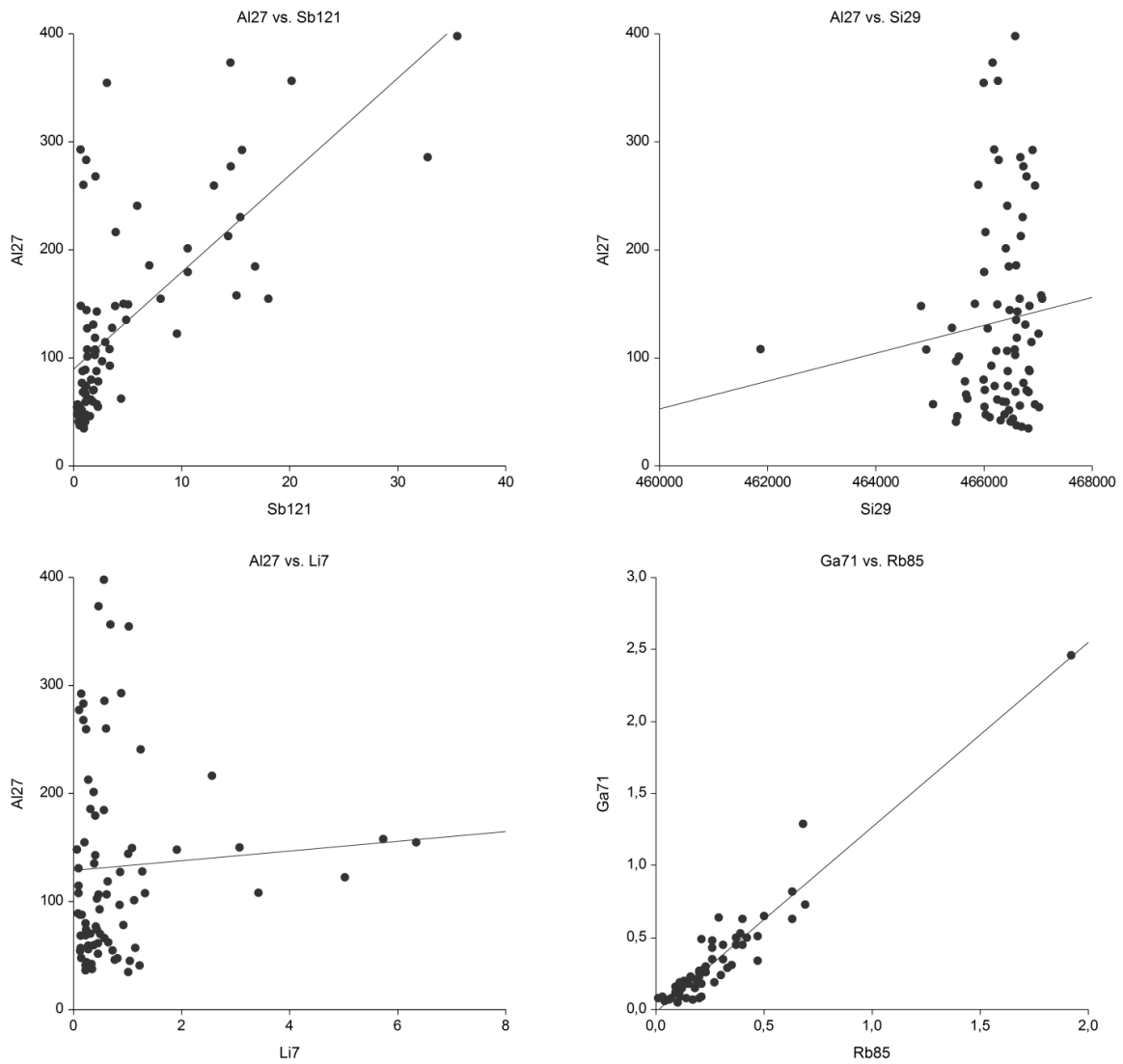
Obsahy Ti jsou mezi 4.7 a 7.9 ppm pro rudní křemen a 2.2 ppm pro nerudní křemen. Lehce zvýšené obsahy Ti (7.9 ppm) jsou u křemene Q2, u kterého je zvýšený i obsah W (2-3 ppm).

Střední hodnota koncentrace Fe nepřesahuje 3 ppm. Nižší koncentrace jsou ve vzorcích žil Q1A a Q1B.

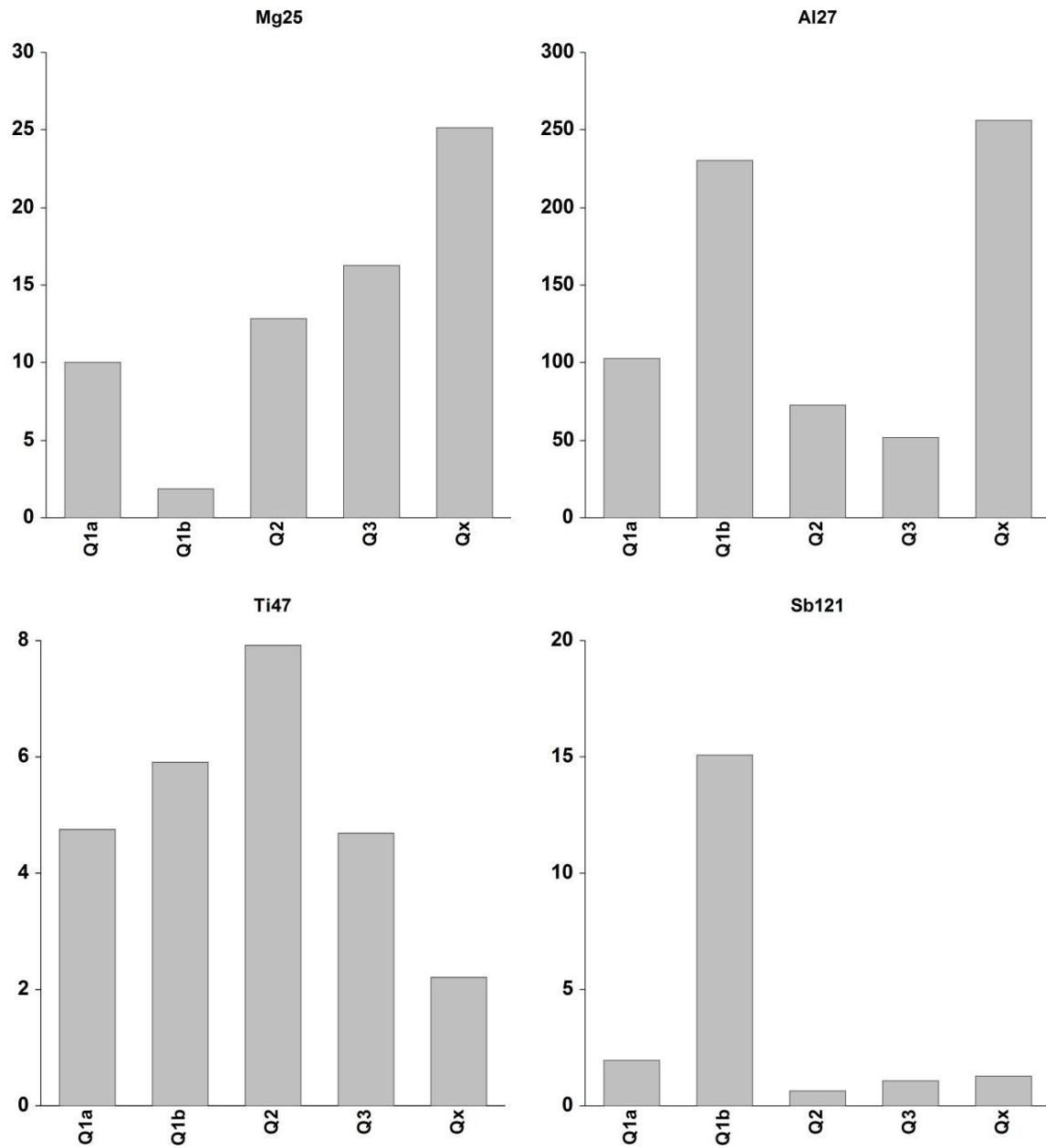
Křemen Q1B obsahuje oproti ostatním typům křemene zvýšené koncentrace Sb (15 ppm vs. 1-2 ppm Sb).

Křemen Q3 obsahuje vyšší množství Th, střední hodnota se pohybuje pod 40 ppm

Celkově jsou stopové prvky ve všech typech křemene velmi nízké a rozdíly nejsou příliš markantní. V porovnání s nerudním křemenem Qx má rudní křemen (s výjimkou Ti a Sb) nižší koncentrace většiny stopových prvků.



Obr. 5 Binární bodový graf. Znázornění statistických závislostí koncentrace vybraných prvků křemenných žil z lokality Jílové u Prahy. (koncentrace prvků jsou v ppm, grafy a osy grafů jsou označeny příslušnými izotopy)



Obr. 6. Sloupcový graf středních hodnot koncentrace vybraných prvků významných pro popis odlišností křemenných žil z lokality Jílové u Prahy. (koncentrace prvků jsou v ppm, grafy jsou označeny měřeným izotopem)

5.3 Kasejovice

Celkem 8 vzorků bylo analyzováno a získaná ablační data byla rozdělena na 78 intervalů.

