

**Univerzita Karlova v Praze**

**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



**Bc. Martin Štrba**

Chemismus hydrotermálního křemene z Au ložiska Mokrsko-západ stanovený metodou  
LA-ICP-MS

Chemistry of hydrothermal quartz from the Mokrsko-West gold deposit determined by the  
LA-ICP-MS method

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, 16.4.2016

Podpis

## **Abstrakt**

Ložisko Mokrsko-západ, ležící asi 20 km jižně od Prahy, je jedním z nejvýznamnějších ložisek zlata v Českém masívu. Hydrotermální křemenné žíly se zde nacházejí ve dvou typech hostitelských hornin: tonalitech středočeského plutonu (SČP) a amfibolitech jílovského pásma (JP). Na ložisku bylo popsáno několik generací křemenných žil, které se vzájemně liší svou mineralizací.

Práce má několik cílů. V první řadě stanovit a porovnat chemismus křemene z různých generací hydrotermálních žil, dále popsat distribuci nejdůležitějších stopových prvků a nakonec určit případné rozdíly v chemismu vzorků odebraných z JP a SČP.

Pomocí metody LA-ICP-MS bylo analyzováno 16 vzorků žilného křemene odebraných na ložisku Mokrsko-západ. Bylo provedeno 101 analýz. Z analyzovaných stopových prvků byla největší pozornost věnována Li, Mg, Al, Ca, Fe, Cu, Zn, As, Sb a Pb. Bylo zjištěno, že Al významně ovlivňuje koncentrace většiny prvků. Byla potvrzena pozitivní korelace Al s většinou kovů.

U vzorků s vysokou koncentrací Al byly zjištěny i zvýšené koncentrace dalších kovů (Fe, Cu, Zn, Pb) a As, které na ložisku tvoří sulfidickou mineralizaci. U vzorků s nižší koncentrací Al byly obsahy uvedených prvků nízké. Tyto vzorky pravděpodobně náleží starší generaci křemene (Q1). Vzorky s vyššími koncentracemi hliníku a kovů a arsenu pravděpodobně náleží mladší generaci křemene (Q2), která se vyznačuje relativně bohatou sulfidickou mineralizací. Nebyly pozorovány výrazné rozdíly v distribuci prvků u vzorků odebraných z JP a SČP.

## **Summary**

The Mokrsko-West deposit, situated about 20 km south from Prague, is one of the most important gold deposits in the Bohemian Massif. We can find hydrothermal quartz veins in two types of host rocks: tonalite in the Central Bohemian Plutonic Complex (CBPC) and amphibolite in the Jílové Belt (JB). A several generations of the quartz veins with different mineralization were found in the deposit.

This study has several objectives. At first, it determines and compares the chemistry of quartz samples from different generations of hydrothermal veins. In addition, this work describes the distribution of the most important trace elements. Lastly, the work compares the potential differences in the chemistry of samples from the different host rocks (CBPC and JB).

With the use of the LA-ICP-MS, 16 quartz samples from the Mokrsko-West deposit were analysed. Finally, 101 analyses were realized. From the analysed trace elements, the most important were Li, Mg, Al, Ca, Fe, Cu, Zn, As, Sb and Pb. Aluminium affects the concentration of the most of analysed trace elements. Positive correlation between Al and the other metals was also found.

The samples with high Al content also showed high concentrations of other metals (Fe, Cu, Zn, Pb) and As. Samples with lower Al content showed lower concentration of other metal elements and probably belong to the older generation of the quartz veins (Q1). Samples with higher concentration of Al, metals and As, most likely belong to the younger generation of the quartz veins (Q2). These veins show relatively rich sulphide mineralization. The research doesn't prove any significant differences between the distribution of trace elements in samples from the different host rocks (CBPC and JB).

## Obsah

1. ÚVOD .....	1
2. RUDNÍ REVÍR PSÍ HORY .....	2
2. 1. Mokrsko.....	4
2. 1. 1. Mokrsko – západ .....	4
3. CHEMISMUS KŘEMENE .....	7
3. 1. Příklady chemického složení křemene z vybraných světových rudních ložisek .....	7
3. 2. Titan v křemeni a Ti-termometr .....	12
3. 3. Hliník v křemeni.....	13
4. METODIKA.....	15
4. 1. Odběr a příprava vzorků .....	15
5. LASEROVÁ ABLACE.....	16
5. 1. Základní princip LA-ICP-MS.....	16
5. 2. Laserová ablace křemenných žil z ložiska Mokrsko - západ .....	17
5. 2. 1. Úprava a zpracování dat .....	18
6. VÝSLEDKY .....	22
6. 1. Schematická korelace intenzit prvků (izotopů) v průběhu ablační linie.....	22
6. 2. Koncentrace prvků v žilném křemeni.....	29
7. DISKUZE .....	31
7. 1. Hliník a jeho korelace s ostatními prvky .....	31
7. 2. Distribuce prvků na ložisku Mokrsko – západ .....	31
7. 3. Chemismus různých typů křemenných žil na ložisku Mokrsko – západ.....	38
8. ZÁVĚR.....	42
9. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	43

## Seznam obrázků:

- Obr. 1: Geologická mapa střečeského plutonického komplexu s nejvýznamnějšími zlatonosnými ložisky oblasti
- Obr. 2: Podzemní fotografie systému mineralizovaných křemenných žil na ložisku Mokrsko – západ
- Obr. 3: Porovnání ložisek Central Oyu Tolgoi a Zesen Uul
- Obr. 4: Geologická a důlní mapa ložiska Mokrsko-západ
- Obr. 5: Schéma LA-ICP-MS
- Obr. 6: Laserová sonda NewWave a hmotnostní spektrometr X Series II
- Obr. 7: Kompletní menu softwaru ExLAM
- Obr. 8: Průběh ablace křemíku (izotopu  $^{29}\text{Si}$ ) pozorovaný na vzorku MZ-114
- Obr. 9: Průběh ablace hliníku pozorovaný na vzorku MO-25
- Obr. 10: Intervaly dat vložené do excelovského listu, který je propojený se softwarem ExLAM
- Obr. 11: Netypický průběh ablace hliníku a titanu (bez minerálních inkluzí)
- Obr. 12: Pozitivní korelace hliníku, titanu a železa pozorovaná na vzorku MZ-61
- Obr. 13: Pozitivní korelace hliníku, hořčíku a draslíku pozorovaná na vzorku MZ-61
- Obr. 14: Pozitivní korelace vápníku, titanu a wolframu pozorovaná na vzorku MZ-65
- Obr. 15: Pozitivní korelace hliníku, zirkonia a wolframu pozorovaná na vzorku MZ-95
- Obr. 16: Výrazný pík arsenu, který pozitivně koreluje se zlatem
- Obr. 17: Pozitivní korelace zlata a bismutu pozorovaná na vzorku MO-10
- Obr. 18: Pozitivní korelace lithia a antimonu pozorovaná na vzorku MZ-61
- Obr. 19: Negativní korelace lithia a antimonu pozorovaná na vzorku MZ-95
- Obr. 20: Krabicový diagram znázorňující distribuci lithia
- Obr. 21: Krabicový diagram znázorňující distribuci hořčíku
- Obr. 22: Krabicový diagram znázorňující distribuci hliníku
- Obr. 23: Krabicový diagram znázorňující distribuci vápníku
- Obr. 24: Krabicový diagram znázorňující distribuci železa
- Obr. 25: Krabicový diagram znázorňující distribuci mědi
- Obr. 26: Krabicový diagram znázorňující distribuci zinku
- Obr. 27: Krabicový diagram znázorňující distribuci arsenu

Obr. 28: Krabicový diagram znázorňující distribuci antimonu

Obr. 29: Krabicový diagram znázorňující distribuci olova

### **Seznam tabulek:**

Tab. 1: Stopové prvky zjištěné ve dvanácti hydrotermálních rudních ložiscích

Tab. 2: Minerální parageneze pozorovaná na ložisku Central Oyu Tolgoi

Tab. 3: Minerální parageneze pozorovaná na ložisku Zesen Uul

Tab. 4: Minerální parageneze v Hlavní zóně ložiska Asachinskoe

Tab. 5: Petrografický popis vzorků

Tab. 6a, b, c: Koncentrace vybraných prvků v žilném křemenu

Tab. 7: Porovnání koncentrací kovů ve dvou různých typech křemenných žil

Tab. 8: Výskyt draslíku ve vzorcích s vysokými (nebo zvýšenými) obsahy hliníku

Tab. 9: Porovnání koncentrace prvků typických pro rudní mineralizaci na ložisku Mokrsko – západ

### **Seznam použitých zkratk:**

SČMZ: střeđočeká metalogenické zóna

JP: jílenské pásno

SČPK: střeđočeký plutonický komplex

aspy: arsenopyrit

py: pyrit

cpy: chalkopyrit

bt: biotit

chl: chlorit

ms: muskovit

src: sericit

NIST: National Institute of Standards and Technology

cps: counts per second



## **Seznam použitých příloh:**

I Scany leštěných výbrusů některých vzorků analyzovaných pomocí LA-ICP-MS

**Poděkování:**

Na tomto místě bych rád poděkoval svému školiteli, doc. RNDr. Jiřímu Zachariášovi, PhD. za jeho trpělivost a odborné rady při řešení některých problémů. Dále bych chtěl poděkovat doc. RNDr. Ladislavu Strnadovi, PhD. za jeho odborný dohled při práci na laserové ablaci.

Můj dík patří i Janě Škorpíkové za zhotovení leštěných výbrusů.

## 1. ÚVOD

Laserová ablace ve spojení s hmotnostním spektrometrem s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-MS) je moderní analytická metoda, která se používá především pro stanovení koncentrací stopových a ultrastopových prvků v pevných materiálech. Umožňuje stanovení široké škály prvků v krátkém čase, proto se velmi často používá pro analýzu geologických materiálů.

Několik autorů se v minulosti věnovalo laserové ablaci hydrotermálního křemene z rudních ložisek. Rusk et al. (2008), Takahashi et al. (2008) a Müller et al. (2010) popisují chemismus křemenných žil z různých světových rudních ložisek. Jedná se o ložiska různého typu (Carlin, Mississippi Valley, epitermální a porfyrová ložiska), které se vzájemně liší teplotně-tlakovými podmínkami. Jedna kapitola této práce je věnována výsledkům laserové ablace křemenných žil provedené uvedenými autory.

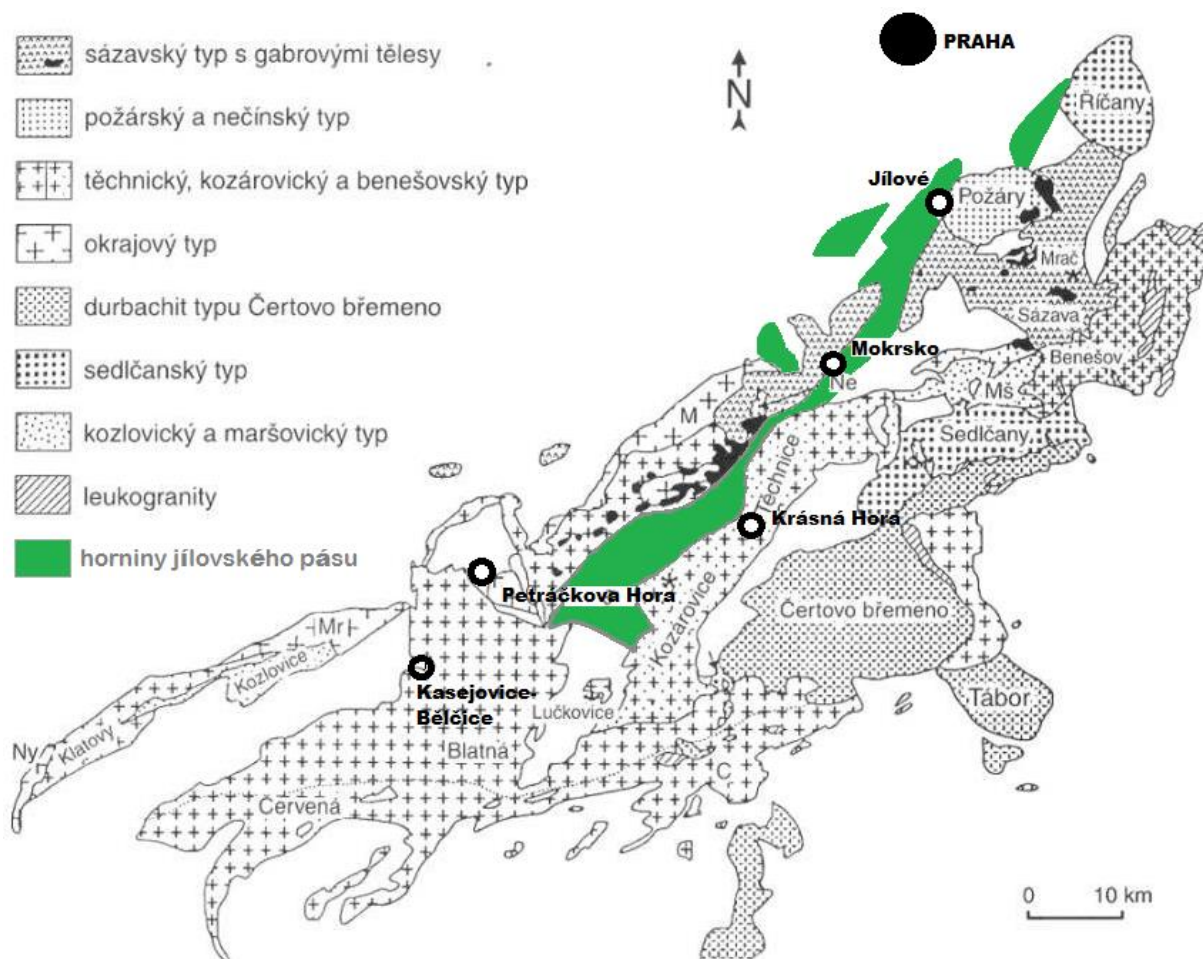
Vzorky pro analýzu pomocí LA-ICP-MS byly odebrány na Au ložisku Mokrsko – západ, které se nachází asi 20 km jižně od Prahy. Toto ložisko je unikátní, protože mineralizované žíly se nacházejí ve dvou typech hostitelských hornin: granodioritu (tonalitu) náležícímu středočeského plutonického komplexu a amfibolitu, který je součástí jílovského pásma. Na ložisku byly popsány dva hlavní typy křemenných žil. Nejtypičtější je žilný systém tvořený setem paralelních zlatonosných křemenných žil. Druhým typem jsou mocnější žíly, které jsou protínány žilami se zlatou mineralizací.

Tato práce si klade za cíl popsat rozdíly v chemismu těchto dvou typů křemenných žil na základě výsledků laserové ablace. Dalším cílem je porovnání chemismu křemenných žil z obou typů hostitelských hornin. Výsledky laserové ablace hydrotermálních křemenů z ložiska Mokrsko – západ budou porovnány s výsledky z rudních ložisek publikovanými Ruskem et al. (2008), Takahashim et al. (2008) a Müllerem et al. (2010).

## 2. RUDNÍ REVÍR PSÍ HORY

Jedním z významných projevů variské orogeneze v Evropě je výskyt zlatých ložisek. Celkové zásoby zlata v Českém masívu jsou odhadnuty na 400 tun, přičemž většina mineralizace (asi dvě třetiny) je koncentrována v jeho centrální části, tzv. středočeské metalogenické zóně (SČMZ; Morávek a Pouba, 1987). Ta zahrnuje několik ložisek s více či méně rozdílnou geologickou pozicí, mineralogií, kovnatostí a ryzostí zlata. Ložiska zlata v této oblasti jsou prostorově spjata buď s neoproterozoickými vulkanickými a vulkanosedimentárními horninami jílovského pásu (JP) nebo s granitoidy středočeského plutonického komplexu (SČPK), intrudujícími do hornin JP během variské orogeneze. Unikátní oblastí, kde můžeme pozorovat oba typy výskytu ložisek zlata, je rudní revír Psí hory (Morávek et al., 1992).

Rudní revír Psí hory je situován asi 60 km jižně od Prahy. Je součástí asi 80 km dlouhého a 20 km širokého pásu VSV-ZJZ směru, ve kterém leží všechna významná ložiska zlata SČMZ: Jílové u Prahy, Mokrsko, Krásná Hora, Petráčkova Hora, Kasejovice-Bělčice (Zachariáš et al., 2014; Obr. 1).



Obr. 1: Geologická mapa středočeského plutonického komplexu s nejvýznamnějšími zlatonosnými ložisky oblasti. Vyznačené jsou základní typy granitoidů a oblasti, kde se nacházejí horniny jílovského pásu (upraveno podle Holub et al., 1997a)

Rudní revír byl definován na základě výsledků půdní metalometrie, která probíhala v této oblasti na počátku 80. let 20. století. Byly zde zjištěny vysoké koncentrace zlata v půdě (nad 1 ppm), což indikuje přítomnost rozsáhlé zlatonosné mineralizace. Rozkládá se mezi obcemi Čelina, Mokrsko a Prostřední Lhota a jeho součástí jsou tři ložiska: Čelina, Mokrsko – Východ a Mokrsko – Západ (Morávek et al., 1992).

Horniny JP jsou nejvýznamnějším stavebním prvkem v této oblasti. Jsou zde zastoupeny všemi třemi hlavními typy hornin: 1) vulkanity kyselého až bazického složení (ryolity, dacity, andezity a bazalty), které dominují v centrální části JP; 2) subvulkanickými plagiogranity v nejvýchodnější části JP; 3) tufy (popelové, pískové až aglomerátové) kyselého až intermediálního složení s polohami bazických tufů a kyselých až bazických láv, jež leží v západní, ložiskově nejzajímavější, části. Nejzápadnější část revíru tvoří těleso amfibol – biotitického granodioritu náležící slapské apofýze SČPK. Granodiorit zde způsobuje rozsáhlou kontaktní metamorfózu v horninách JP, která se projevuje vznikem kontaktních rohovců (Morávek et al., 1992). Na rozdíl od jiných těles patřících k sázavskému typu granodioritu SČPK toto těleso nevykazuje známky výraznější asimilace či kontaminace staršími horninami.

Dominantním prvkem variské tektoniky v této oblasti je přibližně 20 km dlouhá zlomová zóna V-Z směru. Podle Morávka et al. (1992) měla tato zóna ve fázi před vývojem zlaté mineralizace tahový charakter, což dokazuje přítomností velkého množství horninových žil (porfyry, lamprofyry, aplity, biotitické granity), které mají shodnou/podobnou orientaci jako mladší křemenné žíly se zlatem. K výrazným střížným pohybům paralelním s osou JP došlo až v pozdní, porudní etapě vývoje (pouze v jižní části tektonické zóny). Morávek et al. (1992) poukazuje na téměř jeden kilometr dlouhý horizontální posun kontaktu granodioritu u obce Čelina.

Nejdůležitějším typem zrudnění je zlatonosná mineralizace, vázaná na křemenné žíly a žilníky V-Z směru. Zlato je nejčastěji mikroskopické (10  $\mu\text{m}$  až první desítky  $\mu\text{m}$ ), ojediněle se vyskytuje v makroskopických agregátech (do velikosti 1  $\text{mm}^2$ , pouze na ložisku Čelina). Malec (1990) a Pertoldová (1990) popisují výskyt zlata v minerálech bismutu (ryzí bismut, bismutin, maldonit) a teluridech bismutu (hedleyit, wehrilit, tetradymit, joséit, aj.), popř. v aurostibitu. Zlato v této oblasti má vysokou ryzost (nad 94 %). Ze sulfidů je nejhojněji zastoupen arsenopyrit, méně pyrotin, pyrit a akcesoricky chalkopyrit. Místy je hojný také molybdenit a scheelit. Materiál žiloviny tvoří nejčastěji křemen, dále kalcit, místy hornblend, biotit, mikroklin a titanit (Morávek et al., 1992).

Kromě zlatonosné mineralizace Morávek et al. (1992) popisuje i další typy zrudnění z této oblasti:

- Stratiformní sulfidická mineralizace: výskyt impregnací či masivních agregátů pyritu, pyrotinu a vtroušeného chalkopyritu. Sulfidy tohoto typu tvoří polohy v bazických, intermediálních až kyselých tufech. Charakteristické jsou nízké obsahy Cu (do 0,3 %) a nepravidelný průběh zrudnění.

- Stratiformní scheelitová mineralizace: vyznačuje se vazbou na polohy intermediálních až bazických tufů, vysokými obsahy W (průměrně 0,2%, místy cca 1%) a nepravidelným vývojem zrudnění.
- Žilná polymetalická mineralizace: kalcitové žíly (místy s barytem) vyplňují křehce deformované tektonické zóny SZ směru. Součástí žil je polymetalické zrudnění (Ag, Pb, Zn) reprezentované především galenitem a sfaleritem. Jedním z projevů mineralizace je výskyt zvýšených obsahů stříbra (v desítkách g/t) a přítomnost akcesorických Ag-minerálů (pyrargyrit, argentit).
- Sb-mineralizace: ve východní části revíru byly objeveny Sb-anomálie dosahující až 2500 ppm. Sb-zrudnění nemá vztah k žilnému Au-zrudnění.

Zachariáš (1997) uvádí, že žilná polymetalická a Sb-mineralizace jsou mladší než hlavní, žilné Au-zrudnění. Stratiformní mineralizace (sulfidická i scheelitová) jsou naopak zase starší než Au-zrudnění.

## 2. 1. Mokrsko

Na základě prostorové distribuce a odlišné litologie se v rudním revíru Mokrsko – Psí hory rozlišují dvě oddělená ložiska: Mokrsko – západ a Mokrsko – východ, obě ležící na výrazné ložiskové struktuře V-Z směru. Zatímco žilná Au – mineralizace v západní části je vázána na granodiorit slapské apofýzy SČPK, ve východní části jsou hostitelskými horninami tufity a vulkanity JP, metamorfované v podmínkách amfibolitové facie (500 – 630 °C, ~4 kbar) při variské orogenezi (Zachariáš, 1997).

