

Přírodovědecká fakulta univerzity Karlovy v Praze



**PŘÍRODOVĚDECKÁ
FAKULTA
Univerzita Karlova**

Bakalářská práce

**Zlato na ložiskách vulkanogénných masívných sulfidov obecně
a jeho mineralogická vazba na ložisku Zlaté Hory - Západ.**

Simon Mário Bobko

Poďakovanie

Nesmierna vďaka patrí Doc. RNDr. Jiřimu Zachariášovi, Ph.D. za jeho čas a cenné rady, ktoré mi venoval k vypracovaniu tejto bakalárskej práce. Taktiež ďakujem svojej rodine, ktorá ma neustále podporuje a stojí pri mne.

Prehlásenie

Prehlasujem, že som túto bakalársku prácu vypracoval samostatne a výhradne s použitím citovaných prameňov, literatúry a ďalších odborných zdrojov. Práca nebola využitá v rámci iného vysokoškolského štúdia či na získanie iného alebo rovnakého titulu.

V Prahe dňa 28.04.2024

.....

Simon Mário Bobko

Abstrakt

O ložiskách VMS je z predošlých štúdií známe, že vznikali v podmorskom prostredí vo vulkanicky aktívnych oblastiach, napr. stredoocéánske chrbty alebo vulkanické oblúky. Výskyt je známy v mnohých krajinách po celom svete a sú jedným z najdôležitejších zdrojov zinku, medi, olova, striebra a zlata v asociácií s vedľajšími prvkami ako Co, Sn, Ba, S, Se, Mn, Cd, In, Bi, Te, Ga, Ge. Mineralizácia masívnych sulfidov môže prebiehať v druhoch hostiteľských hornín, od mafických, felzických až po siliciklastické. Typické rudné minerály vyskytujúce sa v ložiskách VMS sú napríklad pyrit, chalkopyrit, sfalerit, galenit. V kontexte zlatom obohatených ložisiek VMS sa, vo svetovom objeme približne 800 známych ložísk VMS, anomálne výskyty zlata objavujú iba v niektorých z nich. Aj napriek ojedinelému výskytu VMS ložisiek bohatých na zlato majú Au-VMS veľký ekonomický význam. Úlohou rešeršnej časti bakalárskej práce je uviesť geológiu a mineralógiu VMS ložisiek, distribúciu a mineralogickú väzbu na týchto ložiskách, aké sú mechanizmy redistribúcie zlata a aká je geológia a mineralógia ložiska Zlaté Hory západ.

Stratiformné polymetalické ložisko Zlaté Hory – Západ (ZH-Západ) je definované minerálnou asociáciou Cu-Zn-(Au). Predošlé skúmania a historické ťažby potvrdzujú výskyt zrudnenia masívnych sulfidov s výnimočným obohatením zlatom. Na vzorkách kvarcitickej horniny zo „zlatého sloupu“, bude hlavnou úlohou praktickej časti mikroskopicky a chemicky analyzovať tieto vzorky.

Kľúčové slová: Ložiská vulkanogénnych masívnych sulfidov, VMS, zlato, Zlaté Hory, mineralógia

Abstract

It is known from previous studies that VMS deposits were formed in the underwater environment in volcanically active areas, e.g. mid-ocean ridges or volcanic arcs. The occurrence is known in many countries around the world, and they are one of the most important sources of zinc, copper, lead, silver and gold in association with secondary elements such as Co, Sn, Ba, S, Se, Mn, Cd, In, Bi, Te, Ga, Ge. Massive sulfide mineralization can occur in host rock types ranging from mafic, felsic to siliciclastic. Typical ore minerals occurring in VMS deposits are, for example, pyrite, chalcopyrite, sphalerite and galena. In the context of gold-enriched VMS deposits, of the world's approximately 800 known VMS deposits, anomalous gold occurrences appear only in some of them. Despite the rare occurrence of gold-rich VMS deposits, Au-VMS are of great economic importance. The task of the research part of the bachelor's thesis is to state the geology and mineralogy of VMS deposits, the distribution and mineralogical bond in these deposits, what are the mechanisms of gold redistribution and what is the geology and mineralogy of the Zlaté Hory – West deposit (ZH-Západ). The stratiform polymetallic deposit Zlaté Hory – West is defined by the mineral association Cu-Zn-(Au). Previous investigations and historical mining confirm the occurrence of massive sulphide ore with exceptional gold enrichment. On quartzite rock samples from the "golden column", the main task of the practical part will be to analyze these samples microscopically and chemically.

Key words: Volcanogenic massive sulphide deposits, VMS, gold, Zlaté Hory, mineralogy

Obsah:

1. Úvod.....	1
2. Geológia a mineralógia VMS ložísiiek.....	2
2.1. Geológia a mineralógia VMS.....	2
2.2. Mineralizácia VMS.....	4
2.3. Klasifikácia ložísiiek VMS.....	7
3. Distribúcia a mineralogická väzba zlata na ložísiiekách VMS.....	9
3.1. Distribúcia a vyzrážanie zlata v prostredí VMS.....	9
3.2. Mineralogická väzba.....	14
4. Mechanizmy redistribúcie zlata na ložísiiekách VMS.....	15
5. Geológia a mineralógia ložísiika Zlaté Hory – západ.....	17
5.1. Geológia šiřšieho okolia ložísiika.....	17
5.2. Charakter prostredia vzniku a mineralógia ložísiika.....	17
6. Praktická časť, analýza vzoriek hornín z ložísiika Zlaté Hory – Západ.....	20
6.1. Lokalizácia a popis vzoriek.....	20
6.2. Metodika.....	21
6.3. Mikroskopický popis vzoriek.....	22
6.4. Zobrazenie pomocou katódovej luminiscencie.....	24
6.5. Pozorovanie v elektrónovom mikroskope.....	26
6.6. Chemizmus minerálov.....	27
7. Diskusia.....	32
7.1. Zlato na ložísiiekách VMS.....	32
7.2. Zlato na ložísiiku Zlaté Hory - Západ.....	34
8. Záver.....	35
9. Zoznam použitej literatúry.....	36

1. Úvod

Bakalárska práca na tému „Zlato na ložiskách vulkanogénnych masívnych sulfidov obecne a jeho mineralogická väzba na ložisku Zlaté Hory Západ mi bola zadaná na Ústave geochémie, mineralógie a nerastných zdrojov Prírodovedeckej fakulty Karlovej Univerzity, a to dňa 24.10.2023.

Cieľom práce je zhromaždiť informácie v doterajšej literatúre o ložiskách vulkanogénnych masívnych sulfidov (VMS); o distribúcii, vyžrážaní, mineralogickej väzbe a redistribúcii zlata v prostredí VMS, a o geológii a mineralógii ložiska Zlaté Hory – Západ (ZH-Západ). Cieľom praktickej časti bakalárskej práce je mikroskopicky popísať a chemicky analyzovať vzorky hornín z ložiska ZH-Západ, z tzv. „zlatého sloupu“ odobraté doc. Jiřím Zachariášom.

Vulkanogénne masívne sulfidové ložiská (VMS) sú tiež známe ako masívne sulfidové ložiská spojené s podmorskou sopečnou a hydrotermálnou činnosťou. Ich hostiteľské horniny môžu mať vulkanický alebo sedimentárny pôvod. Ložiska VMS majú svetový význam, pretože sú hlavnými zdrojmi Zn, Cu a Pb a významnými zdrojmi Au, Ag, Co, Sn, Se, Mn, Cd, In, Bi, Te, Ga a Ge. V niektorých sú obsiahnuté aj podstatné množstvá As, Sb a Hg (Galley et al., 2007).