Střední hodnota koncentrace Al se pohybuje u většiny typů křemene pod 150 ppm. Žilný křemen typu Q2 a Q3A mají nejnižší koncentrace Al, často i pod 40 ppm, zatímco typ Q1 a Q3B mají 138-158 ppm Al. Výrazně vysoké hodnoty Al (až 2623 ppm Al) má nejmladší křemen (typ Q3C(Li)).

Podobně lze popsat i obsahy Li. Hodnoty jsou extrémně vysoké pouze u křemene Q3C(Li) – 246 ppm Li, ostatní typy křemene nepřesahují hodnoty 3 ppm Li.

Hodnoty titanu klesají od nejstarších žil (10 ppm Ti) k nejmladším (4 ppm Ti).

Pozdní křemen typu Q3(Li) má oproti ostatním vzorkům silnou pozitivní korelaci mezi obsahy Al a Li. Hodnoty koncentrací K a Ba jsou oproti ostatním vzorkům až dva řády vyšší (střední hodnota Q3(Li) pro Ba je 20 ppm, pro K 365 ppm)

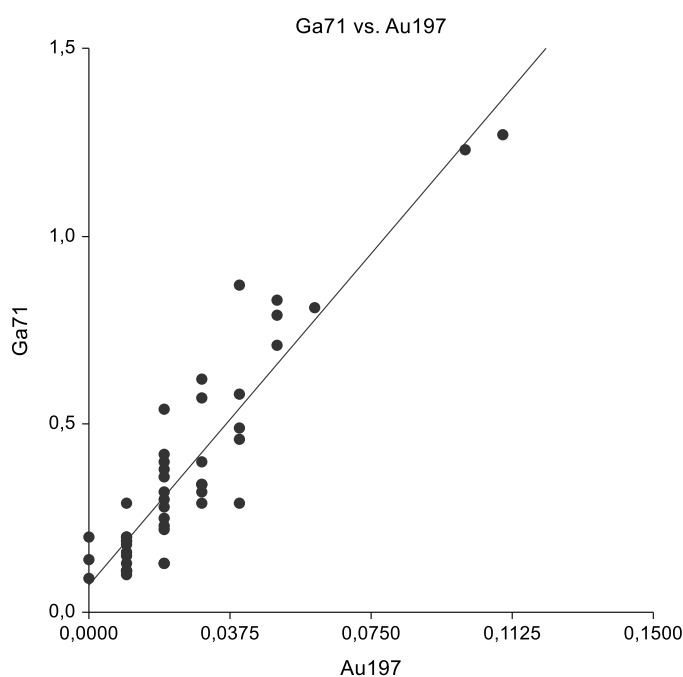
Vyšší hodnoty W (0,87 ppm) byly naměřeny u křemene Q1, který má i nejvyšší obsahy Ti.

Koncentrace ostatních kovů však není v tomto vzorku nikterak zvýšena.

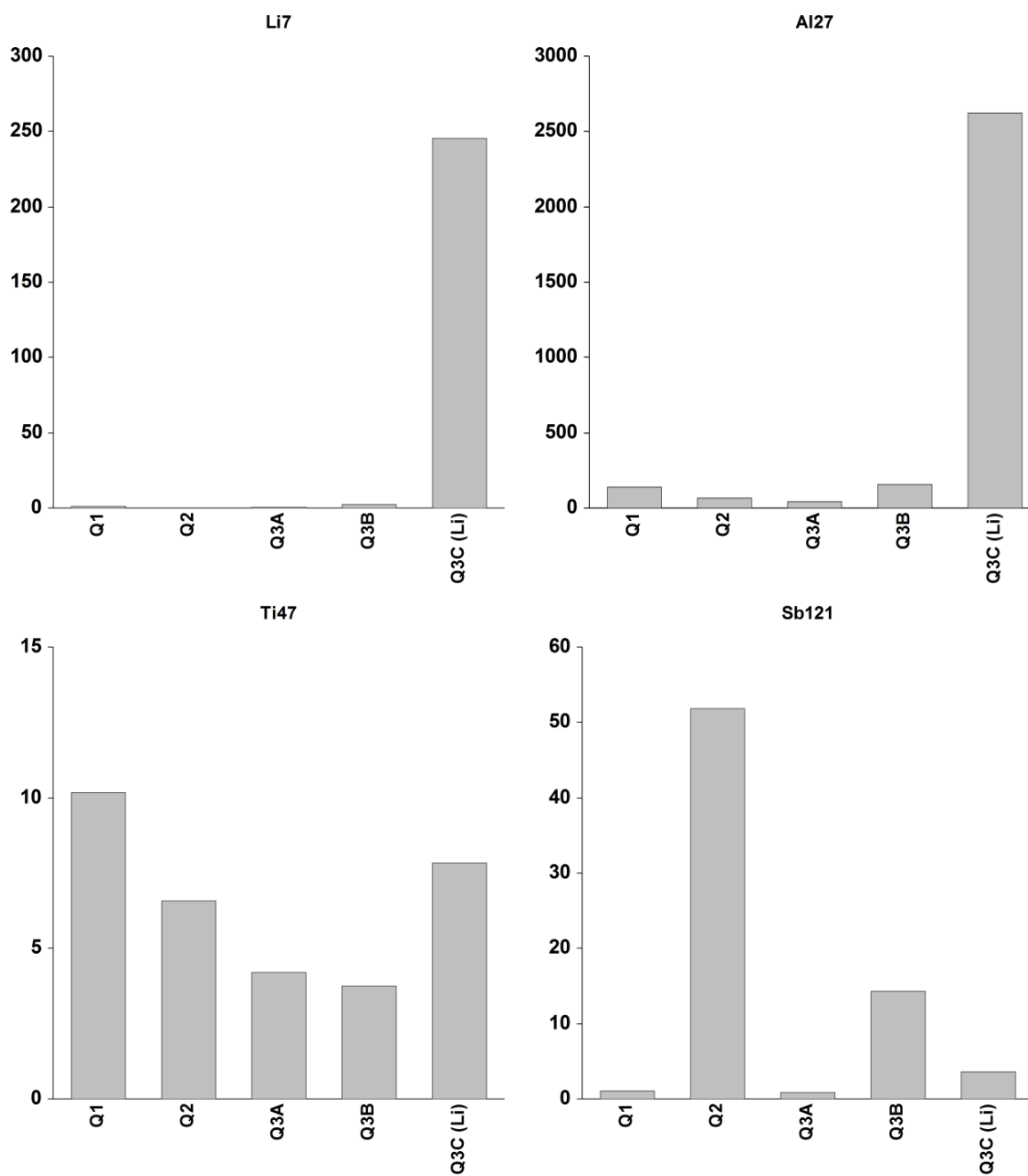
Křemen Q2 má nejnižší koncentrace Li a nízké obsahy Al. Neobyčejně vysoká je však koncentrace Sb (52 ppm) a zvýšená je i hodnota Fe, Ca a Th.

V detailních datech byla zaznamenána vzájemná korelace vzácných zemin (s výjimkou Ce, který koreluje pouze s Sm). Vzácné zeminy rovněž korelují s Ca, Y a Nb. Negativní korelace existuje mezi Si a Ca, Rb, Cs.

Zajímavá je pozitivní korelace Ga s Au ve většině měření (obr 7.).



Obr. 7. Binární bodový graf. Znázornění statistických závislostí koncentrace Au a Ga. (koncentrace prvků je uvedena v ppm)



Obr. 8 Sloupcový graf středních hodnot koncentrace vybraných prvků významných pro popis odlišností křemenných žil z lokality Kasejovice. (koncentrace prvků jsou v ppm, grafy jsou označeny měřeným izotopem)

5.4 Libčice

Na této lokalitě byly zkoumány celkem 4 vzorky. Rozděleny byly na 33 intervalů. Rozdíly v koncentracích hlavních stopových prvků žilných hydrotermálních křemenů z této lokality jsou minimální