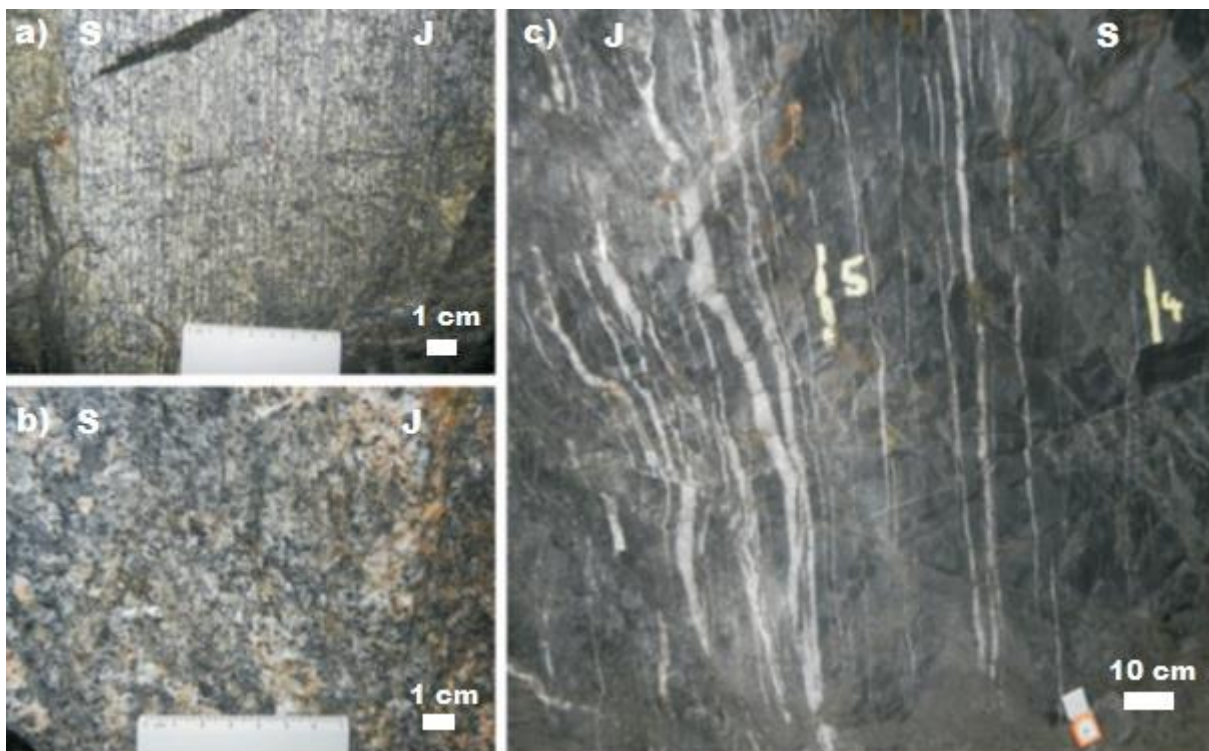
Zachariáš et al. (2014) uvádí, že s rozdílnou litologií (kompetencí hornin) ložisek souvisí i rozdílný charakter zlatonosného žilného systému. V západní části je tvořen hustým setem paralelních, subvertikálních žilníků s křemennými žilkami o mocnosti několik mm (>100 žilek/m). Ve východní části dominují 10 až 50 cm mocné křemenné žíly (5 – 20 žil/m). Asi jeden km severně od uvedených lokalit leží ložisko Čelina, jež má podobné znaky jako Mokrsko – východ. Za zmínku zde stojí výskyt makroskopického zlata, které je v rámci rudního revíru Psí hory unikátní (Zachariáš et al., 2014).

### 2. 1. 1. Mokrsko – západ

Hlavní hostitelskou horninou ložiska Mokrsko – západ je amfibol – biotitický tonalit vápenato – alkalické suity (sázavský typ; Holub et al., 1997b), který se z petrologického hlediska řadí k I - typu granitoidů. Lokálně přechází v granodiorit nebo křemenný diorit. Stáří sázavského typu bylo stanoveno na základě dvou nezávislých datování na  $\sim 351 \pm 11$  Ma (Holub et al., 1997b), resp.  $354 \pm 4$  Ma (Janoušek et al., 2010). Kontakt tonalitu s jílovským pásmem má povahu intruzivního kontaktu, je strmě ukloněn (70 – 80° k VJV) a jeho průběh je paralelní s kliváží v horninách JP. Horniny JP tvoří východní část ložiska Mokrsko – západ. Tonalit i horniny JP jsou protínány četnými horninovými žilami variského stáří, které Morávek et al. (1992) rozděluje do tří hlavních skupin: 1) 1 až 2 metry mocné, náhodně orientované žíly biotitického granodioritu, pegmatitu a aplitu v úzké zóně podél

kontaktu s tonalitem; 2) více než 20 m mocné žíly granitu a granodioritového porfyru V-Z směru; 3) žíly lamprofyřů o mocnosti nad 2 m (kersantit, mineta) SZ-JV směru. V horninách JP se navíc vyskytují i žíly gabra či dioritu nespecifikovaného prevariského stáří, jež mají SSV-JJZ směr

Podle Zachariáše et al. (2014) jsou na ložisku Mokrsko – západ přítomny dva hlavní typy křemenných žil, které vznikly jako výplň tenzních fraktur. Nejtypičtější je žilný systém tvořený hustým setem paralelních zlatonosných křemenných žilek a žilníků V – Z směru, který má velmi strmý průběh (sklon 85 – 90° S/J). Žilky nevytvářejí v tonalitu alteraci a jsou v čerstvé hornině velmi špatně viditelné. Druhým typem jsou mocnější křemenné žíly (desítky cm až 1 m), které dle Morávka et al. (1990) tvoří přibližně 10 – 15 % z celkového objemu žiloviny. Mají podobnou orientaci jako hlavní typ žil, typický je ale větší rozptyl (směr 75 – 115°, sklon 60 – 90° S/J). Starší, mocnější žíly jsou protínány mladšími žilami se zlatou mineralizací. Tyto dva typy lze jednoznačně určit pouze v tonalitu. V horninách JP mají všechny žíly podobný průběh, větší mocnost i odstup, což je důsledkem rozdílné kompetence hornin (Obr. 2). Tento fakt znemožňuje rozlišení těchto dvou typů žil.



Obr. 2: Podzemní fotografie systému mineralizovaných křemenných žil na ložisku Mokrsko – západ. Patrné jsou rozdíly v mocnosti žil a v jejich rozestupu v různých hostitelských horninách: a) žilný systém v tonalitu zvýrazněný díky zvětrávání živeců; b) žilný systém v nezvětralém tonalitu, kde jsou žilky takřka neviditelné; c) žilný systém v amfibolickém rohovci náležícím JP, ležící v okrajové východní části ložiska Mokrsko – západ (foto J. Zachariáš).

Hypogenní variská zlatá mineralizace se formovala v průběhu pěti mineralizačních etap: 1) křemenná, 2) křemen – sulfidická, 3) silikátová, 4) chlorit – kalcitová, 5) kalcitová (kalcit – barytová). Sulfidy, teluridy a část zlata jsou v různém množství přítomny téměř ve všech etapách. V nejstarší křemenné fázi vznikly mocnější křemenné žíly. Křemen – sulfidická fáze je nejvýznamnější co se týče depozice

zlata, byla zde vyvinuta hustá síť drobných žilek doprovázená malým množstvím sulfidů. V silikátovém a chlorit – kalcitovém stadiu vznikají minerální asociace vyhojující mikrofraktury v hostitelských horninách, popř. ve starší žilovině a rudních minerálech. Formace zlata nastává ve třech stadiích: křemen – sulfidickém, silikátovém a chlorit – kalcitovém. Kalcitové žíly (s barytem) jsou geneticky mladší než zlatá mineralizace a jsou vázány na pozdní zlomy a/nebo pukliny (Zachariáš et al., 2014).

Zachariáš et al. (2014) rozlišuje tři generace křemenné žiloviny. Toto rozdělení je založeno na makrostrukturních (křemen 1,2) a mikrostrukturních (křemen 3) znacích. Křemen 1 (mocnější, starší žíly) vykazuje známky intenzivní duktilní deformace. Křemen 2 (mladší, drobné zlatonosné žilky) je méně deformovaný, křemen 3 (nejmladší, porudní stadium) je bez deformace. Z dalších minerálů žiloviny jsou zde přítomny živce, nejčastěji ve formě lemů. Nejtypičtějším živcem je mikroklin, albit se vyskytuje jen vzácně. Anortit je obvykle mladší než draselný živec a arsenopyrit, ale starší než albit. Zrna rudních minerálů (zejména pyrrhotinu, chalkopyritu, vzácně Au) se často nacházejí na povrchu živcových agregátů. Amfiboly (aktinolit či ferrohornblend) jsou přítomny pouze v případě, že mladší křemenné žíly pronikají horniny vhodné k remobilizaci horninotvorných amfibolů (metatufy, amfibolity). Dále jsou popsány tři generace biotitu téměř shodného chemického složení: biotit – 1, vzniklý v křemen – sulfidické etapě, je nahrazován pozdějším prehnitem nebo chloritem (chlorit – kalcitová etapa); biotit – 2 nahrazuje biotit – 1 v silikátové etapě a biotit – 3 vyplňuje pozdější trhliny v chlorit – kalcitové etapě. Hydrotermální biotit má vyšší obsah Mg, ale nižší obsah Fe a Ti než horninotvorný biotit (rozdíly jsou markantnější v horninách JP než v tonalitu). V žilovině je v různém množství přítomen muskovit, epidot, vzácně wairakit, titanit a apatit. Kalcit tvoří nejmladší výplň žiloviny a jeho průměrné chemické složení je téměř neměnné ( $\text{Ca}_{0,989}\text{Fe}_{0,002}\text{Mg}_{0,004}\text{Mn}_{0,005}\text{CO}_3$ ).

Ze sulfidů je nejhojněji zastoupen arsenopyrit, který zároveň představuje nejstarší rudní fázi. Zachariáš et al. (2014) popsal tři typy arsenopyritu: 1) rozptýlený v hornině; 2) masivní monominerální agregáty vyplňující prostory v křemeni-2, popř. tvořící drúzy v tomto křemeni; 3) samostatná zrna (či agregáty) v hostitelské žilovině tvořené křemenem-2. Arsenopyrit (nezáleží na typu) obsahuje velké množství inkluzí biotitu, titanitu, amfibolu, křemene (velké inkluze), nepatrné inkluze Au ± Bi, Te, S minerálů a také mikroskopické póry (< 5 μm) nepravidelné distribuce.

Zlato či zlatonosné fáze se vyskytují buď jako inkluze v arsenopyritu nebo vyplňují mikrofraktury v křemenných žilách. Starší asociace je reprezentována směsnými fázemi (Au s Bi, Te ± S), které tvoří inkluze o velikosti menší než 20 μm. Pro mladší asociaci jsou charakteristická izolovaná, monominerální zrna o velikosti do 100 μm, směsné fáze jsou přítomny v malém množství. Zlato má nejčastěji ryzoost od 94,5 do 100 %, nejnižší pozorovaná ryzoost je 89 %. Minerály Au s Bi, Te, S nejčastěji vyplňují mikrofraktury v křemenné žilovině. Jsou asociovány s chloritem a/nebo kalcitem, což pravděpodobně indikuje vznik v chlorit – kalcitové etapě. Maldonit ( $\text{Au}_2\text{Bi}$ ) je přítomen ve formě inkluzí v arsenopyritu, vzácněji precipituje na jeho povrchu. Často také vyplňuje mikrofraktury v křemenné žilovině. Aurostibit ( $\text{AuSb}_2$ ) podobně jako maldonit vyplňuje mikrofraktury, ale tvoří také multifázové rudní inkluze v arsenopyritu. V jednotlivých ložiscích rudního revíru se liší jeho



chemismus. Zatímco aurostibity z Mokrska – západ jsou bismutem bohaté, na Čelině a Mokrsku – východě jsou bismutem chudé. Bezejmenná fáze  $\text{AuSbO}_3$  nahrazuje (nebo tvoří lemy) aurostibitová zrna, dále je přítomna v mikrofrakturách či jako součást polyfázových rudních inkluzí uzavřených v arsenopyritu (Zachariáš et al., 2014).

Z Bi – fází je nejhojněji zastoupen ryzí Bi, který tvoří mono- i multifázové rudní inkluze v arsenopyritu. Je geneticky mladší než Bi – Te fáze či maldonit, ale starší než bismutin. Zachariáš et al. (2014) popsal v rudních fázích substituci mezi Bi a Sb, která v granitoidech nepřesahuje 1,3 hm% Sb, ale v horninách JP je výrazně vyšší (10 – 18 hm. % Sb). Zastoupení Bi – Te fází se na jednotlivých ložiscích liší. Hedleyit ( $\text{Bi}_3\text{Te}_7$ ) nebo bezejmennou fází  $\text{Bi}_2\text{Te}$  můžeme pozorovat pouze na Mokrsku – západ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2$  a pilsenit se vyskytují výhradně na Mokrsku – východ. Bi – Te fáze se jeví jako geneticky starší než Bi – Te – S minerály (tetradymit, joséit A, joséit B, protojoséit) nebo bismutin, ale mladší než maldonit či ryzí zlato.

Zachariáš a Stein (2001) provedli datování molybdenitu pomocí metody Re – Os. Stáří molybdenitu vychází  $342,9 \pm 1,9$  Ma, z čehož vyplývá, že rudní mineralizace vznikala přibližně 10 Ma po utuhnutí hostitelského tonalitu. Depozice zlata proběhla ve třech oddělených etapách (Zachariáš et al., 2014): 1) současně se vznikem arsenopyritu (křemen – sulfidická etapa) při  $\sim 450 - 350$  °C, doprovázena vznikem kapiček taveniny ryzího bismutu (popř. Bi – Te – Sb taveniny). Dále během 2) silikátové etapy ( $\sim 350 - 290$  °C) a 3) chlorit – kalcitové etapy ( $\sim 250$  °C). Obsahy zlata s hloubkou na ložisku Mokrsko – západ klesají, naopak obsahy As a W rostou. Vznik W a As mineralizace je časově spjat s vysokoteplotní, křemen – sulfidickou fází, zatímco většina zlaté mineralizace vznikla během pozdějších, nížetepelných etap (silikátová, chlorit – kalcitová).

### 3. CHEMISMUS KŘEMENE

#### 3. 1. Příklady chemického složení křemene z vybraných světových rudních ložisek

Rusk et al. (2008) zkoumal chemické složení křemene z 12 hydrotermálních rudních ložisek. Ložiska jsou rozdělena podle teploty vzniku hydrotermálních žil na **nízkoteplotní** a **vysokoteplotní** (Tab. 1).

Ložisko	Typ ložiska	Teplota vzniku žil (°C)	Zjištěné stopové prvky
Magmont	Mississippi Valley typ	~100	Al, K, Ti, Fe
McLaughlin	Epitermální Ag-Sb-Hg	~200	Al, Ti, Fe, Ca, Mg
Jerritt Canyon	Carlin typ Au	~200	Al, Ti, Fe, Ca
Creede	Epitermální Ag	~250	Al, K, Ti, Fe
Red Dog	Zn v host. břidlicích	~250	Al, Ti, Fe, Ca, Ge
Comstock Lode	Epitermální Au-Ag	~250	Al, K
Butte Main Stage	Epitermální Cu-Ag-Pb-Zn	~350	Al, K, Fe, Ti, Ca
Los Pelambres	Porfyrové Cu-Mo	~500-700	Al, K, Ti, Ca, Mg
Butte	Porfyrové Cu-Mo	~500-700	Al, K, Ti
El Tenniente	Porfyrové Cu-Mo	~500-700	Al, Ti
Grasberg	Porfyrové Cu-Au	~500-700	Al, K, Ti
El Salvador	Porfyrové Cu	~500-700	Al, Ti

Tab. 1: Stopové prvky zjištěné ve dvanácti hydrotermálních rudních ložiscích (upraveno podle Rusk et al., 2008)

Nízkoteplotní křemenné žíly byly popsány na **ložiscích typu Mississippi Valley** (Magmont Mine, Missouri), **typu Carlin** (Jerritt Canyon, Nevada), **epitermálních ložiscích** (Butte Main Stage, Montana; McLaughlin, California; Comstock Lode, Nevada; a Creede, Colorado) a **ložiscích Zn vázaných na břidlice** (Red Dog, Aljaška). Křemenné žíly na těchto ložiscích precipitovaly z hydrotermálních fluid v rozmezí teplot ~100°C a 350 °C.

Hliník byl naměřen na všech vzorcích nízkoteplotního křemene. Koncentrace hliníku má značně bimodální charakter, což znamená, že u vzorků s nízkým obsahem Al byly naměřeny hodnoty < 4 – 50 ppm, u vzorků s vysokými obsahy Al jsou hodnoty mnohonásobně vyšší (~2000 až ~4000 ppm). V křemeni s nízkým obsahem Al nebyly detekovány žádné jiné prvky, zatímco v křemeni s vysokým obsahem Al se objevují zvýšené koncentrace Ca (< 18 až ~300 ppm) a K (<7 až ~ 500 ppm). Rusk et al. (2008) interpretuje tuto skutečnost jako důsledek balance náboje při nahrazování křemíku (Si<sup>4+</sup>) hliníkem (Al<sup>3+</sup>) ve struktuře žilného křemene. Kromě vápníku a draslíku se ve většině vzorků vyskytuje také titan a železo. Hořčík a germanium jsou v křemeni s nízkým obsahem Al pod hranicí detekce.

Vysokoteplotní křemen pochází z hydrotermálních křemenných žil postižených draselnou alterací, jež byly odebrány na **Cu (Mo-Au) porfyrových ložiscích** (Butte, Montana; Grasberg, Papua Nová Guinea; Los Pelambres, El Salvador a El Tenniente; Chile). Seedorff et al. (2005) uvádí, že žíly s draselnou alterací vznikají v teplotním rozmezí 500 až ~750 °C. Často jsou však překryty mladšími mineralizacemi s teplotou precipitace 400 °C a nižší.

Al a Ti byly detekovány ve všech vzorcích, K je přítomen ve většině vzorků. Mg a Ca byly, s výjimkou křemene z ložiska Los Pelambres, vždy pod limitem detekce. Na většině vzorků vysokoteplotního křemene byly naměřeny koncentrace Al mezi ~80 až 400 ppm, K <7 až ~50 ppm a Ti <10 až ~170 ppm. Některé růstové zóny v křemeni z ložiska Grasberg vykazovaly mnohonásobně vyšší koncentrace Ti (467 ppm), Al (1200 ppm) a K (800 ppm), než křemeny z ostatních porfyrových ložisek mědi.

Müller et al. (2010) analyzoval hydrotermální křemenné žíly ze dvou mongolských ložisek porfyrového typu: **Central Oyu Tolgoi** a **Zesen Uul**. Nacházejí se v jižní části země asi 500, resp. 600 km jižně od metropole Ulánbátaru. Obě ložiska mají čtyři generace křemenných žil, které jsou díky typu mineralizace, hydrotermální alteraci a P-T podmínkám vzniku vzájemně dobře korelovatelné. U všech typů křemenných žil zkoumal Müller et al. (2010) teplotu vzniku, minerální asociace a koncentrace stopových prvků (Al, K, Ti a Fe; Obr. 3).

Na ložisku Central Oyu Tolgoi byly popsány dvě mineralizované generace křemenných žil (OTii a OTiv) a dvě generace křemene bez mineralizace (OTi a OTiii). Hlavní rudní fáze (OTii) je mineralogicky nejbohatší (biotit, pyrit, chalkopyrit, rutil, pyrofylyt a alunit), nejmladší křemen – karbonátovou fází (OTiv) doprovází apatit a fluorit (Tab. 2). Jednotlivé generace se od sebe liší především teplotou vzniku (klesá od OTi k OTiv) a koncentrací stopových prvků. Zatímco OTi a OTiii mají nízké koncentrace Al (průměrně 263, resp. 112 ppm) a minimální variace hodnot, OTii a OTiv vykazují opačný trend. Draslík pozitivně koreluje s hliníkem, což je interpretováno jako důsledek balance náboje při nahrazování křemíku ( $Si^{4+}$ ) hliníkem ( $Al^{3+}$ ) ve struktuře žilného křemene (Rusk et al., 2008). Titan byl detekován pouze u OTi (69 ppm), v ostatních vzorcích byly koncentrace pod limitem detekce. Koncentrace železa se ve všech generacích žil pohybuje v rozmezí 30-150 ppm, v OTi a OTiv byly naměřené o něco vyšší hodnoty s maximem 567 ppm (Müller et al., 2010).

<b>Central Oyu Tolgoi</b>				
<b>minerál</b>	<b>OTi</b>	<b>OTii hlavní rudní fáze</b>	<b>OTiii</b>	<b>OTiv křemen-karbonát. fáze</b>
<b>křemen 1</b>	————			
<b>křemen 2</b>		————		
<b>křemen 3</b>			————	
<b>křemen 4</b>				————
biotit		————		
pyrit		————		
chalkopyrit		————		
molybdenit		————		
rutil		————		
pyrofylyt		————		
alunit		————		
kalcit				————
apatit				————
fluorit				————

Tab. 2: Minerální paragenese pozorovaná na ložisku Central Oyu Tolgoi (upraveno podle Müller et al., 2010).

Ložisko Zesen Uul má, stejně jako Central Oyu Tolgoi, čtyři hlavní generace křemenných žil. Opět platí, že ZUii a ZUiii jsou žíly bez mineralizace, zatímco ZUii a ZUiv jsou mineralizovány. ZUii kromě křemene obsahuje i magnetit, pyrit, aktinolit, chalkopyrit, albit a chlorit. Mineralizace ZUiv je oproti OTiv mnohem bohatší, což dokazuje výskyt kovelínu, bismutinu, telluridů, ryzího stříbra, ryzího zlata a epidotu (Tab. 3). Teplota znovu klesá od ZUii k ZUiv, koncentrace některých stopových prvků jsou oproti OT dost odlišné. Například koncentrace Al není nejvyšší u žil z hlavní rudní fáze (ZUii), ale u

žil z křemen – karbonátové fáze (ZUiv). Zvýšené koncentrace draslíku je možné pozorovat na křemenech z ZUi a ZUiv (~60, resp. ~70 ppm). Titan byl znovu detekován pouze u ZUi, oproti OTi má ale skoro dvojnásobnou koncentraci (133 ppm). Železo je nejvíce zastoupeno v ZUii a ZUiv, což není v souladu s žilami z ložiska Central Oyu Tolgoi (Müller et al., 2010).