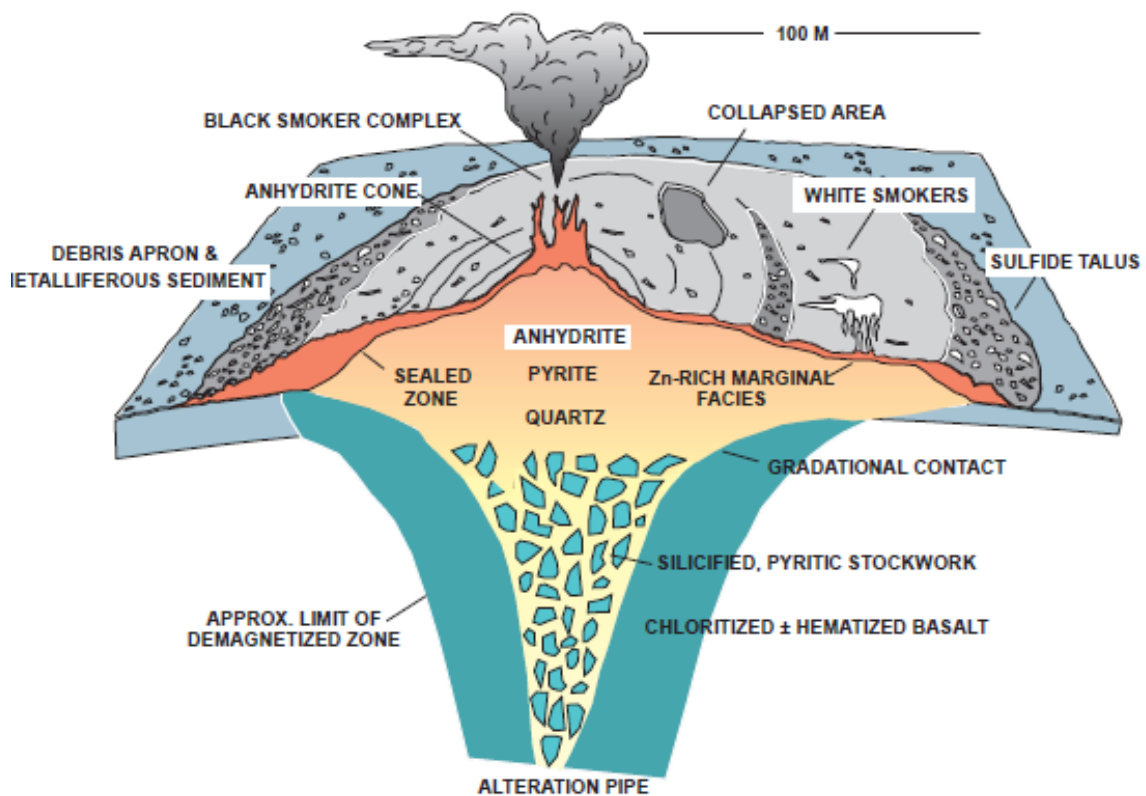
Po celom svete je známych takmer 800 ložísk VMS, od najstarších archaických (napr. Slave provincia v Kanade alebo „Pilbara Block“ v Austrálii), až po recentne tvoriace sa ložiská VMS v podmorských vulkanických oblastiach. Cu a Au sa obvykle vyskytujú v ložiskách treťohorného veku, ktoré sú súčasťou ofiolitových komplexov. V regionálnom rozsahu majú ložiská VMS rôzny rozsah. Medzi najväčšie patrí Neves Corvo v Iberском pyritovom (Iberian Pyrite Belt) páse v Španielsku, zásoby obsahujú približne 8,5 miliónov ton kovu. Zlatom obohatené ložiská VMS s obsahom zlata vyšším ako 30 ton sa nachádzajú v Kanade (napr. Eskay Creek, Horne, LaRonde Penna), ložisko Mount Morgan v Austrálii, Abyz v Kazachstane, Hassai v Sudáne a ložisko Boliden vo Švédsku (Gosselin et al., 2007).

VMS sa tvoria na morskom dne alebo v jeho blízkosti prostredníctvom uvoľňovania horúcich hydrotermálnych tekutín bohatých na kovy do okolitej morskej vody. Preto sú ložiská VMS klasifikované všeobecným názvom „submarinno-exhalačné“ ložiská, ktoré zahŕňajú aj sedimentárne exhalačné (SEDEX) typy (Galley et al., 2007). Typom VMS ložiska je aj ložisko Zlaté Hory – Západ, ktorému je v tejto bakalárskej práci venovaná pozornosť.

2. Geológia a mineralógia VMS ložisiek

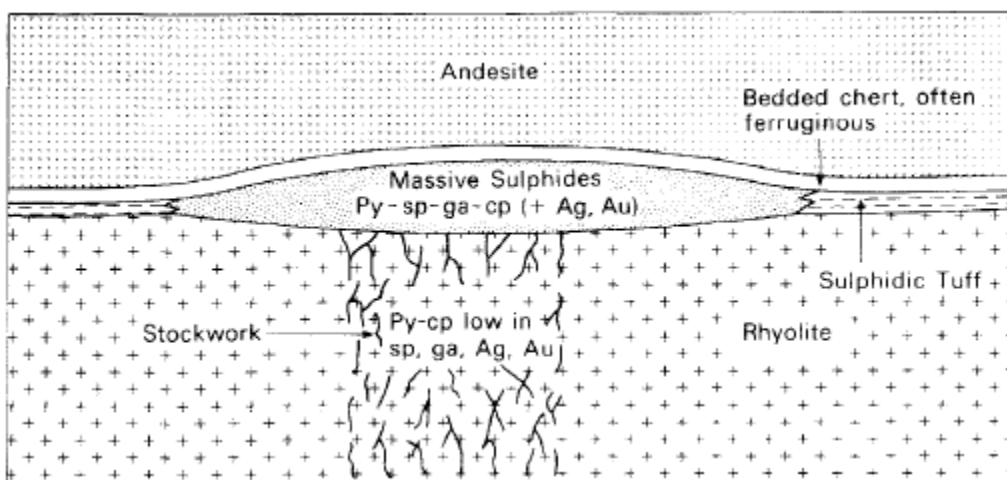
2.1. Geológia a mineralógia VMS

Ložiská vulkanogénnych masívnych sulfidov (VMS) sú stratiformné akumulácie sulfidových minerálov, ktoré sa vyvrážali na morskom dne alebo v jeho blízkosti, a v mnohých prípadoch sú v genetickej asociácii s vulkanizmom (Allen et al., 2011). Vo všeobecnosti to sú stratiformné telesá šošovkovitého až pozdĺžneho tvaru, vytvorené na morskom dne, alebo v jeho blízkom podloží v dôsledku interakcie hydrotermálnych roztokov a morskej vody (Evans, 1993). Ložiská VMS sa vyskytujú v archaických horninách až po horniny, ktoré sa v súčasnosti aktívne tvoria v podobe hydrotermálnych prieduchov na morskom dne (Allen et al., 2011). Väčšina ložísk VMS sú zoskupené v zhlukoch, ktoré sú rozmiestnené pozdĺž pásov podmorských vulkanických a sedimentárnych hornín. Tieto pásy predstavujú pozostatky vulkanických oblúkov, ktoré prešli obdobím extenzie zemskej kôry, čo viedlo k vzniku jednej alebo viacerých vnútro oblúkových a za-oblúkových panví. Pásy vznikajú rovnobežne s okrajom litosferickej dosky. Masívne ložiská sulfidov sa bežne vyskytujú v skupinách a nachádzajú sa v jednom alebo viacerých rudných horizontoch v rámci stratigrafickej sukcesie. Rudné horizonty môžu predstavovať zmeny v zložení hornín, magmy, zmeny v štýle a intenzite hydrotermálnej aktivity, prechod z vulkanizmu k sedimentácii alebo obdobie pauzy vulkanickej aktivity (Allen et al., 2011). Väčšina ložísk VMS má dve zložky (Obr. 1), pre prvú zložku je typické mohylové až tabuľové stratifikované teleso, zložené predovšetkým z masívneho (>40 %) sulfidu, kremeňa a podradných fylosilikátov. Druhá zložka obsahuje minerály oxidu železa a alterované horniny. Tieto stratifikované telesá sú typicky podložené nesúhlasnými, až takmer súhlasnými, zásobnými kremeň-karbonátovými žilami a brekciami so sulfidmi. Systémy zásobných (prívodných) žíl alebo „kanálov“ sú obalené výraznou alteračnou zónou, v literatúre označovaná ako „alteration halo“ (Galley et al., 2007).



Obrázok 1: Schematický diagram recentného sulfidického ložiska TAG (Trans-Atlantic Geotraverse) na stred-atlantickom rifte. Typický prierez ložiska VMS so súhlasnou polomasívnou až masívnou sulfidovou šošovkou podloženou nesúladným systémom zásobných žíl a alteračným kanálom (Hannington et al., 1998).