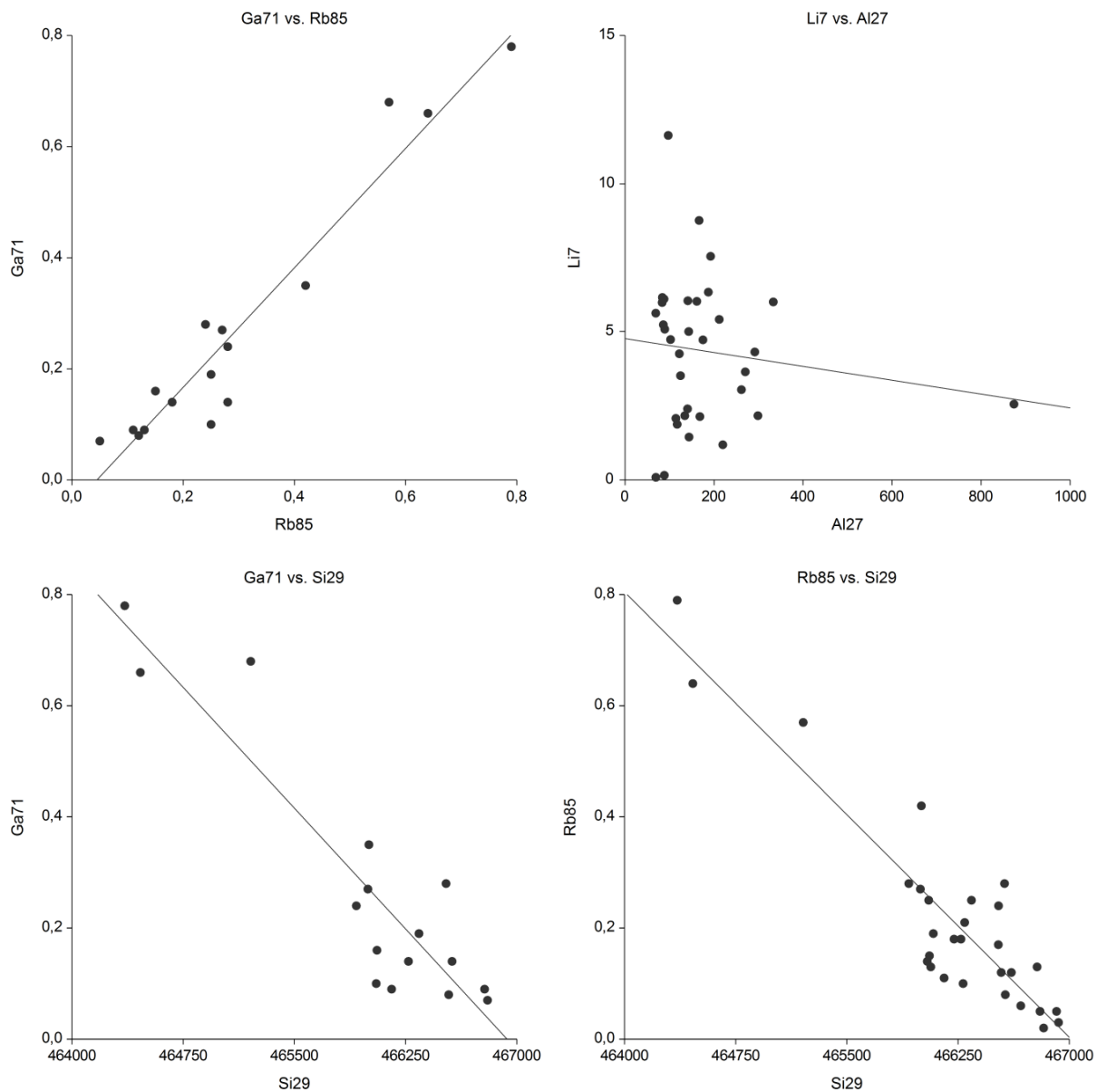
Střední hodnoty Al se pohybují v rozmezí 120 – 170 ppm. Křemen z mladších žil Q3 obsahuje mírně vyšší koncentrace Al než starší křemen žil Q1.

Hlavním rozdílem mezi starší generací křemenem Q1 a mladší Q3 se zdá být mírný rozdíl v obsahu Al, Mg a Th (všechny uvedené prvky mají vyšší obsahy v Q3). Mladší křemen Q3 má také částečně zvýšené Cs a Ba.

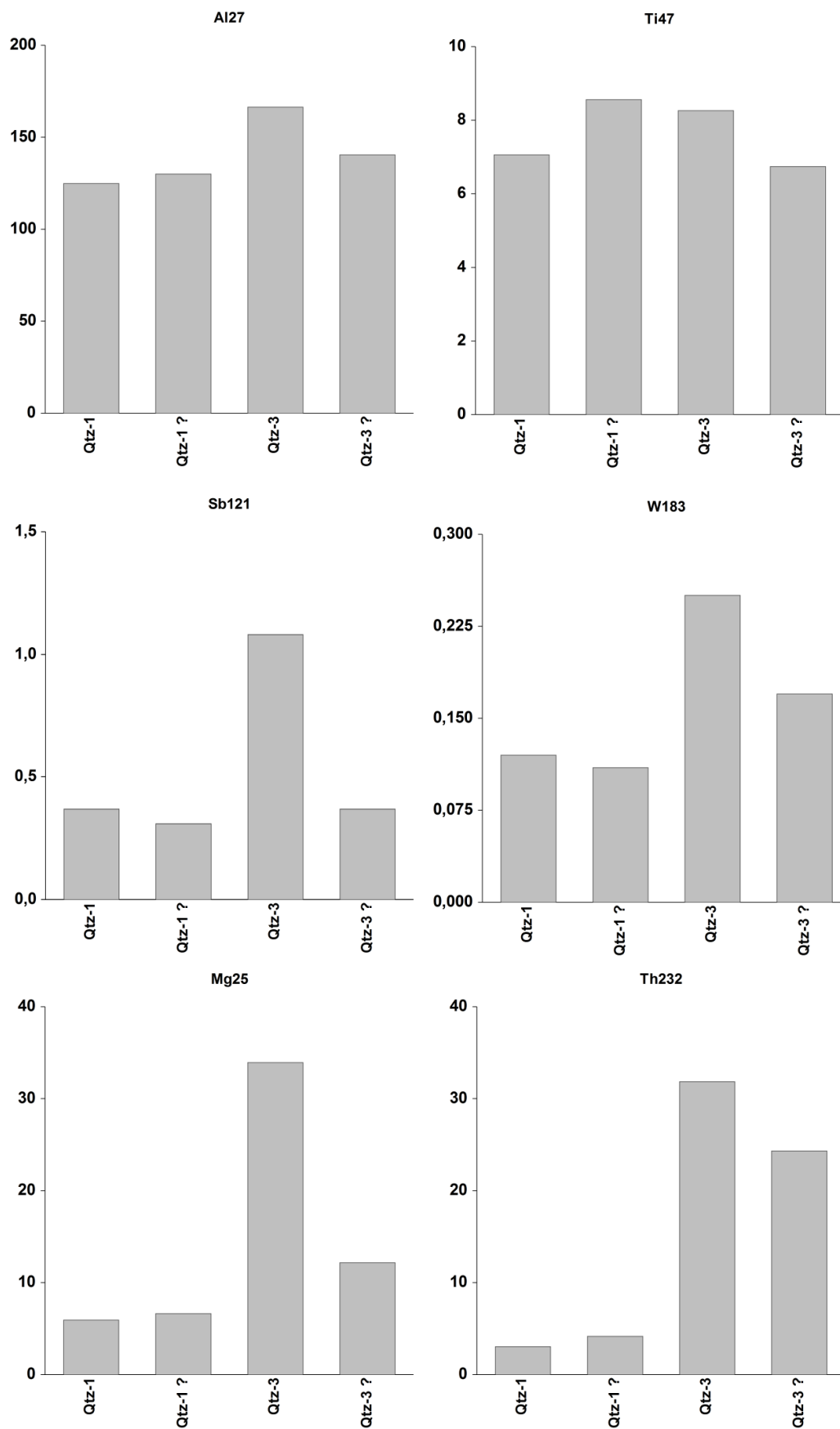
Data naznačují, že mladší křemen Q3 by bylo možno rozdělit na dvě podskupiny, „Q3“ a „Q3-?“. Obsahem některých stopových prvků (kromě Li) se zdá být Q3-? přechodem k první starší generaci křemenných žil.

Analýzy starší křemenné žiloviny Q1 také ukazují na možné dva podtypy tohoto křemene, které se liší především v koncentracích Na, Zn a Fe (vyšší u typu Q1). Křemen typu Q1-? má naopak vyšší koncentrace Ca, Sr a mírně vyšší i koncentraci Ti.

V rámci lokality koreluje zdatelně Na pozitivně s Ga a Rb a negativně s Si. Koncentrace Si pak koreluje negativně s Rb, Sr, La, a vzácnými zeminami s výjimkou Ce. Další z pozitivních korelací je mezi V a Ga. Silně koreluje se S koncentrace prvků: Mn, Fe, Cu, Zn. Je však nutno podotknout že stanovení koncentrací S je velmi nepřesné díky vysokým hodnotám pozadí.



Obr. 9. Binární bodový graf. Znázornění statistických závislostí koncentrace vybraných prvků křemenných žil z lokality Roudný. (koncentrace prvků jsou v ppm, grafy osy grafů jsou označeny příslušnými izotopy)



Obr. 10. Sloupcový graf středních hodnot koncentrace vybraných prvků významných pro popis odlišností křemenných žil z lokality Libčice. (koncentrace prvků jsou v ppm, grafy jsou označeny měřeným izotopem)

5.5 Roudný

Z lokality Roudný bylo měřeno celkem 7 vzorků. Při analýze dat byl jeden vzorek vyřazen, jelikož neobsahoval čistý křemen. Měření ze zbylých 6 vzorků bylo rozděleno na 48 intervalů.

Naměřená data z této lokality mají nejvyšší naměřené hodnoty koncentrace některých stopových prvků a také největší rozdíly v koncentraci těchto prvků mezi jednotlivými generacemi hydrotermálních křemenných žil.