Zesen Uul				
minerál	ZUi	ZUii hlavní rudní fáze	ZUiii	ZUiv křemen-karbonát. fáze
křemen 1	————			
křemen 2		————		
křemen 3			————	
křemen 4				————
magnetit		———		
pyrit		————		
aktinolit		————		
chalkopyrit				
albit				
chlorit				
kovelín				
kalcit				
bismutin				
telluridy				
ryzí stříbro				
epidot				
ryzí zlato				

Tab. 3: Minerální paragenese pozorovaná na ložisku Zesen Uul (upraveno podle Müller et al., 2010).

Takahashi et al. (2008) studoval chemismus žilného křemene na ložisku Asachinskoe, které se nachází v jižní části poloostrova Kamčatka. Jedná se o epitermální, nízko-sulfidační ložisko s Au-Ag mineralizací, která je vázána na křemen – adulár – sericitové žíly. Mineralizované žíly se nacházejí ve dvou zónách ložiska: **Hlavní** a **Východní**. Takahashi et al. (2008) uvádí, že v Hlavní zóně ložiska jsou popsány čtyři generace hydrotermálních žil, které se liší mineralizací, teplotou vzniku a koncentrací stopových prvků.

Generace I je nejstarší a mineralogicky nejhudší. Typickým znakem jsou nízké obsahy zlata a stříbra. Z rudních minerálů je přítomen ještě pyrit a v menší míře i polybasit. Generace II se vyznačuje přítomností kryptomelanu a oxidů a hydroxidů Mn (v jejich krystalové struktuře se nachází i Cu). Generace III je mineralogicky nejbohatší. Kromě zlata, elektra ( $Ag/(Ag + Au) = 45-55$  hm. %) a minerálů stříbra (řady naumannit – aguilarit a polybasit – pearceit) se zde v menším množství nacházejí sulfidy a selenidy Pb, Fe a Cu (galenit, clausthalit, pyrit a chalkopyrit). Pro generaci IV je typická intenzivní hydrotermální brekciace. Elektrum má velmi široký rozsah chemického složení ( $Ag/(Ag + Au) = 38-81$  hm. %). Minerály stříbra zde reprezentuje řada tetradrit – tennantit asociované s kovelínem. Generace III a IV jsou nejvýznamnější, co se týče obsahů zlata a stříbra (Tab. 4).

Ze stopových prvků byly analyzovány Al, K, Ti, Fe a Mn. Stejně jako v případě ložisek popsáných Ruskem et al. (2008) a Müllerem et al. (2010) platí, že obsahy hliníku v křemeni pozitivně koreluje s draslíkem. Takahashi et al. (2008) uvádí, že pozitivní korelace Al a K souvisí s balancí náboje při nahrazování křemíku hliníkem ve struktuře žilného křemene ( $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{K}^+$ ), což je v souladu s interpretací Ruska et al. (2008). Titan je ve všech generacích křemenných žil pod limitem detekce. Železo a mangan byly detekovány pouze v generaci II.

Typ zrudnění		Křemen-adulár-sericitové žíly	Křemen-sericit-adulárové žíly	Křemen-adulár-sericitové žíly	Křemen-adulár-sericitová brekciace
Asociace kovů		Au-Ag	Au-Ag-Mn-Cu	Au-Ag	Au-Ag-Cu
Kovnatost (ppm)	Au	10,4	63-341	8,7-2540	4,9-381
	Ag	14	246-362	29-7729	37-864
	Cu	21	159-2111	10,2-167	39,8-398
Minerály	Fáze	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>
elektrum		————	————	————	————
argentit		————	————	————	
aguilarit				————	
naumannit				————	
polybasit		————	————	————	
tetraedrit					————
tennantit					————
kovelín					————
galenit				————	
clausthalit				————	
pyrit		————		————	
chalkopyrit				————	
kryptomelan			————		
křemen		————	————	————	————
adulár		————	————	————	————
sericit		————	————	————	————
kalcit			————		
rodochrozit			————		

Tab. 4: Minerální parageneze v Hlavní zóně ložiska Asachinskoe (upraveno podle Takahashi et al., 2008).

### 3. 2. Titan v křemenu a Ti-termometr

Při teplotách nad 600 °C bylo prokázáno, že koncentrace titanu v křemenu je funkcí teploty vzniku křemene (TitaniQ geotermometr; Huang and Audétat, 2012). Rusk et al. (2008) provedl měření koncentrací titanu v křemenu s rutilem na ložiscích Butte (11 až 91 ppm), Los Pelambres (<10 až 84 ppm), El Tenniente (<10 až 132 ppm) a El Salvador (<10 až 169 ppm). Tyto koncentrace odpovídají teplotám vzniku 540 až 737 °C (Butte), <530 až 726 °C (Los Pelambres), <530 až 780 °C (El Tenniente), respektive <530 až 815 °C (El Salvador).

Na ložisku Grasberg byl analyzován křemen bez rutilu. Koncentrace titanu zde vykazují obrovské variace (15 až 467 ppm). Na základě těchto hodnot bylo pomocí TitaniQ geotermometru spočítáno rozmezí teplot vzniku křemene od 559 do 970 °C. Reálná teplota vzniku křemene je však nižší (podobná, jako u ostatních porfyrických ložisek mědi), což potvrzují starší studie. Rusk et al. (2008) poukazuje na vysoké koncentrace v některých zónách křemene bez přítomnosti jakéhokoliv Ti-minerálu. Titan je v křemenu distribuován velmi nerovnoměrně. Koncentrace Ti tak v tomto případě není funkcí teploty precipitace, protože u jednoho krystalu křemene se předpokládá jedna teplota vzniku.

Výsledky kalkulace teploty na základě TitaniQ termobarometru u vzorků křemene s rutilem jsou velice podobné již dříve známým výsledkům. Všechny vzorky s Ti <10 ppm vznikly při teplotách <350 °C, naopak u vzorků s Ti >10 ppm byly potvrzeny teploty vzniku >400 °C.

Teplota vzniku křemenných žil na mongolských ložiscích porfyrového typu Central Oyu Tolgoi a Zesen Uul byla určena na základě TitaniQ termometru (v případě OTi a ZUi) v kombinaci s výsledky měření fluidních inkluzí. Vysoké koncentrace titanu (69 ppm u OTi, 133 ppm u ZUi; Obr. 3) v nejstarších (předrudních) křemenných žilách indikují teploty precipitace 653 až 732 °C u OTi, resp. 598 až 880 °C u ZUi (Müller et al., 2010).

U ostatních generací křemenných žil (OTii, OTiii, OTiv; ZUii, ZUiii, ZUiv) byly naměřeny koncentrace Ti nižší nebo stejné jako je hodnota detekčního limitu. Z tohoto důvodu nebylo možné spočítat teploty precipitace žil pomocí TitaniQ geotermometru. Müller et al. (2010) použili pro výpočet teploty vzniku žil naměřená data z fluidních inkluzí. Stejně, jako v případě nejstarších žil (OTi a ZUi) platí, že vyšší teploty vzniku u mladších mineralizací byly naměřeny na ložisku Zesen Uul: 353-445 °C u ZUii, 335-385 °C u ZUiii a 245-335 °C u ZUiv (Zesen Uul) a 296-340 °C u OTii, 256-289 °C u OTiii a 212-228 °C u OTiv (Central Oyu Tolgoi).

U epitermálního Au-Ag ložiska Asachinskoe nebyla možná kalkulace teploty vzniku křemenných žil pomocí TitaniQ geotermometru, protože u všech generací křemene byl naměřen Ti pod limitem detekce. Takahashi et al. (2008) určil na základě výsledků měření fluidních inkluzí teplotu vzniku dvou nejvýznamnějších zlatonosných etap (III a IV). U generace III se teploty vzniku pohybují v rozmezí 160 až 190 °C. Generace IV, která vznikla intenzivní hydrotermální brekcí, má teploty vzniku mezi 170 a 180 °C.

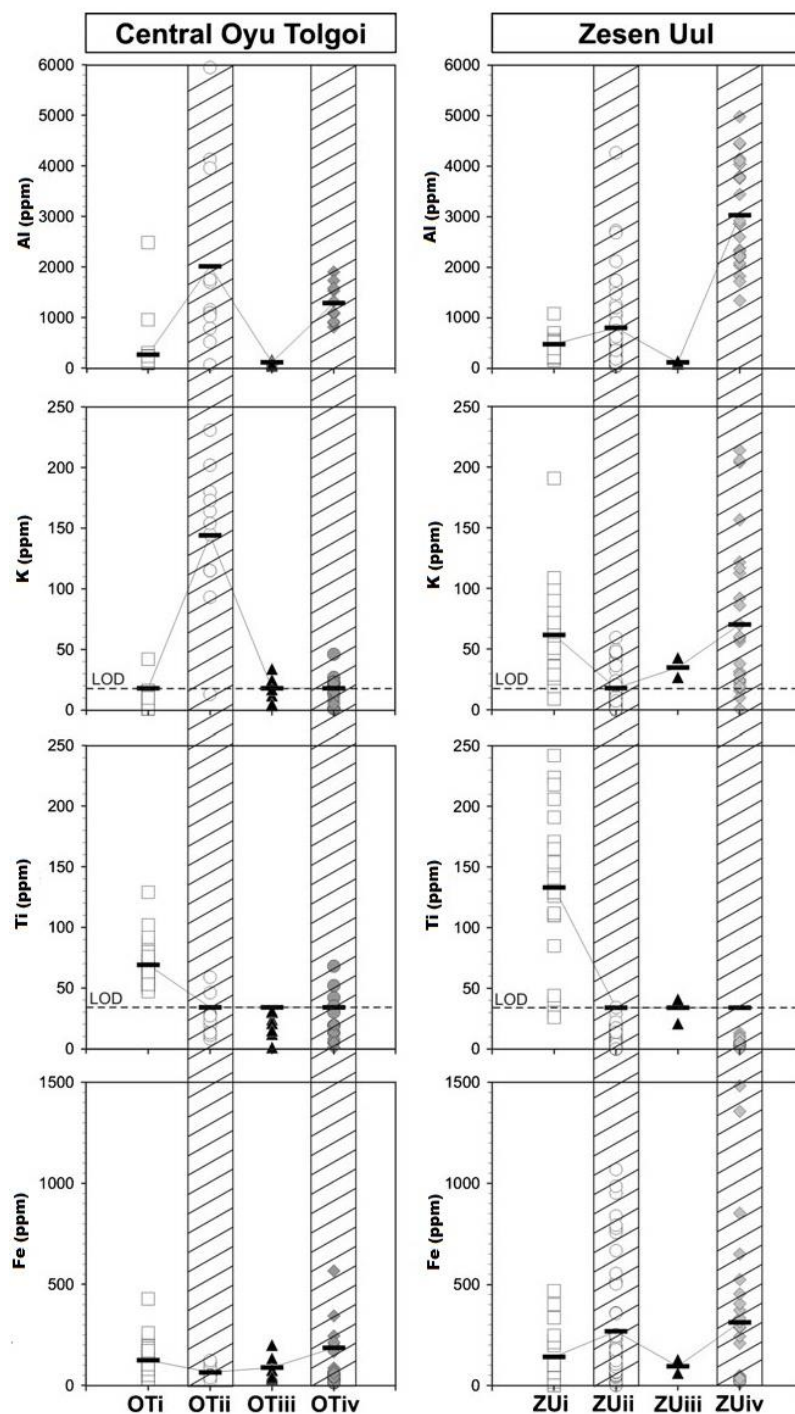
### 3. 3. Hliník v křemeni

Koncentrace Al ve stovkách ppm byly naměřeny u vzorků s teplotou vzniku <350 °C, vzácně pak u vzorků s teplotou vzniku >400 °C. Nicméně různě vysoké koncentrace Al byly naměřeny v různých růstových zónách v rámci jednoho krystalu křemene, aniž by byla potvrzena změna teploty. Z toho vyplývá, že změna koncentrace Al v různých růstových zónách není závislá na teplotě. Koncentrace Al v křemeni ale odráží koncentraci Al v roztoku, která je silně závislá na pH. Obsahy Al >2000 ppm (McLaughlin, Butte Main Stage, Creede, Comstock Lode a Jerritt Canyon) vysvětluje Rusk et al. (2008) precipitací křemene z kyselých roztoků bohatých hliníkem. Koncentrace Al v některých případech klesá v čase (od nejstarších po nejmladší růstové zóny), což se pravděpodobně dá interpretovat jako postupná neutralizace původně kyselých fluid. Neutralizace kyselých fluid je velmi často doprovázena precipitací rudních minerálů (sulfidů). Je proto velmi pravděpodobné, že koncentrace hliníku v hydrotermálním roztoku řídí procesy vedoucí k precipitaci rudních fází (Rusk et al., 2008).

Také u ložisek Central Oyu Tolgoi a Zesen Uul je patrná pozitivní korelace mezi koncentrací hliníku v křemeni a vznikem rudních fází. Zatímco nemineralizované žíly OTi a OTiii mají nízké koncentrace Al (263 ppm, resp. 112 ppm), žíly s rudními minerály OTii a OTiv vykazují koncentrace hliníku mnohonásobně vyšší (~2000 ppm, resp. ~1400 ppm). Na rozdíl od ložiska Central Oyu Tolgoi byly na ložisku Zesen Uul naměřeny nejvyšší koncentrace Al v nejmladších žilách ZUiv (~3000 ppm). Ve starších mineralizovaných žilách ZUii byla koncentrace mnohem nižší (~800 ppm). Tento rozdíl pravděpodobně souvisí s tím, že mineralizace ZUiv je co do obsahu rudních minerálů bohatší než ZUii. Koncentrace Al u zbylé nemineralizovaných žil ZUi a ZUiii (~500 ppm, resp. ~100 ppm) jsou o něco vyšší než v případě sousedního ložiska (Müller et al., 2010).

U ložisek popsaných Ruskem et al. (2008) a Müllerem et al. (2010) platí, že koncentrace hliníku v křemeni nemá vliv na teplotu precipitace křemenných žil. Naopak má významný vliv na obsahy kovů v roztoku a následný vznik rudních minerálů. Nejdůležitějším faktorem, který řídí precipitaci rudních fází, je pH. Kyselé roztoky mají velmi vysoké koncentrace Al a ostatních kovů. Při styku kyselých hydrotermálních fluid s alkalickými horninami (např. granitoidy) dochází k neutralizaci roztoků, která vede k vysrážení rudních minerálů.

Na ložisku Asachinskoe měřil Takahashi et al. (2008) koncentrace hliníku u všech čtyř generací křemene. Nejvyšší koncentrace byly naměřeny u generace II a III. Zde, stejně jako v případě ložisek popsaných Ruskem et al. (2008) a Müllerem et al. (2010), souvisí vysoké koncentrace hliníku v křemeni s bohatou rudní mineralizací. U málo mineralizovaných generací křemenných žil (I a IV) byly naměřeny mnohem nižší hodnoty (konkrétně 1161 ppm, resp. 524 ppm). Hodnota 1161 ppm, naměřená u generace I, je výrazně zkreslena, protože vychází pouze z jediného měření. Předpokládá se, že v případě více měření by byla hodnota nižší. Koncentrace hliníku u generace III a IV jsou velice rozdílné, zatímco teploty vzniku těchto mineralizací jsou dost podobné. Lze tedy konstatovat, že neexistuje přímá korelace mezi koncentrací Al a teplotou vzniku mineralizace.



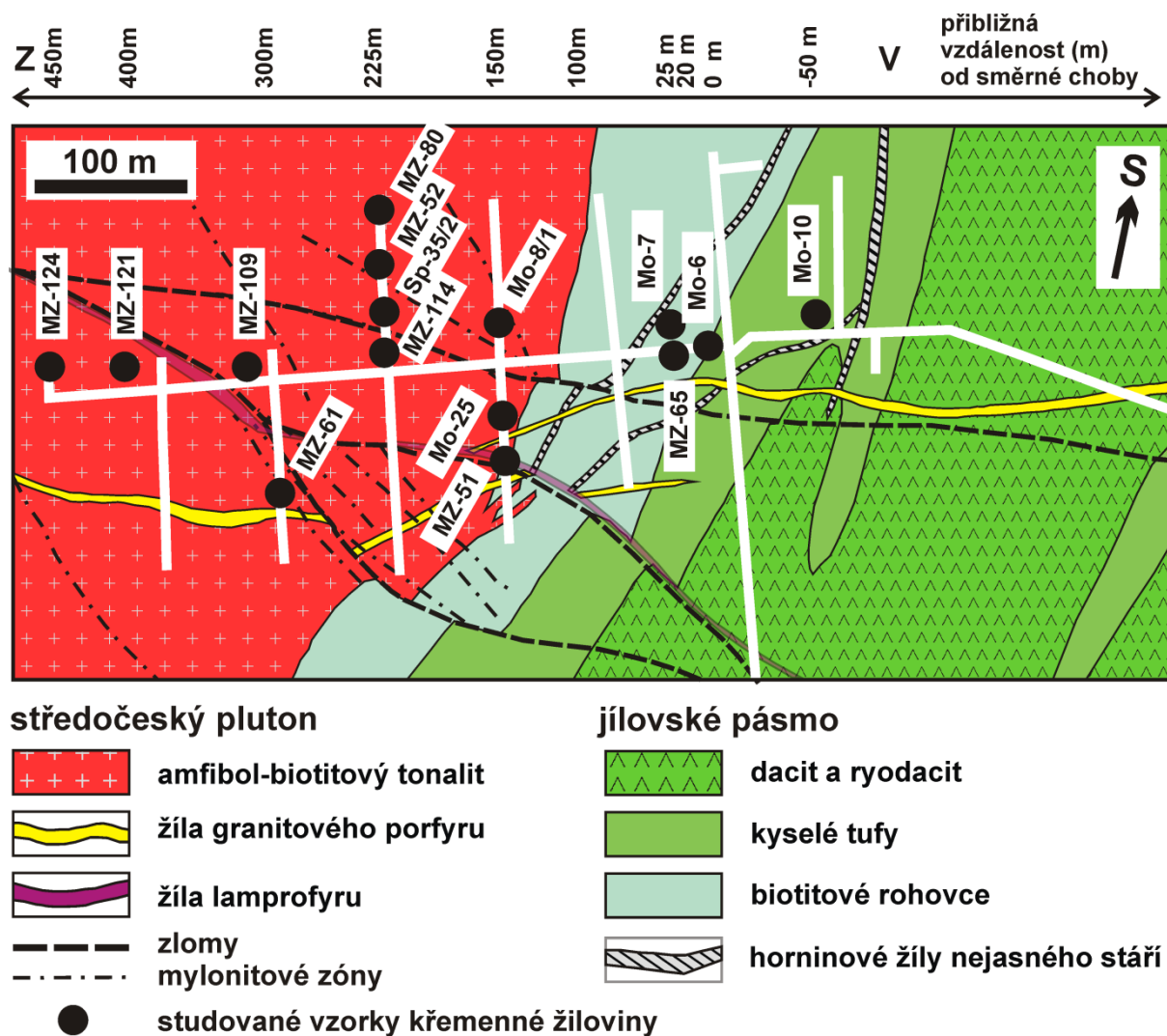
Obr. 3: Porovnání ložisek Central Oyu Tolgoi a Zesen Uul z hlediska koncentrací nejdůležitějších stopových prvků (Al, K, Ti, Fe). Na vodorovné ose jsou vyneseny jednotlivé generace křemene (mineralizační etapy). Přerušovaná čára označuje detekční limit (LOD) jednotlivých prvků (upraveno podle Müller et al., 2010).



## 4. METODIKA

### 4. 1. Odběr a příprava vzorků

Vzorky hydrotermálního žilného křemene byly odebrány ve štole Josef na ložisku Mokrsko – západ (Obr. 4). Při odběru vzorků byla vždy zaznamenána hostitelská hornina žíly a metráž odběru. U některých vzorků bylo možné určit i generaci křemenné žíly. Celkem bylo odebráno kolem padesáti vzorků, z nichž bylo po selekci připraveno 28 leštěných výbrusů. Dalších 6 leštěných výbrusů poskytl doc. Zachariáš ze svých sbírek.



Obr. 4: Geologická a důlní mapa ložiska Mokrsko-západ s vyznačenými místy odběru vzorků (autorem obrázku je J. Zachariáš).

Vzorky byly detailně studovány pomocí optického mikroskopu, s cílem na vyčlenění oblastí křemene s minimem mikroskopických nečistot. Dále se zkoumal tvar a případná deformace křemenných zrn (undulózní zhášení). Pro účely laserové ablace bylo nakonec vybráno 16 vzorků (12 vzorků z hornin SČPK a 4 vzorky z hornin JP). Tyto vzorky byly naskenovány a následně byl proveden jejich popis (Tab. 5).