Mineralógia týchto ložísk je pomerne jednoduchá a často pozostáva z viac ako 90 % sulfidu železa, zvyčajne vo forme pyritu, hoci niekedy v podobe pyrhotinu. Chalkopyrit, sfalerit a galenit môžu byť taktiež hlavnými zložkami, v závislosti od typu ložiska. V malých množstvách môže byť prítomný bornit, arzenopyrit, magnetit a tetraedrit-tennantit. Komerčne bezcenná zložka rudy je primárne kremeneň, ale lokálne to môže byť chlorit a sericit. V polymetalických ložiskách je vyvinutá typická zonálnosť šošovkovitého rudného telesa (Obr. 2). Galenit a sfalerit sú hojnejšie v hornej polovici rudných telies, zatiaľ čo chalkopyrit pribúda smerom k stene a graduje smerom nadol k chalkopyritovému zásobnému kanálu rudy. Dôležitou hostiteľskou horninou je rylit (Obr. 2), rudy obsahujúce olovo sa zvyčajne spájajú iba s týmto typom horniny (Evans, 1993).



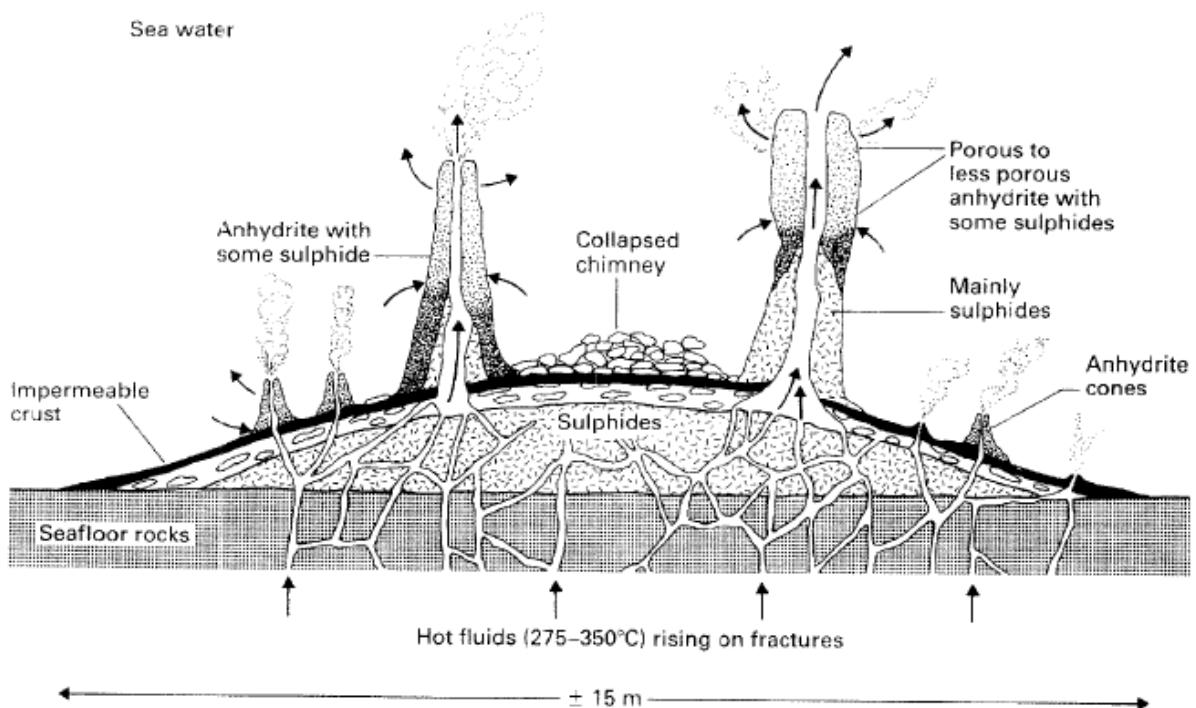
Obrázok 2: Schematický prierez idealizovaným ložiskom VMS, ktorý ukazuje zloženie prírodného kanálu a typickú mineralógiu rudného telesa. Py = pyrit, sp = sfalerit, ga = galenit, cp = chalkopyrit (Evans, 1993).

Telesá rúd majú vysokú hustotu, tzn. že vykazujú výrazné gravitačné anomálie, čo je nápomocné pre prieskum ložísiak (Evans, 1993). VMS ložiská majú taktiež vysokú elektrickú vodivosť presahujúcu 500 mS/m (Morgan, 2012). Elektrické metódy (napr. MegaTEM, Titan24) sú v súčasnosti najpoužívanjšou technikou pri prieskume týchto ložísiak (Morgan, 2012). V porovnaní s vyvretými a metamorfovanými horninami s typickou vodivosťou < 1 mS/m a sedimentárnymi horninami s vodivosťou 1 - 500 mS/m môže byť kontrast medzi rudnými telesami VMS a hostiteľskými horninami významným indikátorom pri vyhľadávaní (Morgan, 2012).

2.2. Mineralizácia VMS

Štúdium recentných hydrotermálnych systémov na morskom dne ukázalo, že vznik rúd VMS prebieha prostredníctvom hydrotermálnych prieduchov (čierny a bieli fajčiari), ktoré vytvárajú špicaté komíny (Obr. 3). Komínové prieduchy, obvykle spojené s trhlinami na morskom dne, vypúšťajú oblaky horúcej čiernej alebo bielej hydrotermálnej tekutiny. Čierny dym je zafarbený vysokým obsahom jemnozrnných sulfidických častíc, biely dym je zase spôsobený síranom vápenatým a bárnatým. Komíny sú vo všeobecnosti menej ako 6 m vysoké a majú priemer asi 2 m. Stoja na kopcoch masívnych sulfidových rúd (Obr. 3), ktoré sa vyskytujú v grábenoch a na okraji oceánskych chrbtov. Rast sulfidového komína sa začína vyzrážaním anhydritu zo studenej morskej vody a stúpajúceho hydrotermálneho fluida, čím sa vytvára porézna stena, ktorá v priebehu pôsobenia hydrotermálnej aktivity pokračuje v raste smerom nahor. Väčšina hydrotermálnej tekutiny preteká centrálnou (dutou) časťou komína v podobe šedého oblaku rozptýleného do okolitej morskej vody, ale len malá časť preteká cez poréznu

anhydritovú stenu (Evans, 1993). Pritom sa kvapalina na kontakte s morskou vodou prenikajúcou cez komín zvonku pohybuje rýchlo, a to z podmienok vysokej teploty ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), kyslých ($\text{pH}\sim 3,5$) a redukovaných ($\text{H}_2\text{S} > \text{SO}_4$) podmienok do podmienok normálnej morskej vody. Takže kým anhydritová horná časť komína rastie smerom nahor, steny spodnej časti sa zahusťujú vyzrážaním sulfidov vo vnútorných častiach a vyzrážaním anhydritu na vonkajších častiach komína. Tento proces definuje zonálnosť hydrotermálnych komínov, a to tak, že vo vnútornej časti dochádza k mineralizácii chalkopyritu (\pm izokubanit \pm pyrhotin), (Evans, 1993). Typický je centrálny kanál, pozdĺž ktorého sa tiahnu zóny jemnozrnného a hrubozrnného chalkopyritu (Massoth et al., 2011). Strednú zónu vyplňa pyrit, sfalerit, wurtzit a anhydrit. A vonkajšiu zónu tvorí anhydrit s minoritnými sulfidmi, opálom a barytom (Evans, 1993). V tejto zóne dominuje podľa Massotha et al. (2011) sfalerit, pyrit a baryt, čo naznačuje na kolísanie teploty a na chemické zloženie fluid. Zonálnosť je pravdepodobne spôsobená poklesom teploty skrz stenu (Evans, 1993). V komínoch bohatých na zinok dominuje mineralizácia sfalerit, pyrit-markazit a baryt, čo taktiež potvrdzuje vznik pri nízkych teplotách (Massoth et al., 2011). Po raste smerom nahor, rýchlosťou asi 8-30 cm za deň, sa v danom bode komíny stanú nestabilnými a zrútia sa, čím sa opakovanými kolapsami vytvorí kopa úlomkov. Na vrchnej časti kopy postupne prirastá hmota, a vo vnútri kopca dochádza k vyzrážaniu sulfidov (Evans, 1993).