Střední hodnota koncentrace Al se u druhé generace křemene (Q2) se pohybuje v rozmezí 2611 až 3355 ppm. Třetí generace křemene (Q3) má střední hodnotu koncentrace 2820 ppm Al. Nejstarší žíly (Q1) těchto hodnot zdaleka nedosahují (285-485 ppm Al).

Vysokým koncentracím Al ve vzorcích odpovídá i zvýšený obsah Li. Významná korelace je zřetelná u druhé a třetí generace žilného křemene, kde střední hodnoty koncentrace Li dosahují až 300 ppm.

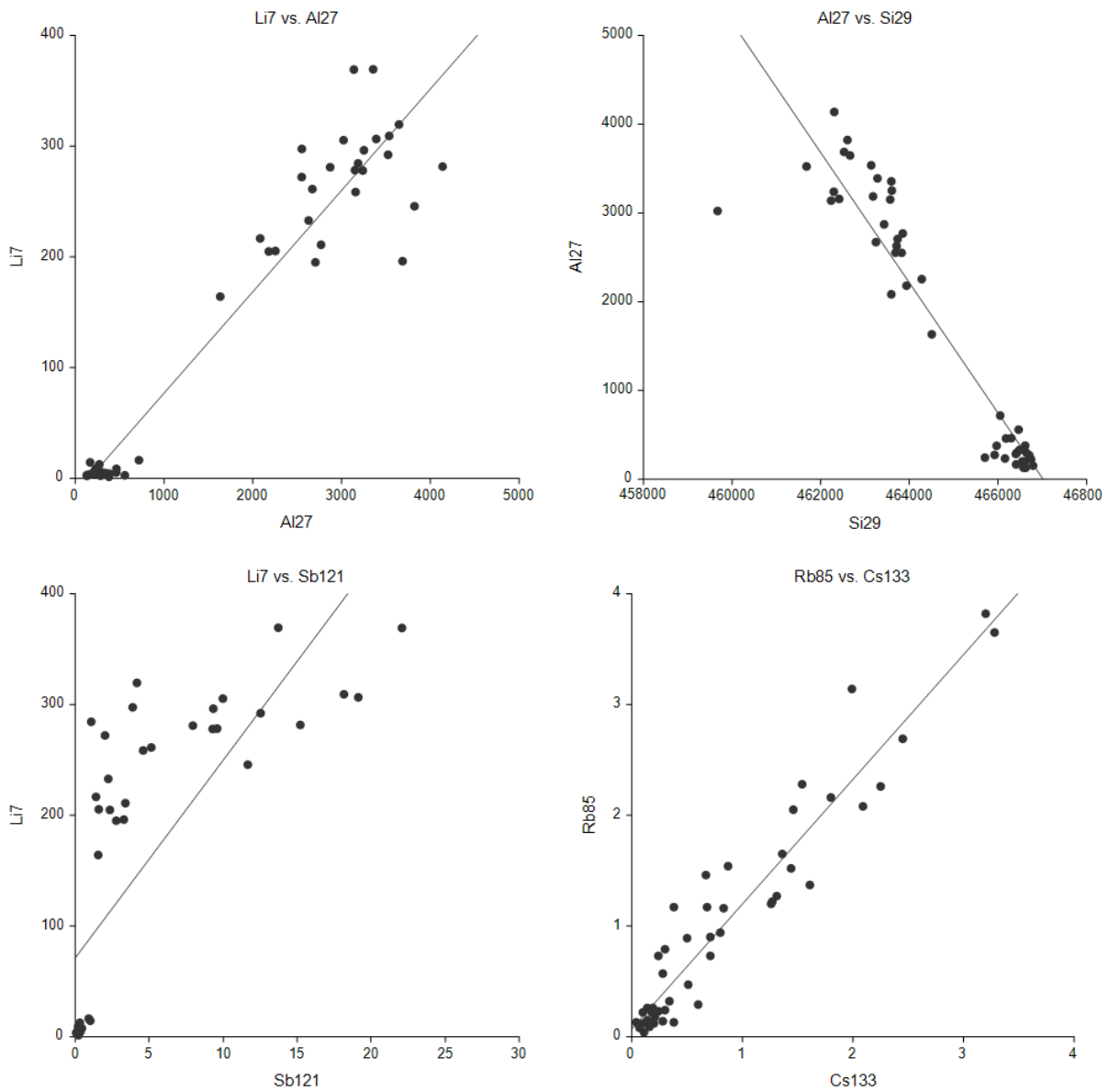
Data první generace křemene je třeba rozdělit na dvě podskupiny. Prvá podskupina „Q1“ má podobné obsahy Li, Al, a Sb, nicméně obsahuje zvýšené koncentrace Zn, a Fe oproti druhé podskupině označené jako „Q1?“. Ta je naopak bohatší Ti, Ge, Ba, Sb a Th. Vyšší je i koncentrace Al.

I v druhé generaci je třeba rozlišit dva subtypy křemene „QB2“ a „QB2?“. Odlišné jsou u nich především obsahy Al, Sb a Li.

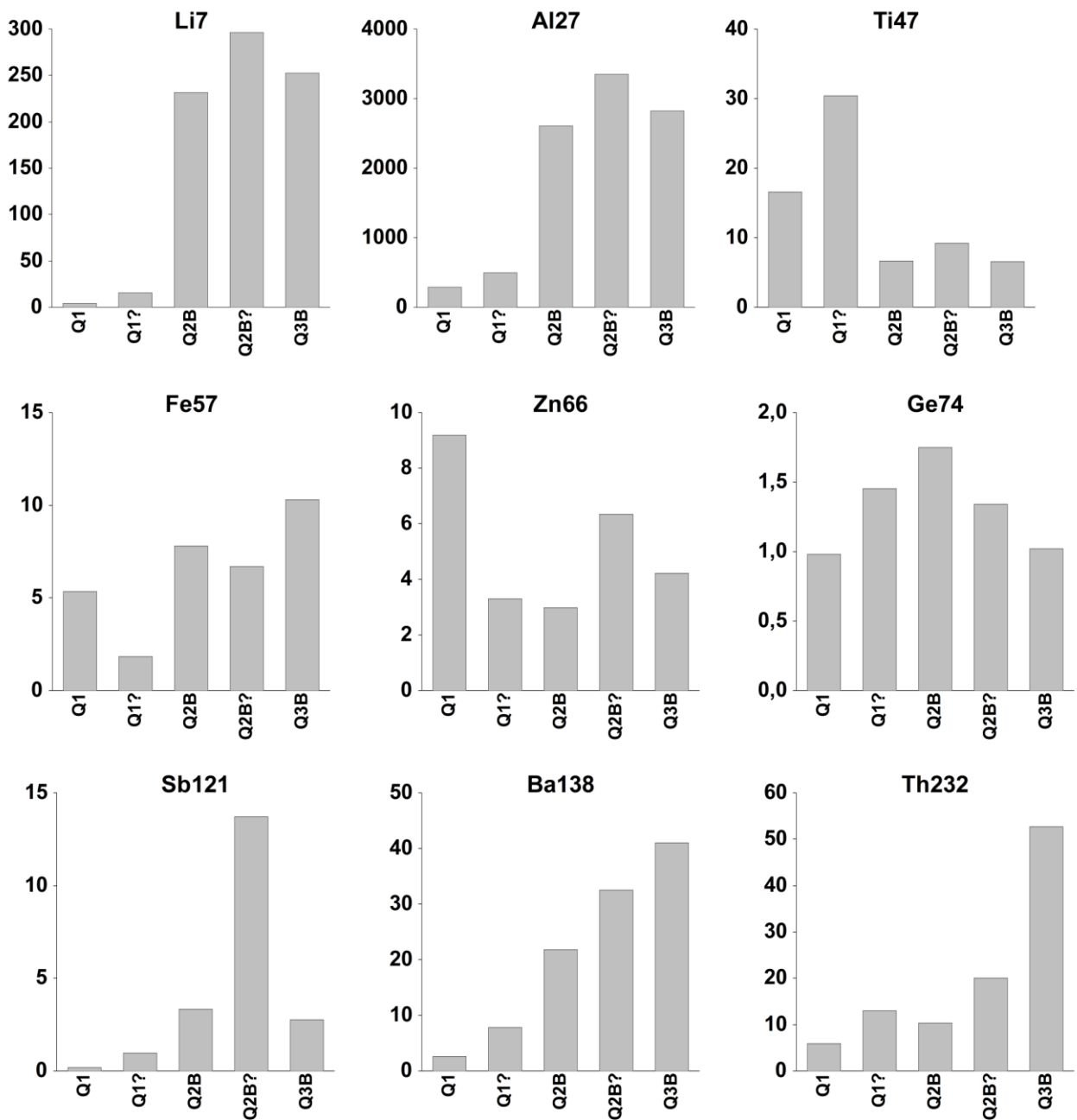
Třetí generace křemenných žil se velmi podobá té druhé. Rozdíly jsou však ve vyšších koncentracích Fe, Th, Ba. Mírně nižších hodnot pak dosahují koncentrace Li, Al, Ge a Sb.