Název vzorku	Metráž Odběru	Horniny	Mocnost žíly/žil	Rudní minerály	Nerudní minerály	Generace křemene
MO-10	-50 m	JP	1,5 cm	aspy >> py, cpy		
MO-6A	20 m	JP	1 cm	aspy >> py, cpy		
MZ-65	25 m	JP	0,3 až 1 cm	aspy + py	bt/chl	
MO-7	25 m	JP	1,5 cm	aspy >> py, cpy		Q2
MO-25	150 m	SČPK	3 cm	aspy	ms/src	
MZ-51	150 m	SČPK	0,5 až 2 cm	aspy + py		Q2
MZ-52A	225 m	SČPK	0,5 až 1 cm	aspy + py		
SP-35/2	225 m	SČPK	0,5 až 2 cm	aspy + py		Q2
MZ-80	225 m	SČPK	4 cm	aspy	ms/src	Q1
MZ-95	250 m	SČPK	3,5 cm	aspy	ms/src	
MZ-61	300 m	SČPK	0,7 cm	aspy + cpy	amf + bt	
MZ-109	300 m	SČPK	3 cm	aspy > cpy > py	chl	
MZ-114	300 m	SČPK	3,5 cm	aspy > cpy > py	chl	
MZ-106	300 m	SČPK	5 cm	aspy + cpy	src + chl	
MZ-121	400 m	SČPK	0,2 až 1 cm	aspy > cpy	chl	
MZ-124	450 m	SČPK	0,4 až 1 cm	aspy > cpy > py	chl	

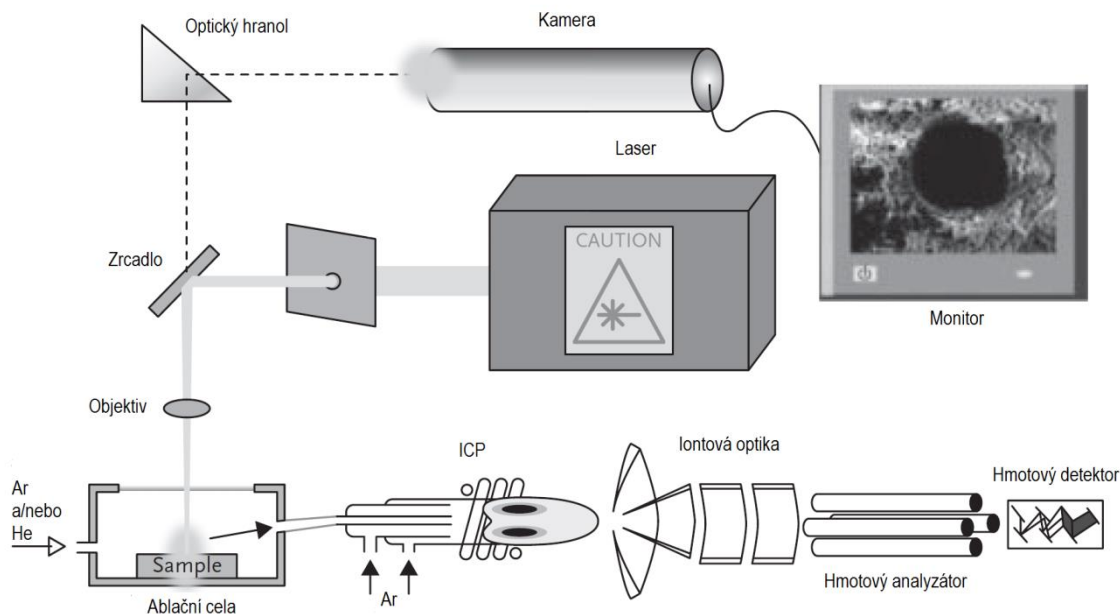
Tab. 5: Popis vzorků z ložiska Mokrsko-západ. U mocnosti žíly/žil je uvedena jedna hodnota, pokud se v leštěném výbrusu nachází pouze jedna žíla. Interval hodnot je uveden pro vzorky s větším počtem žil.

Generace křemene byla určena při odběru vzorků.

## 5. LASEROVÁ ABLACE

### 5. 1. Základní princip LA-ICP-MS

Laserová ablace (LA) se používá pro přímou (in situ) analýzu pevných vzorků pomocí ICP MS. Zdrojem záření je pevnolátkový nebo plynný pulsní laser. Jako zdroj záření se nejčastěji používá Nd:YAG, což je syntetický granát s chemickým složením  $Y_3Al_5O_{12}$ , dopovaný ionty neodymu ( $Nd^{3+}$ ). Laserový svazek způsobuje při interakci se vzorkem vznik ablačního kráteru. Ten je buď bodový, nebo má tvar linie, či rastru. Průměr ablačního kráteru se pohybuje od 10 do 100  $\mu m$ . Abladovaný materiál (aerosol) je přiveden hadicí do plazmatu, kde dochází k jeho ionizaci. Ionty jsou pak v proudu inertního plynu transportovány do kvadrupólového analyzátoru. Ten je tvořen čtyřmi kovovými tyčemi (nejčastěji molybdenovými), které oscilací svého elektromagnetického pole umožňují pohyb částic směrem k detektoru. Podmínky v kvadrupólu se mění během zlomku vteřiny, takže umožňuje analýzu v celém hmotnostním spektru během několika sekund. Ionty, které projdou kvadrupólem, dopadají na detektor, kde je jejich signál zesilován v elektronovém násobiči. Výsledný signál je zpracováván a vyhodnocován pomocí počítačového softwaru (Mihaljevič et al., 2004). Na Obr. 5 je nakresleno zjednodušené schéma systému LA-ICP-MS.



Obr. 5: Schéma LA-ICP-MS; zdroj: [http://www.analchem.ugent.be/ams\\_onderzoek\\_solid/](http://www.analchem.ugent.be/ams_onderzoek_solid/); upravil M. Štrba; 30. 4. 2016.

## 5. 2. Laserová ablace křemenných žil z ložiska Mokrsko - západ

Laserová ablace vzorků byla provedena v laboratoři plazmové spektroskopie na PřF UK v Praze pod vedením doc. Strnada. Vzorky byly analyzovány na laserové sondě NewWave UP 213 (Nd:YAG laser, 213 nm), která je propojena s kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem s indukčně vázanou plazmou X Series II od firmy Thermo Scientific (Obr. 6). Výkon plazmového zdroje byl nastaven na 1200 W a rychlost průtoku helia na  $1,33 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ . Při každé analýze byla abladována linie o délce 1000  $\mu\text{m}$ , šířce 100  $\mu\text{m}$  a hloubce asi 50  $\mu\text{m}$ . Jedno měření trvalo 180 s, z toho analýza blanku trvala 40 s. Po každém měření byla ablační komora vypláchnuta heliem. Po měření vzorku (obvykle 6 linií/vzorek) následovalo vždy jedno měření standardu (1 linie/standard). Pro analýzu žilného křemene byl použit standardní referenční materiál NIST 612. Interním standardem byl  $^{29}\text{Si}$ .

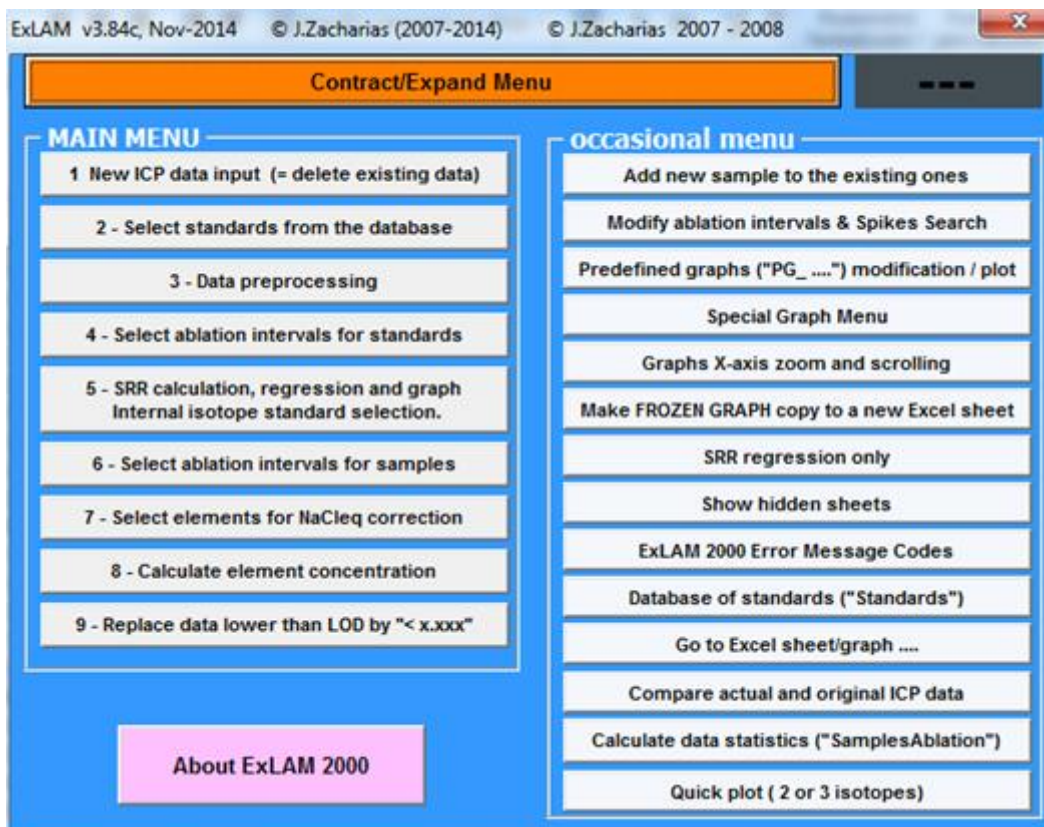


Obr. 6: Laserová sonda NewWave a hmotnostní spektrometr X Series II; zdroj: <https://www.natur.cuni.cz/geologie/laboratore/laboratore-a-metody/laborator-plazmove-spektrometrie-laps-icp-ms-icp-oes/icp-ms-a-icp-ms-la-1/la-icp-ms>; 30. 4. 2016

Pro analýzu bylo vybráno 35 izotopů (29 prvků):  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{11}\text{B}$ ,  ${}^{25}\text{Mg}$ ,  ${}^{27}\text{Al}$ ,  ${}^{29,30}\text{Si}$ ,  ${}^{31}\text{P}$ ,  ${}^{33,34}\text{S}$ ,  ${}^{39}\text{K}$ ,  ${}^{44}\text{Ca}$ ,  ${}^{47,48,49}\text{Ti}$ ,  ${}^{57}\text{Fe}$ ,  ${}^{60}\text{Ni}$ ,  ${}^{63,65}\text{Cu}$ ,  ${}^{66}\text{Zn}$ ,  ${}^{75}\text{As}$ ,  ${}^{85}\text{Rb}$ ,  ${}^{88}\text{Sr}$ ,  ${}^{90}\text{Zr}$ ,  ${}^{109}\text{Ag}$ ,  ${}^{115}\text{In}$ ,  ${}^{118}\text{Sn}$ ,  ${}^{121}\text{Sb}$ ,  ${}^{128}\text{Te}$ ,  ${}^{138}\text{Ba}$ ,  ${}^{182}\text{W}$ ,  ${}^{197}\text{Au}$ ,  ${}^{206,208}\text{Pb}$ ,  ${}^{209}\text{Bi}$ ,  ${}^{238}\text{U}$ . U některých prvků bylo záměrně analyzováno více izotopů, aby se předešlo problémům s izobarickými interferencemi. Počet měření u konkrétních vzorků se velmi lišil. U některých nebylo možné provést více než čtyři měření (MO-7 a MZ-106). Většina vzorků byla měřena na šesti místech. V některých případech bylo provedeno měření na dvou úlocích, takže místo šesti měření u každého vzorku jich proběhlo dvanáct (MZ-65 a MZ-80).

### 5. 2. 1. Úprava a zpracování dat

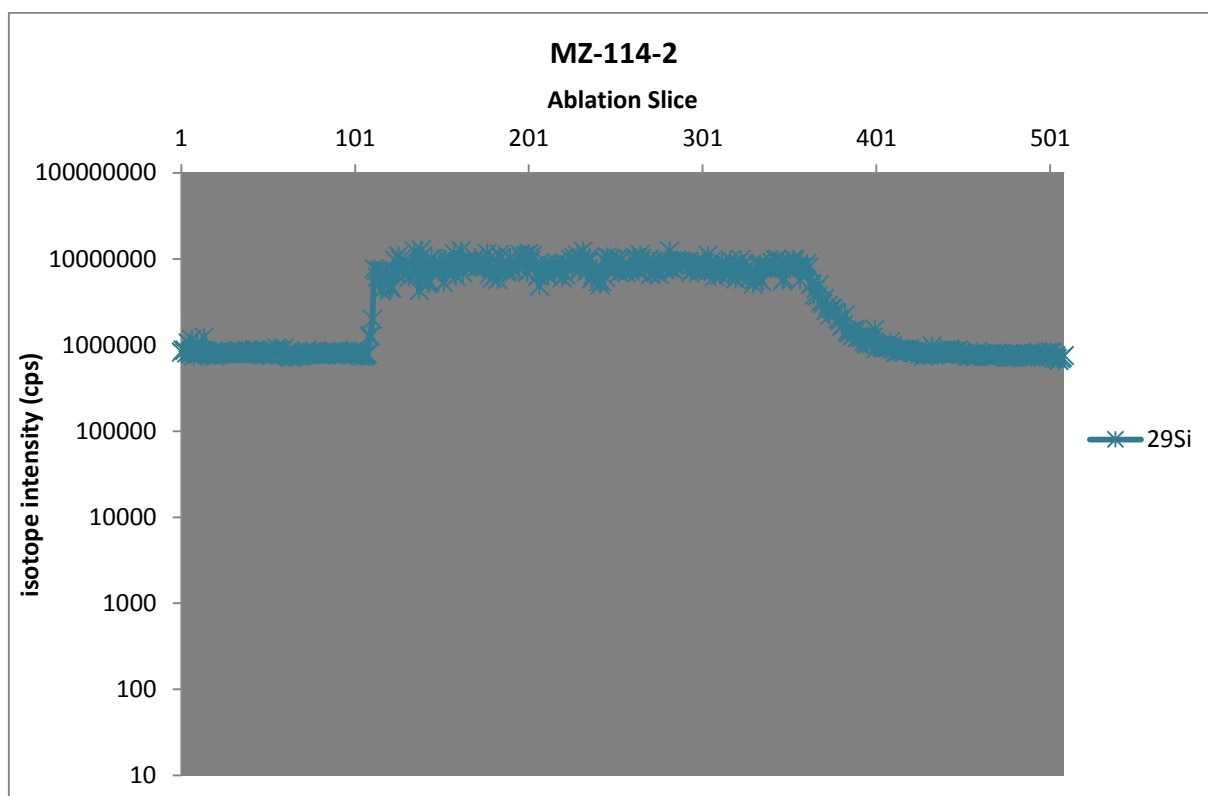
Pro úpravu a zpracování dat byl použit software ExLAM, který vytvořil doc. Zachariáš. Po skončení měření do něj byla importována všechna naměřená data z laserové ablace. Je propojen pomocí maker s programem Microsoft Excel, což umožňuje snadný import dat do excelovského listu. Nabídka softwaru se skládá z hlavního a doplňkového menu (Obr. 7).



Obr. 7: Kompletní menu softwaru ExLAM.

Hlavní menu slouží především pro vkládání nových dat do softwaru, výběr standardu z databáze, kalkulaci koncentrace jednotlivých prvků a nahrazení dat s hodnotou nižší než limit detekce. Doplnkové menu slouží k vizualizaci dat a jejich následnému zpracování. Funkce „Predefined graphs modification / plot“ umožňuje vybrat si z databáze jedno konkrétní měření a vykreslení jeho grafu (průběh ablace všech 35 izotopů najednou). Na vodorovné ose grafu leží body naměřené v průběhu ablace (cca 300 bodů). Na svislé ose je ke každému bodu přiřazena jeho intenzita v jednotkách cps (Obr. 8). Pro přehlednější zobrazení se používá funkce „Quick plot“, díky které se dají pozorovat izotopy jednotlivě. Tato funkce dokáže vykreslit průběh ablace až tří izotopů najednou (jednotlivé izotopy si lze zvolit), což je velice výhodné pro hledání korelace mezi prvky.

Co se týče úpravy dat, nejprve bylo nutné stanovit (v grafu) hranici ablace a blanku. Pro tento účel bylo nejvhodnější použití křemíku ( $^{29}\text{Si}$  či  $^{30}\text{Si}$ , Obr. 8), protože u křemene je dobře patrný výrazný kontrast v intenzitě křemíku mezi měřeným vzorkem a blankem. Celkem bylo provedeno 101 měření, takže zároveň existuje stejný počet intervalů z celé ablace.



Obr. 8: Průběh ablace křemíku (izotopu  $^{29}\text{Si}$ ) pozorovaný na vzorku MZ-114. Graf byl vytvořen v programu ExLAM.

Velmi důležitou úpravou je korekce výrazně odlehlých bodů v grafu (spiků), které by mohly ovlivnit finální koncentrace prvků. V ExLAMu je pro tento případ k dispozici funkce „Modify ablation intervals & spike search“. Při procházení datové řady umí vyhledat odlehlou hodnotu a díky algoritmu upraví její intenzitu tak, aby byla v souladu s intenzitami okolních bodů.

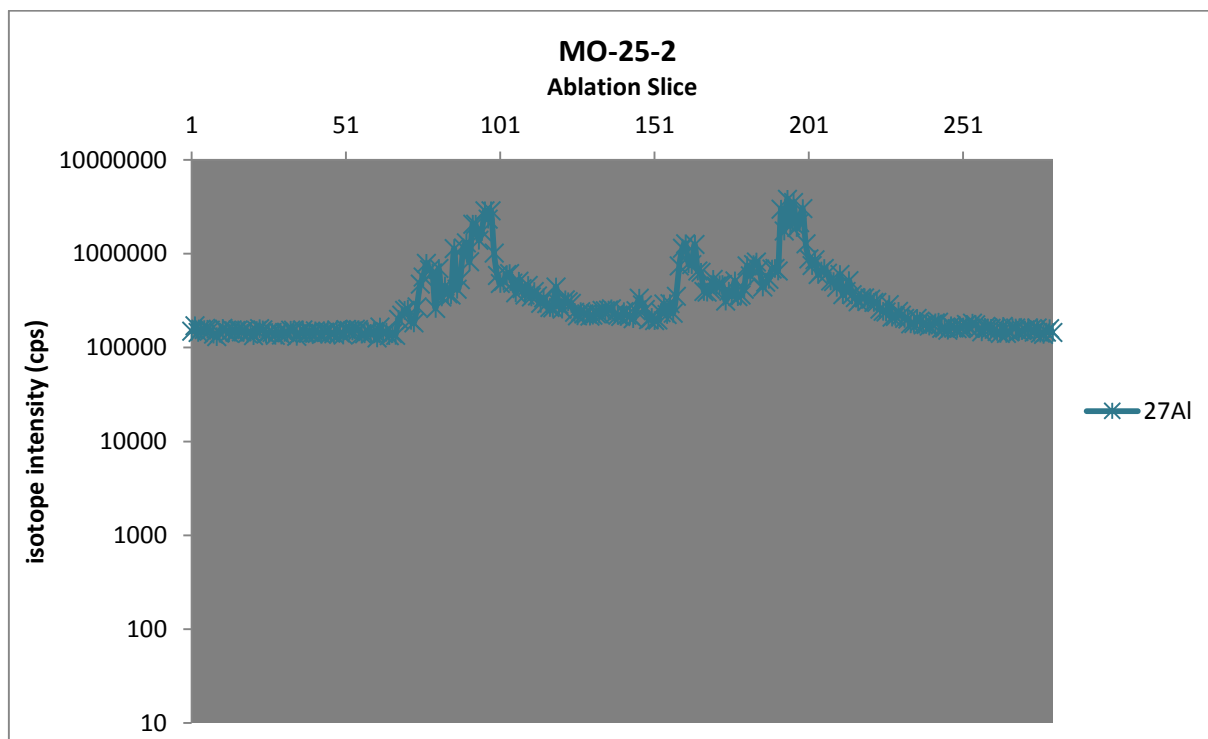
Pro zpracování dat byly použity tři přístupy. První přístup pracuje s daty jako s celkem, tzn. z každého měření je pro každý spočítána průměrná koncentrace/intenzita. Nevýhodou tohoto přístupu je, že výsledné koncentrace mohou být zkreslené, pokud se v ablačním intervalu nacházelo větší množství minerálních inkluzí. Pak vyjdou výsledné koncentrace některých prvků vyšší než je jejich obsah v čistém křemenu.

Další dva přístupy pracují s menšími segmenty v rámci intervalu ablace. Jsou založeny na nalezení menších intervalů (30 až 50 bodů), které jsou signifikantní pro větší množství izotopů z jednoho měření. Tyto přístupy se liší v charakteru hledaných intervalů. Jeden přístup se zaměřuje na hledání intervalů s výrazně nízkými nebo vysokými intenzitami izotopů (např. minerální inkluze), druhý přístup naopak hledá oblasti bez zjevných cizorodých inkluzí (oblasti „čistého křemene“).

Pro oba účely se nejlépe hodí porovnání izotopů s hliníkem ( $^{27}\text{Al}$ ). Hliník je součástí krystalové struktury většiny horninotvorných minerálů na ložisku Mokrsko – západ (plagioklas, draselný živec, amfibol, biotit, muskovit). V případě čistého křemene má hladký průběh v celém intervalu ablace (podobný křemíku). Obvykle ale obsahuje několik piků, které poukazují na přítomnost minerálních



inkluzí (Obr. 9). Ve vzorcích se ale mohou vyskytovat i inkluze jiných minerálů než alumosilikátů, např. sulfidy, pak je zapotřebí použít hliník s jiným prvkem, nebo kombinovat více prvků a zapsat pozici všech výrazných minerálních inkluzí.



Obr 9: Průběh ablace hliníku pozorovaný na vzorku MO-25, kde jsou patrné vysoké píky indikující přítomnost minerálních inkluzí. Graf byl vytvořen v programu ExLAM.

Výsledkem zpracování dat jsou jednotlivé intervaly bodů zanesené do excelovského listu, lišící se podle přístupu ke zpracování dat (Obr. 10). Intervaly s nízkými či vysokými intenzitami izotopů slouží k určení vzájemné korelace mezi prvky. Celý interval ablace a intervaly s oblastmi „čistého křemene“ slouží ke kalkulaci koncentrace prvků. ExLAM dokáže přepočítat hodnoty automaticky pomocí funkce „Calculate element concentration“. Společně s koncentracemi prvků jsou spočtené i jejich limity detekce.