Obrázok 3: Idealizovaný rez recentnou sulfidickou kopou na morskom dne, Barnes (1988) in Evans (1993).

Doposiaľ získané poznatky o spôsobe tvorby čiernych fajčiarov a sulfidovej kopy potvrdzujú modely od Eldridge et al. (1983) a Pisutha-Arnond a Ohmoto (1983). Huston a Large (1989) tento model nazvali Kuroko model. Hlavné fázy vývoja tohto modelu sú nasledovné (Obr. 4):

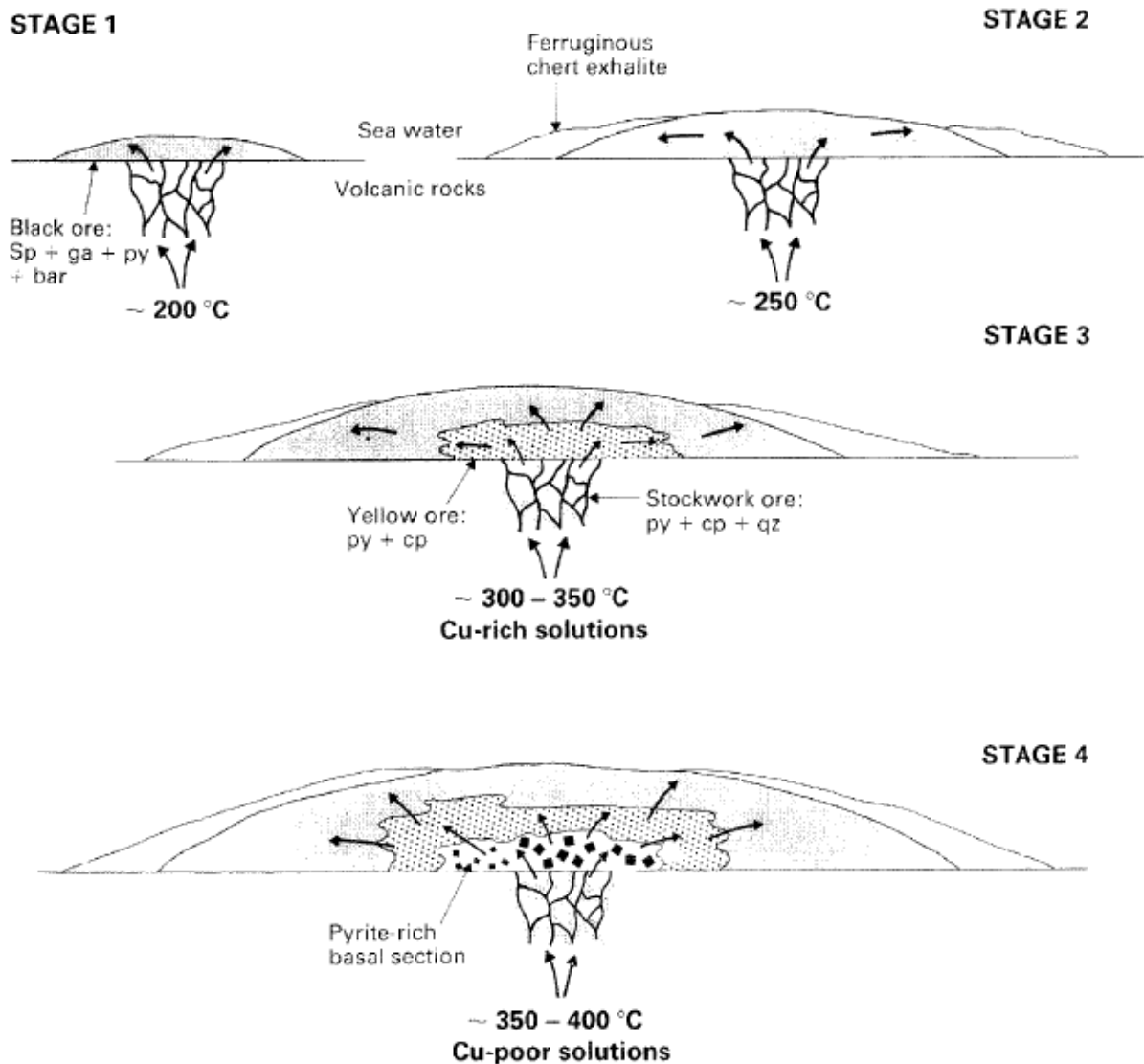
V prvom štádiu prebieha, zrážanie jemnozrnného sfaleritu, galenitu, pyritu, tetraedritu, barytu s minoritným chalkopyritom (čierna ruda) zmiešaním relatívne chladných (~200°C) hydrotermálnych roztokov so studenou morskou vodou.

V druhom štádiu dochádza k rekryštalizácii a rastu zŕn spomínaných minerálov na báze vyvíjajúcej sa kopy, a to pomocou teplejších (~250°C) roztokov spolu s tvorbou väčšieho množstva sfaleritu atď.

V treťom štádiu dochádza k prísunu teplejších (~300°C) roztokov bohatých na meď, ktoré nahrádzajú skôr uložené nerasty s chalkopyritom v spodnej časti ložiska („žltá ruda“). Redepozícia skôr uložených minerálov putuje do horných partíí kopy.

Štvrté štádium nastáva vtedy, keď ešte horúcejšie, meďou nenasýtené roztoky začnú rozpúšťať časť chalkopyritu za vzniku fáz bohatých na pyrit v sulfidovej kope (Evans, 1993).

Posledné štádium, t.j. piate reprezentuje ukladanie exhalátov hematitu nad sulfidovým ložiskom a v jeho okolí. Za tvorbu hematitu môže oxid kremičitý, ktorý sa zráža pomaly a k jeho nukleácii sú potrebné silikáty. Exhaláty sa tvoria postupne aj v priebehu predošlých etáp.



Obrázok 4: Diagramy ilustrujúce prvé štyri štádia tvorby masívnych sulfidických usadenín spojených s vulkanizmom; bar = baryt, cp = chalkopyrit, ga = galenit, py = pyrit, qz = kremeň, sp = sfalerit (Evans, 1993).

2.3. Klasifikácia ložísk VMS

Je známych viacero klasifikácií, tried, ktoré rozlišujú ložiská VMS. Môžu byť rozdelené do troch tried: (a) zinok-olovo-med', (b) zinok-med' a (c) med' (Evans, 1993). Avšak najuznávanejšou a najpraktickejšou klasifikáciou VMS ložísk je rozdelenie do piatich typov podľa zloženia hostiteľskej horniny, s dôrazom na predalteračné zloženie (Barrie a Hannington, 1999). Delia sa na mafické, bimodálne mafické, maficko siliciklastické, bimodálne felsické a bimodálne siliciklastické.

Mafický, respektíve Cyperský typ obsahuje viac ako 75% hostiteľských hornín bázického zloženia, menej ako 1% felsických vulkanických hornín. Tento typ sa vyskytuje skoro výhradne v ofiolitoch

fanerozoického veku. Majú vysoký obsah Cu. Ofiolity sú prevažne tholeitického a lokálne boninitického zloženia. Medzi predfanerozoické príklady patrí baňa Potter v oblasti Kidd-Munro, baňa Coronation a blízke ložiská v deformovanej ultramaficko-gabrovej sekvencii tholeiitu v ranom Proterozoiku (Barrie a Hannington, 1999).

Bimodálne mafický typ, historicky označovaný ako typ Noranda, obsahuje viac ako 50% mafických a viac ako 3% felsických hornín. V stratigrafickej sukcesii môže v menšom množstve obsahovať siliciklastiká. Ložiská tohto typu dominujú v neskoršom Archaiku a skoršom Proterozoiku. Mafický komponent je všeobecne bazaltového alebo tholeitického zloženia, hoci môžu prechádzať do vápenato alkalického zloženia. Felsický komponent tvoria obvykle ryolity s vysokým obsahom SiO₂, ryolity ale môžu prejsť do vápenato alkalického zloženia. Bimodálne mafické ložiská sú najbežnejšie ložiská VMS. Klasickým príkladom sú ložiská Noranda v Quebecu, Flin Flon v Saskachewane a United Verde v oblasti Jarome v Arizone (Barrie a Hannington, 1999).