V pozdním stádiu hydrotermální aktivity vznikala barytová mineralizace, tomu odpovídá zvyšující se obsah Ba napříč každou generací žil.

Všechny vzorky vykazují kladnou korelaci Rb a Cs, Nb a In, In a W. Hůře definovaná je pak korelace In s Au a Bi.



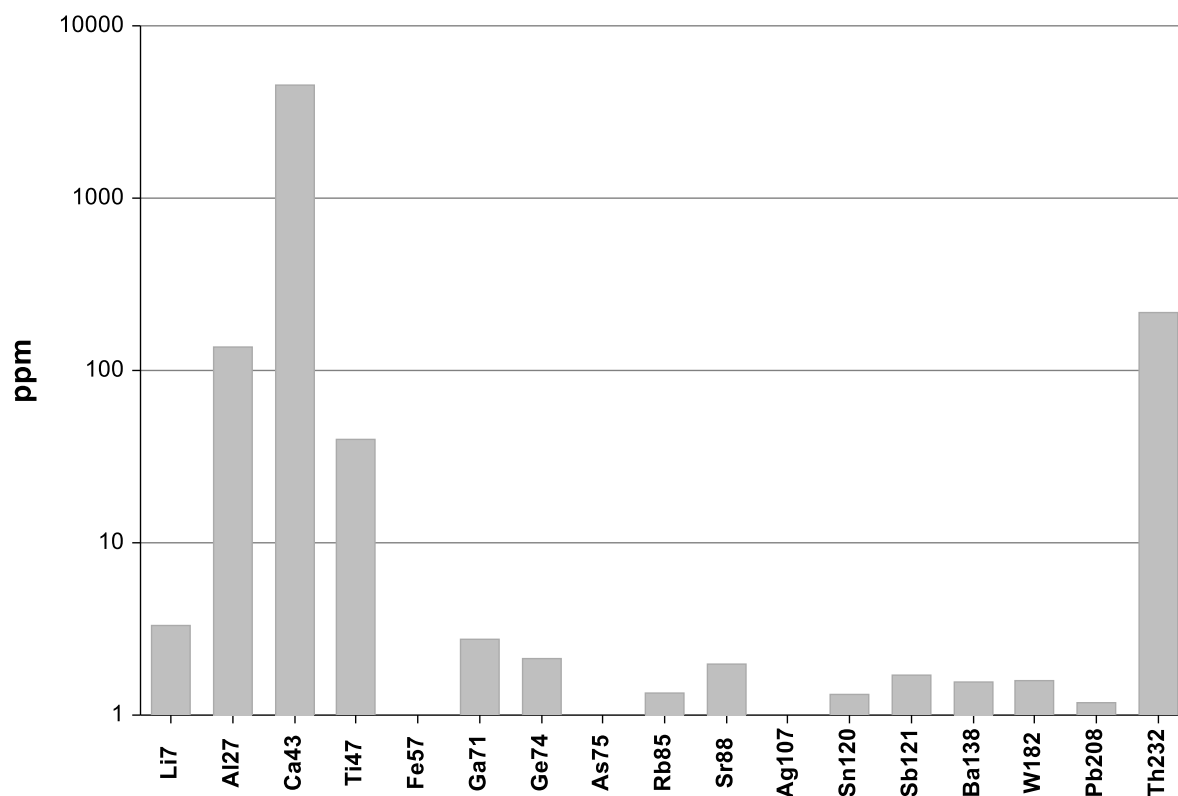
Obr. 11. Binární bodový graf. Znázornění statistických závislostí koncentrace vybraných prvků křemenných žil z lokality Roudný. (koncentrace prvků jsou v ppm, grafy jsou označeny příslušnými izotopy)



Obr. 12. Sloupcový graf středních hodnot koncentrace vybraných prvků významných pro popis odlišnosti křemenných žil z lokality Roudný. (koncentrace prvků jsou v ppm, grafy jsou označeny měřeným izotopem)

5.6 Syntetický křemen

Pro ověření metodiky ablace křemene byl analyzován i syntetický křemene neznámého původu, složení a homogenity, který byl získán na mineralogické burze. Pro srovnání s ostatními vzorky je uveden graf středních hodnot koncentrací vybraných prvků ze syntetického křemene. Patrné jsou výrazně vyšší obsahy Ca a Th. Naopak nulové jsou obsahy Fe, As a Ag. Vzhledem k obsahu Ti, byl vzorek silně heterogenní a obsahy Ti kolísaly od 190 do 8 ppm Ti (dle ^{47}Ti).



Obr. 13. Sloupcový graf středních hodnot koncentrace vybraných stopových prvků ve vzorku syntetického křemene. (jednotky jsou v ppm)

6. DISKUZE

6.1 Obsahy Ti v křemenné žilovině a možnost aplikace Ti termometru

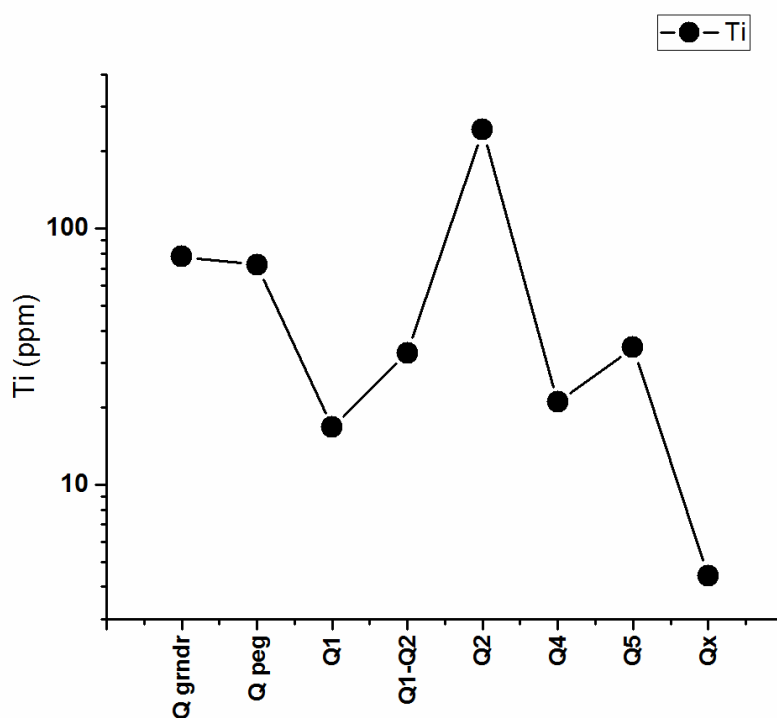
Rekonstrukce pT podmínek hydrotermálních mineralizací je poměrně obtížný úkol, který lze řešit jen s omezeným množstvím prostředků. Nejčastějším nástrojem pro určení teplot je tak studium teplot homogenizací fluidních inkluzí. Pro přesné určení teploty vzniku minerálu z dat z fluidních inkluzí je však nutné znát také tlak (hloubku) při které minerál vznikl. Další používaná metoda – určení izotopového složení O minerálu vyžaduje pro určení teploty rovněž znalost dalších parametrů a to buď izotopového složení fluida, nebo izotopového složení O koexistujícího minerálu. V mnoha případech není k dispozici ani jedno, ani druhé. Proto se jako velmi nadějně zjištění závislosti mezi teplotou a obsahem Ti v křemeni (Wark a Watson, 2006; tzv. TitaniQ termometr). Záhy se však ukázalo, že obsah Ti závisí, kromě teploty také na tlaku a aktivitě Ti v daném prostředí. Nejnovější kalibraci Ti-termometru představili Huang a Audetat (2012), kteří na základě experimentů za 600–800 °C a 1–10 kbar definovali závislost obsahu Ti v křemeni na teplotě (T v K) a tlaku (P v kbar) následujícím vztahem (za předpokladu, že aktivita titanu, $a_{Ti} = 1$).

$$\log Ti \text{ (ppm)} = -0,27943 * 10^4/T - 660,53 * (P^{0,35}/T) + 5,6459$$

Ve své práci rovněž dokládají jak je obsah Ti také citlivý na rychlost reakcí (kinetiku růstu křemene) a předpokládají, že s klesající teplotou (hydrotermální křemen) se bude termometr více a více odchylovat od rovnovážného vzorce chování. Proto nelze očekávat, že by aplikací termometru bylo možno přesně a bezpečně určit teplotu vzniku hydrotermálního křemene.