4	USER Note	Sample Label	Type of analysis	Blank Start	Blank End	Mineral Start	Mineral End	Inclusion Start	Inclusion End	Mineral host specific isotope
5	cely interval	MZ-65-3-1	Mineral	30	90	115	356	---	---	---
6	interval 1	MZ-65-3-1	Mineral	30	90	115	139	---	---	---
7	interval 2	MZ-65-3-1	Mineral	30	90	165	235	---	---	---
8	interval 3	MZ-65-3-1	Mineral	30	90	271	310	---	---	---
9	interval 4	MZ-65-3-1	Mineral	30	90	318	356	---	---	---
10	křemen	MZ-65-3-1	Mineral	30	90	241	309	---	---	---
11		MZ-65-3-2	Skip	30	90	135	330	---	---	---
12	cely interval	MZ-65-3-3	Mineral	30	90	119	356	---	---	---
13	interval 1	MZ-65-3-3	Mineral	30	90	119	170	---	---	---
14	interval 2	MZ-65-3-3	Mineral	30	90	257	281	---	---	---
15	interval 3	MZ-65-3-3	Mineral	30	90	333	356	---	---	---
16	křemen	MZ-65-3-3	Mineral	30	90	220	335	---	---	---
17	cely interval	MZ-65-3-4	Mineral	30	90	119	362	---	---	---
18	interval 1	MZ-65-3-4	Mineral	30	90	119	149	---	---	---
19	interval 2	MZ-65-3-4	Mineral	30	90	182	255	---	---	---
20	interval 3	MZ-65-3-4	Mineral	30	90	302	362	---	---	---
21	křemen	MZ-65-3-4	Mineral	30	90	155	261	---	---	---

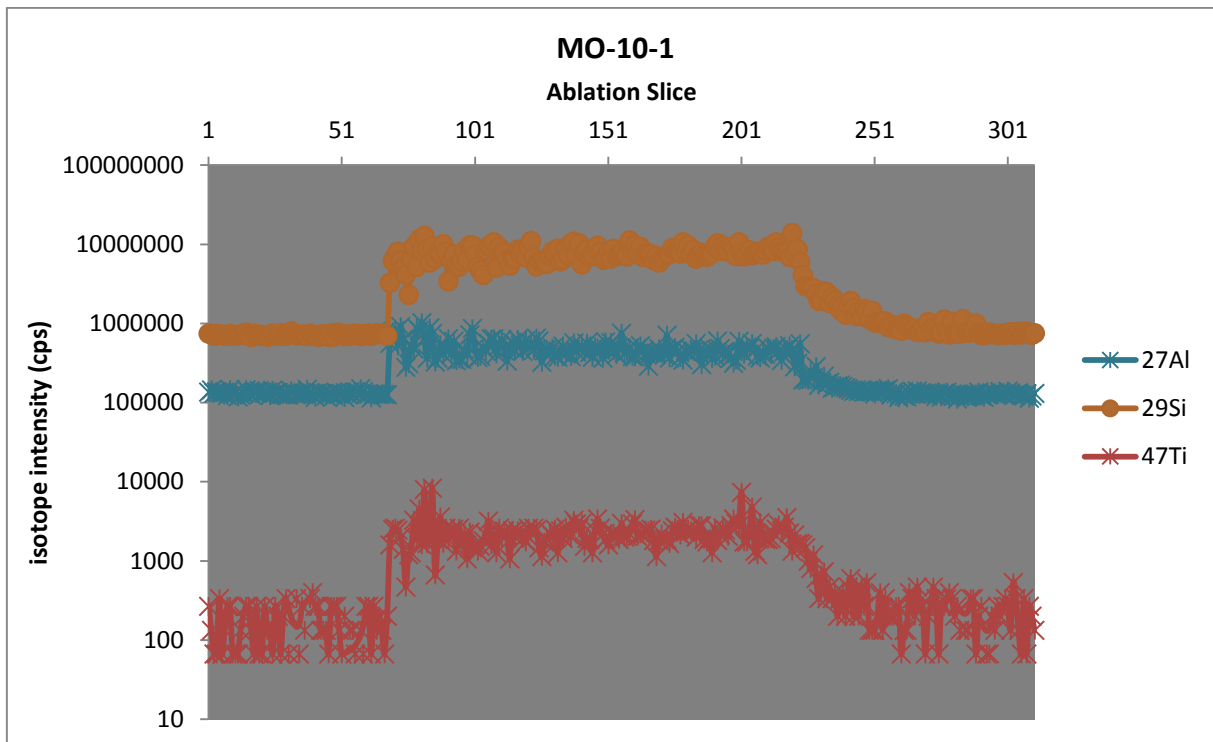
Obr. 10: Intervaly dat vložené do excelovského listu, který je propojený se softwarem ExLAM. Zelený řádek obsahuje všechny naměřené body z celého intervalu ablace. Intervaly 1, 2, 3 a 4 jsou oblasti křemene s minerálními inkluzemi. Křemen je označení pro oblast „čistého křemene“ bez minerálních inkluzí. Body počátku a konce intervalu se nachází ve sloupcích Mineral Start a Mineral End. Na obrázku jsou vidět intervaly ze tří analýz vzorku MZ-65.

## 6. VÝSLEDKY

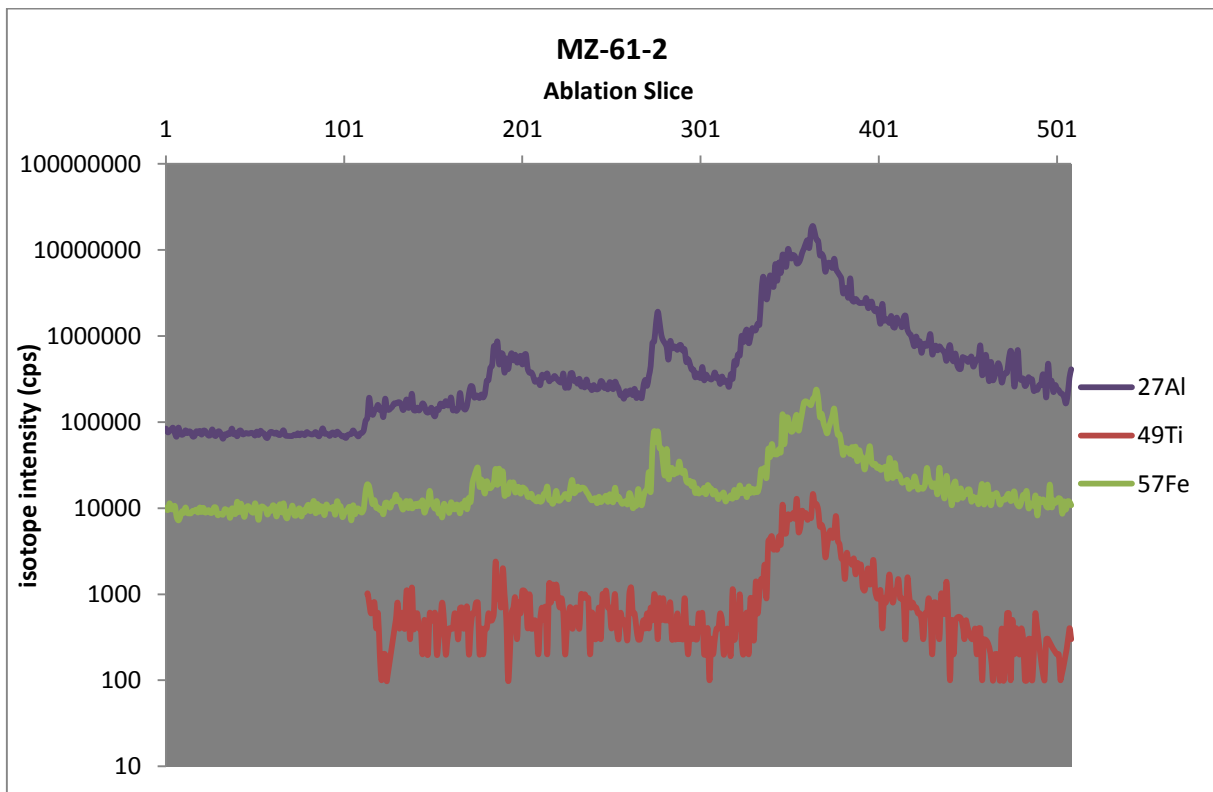
### 6. 1. Schematická korelace intenzit prvků (izotopů) v průběhu ablační linie

Hliník byl pozorován ve většině minerálních inkluzí. Je přítomen ve všech vzorcích a vždy má velmi výrazný kontrast v intenzitách blanku a minerálu. V čistém křemenu by byl jeho průběh většinou plochý, bez výrazných píků či oblastí s velmi nízkou koncentrací (Obr. 11). V případě výskytu minerálních inkluzí většinou vidíme výrazné píky Al a dalších prvků (Mg, K, Ca, Fe), které spolu korelují (Obr. 12, 13). Toto je ve shodě s vazbou Al v krystalové struktuře horninotvorných minerálů z ložiska Mokrosko – západ: biotit (K, Mg, Fe, Al), muskovit (K, Al), ferrohornblend (Ca, Fe, Al), plagioklas (Ca, Al) a draselný živec (K, Al). V případě korelace těchto prvků v rámci jednoho měření se pravděpodobně jedná o mikroskopické inkluze minerálů, které byly před vznikem křemenných žil součástí hostitelské horniny, nebo vznikly spolu s žilovinou jako hydrotermální fáze.

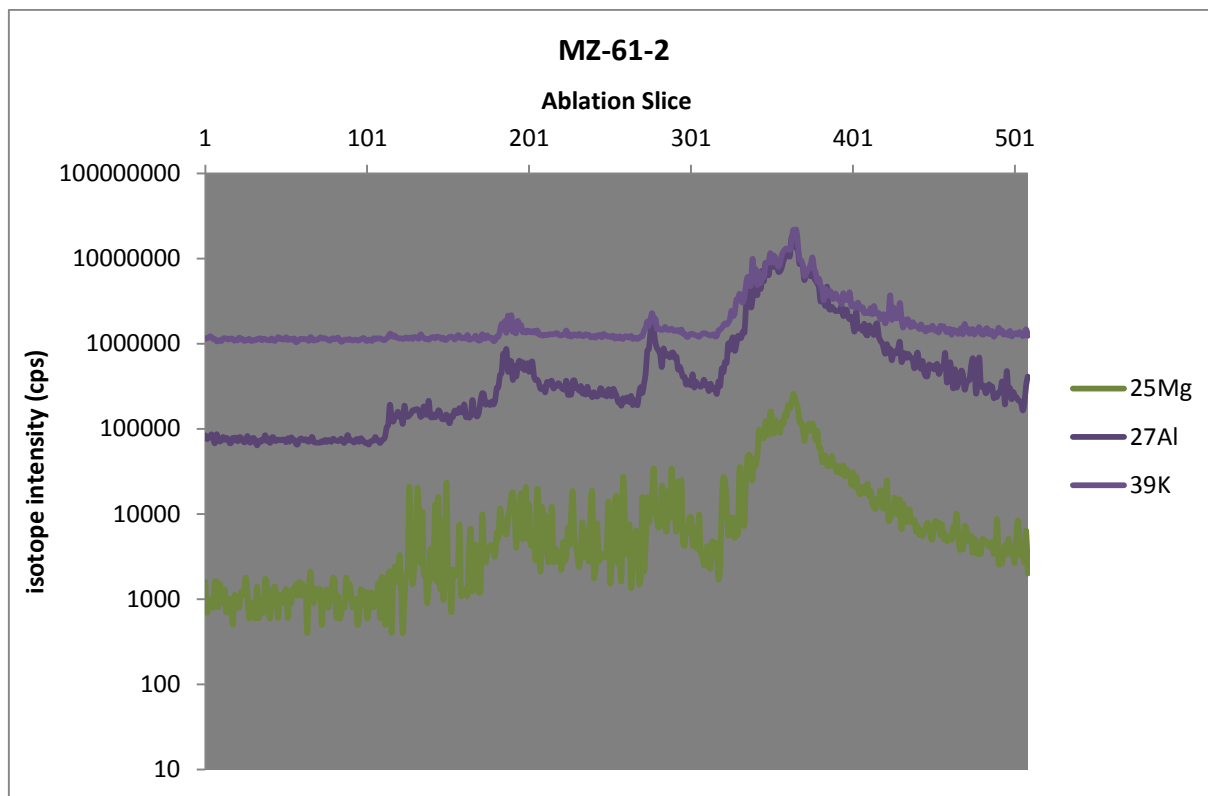




Obr. 11: Netypický průběh ablace hliníku a titanu (bez minerálních inkluzí) pozorovaný na vzorku MO-10. Pro porovnání byl jako třetí izotop doplněn křemík, pro který je naopak tento průběh ablace typický. Graf byl vytvořen v programu ExLAM.



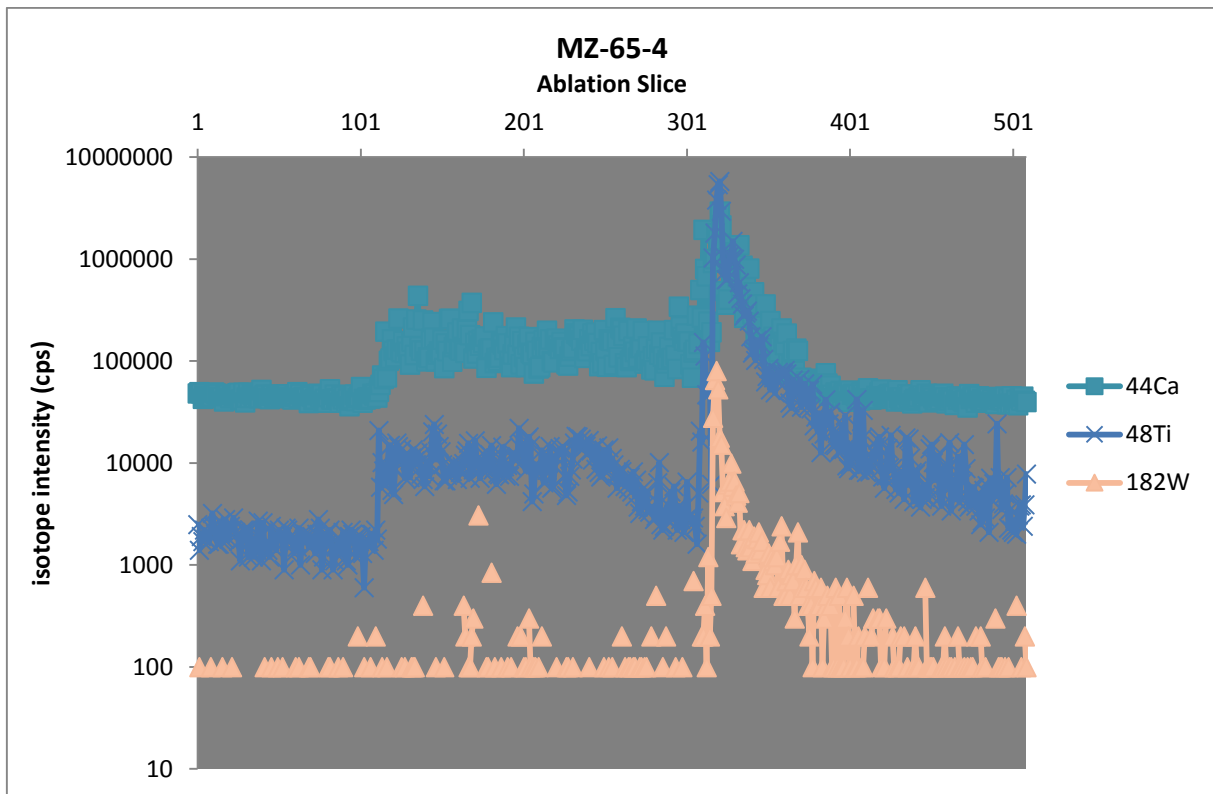
Obr. 12: Pozitivní korelace hliníku, titanu a železa pozorovaná na vzorku MZ-61. Graf byl vytvořen v programu ExLAM.



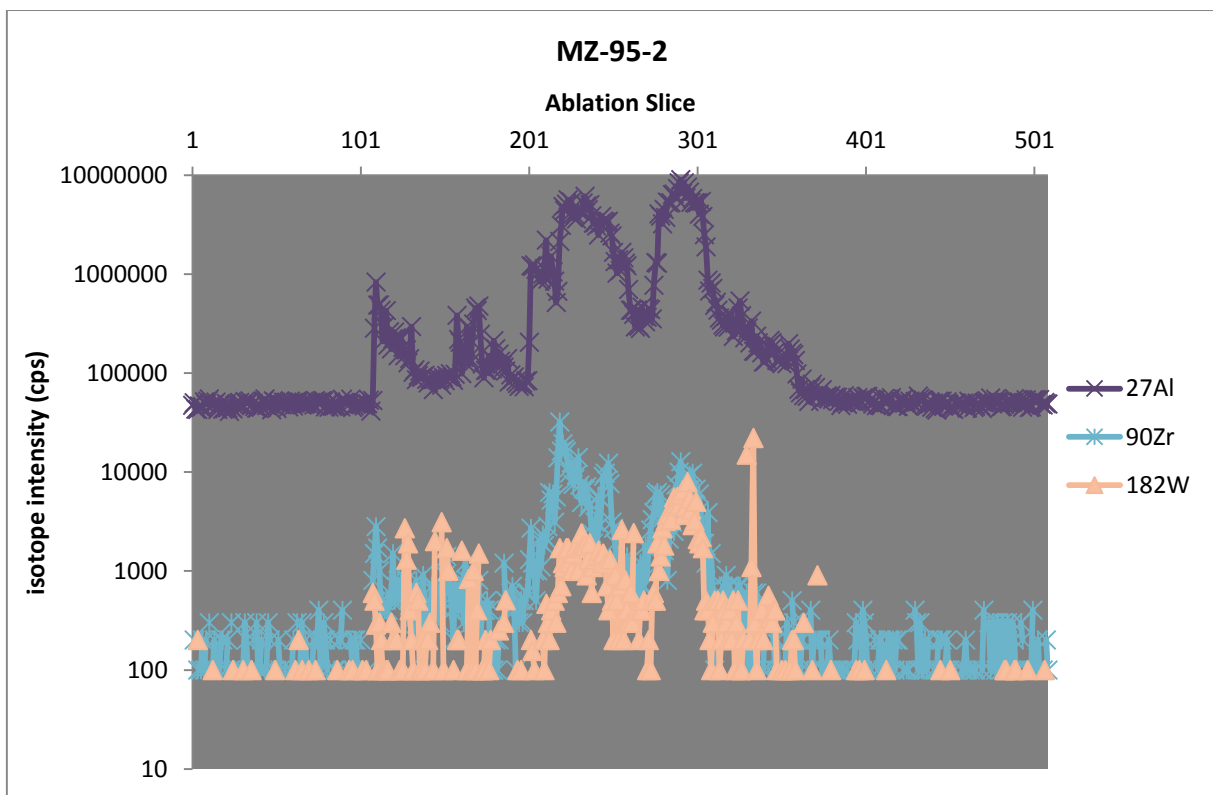
Obr. 13: Pozitivní korelace hliníku, hořčíku a draslíku pozorovaná na vzorku MZ-61. Graf byl vytvořen v programu ExLAM.

Hliník pozitivně koreluje i s většinou kovů. Kromě železa byla pozorovaná korelace s titanem, niklem, mědí, zinkem a olovem. Některé z těchto kovů tvoří sulfidy, které se vyskytují na ložisku Mokrsko – západ, konkrétně chalkopyrit (Cu, Fe), pyrit (Fe), sfalerit (Zn) a galenit (Pb). Na hydrotermálních rudních ložiscích popsaných Ruskem et al. (2008), Takahashim et al. (2008) a Müllerem et al. (2010) byla potvrzena pozitivní korelace mezi obsahy hliníku a sulfidů. Stejně vysvětlení této pozitivní korelace pravděpodobně platí i pro křemenné žíly z Mokrska – západ.

Velmi častá je také korelace signálu vápníku, wolframu a titanu (Obr. 14), které jsou většinou doprovázeny menším píkem hliníku a železa. Zcela jistě se jedná o minerální inkluze v křemeni. Na Mokrsku – západ se v akcesorickém množství vyskytují dva minerály wolframu: wolframit (Fe, W) a scheelit (Ca, W). Chemické složení inkluzí ukazuje na přítomnost obou minerálů v křemeni. U vzorku MZ-95 byla pozorována vzácná korelace wolframu se zirkoniem (Obr. 15). Ve výjimečných případech se vyskytují solitérní inkluze se zvýšeným obsahem wolframu, které ale nemají zjevný vztah k žádnému dalšímu prvku.

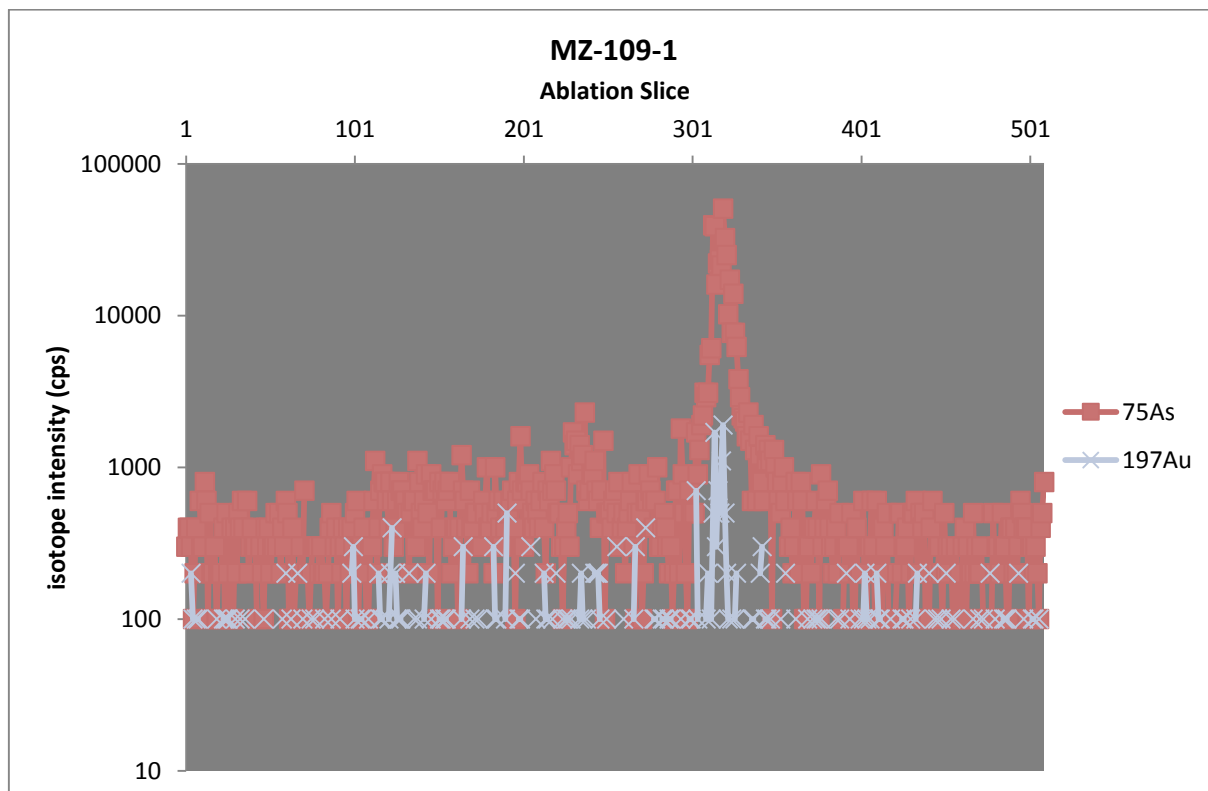


Obr. 14: Pozitivní korelace vápníku, titanu a wolframu pozorovaná na vzorku MZ-65. Graf byl vytvořen v programu ExLAM.