Maficko siliciklastický typ, označovaný tiež ako typ Besshi, má nerovnomerný podiel mafických, felsických a turbiditicko siliciklastických hornín. Felsická zložka sa objavuje v malom objeme alebo sa neobjavuje vôbec. V siliciklastickej zložke môže byť obsiahnuté značné množstvo karbonátov, vždy ale dominujú siliciklastiká. Ložiská tohto typu dominujú od stredného Proterozoika až po neskoršie Fanerozoikum a sú značne deformované. Typickými príkladmi na kontinente sú ložiská Besshi v Japonsku a Windy Cragy v Britskej Kolumbii v Canade (Barrie a Hannington, 1999).

Bimodálne felsický typ, v literatúre známy aj ako typ Kuroko, je definovaný tým, že obsahuje viac ako 50% felsických hornín a menej ako 15% siliciklastík v hostiteľskej stratigrafickej sukcesii. Pričom väčšinu zvyšku tvoria mafické vulkanické a intruzívne horniny. Spomedzi všetkých typov obsahujú najviac Zn a Ag, taktiež obsahujú baryt. Priemerné obsahy Pb, Cu a Au sa v priebehu geologického času zvyšujú. Nachádzajú sa v kompozične vyspelejších vulkanických alebo riftových oblúkoch ako bimodálne-mafické typy. Felsické hostiteľské horniny sú prevažne vápenato-alkalické, ale bežne prechádzajú do vysokokremičitých ryolitov až vápenato-alkalických hornín. Mafická zložka môže byť vápenatá alebo prechodne tholeitická až vápenato alkalická. Ložiská tohto typu sú najhojnejšie z obdobia Fanerozoika. Peknými príkladmi bimodálne felsických typov VMS ložisiek sú miocénne ložisko Hokuroku v Japonsku, Rosebery v Tasmánii a ložisko neskorého Archaika Izok Lake v SZ teritóriách Kanady (Barrie a Hannington, 1999).

Bimodálne siliciklastický typ má približne rovnaký podiel vulkanických a siliciklastických hornín, felsické sú vo všeobecnosti hojnejšie než mafické. Prevažná väčšina bimodálnych siliciklastických ložísk je Fanerozoického veku, napríklad Iberian Pyrite belt v Portugalsku a Španielsku alebo Camp Bathurst v New Brunswicku v Kanade. Felsické hostiteľské horniny sú vo všeobecnosti vápenato-alkalické, ktoré pravdepodobne vznikli parciálnym tavením sedimentov na vulkanických kontinentálnych alebo riftových oblúkoch. Spomedzi ložisiek VMS má tento typ najnižší obsah Cu a najvyšší obsah Pb. Mafické

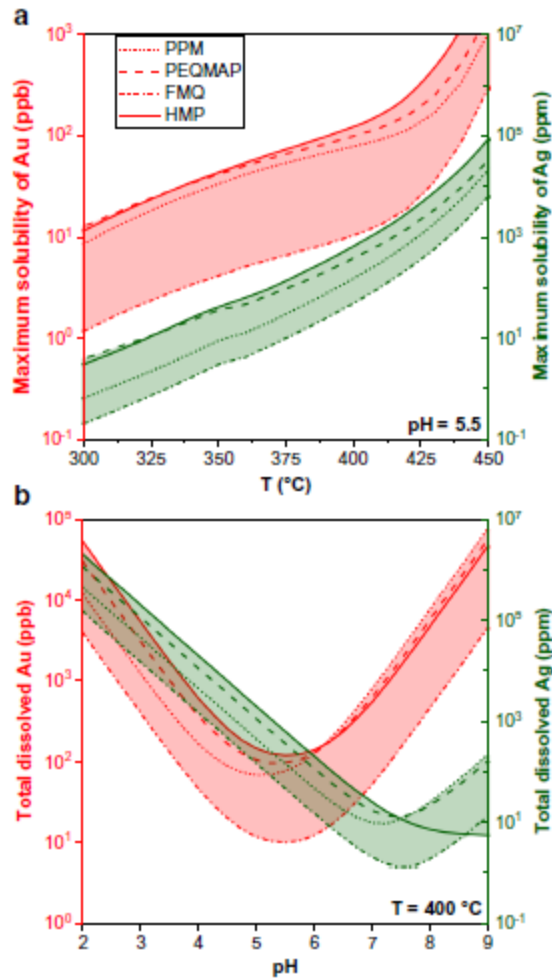
horniny sú vo všeobecnosti tholeiitické, zriedkavý je výskyt alkalických bazaltov, a to nie len v prostredí bimodálne siliciklastického typu. Tento typ predstavuje najväčšie zásoby VMS ložísk, až 2,5 miliardy ton (Barrie a Hannington, 1999).

3. Distribúcia a mineralogická väzba zlata na ložiskách VMS

3.1. Distribúcia a vyzrážanie zlata v prostredí VMS

Ložiská VMS obohatených zlatom sa vyskytujú v rôznych podmorských vulkanických prostrediach, od mafických bimodálnych cez felzické bimodálne až po bimodálne siliciklastické. Obsiahnuté sú taktiež v greenstone pásoch, typicky metamorfovaných vo facii zelených bridlíc a nižšej facii amfibolitov. Tieto ložiská sa vytvárajú v tektonickom prostredí ostrovných, riftových oblúkoch a zaoblúkových panví (Gosselin et al., 2007).

Podľa Fuchsa et al. (2019) je v systémoch stredooceánskych chrbtov dominantným komplexom zlata vo fluide AuHS° pri všetkých teplotách nad 200 °C. Komplex AuHS_2^- začne prevládať až pri nižších teplotách (<200 °C). Natívne zlato aj striebro sa začínajú zrážať pri 155 °C v nízko teplotnom sulfidovom minerálnom zoskupení sfaleritu, tennantitu, tetraedritu a galenitu. Maximálne možné rozpustnosti zlata a striebra pre rôzne tlmivé roztoky hornín sú vyjadrené ako funkcia teploty fluida a pH (Obr. 5). Najväčšiu schopnosť transportu Au a Ag majú hydrotermálne tekutiny, ktoré sú pufrované horninami zemskej kôry, napríklad asociáciou hematit-magnetit-pyrit. Zlato sa na stredooceánskych chrbtoch ukladá pri nižších teplotách v dôsledku stability komplexov AuHS° a AuHS_2^- pri miernom pH a $f\text{O}_2$, v prítomnosti asociácií pyrit-pyrhotin-magnetit alebo plagioklas-epidot-kremeň-magnetit-anhydrit-pyrit. Počas konduktívneho chladenia je precipitácia zlata po začiatku ukladania sfaleritu veľmi rýchla, viac ako 90 % zlata sa ukladá pri prvých 25 °C ochladzovania pod 150 °C. Výsledkom je nízko teplotná polymetalická zostava Zn-Au so zlatom a striebrom uloženým spolu s galenitom a sulfosolmi (Fuchs et al., 2019).



Obrázok 5: Krivky rozpustnosti zlata a striebra v hydrotermálnych kvapalinách v podmienkach zásobného zdroja, ako funkcia teploty (a) pH (b). Krivky (červená pre Au, zelená pre Ag) odrážajú rozpustnosti pre rôzne tekuté pufre, ktoré definujú mineralizáciu PPM (pyrit-pyrhotin-magnetit) a PEQMAP (plagioklas-epidot-kremeň-magnetit-anhydrit-pyrit) v čadičových horninách (prerušované a bodkované čiary), mineralizáciu FMQ (fayalit-magnetit-kremeň) v ultramafických horninách (prerušovaná čiara) a HMP (hematit-magnetit-pyrit) vo felzických horninách (plná čiara). Minerálne zostavy tlmia obsah H_2 a H_2S v kvapaline (Fuchs et al., 2019).