Cílem této práce je však otestovat, zda křemenné žíly, o nichž víme z předchozích studií, že vznikaly za vyšších teplot (raná a hlavní stádia vzniku mineralizace), zda a jak se budou lišit od žil vzniklých při nižších teplotách (pozdní stádia vzniku mineralizace). Z tohoto pohledu je nejvhodnější ložisko Petráčkova hora (Obr. 4), kde je k dispozici nejkompletnější řada křemene mnoha generací, včetně křemene magmatického (z granodioritu). Obsahy Ti, zde dle očekávání klesají od magmatického křemene (70-80 ppm, granodiorit, pegmatit), přes raný křemen (Q1, Q1-2), hlavní fázi vzniku zlatonosného křemene (Q2, Q4) a pozdní rudní křemen (Q5) (15-35 ppm Ti všechny typy rudního křemene). Jalový nerudní křemen mimo ložisko má velmi nízké obsahy Ti (4-5 ppm). Pokud bychom na uvedená data aplikovali výše uvedený termometr, omezili tlak na jednu hodnotu (7 kbar, žíly i granodiorit vznikly krátce po sobě a mezi nimi nedošlo k výrazné změně hloubky ložiska pod paleopovrchem) a předpokládali maximální aktivitu Ti ($a_{Ti} = 1$), pak nám vyjde, že magmatický křemen (grndr, peg) vznikl při 770-780 °C, křemen Q1 při 620 °C, Q4 při 640 °C, Q5 při 690 °C a Qx při 520 °C. Teploty vzniku raných žil Zachariáš a kol. (2001) stanovili zhruba na 550-450, pro

pozdní křemen (Q5, Qx), však předpokládají teploty pod 350 °C. Z uvedeného příkladu je zřejmé, že teploty pro magmatický křemen jsou asi reálným teplotám nejbližší, zatímco hodnoty teplot odvozené pro pozdní níže-teplotní křemen jsou vyloženě zavádějící a nejspíše ovlivněné kinetikou hydrotermálního procesu. Pokud by pozdní jalový křemen (Qx) měl vznikat při 350 °C (za platnosti výše uvedené rovnice), pak by musel vzniknout relativně blízko povrchu (tlak kolem 0.15 kbar). Takovéto podmínky by zároveň implikovaly výrazný časový odstup mezi rudním a nerudním hydrotermálním křemenem.

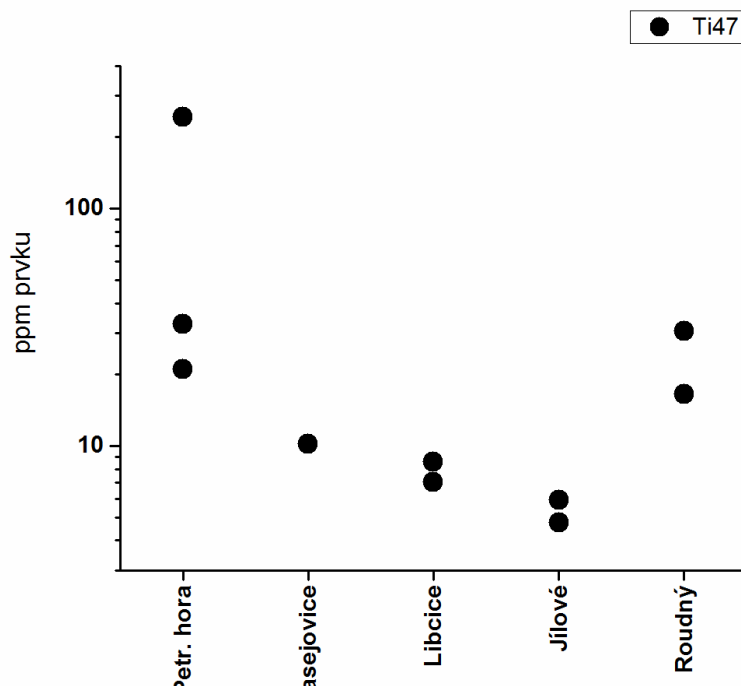


Obr. 14 Mediánové obsahy Ti v křemeni různého typu z ložiska Petráčkova hora

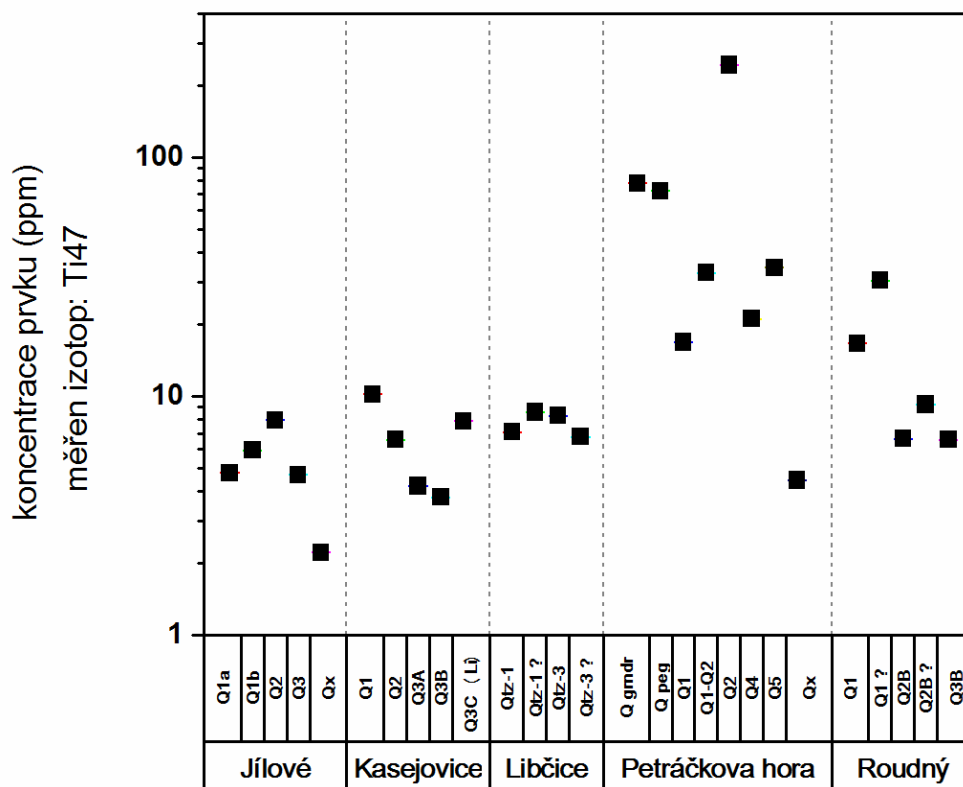
Z výše uvedeného uspořádaného trendu (Obr. 14) výrazně vybočuje vzorek křemenné žíly typu Q2 (242 ppm Ti). To je velmi pozoruhodné, neboť se jednalo o žílu s nejvyššími zjištěnými obsahy Au (až 80 ppm) na ložisku. Při platnosti výše uvedené rovnice, by tento vzorek měl vzniknout při 940 °C, což je zaručeně nereálná teplota. Na druhou stranu zvýšení obsahu Ti v Au-nejbohatší žíle může nepřímo ukazovat na hlubinný (tj. více termálnější) původ Au-nosných roztoků. Prakticky dokonale rovné ablační plató pro ^{47}Ti v tomto vzorku vylučuje, že by anomální obsahy Ti byly způsobeny přítomností Ti-minerálů (např. rutil, nebo titanit). Rovněž žádné takovéto fáze nebyly pozorovány ani v optickém, ani v elektronovém mikroskopu. Příčina vyšších obsahů Ti v tomto vzorku tak zůstává neznámá.

Pokud odpustíme od snahy o přesné určení teploty vzniku křemene, pak lze u ložiska Petráčkova hora konstatovat, že obsahy Ti jsou obecně nejvyšší v magmatickém křemenu (70-80 ppm), zhruba poloviční až čtvrtinové v křemenu spjatém se vznikem Au mineralizace (15-35 ppm Ti) a o řád menší (vzhledem k magmatickému křemenu) v nerudním křemenu bez vztahu k Au zrudnění (4-5 ppm Ti).

Použijeme-li podobný, velmi schematický přístup k porovnání jednotlivých lokalit mezi sebou, pak je nutné toto srovnání aplikovat na srovnatelné generace křemene. Z dat byly proto obsahy Ti v křemenu, který bychom mohli označit jako hlavní masu křemenné žiloviny pro jednotlivé lokality (tj. byly vynechány pozdní a minoritní typy křemene). Pak lze konstatovat, že pro ložisko Peráčkova hora, které se nejvíce blíží typu „invasion-related gold deposit“ a kde byly stanoveny nejvyšší teploty vzniku křemenných žil (Zachariáš a kol., 2001; 450-550 °C), jsou obsahy Ti výrazně vyšší oproti ostatním lokalitám (Obr. 15), kde obsahy Ti jsou pod 10 ppm a současně teploty vzniku těchto křemenů byly nezávisle stanoveny okolo 350-300 °C (např. Zachariáš a kol., 1997). Z tohoto pohledu je zajímavé, že ložisko Roudný, které se od ostatních Au ložisek liší jak stářím (asi 300 Ma), tak prvkovou asociací (Au-Ag-As), ale i geografickou pozicí (uvnitř moldanubika), avšak neliší se významně teplotami vzniku (350-400 °C), má obsahy Ti v křemenu srovnatelné s ložiskem Petráčkova hora



Obr. 15 Porovnání mediánových obsahů Ti v hlavním typu křemene z uvedených Au ložisek