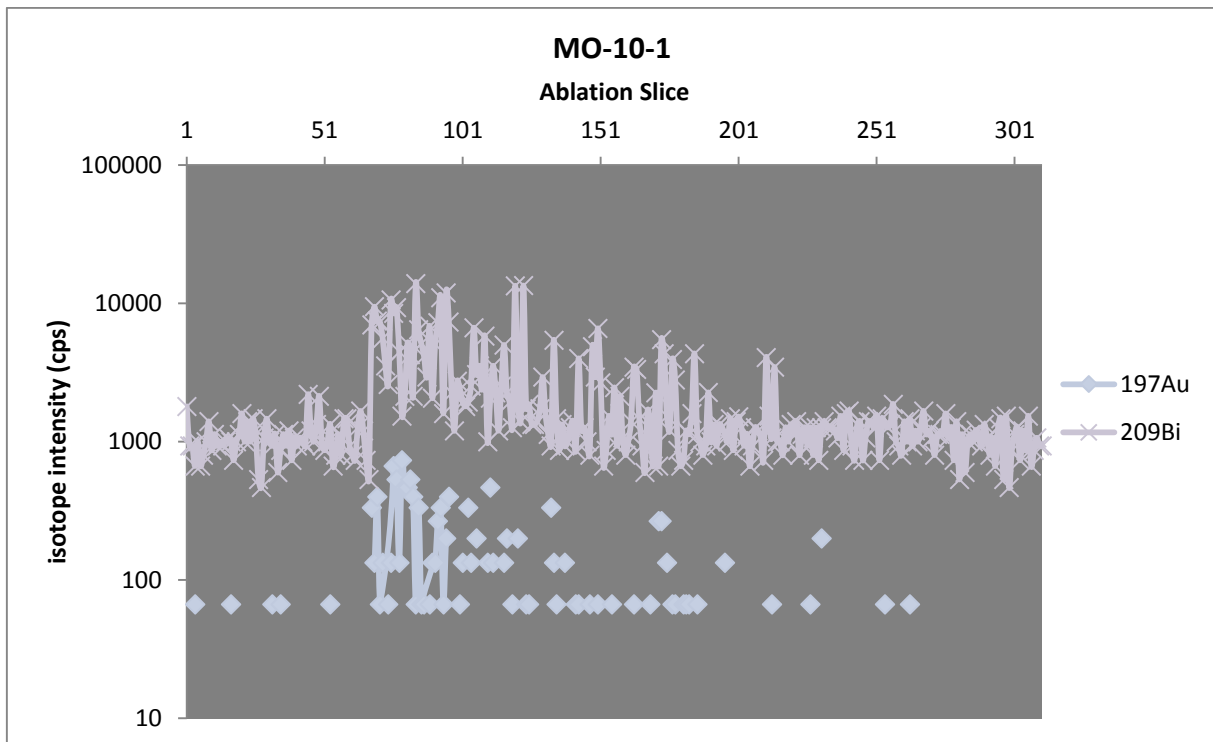


Obr. 15: Pozitivní korelace hliníku, zirkonia a wolframu pozorovaná na vzorku MZ-95. Graf byl vytvořen v programu ExLAM.

Arsen je prvek, který ve většině případů pozitivně koreluje s hliníkem a nemá příliš morfologicky výrazný průběh ablace. V několika vzorcích je přítomný v podobě velmi výrazných píků. Tyto píky s největší pravděpodobností ukazují na přítomnost inkluzí arsenopyritu, který je nejhojnějším sulfidem na ložisku. Velmi často jsou tyto inkluze doprovázeny zvýšenými intenzitami bismutu nebo zlata (Obr. 16). Bismut a zlato se ale málokdy vyskytují společně. Zvýšené intenzity a zároveň pozitivní korelace těchto prvků je možné pozorovat pouze na vzorcích MZ-109 a MO-10 (Obr. 17). Mohlo by se jednat o inkluze maldonitu ( $\text{Au}_2\text{Bi}$ ) v arsenopyritu.

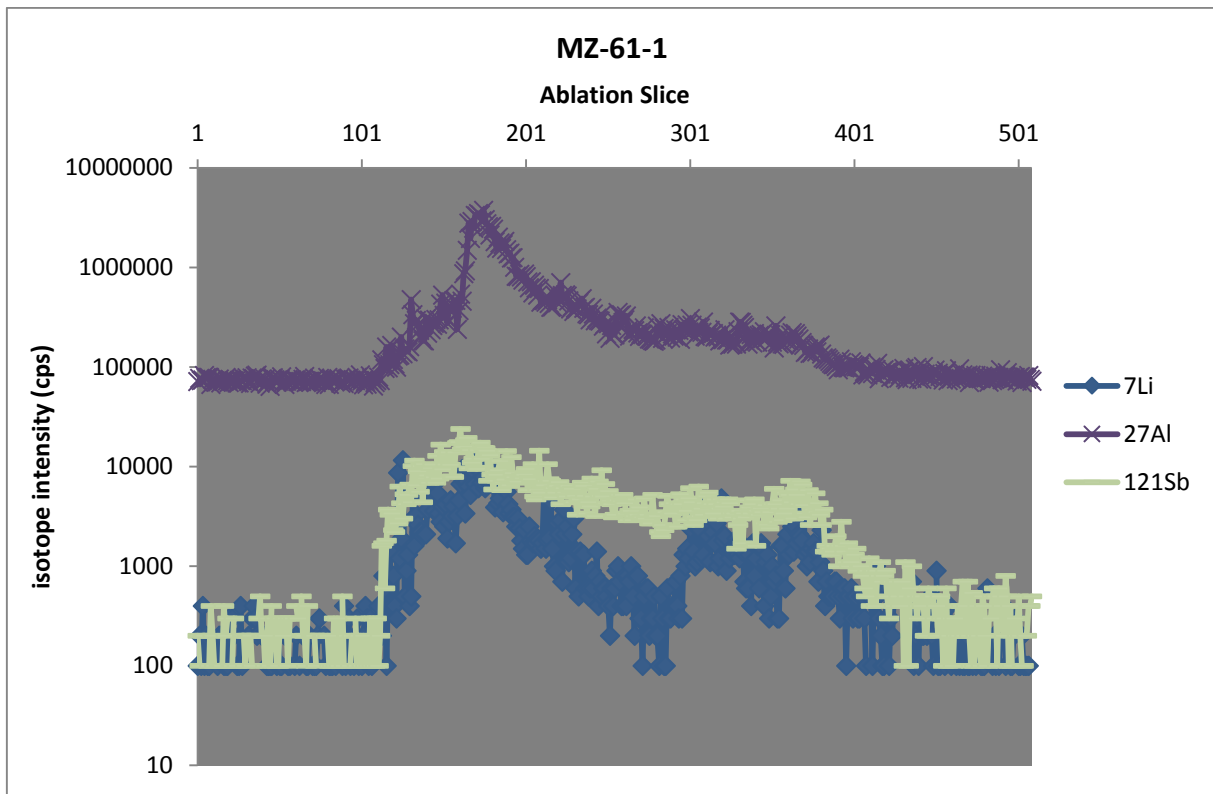


Obr. 16: Výrazný pik arsenu, který pozitivně koreluje se zlatem (pozorován na vzorku MZ-109). Graf byl vytvořen v programu ExLAM.

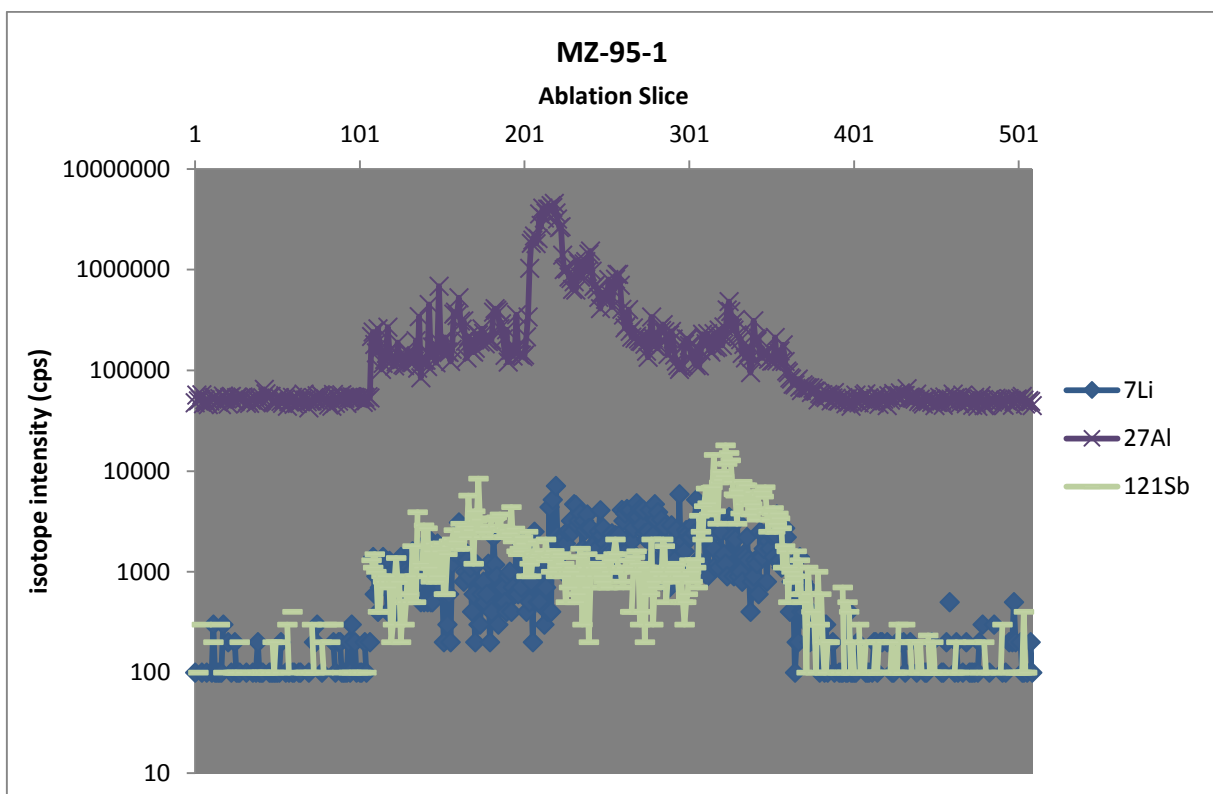


Obr. 17: Pozitivní korelace zlata a bismutu pozorovaná na vzorku MO-10. Graf byl vytvořen v programu ExLAM.

Antimon a lithium patří k prvkům, které mají naměřené intenzity vyšší než blank v celém průběhu ablace a vytváří většinou rovné „plató“ bez indikace přítomnosti minerálních inkluzí. Antimon v některých případech pozitivně koreluje s hliníkem, lithium nevykazuje zjevnou korelaci s žádným prvkem. Vzájemně však tyto prvky korelují ve všech vzorcích. Zajímavé je, že ve vzorcích MO-7, MO-25, MZ-52A, SP-35/2 a MZ-61 korelují pozitivně (Obr. 18), zatímco v případě vzorků MO-10, MO-6A, MZ-65, MZ-51, MZ-80, MZ-95, MZ-109, MZ-114, MZ-106, MZ-124 a MO-121 korelují negativně (Obr. 19).



Obr. 18: Pozitivní korelace lithia a antimonu pozorovaná na vzorku MZ-61. Na obrázku je znázorněn i průběh ablace hliníku. Graf byl vytvořen v programu ExLAM.



Obr. 19: Negativní korelace lithia a antimonu pozorovaná na vzorku MZ-95. Na obrázku je znázorněn i průběh ablace hliníku. Graf byl vytvořen v programu ExLAM.

Dalšími prvky s významným zastoupením ve všech vzorcích jsou rubidium, stroncium a baryum. Všechny tři prvky pozitivně korelují s hliníkem a jsou součástí minerálních inkluzí. Zjevná je homovalentní substituce draslíku rubidiem a vápníku stronciem. Uran v ojedinělých případech je vázán na výrazné inkluze, které, stejně jako v případě jiných kovů, pozitivně korelují s hliníkem. Zirkonium se vyskytuje jen ve vzorcích MZ-65, MO-7, MZ-51, MZ-95a MZ-109. Pouze v jednom případě koreluje s dalšími prvky (Obr. 14), jinak tvoří solitérní inkluze bez známek korelace. Pravděpodobně se jedná o inkluze zirkonu. Síra, stříbro, indium a tellur nebyly pozorovány v žádném z provedených měření.

## 6. 2. Koncentrace prvků v žilném křemenu

Koncentrace prvků v křemenu byla vypočítána v programu ExLAM za použití funkce „Calculate element concentration“. Hodnoty nižší nebo rovné limitu detekce byly označeny jako nereprezentativní a odstraněny. Nakonec byla vytvořena tabulka, ve které jsou uvedeny koncentrace nejvýznamnějších prvků naměřených při laserové ablací křemene (Tab. 5a, b, c). Vzorky v tabulce jsou seřazeny podle metráže odběru (vzdálenosti mezi vzorky podél osy ložiska, tj. ve směru V-Z).

vzorek	metráž	<sup>7</sup> Li (ppm)	<sup>25</sup> Mg (ppm)	<sup>27</sup> Al (ppm)	<sup>39</sup> K (ppm)	<sup>44</sup> Ca (ppm)	<sup>57</sup> Fe (ppm)	<sup>65</sup> Cu (ppm)
MO-10	-50	<b>7,9</b>	39,9	<b>731,3</b>	<b>15,5</b>	2455,8	4,4	1,2
MO-6A	20	1,2	27,4	<b>612,9</b>	0	3099,9	2,3	0,8
MZ-65	25	3,9	27,6	129,6	0	2333,4	4,1	1,4
MO-7	25	<b>4,5</b>	<b>488,6</b>	<b>539,9</b>	<b>23,5</b>	<b>3972,2</b>	<b>16,0</b>	<b>2,0</b>
MO-25	150	2,3	56,4	208,2	0	3203,3	<b>9,4</b>	0,8
MZ-51	150	1,1	49,0	<b>1021,2</b>	<b>16,7</b>	3395,7	<b>10,6</b>	<b>2,5</b>
MZ-52A	225	1,5	<b>147,9</b>	<b>605,1</b>	<b>10,8</b>	<b>3826,0</b>	<b>10,1</b>	<b>3,0</b>
SP-35/2	225	<b>4,9</b>	63,0	<b>323,6</b>	<b>12,3</b>	<b>3764,4</b>	7,2	1,3
MZ-80	225	2,5	<b>119,0</b>	142,7	0	<b>3869,1</b>	<b>8,1</b>	0,7
MZ-95	250	0,9	<b>112,2</b>	168,6	0	<b>7126,9</b>	<b>9,0</b>	0
MZ-61	300	1,4	84,5	<b>238,8</b>	0	<b>4117,5</b>	<b>14,6</b>	<b>2,7</b>
MZ-109	300	<b>8,1</b>	17,7	<b>315,2</b>	0	2666,6	7,7	0
MZ-114	300	<b>7,2</b>	3,9	67,6	0	<b>4216,8</b>	4,8	0
MZ-106	300	<b>4,4</b>	44,7	104,5	0	3103,4	0	0
MZ-124	400	<b>11,0</b>	32,6	134,0	0	3632,3	0	0
MO-121	400	<b>6,2</b>	54,1	81,4	0	<b>4960,6</b>	1,9	0,8

Tab. 6a: Koncentrace vybraných prvků v žilném křemenu spočítané na základě dat z laserové ablace. Zvýrazněny jsou hodnoty vyšší než průměrná hodnota prvku počítaná ze všech měření. V záhlaví tabulky je uveden měřený izotop, koncentrace jsou však vždy vztaženy k prvku.

vzorek	metráž	<sup>66</sup> Zn (ppm)	<sup>75</sup> As (ppm)	<sup>85</sup> Rb (ppm)	<sup>88</sup> Sr (ppm)	<sup>90</sup> Zr (ppm)	<sup>118</sup> Sn (ppm)	<sup>121</sup> Sb (ppm)
MO-10	-50	<b>3,08</b>	0,82	0,20	0	0	0,28	0,30
MO-6A	20	2,14	0,73	0,12	0,60	0	0,19	<b>2,48</b>
MZ-65	25	0,41	0,16	0,02	0,25	<b>0,17</b>	0,17	0,40
MO-7	25	<b>5,94</b>	<b>2,25</b>	<b>0,32</b>	<b>1,97</b>	<b>0,08</b>	<b>0,58</b>	<b>1,18</b>
MO-25	150	1,27	<b>1,97</b>	0,06	1,13	0	0,13	0,60
MZ-51	150	<b>5,94</b>	1,57	<b>0,32</b>	0,88	<b>0,60</b>	0,22	0,77
MZ-52A	225	<b>3,72</b>	<b>3,22</b>	<b>0,46</b>	1,32	0	0,29	0,98
SP-35/2	225	2,12	<b>2,82</b>	<b>0,38</b>	<b>2,01</b>	0	0,13	<b>2,27</b>
MZ-80	225	0	0,85	<b>0,30</b>	0,76	0	<b>0,47</b>	0,73
MZ-95	250	0	<b>1,74</b>	0,07	<b>3,18</b>	<b>0,67</b>	0	0,65
MZ-61	300	0	<b>2,02</b>	<b>0,46</b>	<b>2,81</b>	0	0,17	<b>3,91</b>
MZ-109	300	<b>3,28</b>	<b>1,84</b>	0,12	0,79	<b>0,37</b>	0,21	0,51
MZ-114	300	0	<b>2,67</b>	0,02	0,53	0	0	0,30
MZ-106	300	0	0	<b>0,22</b>	<b>1,80</b>	0	0	0,38
MZ-124	400	0	<b>1,90</b>	0,05	1,02	0	0,22	<b>1,14</b>
MO-121	400	0,31	1,18	0,11	<b>1,53</b>	0	<b>0,72</b>	<b>1,31</b>

Tab. 6b: Koncentrace vybraných prvků v žilném křemenu spočítané na základě dat z laserové ablace. Hodnoty prvků s nízkými koncentracemi jsou zaokrouhleny na dvě desetinná místa. Zvýrazněny jsou hodnoty vyšší než průměrná hodnota prvku počítaná ze všech měření. V záhlaví tabulky je uveden měřený izotop, koncentrace jsou však vždy vztaženy k prvku.

vzorek	metráž	<sup>138</sup> Ba (ppm)	<sup>182</sup> W (ppb)	<sup>197</sup> Au (ppb)	<sup>208</sup> Pb (ppm)	<sup>209</sup> Bi (ppb)	<sup>238</sup> U (ppb)
MO-10	-50	0,77	17,0	4,0	0,35	41,7	14,2
MO-6A	20	0,70	37,0	6,2	0,20	14,9	12,0
MZ-65	25	<b>1,61</b>	20,5	0	0,09	18,0	26,0
MO-7	25	<b>1,63</b>	<b>173,2</b>	<b>11,6</b>	<b>0,54</b>	<b>75,8</b>	<b>186,5</b>
MO-25	150	1,23	<b>400,7</b>	7,7	0,08	0	17,0
MZ-51	150	<b>2,70</b>	68,0	<b>14,9</b>	<b>1,46</b>	<b>77,6</b>	<b>71,9</b>
MZ-52A	225	<b>2,25</b>	<b>116,7</b>	6,0	<b>0,82</b>	<b>84,5</b>	<b>102,6</b>
SP-35/2	225	1,37	<b>123,5</b>	<b>15,0</b>	0,29	41,2	<b>62,2</b>
MZ-80	225	1,14	78,4	<b>11,2</b>	0,20	<b>94,4</b>	55,3
MZ-95	250	1,03	22,8	<b>19,9</b>	<b>0,81</b>	0	<b>125,5</b>
MZ-61	300	<b>5,23</b>	<b>111,1</b>	0	0,38	46,7	27,0
MZ-109	300	0,22	0	0	0,35	<b>117,3</b>	0
MZ-114	300	0,19	0	0	0,08	17,9	0
MZ-106	300	0	39,3	<b>13,1</b>	0,06	45,8	20,5
MZ-124	400	0,15	0	0	0,05	35,9	0
MO-121	400	0,64	88,7	8,1	0,16	35,8	39,1

Tab. 6c: Koncentrace vybraných prvků v žilném křemenu spočítané na základě dat z laserové ablace. Hodnoty prvků s nízkými koncentracemi jsou zaokrouhleny na dvě desetinná místa. Koncentrace wolframu, zlata, bismutu a uranu jsou uvedeny v jednotkách ppb. Zvýrazněny jsou hodnoty vyšší než průměrná hodnota prvku počítaná ze všech měření. V záhlaví tabulky je uveden měřený izotop, koncentrace jsou však vždy vztaženy k prvku.



## **7. DISKUZE**

### **7. 1. Hliník a jeho korelace s ostatními prvky**

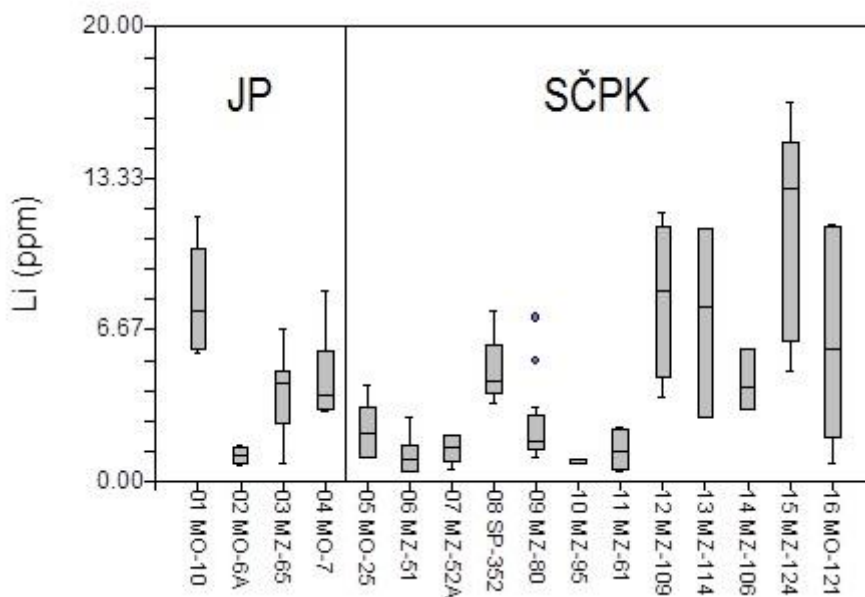
Na základě výsledků schematické korelace intenzit prvků bylo zjištěno, že nejvýznamněji ovlivňuje koncentrace ostatních prvků hliník. Je součástí struktury většiny horninotvorných minerálů na ložisku Mokrsko – západ (muskovit, biotit, K-živec, plagioklas a ferrohornblend). To se při ablaci mikroskopických minerálních inkluzí projevuje pozitivní korelací hliníku s hořčíkem, draslíkem, vápníkem a železem.