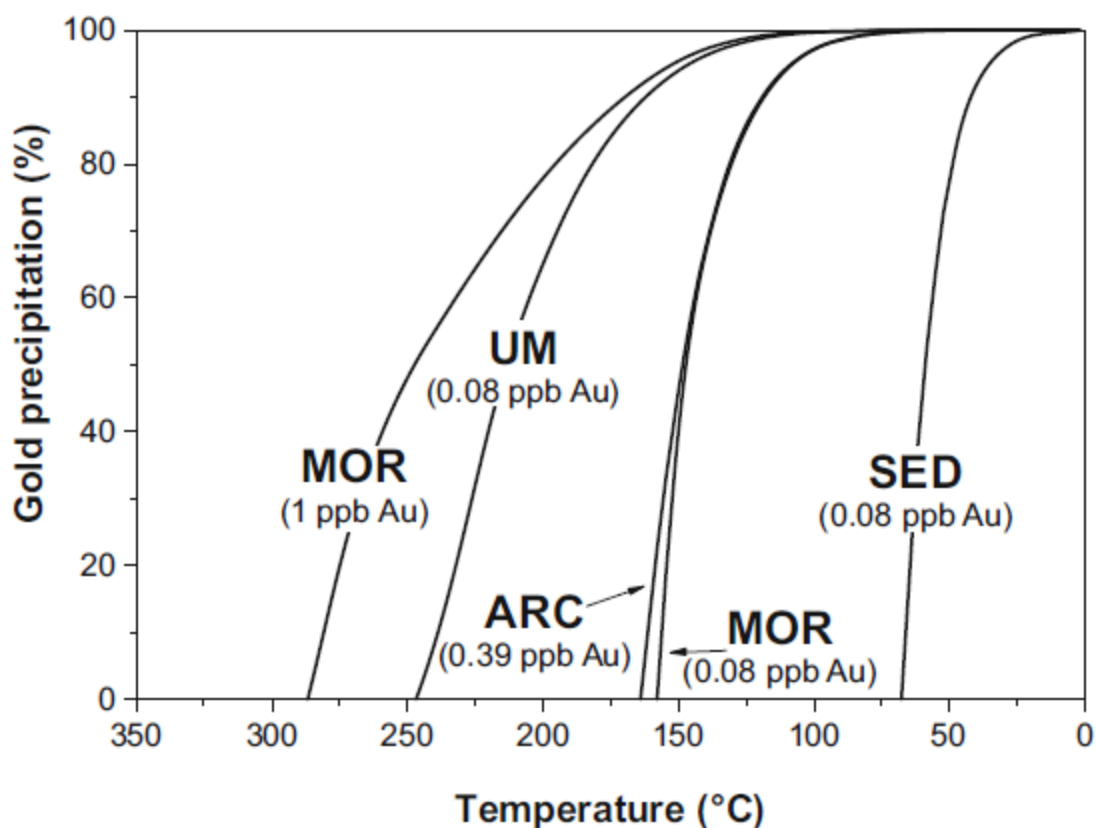
V ultramafických systémoch dochádza k depozícii zlata skôr v dôsledku nižšej stability komplexu $AuHS^{\ominus}$ pri nízkom fO_2 , pufre FMQ (Obr. 5). Ukladanie zlata začína pri 250 °C (Obr. 6) pred ukladaním sfaleritu a je pomalšie. Produktom je vysokoteplotná mineralizácia Cu-Au so zlatom uloženým ešte skôr pred striebrom, v minerálnom zoskupení bornit-chalkopyrit (Fuchs et al., 2019).

V sedimentárnych systémoch je oveľa vyššie pH, ktoré stabilizuje $Au(HS)_2^{-}$, a po vyzrážaní väčšiny sulfidov udržuje zlato v roztoku pri veľmi nízkej teplote, približne pri 70 °C (Obr. 6). To spôsobí relatívne malé nasýtenie polymetalických sulfidov a veľmi neskoré ukladanie zlata, napríklad s amorfným oxidom kremičitým (Fuchs et al., 2019).

V systémoch vulkanických oblúkov s vyššími počiatočnými koncentraciami Au v kvapalinách dochádza k depozícii zlata pri kúsok vyšších teplotách ako v systémoch stredoocéanských chrbtov, spoločne s

chalkopyritom, sfaleritom, tennantitom a galenitom, vzniká tak zoskupenie polymetalických sulfidov bohatých na zlato (Fuchs et al., 2019).

Vo všetkých prípadoch sú modelované tekutiny vysoko podsýtené. Načasovanie zrážania zlata, štýl mineralizácie a akosti kovov riadi zložitá súhra fyzikálno-chemických procesov, ktoré ovplyvňujú teplotu, pH a redoxný stav (Fuchs et al., 2019).



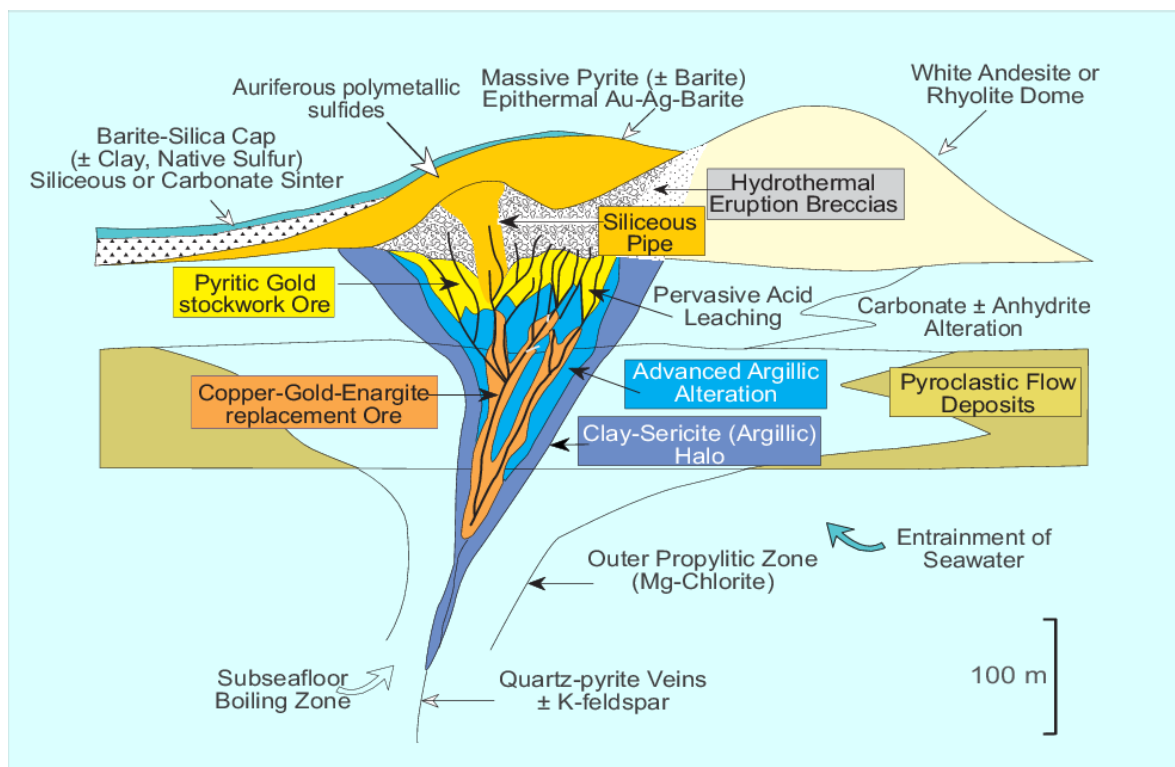
Obrázok 6: Účinnosť depozície zlata počas vodivého chladenia štyroch rôznych ventilačných fluid v daných geologických prostrediach. MOR = fluida stredoocéánskeho chrbta, UM = fluida ultramafických hostujúcich hornín, SED = fluida sedimentárnych hostujúcich hornín, ARC = fluida vulkanického oblúka - (Fuchs et al., 2019).

Poulsen a Hannington (1996) poukazujú v zásade na dva genetické modely. Prvý model vzniku predstavuje syntektonická mineralizácia zlata, respektíve syn-geneticky vulkanická mineralizácia základných kovov chudobná na zlato, ktorá sa pretlačila počas deformácie regionálneho rozsahu a metamorfózy vďaka syn-deformačnej mobilizácii zlata. Druhý model vzniku je definovaný ako synvulkanická mineralizácia zlata, kvázi mineralizácia v plytkom vodnom až subaericky vulkanickom prostredí s anomálnou chémiou fluid. Anomálnu chémiu fluid môže spôsobovať ich var v dôsledku vulkanickej aktivity (Poulsen a Hannington, 1996).