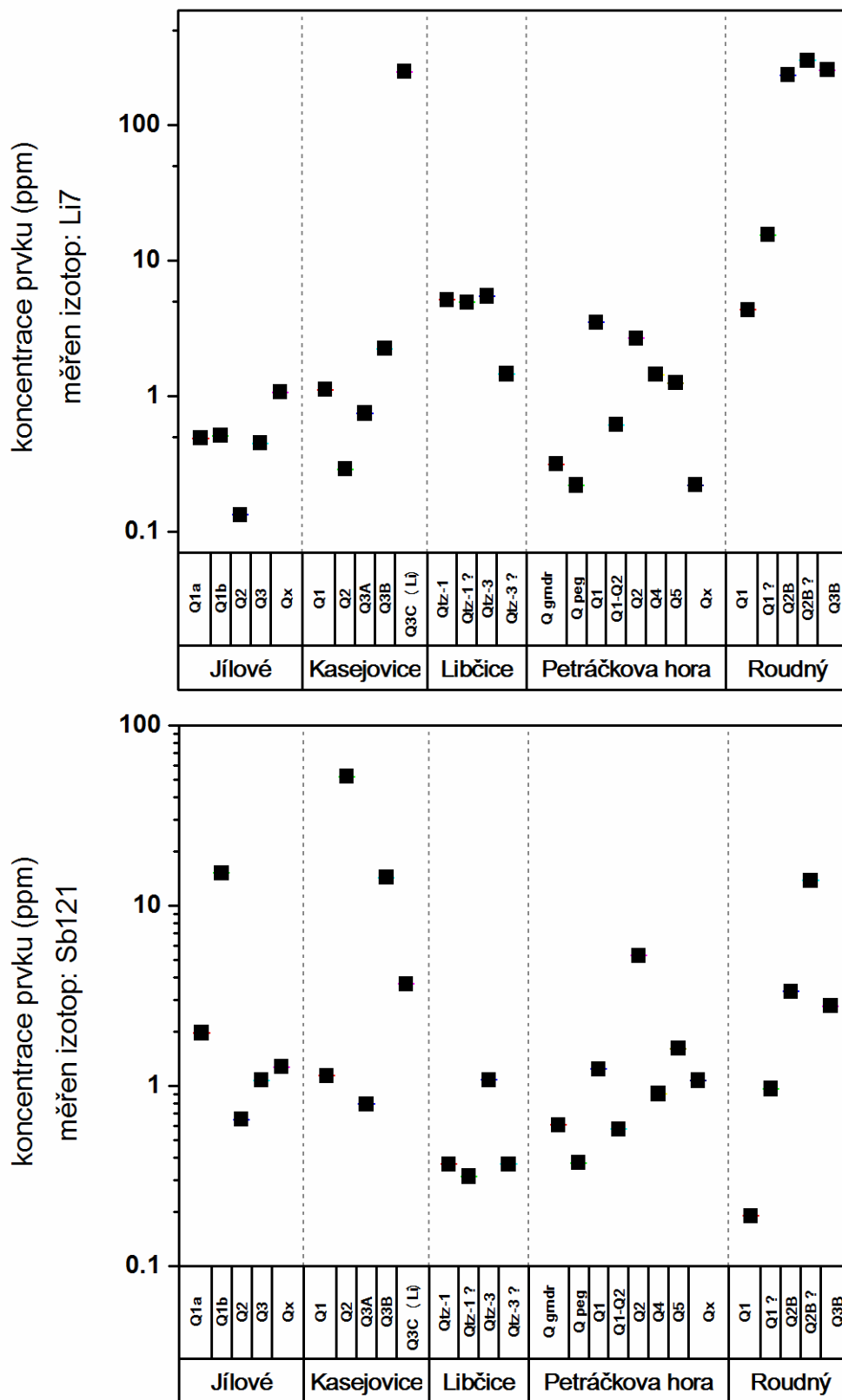
Obr. 16 Porovnání mediánových obsahů Ti v jednotlivých typech křemene z uvedených Au ložisek

6.2 Závislosti v obsazích některých dalších prvků

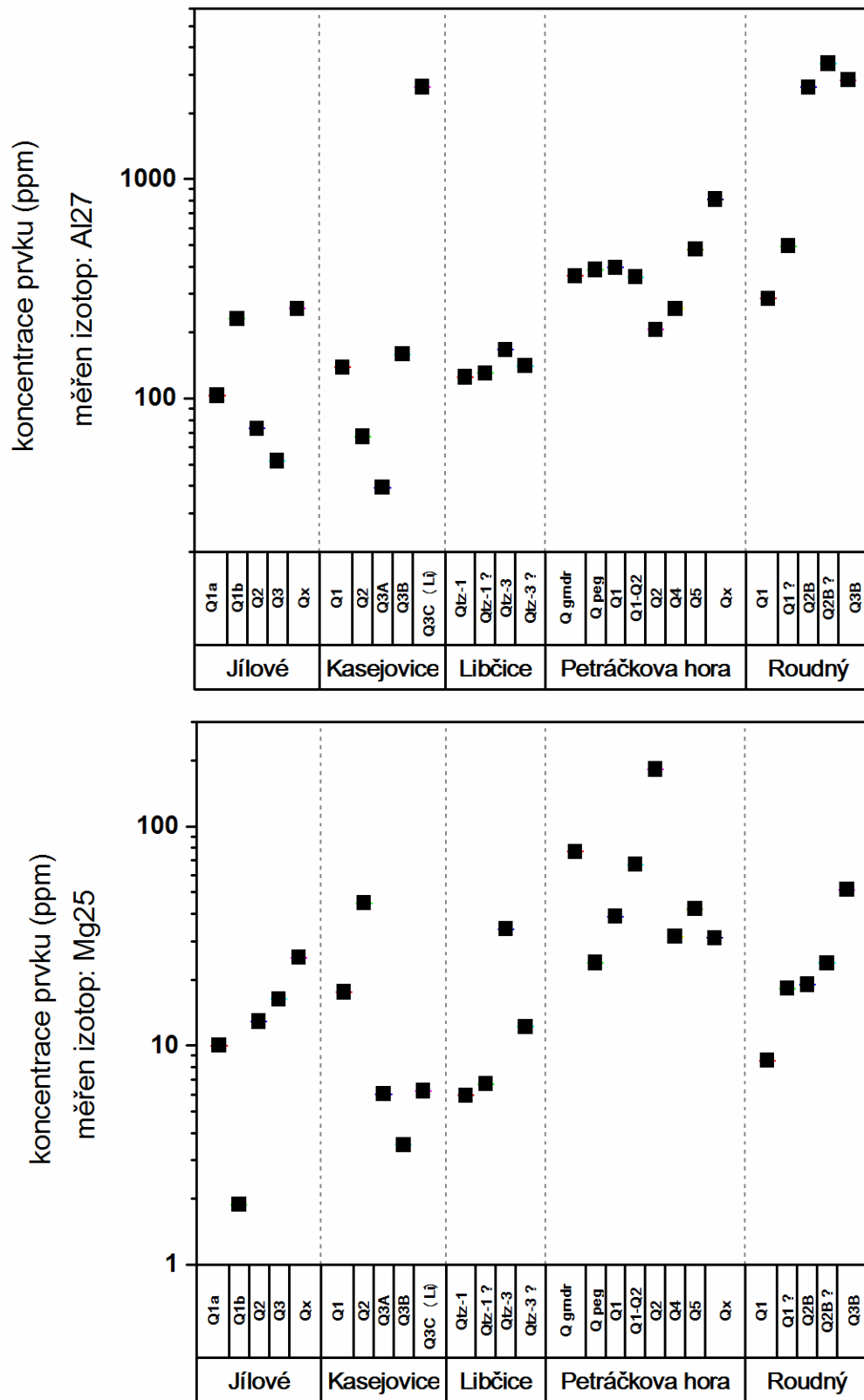
Na dvou lokalitách (Kasejovice, Roudný) byly zjištěny výrazně zvýšené obsahy Li (až 300 ppm) a Ba (až 20 ppm) v poslední (tj. nejmladší) generaci křemene, nebo v několika posledních generacích. Zvýšené obsahy Li, Ba často pozitivně korelují s výrazně zvýšenými obsahy Al (až 2800 ppm). Obojí může souviset s průnikem hlubinných solanek do migračních cest fluid. Zvýšené obsahy Li ve fluidech byly např. zjištěny ve fluidních inkluzích v křemenu z Českého křemenného valu (Dobeš a kol., nepublikovaná zpráva). Korelace Li-Al může indikovat následující substituční mechanismus v křemenu:



Obsahy Sb někdy pozitivně korelují s obsahy Li, ne však vždy. Obsahy Sb v křemenu se zdají být silně variabilní s celkovou tendencí k vyšší koncentraci Sb v křemenu pozdějších generací (až 30-50 ppm Sb) oproti křemenu raných fází krystalizace (< 4 ppm Sb). Tento vztah je však komplikován frakcionací Sb při růstu sektorově zonálního křemene (např. Kasejovice, křemen typu Q3), kdy sektory s vyšší intenzitou luminescence vykazují i vyšší obsahy Sb (ca 20 ppm), zatímco sektory s nízkou intenzitou luminescence mají tyto koncentrace o řád nižší (ca 2 ppm Sb).