Kromě inkluzí horninotvorných minerálů se v křemenných žilách z ložiska Mokrsko – západ nacházejí i inkluze rudních minerálů (především sulfidů). Nejhojněji je ze sulfidů přítomen arsenopyrit, v menším množství pyrit a pyrhotin. Pro ložisko jsou typické nízké obsahy mědi, což se projevuje akcesorickým výskytem chalkopyritu (Morávek et al., 1992). Přítomné jsou ještě minerály mladší polymetalické žilné mineralizace, konkrétně galenit a sfalerit. Obsahy všech kovů, které tvoří zmíněné sulfidy, byly ve většině vzorků potvrzeny. Pozitivně korelují s hliníkem, což koresponduje s výsledky analýz Ruska et al. (2008), Takahashiho et al. (2008) a Müllera et al. (2010). Výsledky laserové ablace odhalily také přítomnost minerálů wolframu (wolframitu a scheelitu), které se na ložisku nachází v akcesorickém množství.

### **7. 2. Distribuce prvků na ložisku Mokrsko – západ**

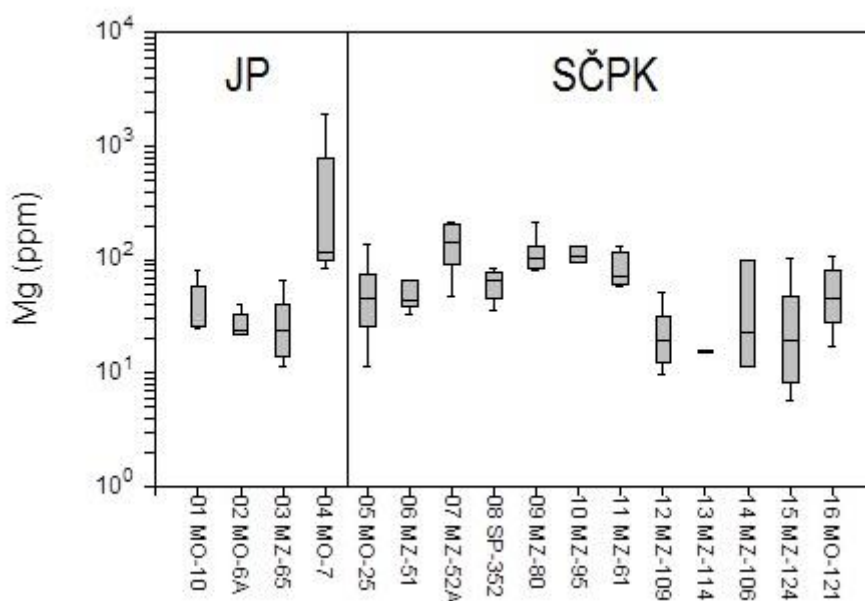
Na základě výsledků laserové ablace byla určena distribuce několika nejdůležitějších prvků (Li, Mg, Al, Ca, Fe, Cu, As, Zn, Sb a Pb) v rámci ložiska Mokrsko – západ. Pro tento účel byly vytvořeny krabicové diagramy, kde jsou vzorky seřazeny podle metráže odběru.

Koncentrace lithia na ložisku se pohybují od ~1 do ~11 ppm. Nejvyšší koncentrace byly naměřeny na vzorcích z okrajových partií ložiska (>6 ppm). Naopak v centrální části ložiska nepřesahují obsahy lithia 3 ppm (s výjimkou vzorku SP-35/2). Na Obr. 19 je dobře vidět, že koncentrace lithia nezávisí na typu hostitelské horniny.



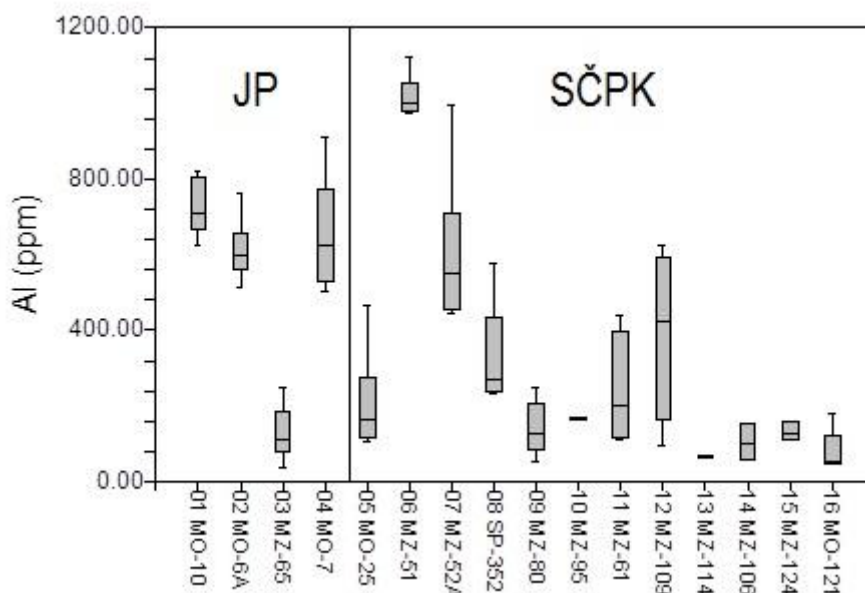
Obr. 20: Krabicový diagram znázorňující distribuci lithia. Svislá čára odděluje vzorky odebrané v horninách JP a SČPK. Diagram byl vytvořen v programu NCSS.

Hořčík má v rámci ložiska relativně rovnoměrnou distribuci (Obr. 20). Přesto je patrné, že v centrální části ložiska (MZ-52A, SP-35/2, MZ-80 a MZ-95; průměr ~100 ppm) jsou koncentrace více než dvojnásobně vyšší než na jeho okrajích (MO-10, MO-6A, MZ-65, MZ-124, MZ-121; průměr ~40 ppm). Výjimkou je vzorek MO-7, jehož naměřené hodnoty (~500 ppm) jsou nejvyšší v rámci celého ložiska. Obsahy hořčíku nejsou významně ovlivněny typem hostitelské horniny.



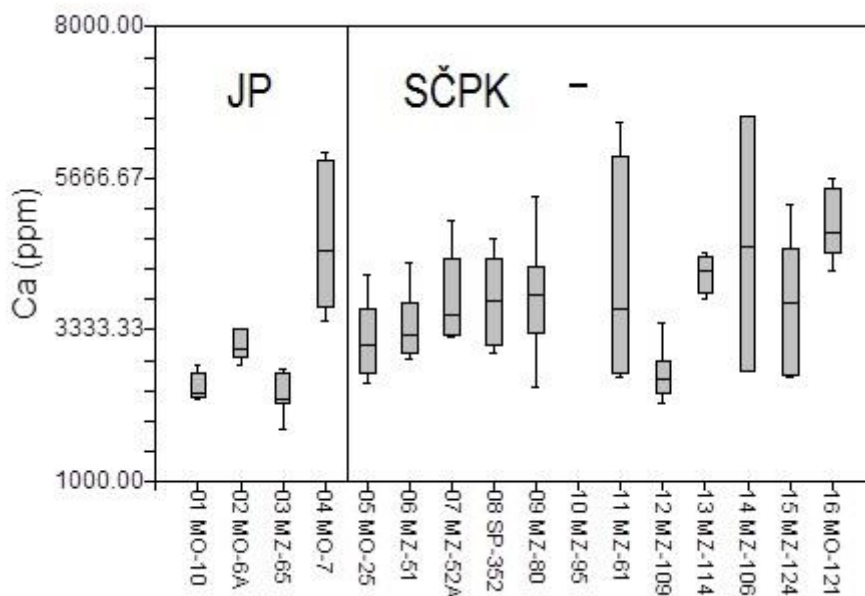
Obr. 21: Krabicový diagram znázorňující distribuci hořčíku. Svislá čára odděluje vzorky odebrané v horninách JP a SČPK. Diagram byl vytvořen v programu NCSS.

Hliník má v rámci ložiska velmi nerovnoměrnou distribuci. Byly zde pozorovány dvě skupiny dat (Obr. 21). První skupina zahrnuje vzorky MO-10, MO-6A, MO-7, MZ-52A, SP-35/2 a MZ-109. Je zde patrný pokles koncentrace hliníku směrem od okraje do středu ložiska (od ~800 do ~250 ppm). Druhá skupina dat zahrnuje vzorky MZ-65, MO-25, MZ-80, MZ-95, MZ-61, MZ-114, MZ-106, MZ-124 a MO-121. Nejsou zde výrazné rozdíly v koncentracích (~70 až ~200 ppm). Tyto dvě skupiny dat pravděpodobně reprezentují dvě generace křemenných žil.



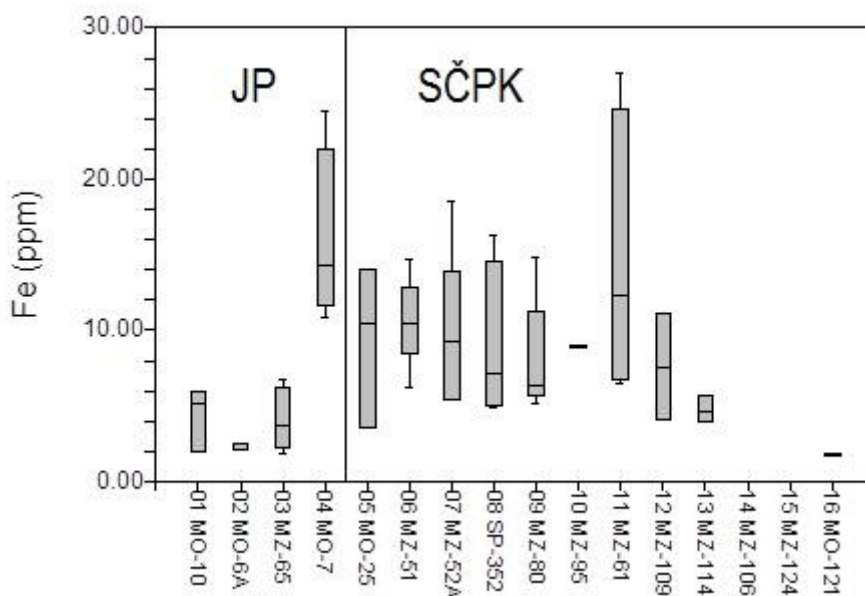
Obr. 22: Krabicový diagram znázorňující distribuci hliníku. Svislá čára odděluje vzorky odebrané v horninách JP a SČPK. Diagram byl vytvořen v programu NCSS.

Koncentrace vápníku rostou na ložisku od východního k západnímu okraji ložiska (Obr. 22), což je opačný trend, než byl popsán v případě distribuce hliníku. Zatímco na východním okraji (MO-10, MO-6A, MZ-65, MO-7) ložiska je průměrná hodnota koncentrace ~3000 ppm, na západním okraji je průměrná koncentrace vyšší (MZ-124, MZ-121; ~4300 ppm). Nejnížší obsahy vápníku sice byly naměřeny na vzorcích z JP, ale nárůst koncentrace směrem k západnímu okraji je kontinuální. Není tedy možné pozorovat výrazný nárůst koncentrace na hranici mezi horninami JP a SČPK.



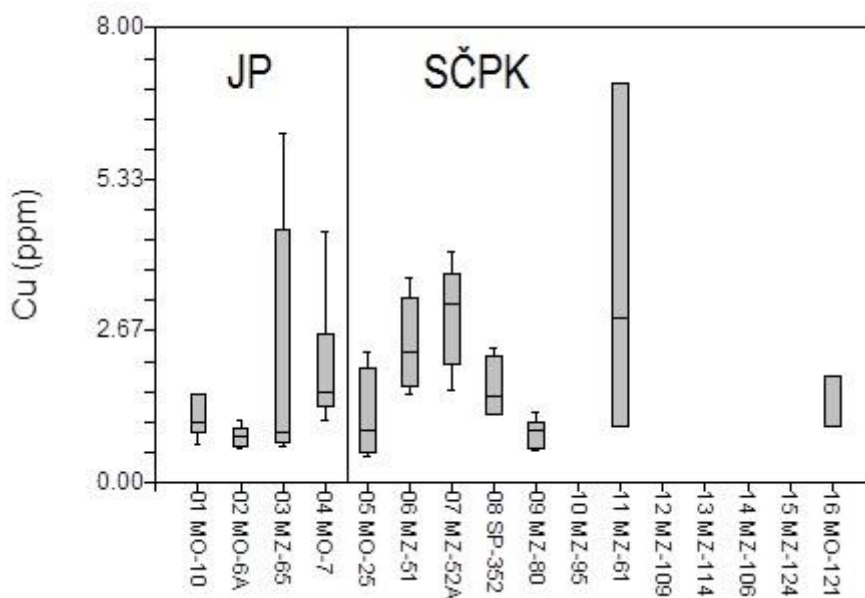
Obr. 23: Krabicový diagram znázorňující distribuci vápníku. Svislá čára odděluje vzorky odebrané v horninách JP a SČPK. Diagram byl vytvořen v programu NCSS.

U železa je patrný podobný trend jako v případě hliníku (Obr. 23). Na rozdíl od hliníku má na východním okraji ložiska velmi nízké naměřené koncentrace (MO-10, MO-6A, MZ-65; ~3,5 ppm). Skokový nárůst koncentrace je pozorován u vzorku MO-7 (~16 ppm). Směrem k západnímu okraji ložiska hodnoty kontinuálně klesají (~2 ppm, MZ-121). U vzorků MZ-106 a MZ-124 nebylo zjištěno žádné železo.



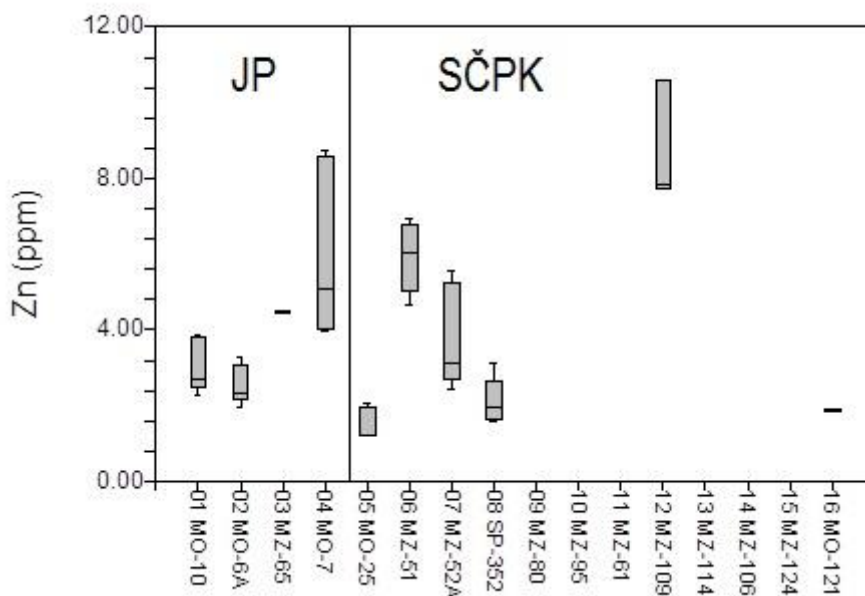
Obr. 24: Krabicový diagram znázorňující distribuci železa. Svislá čára odděluje vzorky odebrané v horninách JP a SČPK. Diagram byl vytvořen v programu NCSS.

Distribuce mědi na ložisku je velmi nerovnoměrná (Obr. 24). Naměřené koncentrace se pohybují mezi 0 a ~3 ppm. Měď nebyla zjištěna u vzorků MZ-95, MZ-109, MZ-114, MZ-106 a MZ-124. Hodnoty okolo 1 ppm byly naměřeny u vzorků MO-10, MO-6A, MZ-65, MO-25, SP-35/2, MZ-80 a MO-121. U vzorků MO-7, MZ-51, MZ-52A a MZ-61 byly naměřeny koncentrace od ~2 do ~3 ppm. Tyto vzorky mají zároveň nejvyšší naměřené koncentrace železa a vysoké obsahy hliníku.



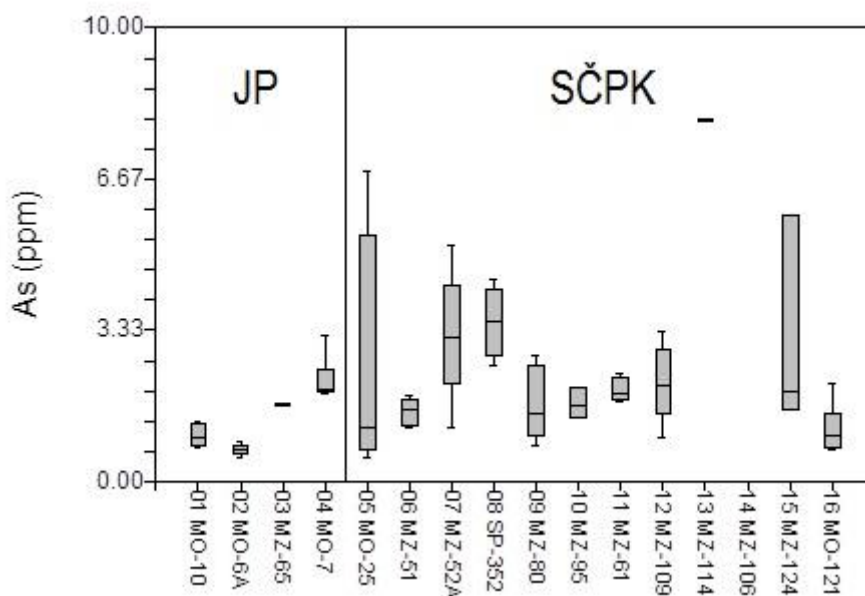
Obr. 25: Krabicový diagram znázorňující distribuci mědi. Svislá čára odděluje vzorky odebrané v horninách JP a SČPK. Diagram byl vytvořen v programu NCSS.

Zinek má v rámci ložiska velmi podobnou distribuci jako měď (Obr. 25). Jeho koncentrace se pohybují od 0 do ~6 ppm, přičemž nulové hodnoty byly naměřeny u šesti vzorků (MZ-80, MZ-95, MZ-61, MZ-114, MZ-108 a MZ-124). Naopak nejvyšší hodnoty (~4 až ~6 ppm) byly, stejně jako v případě železa a mědi, naměřeny u vzorků MO-7, MZ-51 a MZ-52A. U ostatních prvků se naměřené hodnoty pohybují od ~0,5 do ~2 ppm.



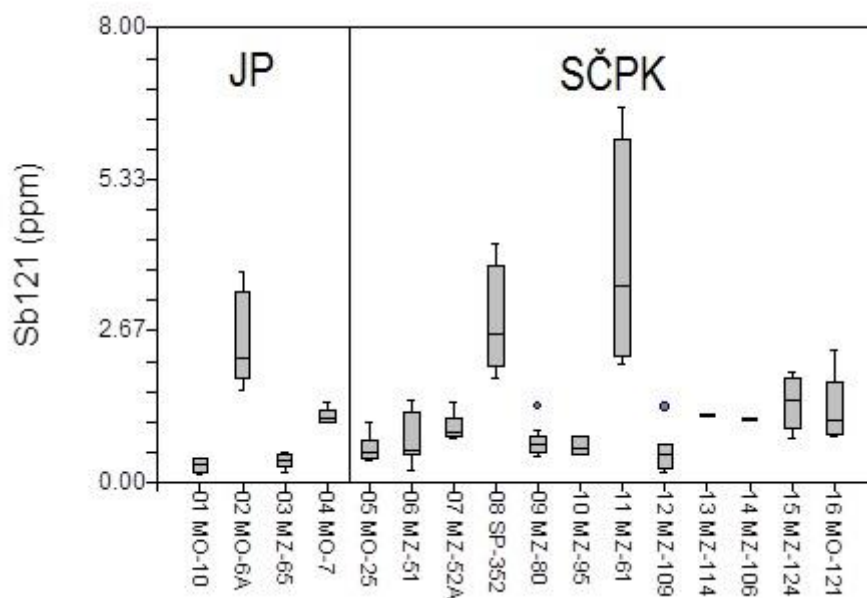
Obr. 26: Krabicový diagram znázorňující distribuci zinku. Svislá čára odděluje vzorky odebrané v horninách JP a SČPK. Diagram byl vytvořen v programu NCSS.

Arsen byl (s výjimkou vzorku MZ-106) naměřen na všech vzorcích. Ve většině případů se jeho koncentrace pohybuje mezi ~2 a ~3 ppm. Nejnižší hodnoty byly, stejně jako v případě železa a mědi, naměřeny u vzorků odebraných na východním okraji ložiska (MO-10, MO-6A a MZ-65). U vzorku MO-7 byla v porovnání s ostatními vzorky z JP naměřena velmi vysoká koncentrace arsenu (~2 ppm). To samé je možné pozorovat v případě hořčíku, vápníku, železa, mědi a zinku. U vzorků ze SČPK je distribuce arsenu relativně rovnoměrná, nejsou patrné výrazné rozdíly mezi koncentracemi naměřenými v centrální části a na západním okraji ložiska (Obr. 26).