Prvým spôsobom vyzrážania zlata je jeho precipitácia z chladnúcich hydrotermálnych kvapalín a kontinuálne hydrotermálne prepracovanie do zón s vyššími koncentráciami Zn-Pb-Cu (Poulsen a

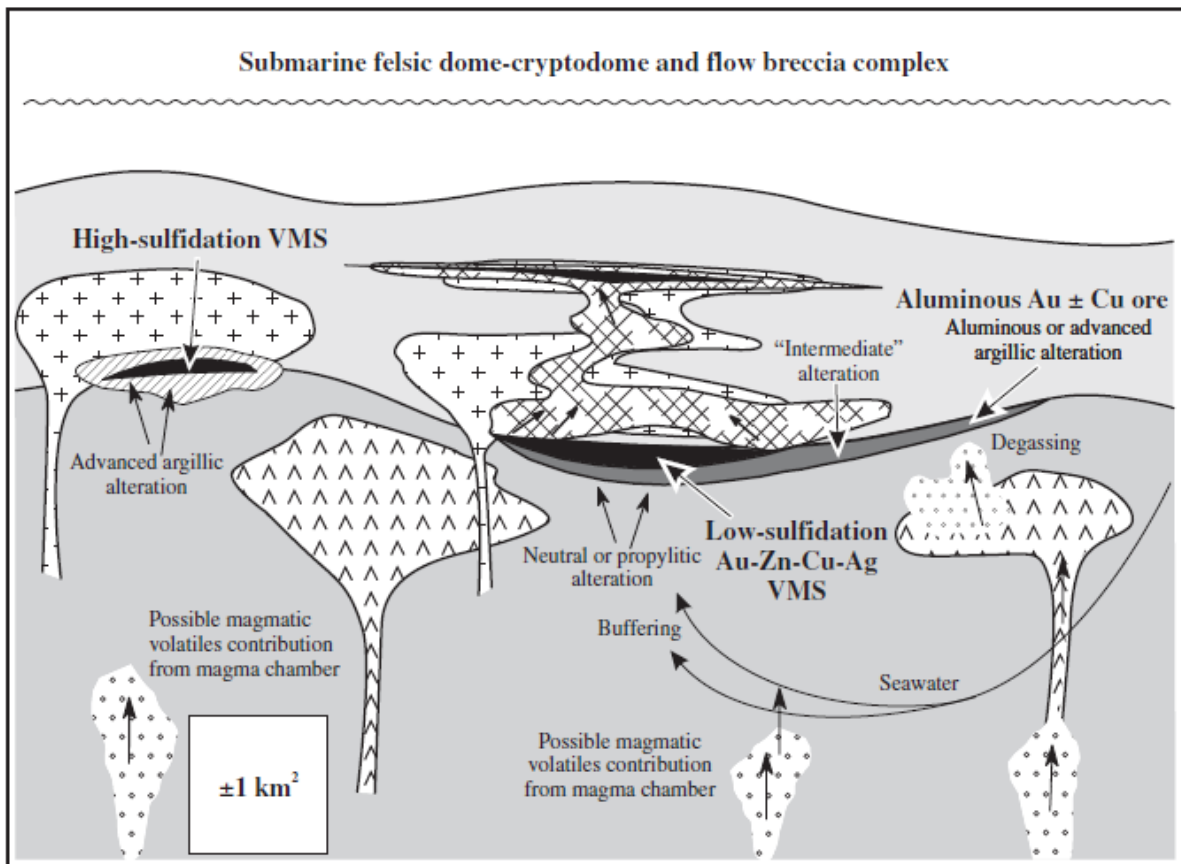
Hannington, 1996). Chemicky viazané zlato sa koncentruje v tuhom roztoku v sulfidoch v skorých štádiách mineralizácie (Vikentyev et al., 2004). Zlato je typicky transportované ako bisulfidový komplex $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ (Tajeddin et al., 2019). Pravdepodobne preto depozícia zlata vyplýva z miešania redukovaných hydrotermálnych fluid s okysličenou morskou vodou bohatou na sírany, čo vedie k oxidácii $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ a zníženiu obsahu H_2S (Tajeddin et al., 2019). Tento proces môže prebiehať pri nízkych teplotách oxidáciou sírnych roztokov pri zmiešaní s morskou vodou (Poulsen a Hannington, 1996). Alebo pri vyššej teplote prostredníctvom chloridových roztokov, ktoré stúpajú cez sulfidový komplex vytvorený z úlomkov čiernych fajčiarov (Poulsen a Hannington, 1996). Taktiež podľa Vikentyeva et al. (2004) je zlato extrémne rozpustné pri vysokých teplotách a ľahko migruje aj ako chloridový komplex. Miesto zmiešania, rozsah sulfido-sulfátovej rovnováhy, stupeň interakcie medzi tekutinou a hostiteľskou horninou sú dôležitými faktormi, ktoré ovplyvňujú účinnosť a miesto ukladania zlata, či už v súčasnosti, alebo v starovekých ložiskách (Poulsen a Hannington, 1996).

Druhým spôsobom precipitácie zlata je vulkanická aktivita, ktorá aktivuje trvalý var, a ten umožní efektívne oddelenie zlata od základných kovov a vznik VMS výrazne bohatých na zlato (Poulsen a Hannington, 1996). Fluida, ktoré nedosiahli bod varu sa ochladili zmiešaním s morskou vodou pred dosiahnutím morského dna, s väčšou pravdepodobnosťou vytvorí asociáciu Zn-Au (Fuchs et al., 2019). Vypúšťanie rozpustených plynov (CO_2 , H_2 , H_2S , SO_2) do parnej fázy počas varu fluid mení pH aj redoxnú fázovú rovnováhu, čím silne ovplyvňuje rozpustnosť Au. Na začiatku varu je AuHS° prevládajúcou tekutinou podobou zlata a roztok AuOH° sa stáva dôležitejším s trvajúcim varom a ochladzovaním v dôsledku straty H_2S a oxidácie tekutiny (Fuchs et al., 2019). Pre niektoré zlatom bohaté ložiská VMS je typická, metamorfovaná, pokročilá argilická a masívna kremičitá alterácia, ktorá svedčí o oxidácii hydrotermálnych fluid s nízkym pH (Gosselin et al., 2007). Predpokladá sa, že metamorfované zoskupenia pokročilých argilických a masívnych silicických alterácií indikujú podmienky vysokej sulfidácie (Obr. 7).



Obrázok 7: Schematické znázornenie geologického prostredia a hydrotermálnych zmien spojených s vysokosulfidačnými hydrotermálnymi systémami VMS typu bohatých na Au (Hannington et al., 1999).

Tretí spôsob vyžrážania zlata, predstavujú fluida obohatené zlatom produkované priamymi vstupmi magmatických plynov do podmorského hydrotermálneho systému (Poulsen a Hannington, 1996). To, že kovy môžu pochádzať priamo z magmy, alebo sa mohli vylúhovať z magmatických hornín, dokladá objav tekutín z východnej panvy Manus (Papua-Nová Guinea) bohatých na kovy nesúcich CO_2 koexistujúci s inklúziami taveniny v andezite (Fuchs et al., 2019). Prítomnosť priamych magmatických vstupov indikujú aj ložiská Au-VMS obohatené o Bi, Se, In, Te a Sn (Fuchs et al., 2019). Ak sa v prostredí koncentruje veľký objem sopečných plynov, môže sa vyvinúť silne acidická chémia fluid. Týmto spôsobom obohatené prostredia na morskom dne sa vyznačujú vysokosulfidačnými minerálnymi zoskupeniami v spojení s pokročilou argilickou alteráciou a pripomínajú epitermálne systémy (obr. 8) na súši (Poulsen a Hannington, 1996). Systém VMS môže generovať mineralizačné štýly, ktoré sa postupne (priestorovo a časovo), v reakcii na vyvíjajúcu sa lokálnu geológiu, generujú z neutrálnej Au-Cu-Zn-Ag-Pb rudy, k prechodnej, až po pokročilú argilickú alteráciu, a taktiež Au ± Cu rudu (Mercier-Langevin et al., 2007). Tento model je riadený premenlivým príspevkom morskej vody a magmatických volatílí k mineralizačným tekutinám, ktoré sú potom variabilne pufrované a transportujú rôzne zoskupenia kovov (Mercier-Langevin et al., 2007).



Obrázok 8: Schematická ilustrácia prostredia, priaznivého pre vznik telies VMS, s vysokou a nízkou sulfidáciou v podmorskom dóme felzického zloženia a v komplexe prietokovej brekcie, schéma vychádza z hostiteľskej sekvencie komplexu LaRonde-Bousquet 2 (Mercier-Langevin et al., 2007).