Obr. 17.-18: Graf přehledu koncentrací Li (horní) a Sb (dolní) pro jednotlivé generace křemene sružený podle lokalit (jednotky jsou v ppm)



Obr. 19-20: Graf přehledu koncentrací Al (horní) a Mg (dolní) pro jednotlivé generace křemene sružený podle lokalit (jednotky jsou v ppm)

7. ZÁVĚR:

Na 5 ložiscích zlata (Petráčkova hora, Kasejovice, Libčice, Jílové, Roudný) nacházejících se v okolí středočeského plutonu byly laserovou ablací ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázanou plasmou (LA-ICP-MS) stanoveny obsahy stopových prvků v křemeni různých generací (nerudní magmatický, rudní a po-rudní křemen). Data byla statisticky vyhodnocena, při zpracování dat byly pečlivě vybrány ablační úseky charakterizující čistý křemen bez příměsí minerálních mikroinkluzí. Některá měření bylo třeba z části nebo zcela vyřadit z důvodů nepřesného zaměření laserové ablace. Pečlivá předchozí dokumentace vzorků v polarizačním mikroskopu je klíčová pro přesné a kvalitní měření pomocí ablační sondy.

Častou příležitostí vlastního měření na LA-ICP-MS je paměťový efekt měřící aparatury zmíněný v metodické části. I při pravidelném proplachování komory inertním plynem po měření standardu dochází k projevu paměťového efektu na následujícím měření.

Celkově bylo zpracováno přibližně 228 měření na 38 vzorcích. Vyšší obsahy stopových prvků v křemeni byly identifikovány zejména u Al (až 2800 ppm), Sb (až 50 ppm), Ti (až 240 pm), Li (až 280 ppm). Lokálně zvýšené byly i obsahy Ba, Mg, Fe, Cu, Zn, Pb, W a Th. Při srovnání lokalit mezi sebou se zejména ložisko Petráčkova hora vyznačuje přítomností vyšších koncentrací prvků (Ti, Ge, W), které by mohly souviset obecně s vyšší teplotou vzniku tohoto ložiska a jeho příslušností k typu „intrapusion-related gold deposits“. Některé pozdní křemeny jsou naopak charakteristické zvýšenými obsahy Li, či Ba, tedy prvky, které by mohly indikovat interakci s fluid se korovými solankami.

Anomální obsahy stopových prvků z lokality Petráčkova hora v křemeni/žilách typu Q2 není možné zatím jednoznačně vysvětlit.

8. CITACE

- Bernard J. H., Krs M., Morávek P., Polanský J. (1983). Endogenous mineralization in the Bohemian in relation to global tectonics concepts: Confrontation of the geophysics and metallogeny. *Užitá geofyzika (Prague)*, 18: 11–51.
- Breiter K., Svojtka M., Ackerman L., Švecová, K. (2012). Trace element composition of quartz from the Variscan Altenberg–Teplice caldera (Krušné hory/Erzgebirge Mts, Czech Republic/Germany): Insights into the volcano-plutonic complex evolution. *Chem. Geol.*, 326–327: 36–50.
- Götze J. (2009). Chemistry, textures and physical properties of quartz-geological interpretation and technical application. *Mineralogical Magazine*, 73(4): 645-671.
- Götze J., Möckel R. (2012). Quartz: Deposits, mineralogy and analytics. *Springer*, 363 str.
- Groves D. I., Goldfarb R. J., Robert F., & Hart C. (2003). Gold deposits in metamorphic belts: Overview of current understanding, outstanding problems, future research, and exploration significance. *Econ. Geol.*, 98: 1–29.
- Holub F. V., Cocherie A., Rossi P. (1997). Radiometric dating of granitic rocks from the Central Bohemian Plutonic Complex (Czech Republic): constraints on the chronology of thermal and tectonic events along the Moldanubian-Barrandian boundary. *Comptes Rendus Geosci.*, 325, 19–26.
- Hrstka T., Dubessy J., Zachariáš, J. (2011). Bicarbonate-rich fluid inclusions and hydrogen diffusion in quartz from the Libčice orogenic gold deposit, Bohemian Massif. *Chemical Geology*, 317-332.
- Huang R., Audétat A. (2012). The titanium-in-quartz (TitaniQ) thermobarometer: "A critical look at the titanium-in-quartz (TitaniQ) thermobarometer.". *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75-89. DOI: 10.1039/C1DT10482A. ISSN 14
- Janoušek V., Braithwaite C., Bowes D., & Gerde A. (2004). Magma-mixing in the genesis of Hercynian calc-alkaline granitoids: an integrated petrographic and geochemical study of the Sazava intrusion, Central Bohemian Pluton, Czech Republic. *Lithos*, 78: 67-99.
- Janoušek V., Wiegand B. A., Žák J. (2010). Dating the onset of Variscan crustal exhumation in the core of the Bohemian Massif: new U–Pb single zircon ages from the high-K calc-alkaline granodiorites of the Blatná suite, Central Bohemian Plutonic Complex. *J. Geol. Soc. London*, 167: 347–360.
- Jeffries T. E., Simon E. J., Henry P. L. (1998). Application of a frequency quintupled Nd: YAG source ($\lambda = 213$ nm) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of minerals. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 935-940.

- Jochum K. et al. (2011). Determination of Reference Values for NIST SRM 610-617 Glasses Following ISO Guidelines. *Geostandards and geoanalytical research*, 35(4), 397-429. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2011.00120.x. ISSN 16394488.
- Lang, J. R., Baker T. (2001). Intrusion-related gold systems: the present level of understanding. *Miner. Depos.*, 36, 477–489.
- Larsen R., Polve M., Juve. G. (2000). Granite pegmatite quartz from Evje-Iveland: trace element chemistry and implications for the formation of high-purity quartz. *Norg. Geol. Unders.*, 436: 57-66.
- Mihaljevič M., Strnad L., Šebek O. (2004). Využití hmotnostní spektrometrie s idunkčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chem. Listy*, 123-130.
- Miyoshi, N. (2005). Successive zoning of Al and H in hydrothermal vein quartz. *The American Mineralogist [online]*, 90(2-3), 310-315. DOI:10.2138/am.2005.1355
- Monecke T., Kempe U., Götze J. (2002). Genetic significance of the trace element content in metamorphic and hydrothermal quartz: a reconnaissance study. *Earth and Planetary Science Letters*, 202: 709-724.
- Morávek P. (1992). Zlato v Českém masívu. *Vydavatelství českého geologického ústavu*, 248.
- Sejkora J., Litochleb J., Plášil J., Bureš B (2009). Tsumoite and associated tellurides from the Au deposit Libcice near Nový Knín, Czech Republic: mineralogy and genetic significance. *Journal of Geosciences*, 73.
- Studničný I., Studničná B., Hron M., Toula J., Vávra J., Dvořák J., . . . Žáček M. ((1994)). Final report: Vacíkov. *Unpubl. Report, Geofond ČR*, No. 29 88 2101.
- Studničný, I., Studničná, B., Hron, M., Vávra, J., Dvořák, J., Koroš, I., . . . Žáček, M. (1987). Final report: Rožmitál area: Au (Cu, W) prospecting. *Unpubl. Report, Geofond*, project No. 01 79 2105.
- Šulcová B. (2007). Studium fluidních inkluzí na ložiscích zlata kasejovické oblasti. *Diplomová práce*, 47.
- Wark, D. A., and E. Bruce W. (2006) "TitaniQ: a titanium-in-quartz geothermometer." *Contributions to Mineralogy and Petrology* 152.6: 743-754.
- Weil J. (1984). A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. *Physics and Chemistry of Minerals*, 10(4), 149-165.
- Weil J. (1993). A review of the EPR spectroscopy of the point defects in α -quartz: the decade 1982–1992. In *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface*. Springer US, pp. 131-144.

- Zachariáš J, Pertold Z., Pudilová M., Žák K., Pertoldová J., Stein H., Richard M. (2001). Geology and genesis of Variscan porphyry-style gold mineralization, Petráčkova hora deposit, Bohemian Massif, Czech Republic. *Mineralium Deposita*, 517-541. DOI: 10.1007/s001260100187
- Zachariáš J., Frýda J., Paterová B., Mihaljevič M. (2004). Arsenopyrite and As-bearing pyrite from the Roudný deposit, Bohemian Massif. *Mineralogical Magazine*, 31-46. DOI: 10.1180/0026461046810169
- Zachariáš, J., Morávek, P., Gadas, P., Pertoldová, J. (2014). The Mokrsko-West gold deposit, Bohemian Massif, Czech Republic: Mineralogy, deposit setting and classification. *Ore Geology Reviews*, 58: 238–263. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2013.11.005
- Zachariáš, J., Paterova, B., Pudilová, M. (2009). Mineralogy, fluid inclusion, and stable isotope constraints on the genesis of the Roudný Au-Ag deposit, Bohemian Massif. *Economic Geology*, 53-72. DOI: 10.2113/gsecongeo.104.1.53
- Zachariáš, J., Žák, K., Pudilová, M., Snee, L. (2013). Multiple fluid sources/pathways and severe thermal gradients during formation of the Jilové orogenic gold deposit, Bohemian Massif, Czech Republic. *Ore Geol. Rev.*, 54: 81–109. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2013.02.012