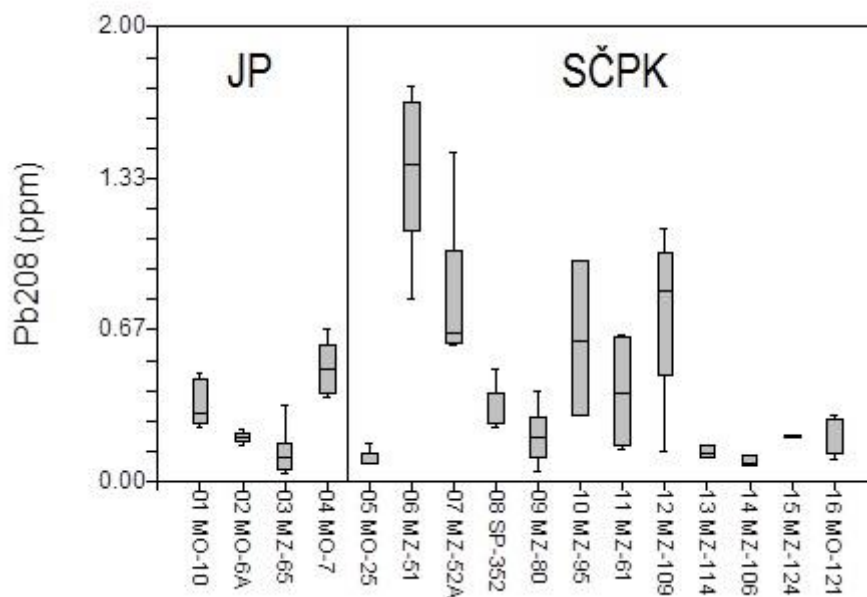
Obr. 27: Krabicový diagram znázorňující distribuci arsenu. Svislá čára odděluje vzorky odebrané v horninách JP a SČPK. Diagram byl vytvořen v programu NCSS.

Antimon byl zjištěn u všech analyzovaných vzorků. Vzorky lze podle koncentrace rozdělit na dvě skupiny (Obr. 27). První skupina je tvořena vzorky s koncentrací nižší než 1 ppm, (MO-10, MZ-65, MO-25, MZ-51, MZ-52A, MZ-80 a MZ-95), druhou skupinu tvoří vzorky s koncentrací vyšší než 1 ppm (MO-6A, MO-7, SP-35/2, MZ-61, MZ-124 a MO-121). Koncentrace antimonu, stejně jako v případě lithia, nezávisí na typu hostitelské horniny.



Obr. 28: Krabicový diagram znázorňující distribuci antimonu. Svislá čára odděluje vzorky odebrané v horninách JP a SČPK. Diagram byl vytvořen v programu NCSS.

Olovo má podobnou distribuci na ložisku jako železo (Obr. 28). I zde byly naměřeny nízké koncentrace na obou okrajích ložiska (MO-10, MO-6A, MZ-65, MZ-124 a MZ-121; průměr ~0,2 ppm). V centrální části ložiska byla nejvyšší koncentrace naměřena na vzorku MZ-51 (~1,5 ppm). Patrný je trend postupného poklesu koncentrace ze středu ložiska směrem k jeho západnímu okraji. Vzorky MO-25 a MZ-80 patří s největší pravděpodobností k jiné generaci křemene než vzorky MO-7, MZ-51, MZ-52A a MZ-95, které jsou olovem nabohacené (průměr ~0,9 ppm). To se projevuje nízkými koncentracemi nejenom olova (průměr ~0,15 ppm), ale i ostatních kovů.



Obr. 29: Krabicový diagram znázorňující distribuci olova. Svislá čára odděluje vzorky odebrané v horninách JP a SČPK. Diagram byl vytvořen v programu NCSS.

### 7. 3. Chemismus různých typů křemenných žil na ložisku Mokrsko – západ

Zachariáš et al. (2014) popisuje dva základní typy křemenných žil na ložisku. Nejtypičtější je žilný systém, tvořený hustým setem paralelních zlatonosných žilek (sklon 85-90° S/J). Druhým typem jsou mocnější křemenné žíly (až 1 m), které mají podobnou orientaci jako první typ žil, ale větší rozptyl (směr 75-115°, sklon 60-90° S/J). Starší, mocnější žíly (označené jako Q1) jsou protínány mladšími žilami se zlatou mineralizací (Q2). Tyto dva typy žil lze jednoznačně určit pouze v tonalitu. V horninách JP mají oba typy podobný průběh, mocnost i odstup. To je způsobeno rozdílnou kompetencí hostitelských hornin a není tedy možné tyto dva typy žil rozlišit.

Co se týče mineralogického složení žil, Q2 je významnější než Q1, co se týče obsahu sulfidů i zlata. To by se mělo projevit v rozdílném chemismu obou generací křemene. U některých vzorků byla při jejich odběru určena generace křemene. MZ-80 byl označen jako křemen Q1. MO-7, MZ-51 a SP-35/2 byly označeny jako křemen Q2. U těchto vzorků byly porovnávány koncentrace železa, mědi, zinku, arsenu, olova a hliníku, který s uvedenými prvky pozitivně koreluje (Tab. 7).



vzorek	Generace křemene	Al (ppm)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	As (ppm)	Pb (ppm)
MZ-80	Q1	142,7	8,1	0,7	0	0,8	0,2
MO-7	Q2	539,9	16,0	2,0	5,9	2,2	0,5
MZ-51	Q2	1021,2	10,1	2,5	5,9	2,0	1,5
SP-35/2	Q2	323,6	7,2	1,3	2,1	2,8	0,3
Prům. koncentrace v křemeni		<b>304,1</b>	<b>5,1</b>	<b>1,1</b>	<b>1,7</b>	<b>1,5</b>	<b>0,3</b>

Tab. 7: Porovnání koncentrací kovů ve dvou různých typech křemenných žil (Q1 a Q2) reprezentovaných vzorky MZ-80, MO-7, MZ-51 a SP-35/2.

Z tabulky vyplývá, že vzorky křemene z generace Q2 mají mnohem vyšší naměřené koncentrace všech kovů a arsenu, které tvoří sulfidy popsané na ložisku, než křemen z generace Q1. Velmi zajímavé jsou koncentrace hliníku, které vykazují značné variace. Je zřejmé, že koncentrace hliníku do značné míry ovlivňuje koncentrace ostatních kovů.

Toto tvrzení je v souladu s výsledky Ruska et al. (2008), Takahashiho et al. (2008) a Müllera et al. (2010), kteří popisují mnohem vyšší naměřené koncentrace hliníku v generacích křemene s rudní mineralizací než v případě nemineralizovaných žil. Všichni autoři shodně uvádějí, že vysoké naměřené koncentrace hliníku v generacích žil s rudní mineralizací jsou doprovázeny zvýšenými koncentracemi draslíku.

Draslík byl u vzorků z Mokrska – západ naměřen pouze v pěti případech (MO-10, MO-7, MZ-51, MZ-52A a SP-35/2; Tab. 8).

vzorek	Al (ppm)	K (ppm)
MO-10	<b>731,3</b>	<b>15,5</b>
MO-6A	<b>612,9</b>	0
MZ-65	129,6	0
MO-7	<b>539,9</b>	<b>23,5</b>
MO-25	208,2	0
MZ-51	<b>1021,2</b>	<b>16,7</b>
MZ-52A	<b>605,1</b>	<b>10,8</b>
SP-35/2	<b>323,6</b>	<b>12,3</b>
MZ-80	142,7	0
MZ-95	168,6	0
MZ-61	238,8	0
MZ-109	<b>315,2</b>	0
MZ-114	67,6	0
MZ-106	104,5	0
MZ-124	134,0	0
MO-121	81,4	0

Tab. 8: Výskyt draslíku ve vzorcích s vysokými (nebo zvýšenými) obsahy hliníku.

Z tabulky vyplývá, že draslík se vyskytuje pouze ve vzorcích se zvýšenými nebo vysokými koncentracemi hliníku, což koresponduje s tvrzením Ruska et al. (2008), Takahashiho et al. (2008) a Müllera et al. (2010).

Nakonec bylo provedeno porovnání chemismu vzorků MZ-80 (Q1), MO-7, MO-51 a SP-35/2 (všechny Q2) s chemismem ostatních vzorků (Tab. 9).

vzorek	generace křemene	Al	K	Fe	Cu	Zn	As	Pb
MO-10		<b>731,3</b>	<b>15,4</b>	4,4	<b>1,19</b>	<b>3,08</b>	0,82	<b>0,35</b>
MO-6A		<b>612,9</b>	0	2,3	0,83	<b>2,14</b>	0,73	0,19
MZ-65		129,6	0	4,1	1,41	0,41	0,16	0,09
<b>MO-7</b>	<b>Q2</b>	<b>539,9</b>	<b>23,5</b>	<b>16,0</b>	<b>2,03</b>	<b>5,93</b>	<b>2,25</b>	<b>0,54</b>
MO-25		208,2	0	<b>9,4</b>	0,78	1,27	<b>1,97</b>	0
<b>MZ-51</b>	<b>Q2</b>	<b>1021,2</b>	<b>16,7</b>	<b>10,6</b>	<b>2,45</b>	<b>5,94</b>	<b>1,57</b>	<b>1,46</b>
MZ-52A		<b>605,1</b>	<b>10,8</b>	<b>10,1</b>	<b>2,97</b>	<b>3,72</b>	<b>3,23</b>	<b>0,82</b>
<b>SP-35/2</b>	<b>Q2</b>	<b>323,6</b>	<b>12,3</b>	<b>7,2</b>	<b>1,33</b>	<b>2,12</b>	<b>2,83</b>	0,29
<b>MZ-80</b>	<b>Q1</b>	142,7	0	<b>8,1</b>	0,74	0	0,85	0,2
MZ-95		168,6	0	<b>9,0</b>	0	0	<b>1,74</b>	<b>0,81</b>
MZ-61		238,8	0	<b>14,6</b>	<b>2,73</b>	0	<b>2,02</b>	<b>0,38</b>
MZ-109		<b>315,2</b>	0	<b>7,7</b>	0	<b>3,28</b>	<b>1,84</b>	<b>0,35</b>
MZ-114		67,6	0	4,8	0	0	<b>2,67</b>	0
MZ-106		104,5	0	0	0	0	0	0
MZ-124		134	0	0	0	0	1,9	0,05
MO-121		81,4	0	1,9	0,78	0,31	1,18	0,16
Prům. koncentrace v křemenu		<b>304,1</b>		<b>5,1</b>	<b>1,08</b>	<b>1,75</b>	<b>1,47</b>	<b>0,34</b>

Tab. 9: Porovnání koncentrace prvků typických pro rudní mineralizaci na ložisku Mokrsko – západ. Koncentrace mědi, zinku, arsenu a olova byly zaokrouhleny na dvě desetinná místa. Zvýrazněny jsou vzorky, u kterých byla určena generace křemene a všechny hodnoty, které jsou vyšší než průměrné koncentrace daného prvku v křemenu.

Na základě hodnot v tabulce byly vzorky rozděleny do tří skupin: vzorky náležící generaci Q1, vzorky náležící generaci Q2 a vzorky s nejasným zařazením.

Do první skupiny, kromě MZ-80, s největší pravděpodobností patří i vzorky MZ-65 a MO-25. Všechny tyto vzorky se vyznačují relativně nízkými koncentracemi hliníku (~130 až ~210 ppm) a nízkými koncentracemi kovů a/nebo arsenu.

Do druhé skupiny (spolu s MO-7, MZ-51 a SP-35/2) patří s největší pravděpodobností také vzorky MO-10, MZ-52A a MZ-109. Všechny uvedené vzorky mají vysoké (nebo zvýšené) koncentrace

hliníku i většiny kovů a/nebo arsenu. S výjimkou MZ-109 byl u všech ostatních vzorků této skupiny naměřen draslík.

Do třetí skupiny patří zbylé vzorky, které mají většinou podprůměrné koncentrace hliníku, ale mírně nadprůměrné koncentrace některých kovů a/nebo arsenu (většinou nižší koncentrace než v případě křemene z generace Q2).

U některých kovů (Al, Fe, Pb) byl pozorován trend poklesu koncentrace od centra ložiska směrem k západnímu okraji. Je tedy možné, že většina vzorků s nejasným zařazením může náležet rovněž generaci Q2, ale koncentrace některých prvků byly pravděpodobně ovlivněny větší vzdáleností křemenných žil od centrální části ložiska.

## 8. ZÁVĚR

Na ložisku Mokrsko – západ bylo odebráno 16 vzorků z více generací žilného křemene (4 vzorky z hornin JP a 12 vzorků z hornin SČPK). U některých vzorků byla při odběru určena generace křemene: starší Q1 (MZ-80) a mladší Q2 (MO-7, MZ-51 a SP-352). Vzorky byly následně analyzovány pomocí laserové ablace. Pro analýzu bylo vybráno 35 izotopů (29 prvků). U některých prvků bylo záměrně analyzováno více izotopů, aby se předešlo problémům s izobarickými interferencemi. Ablací kráter měl tvar linie (rastru) s délkou 1000  $\mu\text{m}$  a šířkou 100  $\mu\text{m}$ . Celkově bylo provedeno 101 analýz. Naměřená data byla importována do softwaru ExLAM, kde proběhla jejich úprava a následné zpracování.

Pro každé měření byla provedena schematická korelace intenzit prvků (izotopů) v průběhu ablační linie. Bylo zjištěno, že nejvýznamněji ovlivňuje koncentrace ostatních prvků hliník. Nachází v krystalové struktuře většiny horninotvorných minerálů na ložisku (biotit, muskovit, ferrohornblend, plagioklas, draselný živec), což bylo potvrzeno přítomností četných inkluzí tvořených píky hliníku s hořčíkem, draslíkem, vápníkem a železem. Hliník koreluje pozitivně také s většinou kovů. Kromě železa byly pozorovány i píky mědi, zinku a olova. Tyto kovy se na ložisku vyskytují ve struktuře sulfidů (pyrit, pyrhotin, chalkopyrit, arsenopyrit, galenit a sfalerit).

V programu ExLAM byly vypočítány koncentrace všech prvků v „čistém“ křemenu. Na základě těchto dat byly v softwaru NCSS vytvořeny krabicové diagramy zobrazující distribuci vybraných prvků na ložisku (lithium, hořčík, hliník, vápník, železo, měď, arsen, zinek, antimon a olovo). U většiny prvků je distribuce v rámci ložiska nerovnoměrná (arsen, antimon), zatímco u některých kovů (hliník, železo, olovo) je možné pozorovat určité trendy v jejich distribuci.

Při znalosti koncentrace a distribuce nejvýznamnějších prvků byla u některých vzorků určena generace křemene. Určení probíhalo na základě porovnávání dat se vzorky, kde již byla generace křemene stanovena před znalostí výsledků laserové ablace. Bylo zjištěno, že chemismus starší generace křemene Q1 a mladší generace Q2 se velmi liší. U Q1 byly naměřeny podprůměrné koncentrace kovů a arsenu, u Q2 byly obsahy stejných prvků nadprůměrné. Největší rozdíl mezi oběma generacemi byl pozorován u hliníku. U vzorků náležící generaci Q1 byly naměřeny koncentrace ~130 až ~210 ppm, zatímco u vzorků náležící generaci Q2 byly naměřené hodnoty mnohem vyšší (~315 až ~1020 ppm).

Bylo zjištěno, že křemenné žíly s rudní mineralizací mají mnohem vyšší koncentrace hliníku než žíly bez mineralizace. Kromě vysokých obsahů hliníku byly v mineralizovaných žilách naměřeny také zvýšené hodnoty draslíku. Tento jev byl popsán na několika hydrotermálních světových ložiscích a interpretován jako balance náboje při nahrazování křemíku ( $\text{Si}^{4+}$ ) hliníkem ( $\text{Al}^{3+}$ ) ve struktuře žilného křemene.

## 9. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

Holub, F. V., Cocherie, A., Rossi, P. (1997a): 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. *C. R. Acad. Sci. Paris, Earth & Planetary Sci.*, 325: 19–26.

Holub, F. V., Machart, J., Manová, M. (1997b): The Central Bohemian Plutonic Complex: Geology, chemical composition and genetic interpretation. *J. Geol. Sci.: Economic Geology, Mineralogy*, 31: 27–50.

[http://www.analchem.ugent.be/ams\\_onderzoek\\_solid/](http://www.analchem.ugent.be/ams_onderzoek_solid/), 30. 4. 2016

<http://www.natur.cuni.cz/geologie/laboratore/laboratore-a-metody/laborator-plazmove-spektrometrie-laps-icp-ms-icp-oes/icp-ms-a-icp-ms-la-1/la-icp-ms>, 30. 4. 2016

Huang, R., Audétat, A. (2012): The titanium-in-quartz (Ti-taniQ) thermobarometer: A critical examination and re-calibration. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 84: 75–89

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.

Malec, J., (1990): *Výzkum zlata a doprovodných minerálů z ložiska Mokrsko*. MS Ústav nerost. Surovin. Kutná Hora (P 111642), 24 str., 4 příl.

Mihaljevič, M., Strnad, L., Šebek, O. (2004): Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chem. Listy* 98: 123-130

Morávek, P., Pouba, Z. (1987): Precambrian and Phanerozoic history of gold mineralization in the Bohemian Massif. *Econ. Geol.*, 82: 2098–2114.

Morávek, P., Aichler, J., Doškář, Z., Duda, J., Ďurišová, J., Hauk, J., Janatka, J., Kalenda, F., Klomínský, J., Květoň, P., Litochleb, J., Malec, J., Mrázek, I., Novák, F., Pouba, Z., Pudilová, M., Punčochář, M., Skácel, J., Soukup, B., Studničná, B., Sztacho, P., Šponar, P., Tásler ml., R., Váňa, T., Vaněček, M., Veselý, J. (1992). *Zlato v Českém masívu*. Praha, Vydavatelství ČGÚ, 245 str.

Müller, A., Herrington, R., Armstrong, R., Seltmann, R., Kirwin, D. J., Stenina, N. G., Kronz, A. (2010): Trace elements and cathodoluminescence of quartz in stockwork veins of Mongolian porphyry-style deposits. *Miner. Deposita*, (2010) 45: 707–727

Pertoldová, J. (1990): Vazba zlata na sulfidy na ložisku Mokrsko. In: *Přínos mineralogie k řešení průmyslových a ekologických problémů*, Ústí nad Labem (Česká republika), 1990, str. 89-93

Rusk, B. G., Lowers, H. A., Reed, M. H. (2008): Trace elements in hydrothermal quartz: Relationships to cathodoluminescent textures and insights into vein formation. *Geology*, 36: 547–550

Seedorff, E., Dilles, J. H., Proffett, J. M., Einaudi, M. T., Zurcher, L., Stavast, W. J. A., Johnson, D. A., and Barton, M. D. (2005): Porphyry deposits: Characteristics and origin of hypogene features. *Littleton, Economic Geology 100th Anniv. Vol., Soc. Econ. Geol.*: 251–298.

Takahashi, R., Müller, A., Matsueda, H., Okrugin, V. M., Ono, S., Van den Kerkhof, A. M., Kronz, A., Andreeva, E. D. (2008): Cathodoluminescence and Trace Elements in Quartz: Clues to Metal Precipitation Mechanisms at the Asachinskoe Gold Deposit in Kamchatka. In: *Proceedings of the International Symposium, The Origin and Evolution of Natural Diversity*, Sapporo (Japan), October 1-5, 2007, str. 175-184

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

Zachariáš, J., Stein, H. (2001). Re–Os ages of Variscan hydrothermal gold mineralisations, Central Bohemian metallogenic zone, Czech Republic. In: Piestrzyński, A., et al. (Eds.), *Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century*, Lisse (Netherlands), str. 851–854.

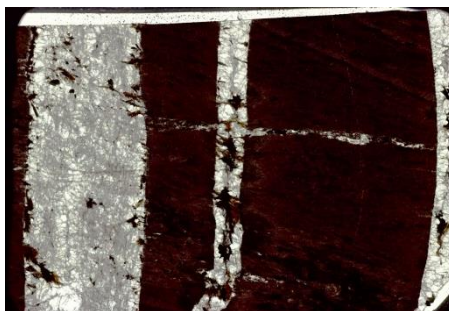
Zachariáš, J., Morávek, P., Gadas, P., Pertoldová, J. (2014). The Mokrsko-West gold deposit, Bohemian Massif, Czech Republic: Mineralogy, deposit setting and classification. *Ore Geology Reviews* 58 (2014): 238–263

**Přílohy:**

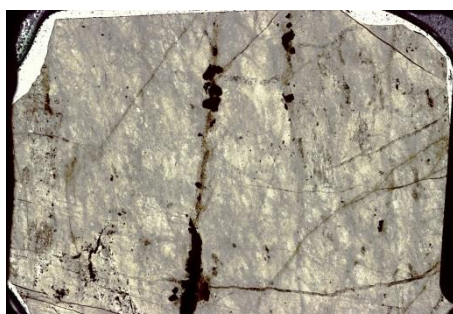
**I Scany leštěných výbrusů některých vzorků analyzovaných pomocí LA-ICP-MS**



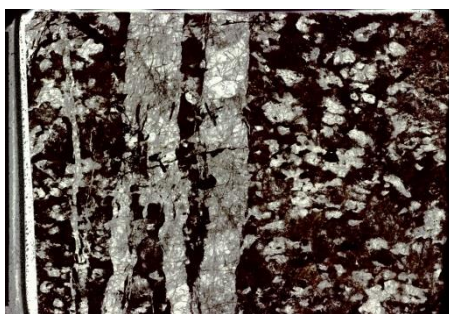
MZ-61



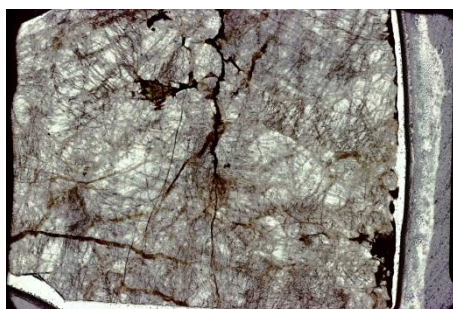
MZ-65



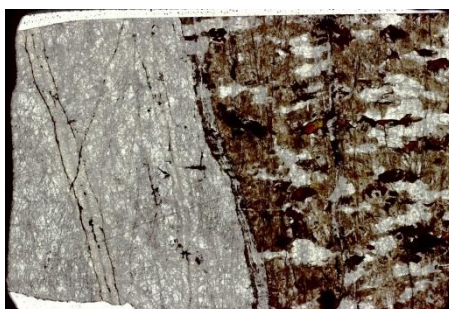
MZ-80



MZ-95



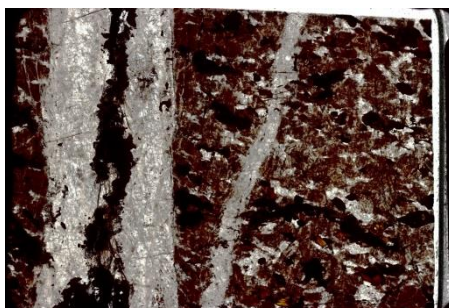
MZ-106



MZ-109



MZ-114



MZ-124