3.2. Mineralogická väzba

Zlato je prítomné v troch hlavných mineralogických formách: zlatonosné teluridy, submikroskopické „neviditeľné“ zlato, prírodné (natívne) zlato (Zhang et al., 2021). Nositeľmi zlata sú sulfidové minerály pyrit, chalkopyrit, sfalerit a galenit s komplexnou sústavou minoritných fáz vrátane lokálne významných množstiev bornitu, tennantitu, sulfosoli, arzenopyritu, mawsonitu a teluridov (Gosselin et al., 2007). Podľa Hustona (2000) sa Au môže mineralogicky vyskytovať v elektré alebo prírodnom zlate, teluridoch Au, zlatonosnom pyrite alebo arzenopyrite. V ložiskách asociácie Au-Cu sa Au vyskytuje skôr ako natívne zlato alebo teluridy, zatiaľ čo elektrum a zlatonosný pyrit a/alebo arzenopyrit sú bežnejšie v asociácii Au-Zn (Huston, 2000). Metamorfná rekryštalizácia má tendenciu uvoľňovať Au obsiahnuté v zlatonosnom pyrite alebo arzenopyrite, čo potenciálne zvyšuje metalurgické výťažky (Huston, 2000). Paragenetické asociácie s natívnym zlatom vysokej rýdzosti môžu mať rôzne zloženie minerálov v závislosti od teploty prepracovania a od geochemických vlastností rudy (Vikentyev et al., 2004). Geochemická špecializácia a obohatenie o špecifické stopové prvky súvisia so zvláštnosťami zloženia rúd, ktoré, ako sa ukázalo pri masívných sulfidových ložiskách sú zase určené zložením rudonosnej

magmy (Vikentyev et al., 2004). V niektorých ložiskách sa zlato nachádza hlavne v pyrite a arzenopyrite bohatom na arzén v podobe submikroskopických inklúzií alebo v štruktúre kryštálovej mriežky (Gosselin et al., 2007). Hannington et al. (1999) uvádza, že zlato je prítomné hlavne ako pôvodný kov a ako Au-teluridy v ložiskách medi a zlata, zatiaľ čo zlatonosné polymetalické sulfidy (Au-Zn-Pb-Ag) zvyčajne obsahujú elektrum, ktoré je často bohaté na striebro alebo ortuť. K zrážaniu kovového zlata podľa Vikentyev et al. (2004) pravdepodobne dochádza pod 250°C a rudy obohatené o kovové zlato sa tvoria od 200° do 150°C. Tieto podmienky sú dosiahnuté v poslednom štádiu tvorby rudy infiltráciou fluid cez sulfidové teleso (Vikentyev et al., 2004). Tento proces je obmedzený na zlomové a priepustné zóny, kde žily a rozšírenie reprecipitovaných minerálov podporujú koncentráciu určitých stopových prvkov (Vikentyev et al., 2004). Telúr v ložiskách VMS je pravdepodobne magmatického pôvodu, pretože je bežne mineralogicky a chemicky spojený s inými magmatofilnými prchavými látkami (Zhang et al., 2021). Podľa Gosselin et al. (2007) silná asociácia teluridov so zlatom taktiež naznačuje na magmatický vstup. Podľa Tajeddina et al. (2019) v nedeformovaných a nemetamorfovaných ložiskách VMS bohatých na zlato sa väčšina zlata v masívnej sfalerit-galenit-pyritovej rude vyskytuje buď ako submikroskopické inklúzie v arzenopyrite a/alebo pyrite, alebo je viazaná v ich kryštálových mriežkach a menšia časť je v podobe inklúzií elektra v baryte. Napríklad ložisko Eskay Creek v Kanade je nízkotepelné ložisko VMS bohaté na zlato, charakterizované mineralogickým zoskupením stibnit, realgaru, rumelky a arzenopyritu s premenlivými podielmi barytu (Gosselin et al., 2007).

4. Mechanizmy redistribúcie zlata na ložiskách VMS

Zlato patrí do skupiny drahých kovov a v prírode sa vyskytuje ako monoizotopický prvok s jedným stabilným izotopom ¹⁹⁷Au (Huang et al., 2023). Hlavným mechanizmom a hnacím procesom redistribúcie zlata v systémoch VMS je metamorfóza a aktivita hydrotermálnych roztokov (Mercier-Langevin et al., 2007; Tajeddin et al., 2019; Cave, et al., 2019).

Na príklad uvediem iránske zlatom nasýtené ložisko Barika typu Kuroko. Kde regionálna metamorfóza a deformácia (D1) spôsobila rekryštalizáciu primárnej mineralizácie (hlavne pyritu) a migráciu submikroskopického zlata počas procesu precipitácie roztoku k okrajom rekryštalizovaných pyritových zón za vzniku mikroskopického elektra. Na tomto ložisku sú známe štyri fázy mineralizácie. Behom, 1. fázy, synvulkanickej hydrotermálnej aktivity vykryštalizoval pyrit, sfalerit, galenit, tetraedrit-tennantit a stibnit. Väčšina primárneho framboidného pyritu bola rekryštalizovaná počas neskoršej metamorfózy a deformačných udalostí. 2. fáza mineralizácie predstavuje remobilizovanú mineralizáciu 1. fázy počas regionálnej metamorfózy, ktorú charakterizuje submikroskopické zlato v pyrite a elektrum v barytovej mineralizácii. V 3. fáze mineralizácie sa vyvinuli minerály sulfosoli, ktoré

vyplňajú poruchové zóny štruktúr, a sú bohaté na Ag (As-Sb-Pb) a elektrum. Existujúce Au, Ag, Pb, Sb, As a Hg zmobilizovala šmyková deformácia, tieto prvky sa následne znovu vyzrážali v rôznych sulfosoliach a elektre počas stratiformnej mineralizácie. Behom 4. fáze sa počas zdvihu vyvinuli kremenné žily neobsahujúce záujmovú rudu (Tajeddin et al., 2019).

Podľa Mercier-Langevina et al. (2007) podrobná mineralógia a geochemia stopových prvkov rudy a zmeny na kanadskom ložisku LaRonde Penna demonštrujú, že synvulkanické zlato a základné kovy boli taktiež lokálne remobilizované a koncentrované počas superponovaných deformačných metamorfóz. Asociácia zlatých kovov LaRonde Penna a Bousquet 2 Au-VMS silne naznačuje vytvorenie polymetalického vulkanogénneho masívneho sulfidového systému bohatého na zlato. Remobilizované, zlatonosné chalkopyritové žily, ktoré boli predtým považované za produkty syntektonickej Cu-Au mineralizácie. Obsahujú lokálne hojný sfalerit, pyrhotit a galenit a foliačne splývajú s paralelnými masívnymi sulfidmi čo potvrdzuje, že štrukturálne kontrolované rudy bohaté na zlato sú hlavne produktmi lokálnej metamorfnej remobilizácie. Čiastočné nahradenie pyritu remobilizovaným chalkopyritom je dôkazom neskorého štádia zavedenia Cu a Au. Existuje jasný textúrny dôkaz remobilizácie minerálov Ag, Pb, Bi a Sb spolu s Au v chalkopyritových žilách obklopujúcich veľké pyritové porfyroblasty. Nezdá sa však, že by sa remobilizované zložky rúd presunuli za okraje rudných telies a zachovala sa primárna kovová zonácia Pb, Cu a iných prvkov. Z toho vyplýva, že tieto prvky boli pravdepodobne prítomné v pôvodných rudách na ich súčasných úrovniach a jednoducho sa počas deformácie koncentrovali v metamorfne remobilizovaných sulfidoch (Mercier-Langevin et al., 2007).

Cave et al. (2019) uvádza, že pomery prirodzeného zlata a arzenopyritu Au-Ag, distribučné vzorce arzenopyritových stopových prvkov, minerálne textúry a minerálne asociácie naznačujú, že Au bolo remobilizované rekryštalizáciou z arzenopyritu pomocou precipitácie fluid a deformácie, a bolo opätovne deponované ako submikroskopické natívne zlato. Počas tohto procesu sa stopové prvky prítomné ako nanočastice (Pb, Bi, Ag \pm Au), ktoré sú vysoko citlivé na redistribúciu, bežne koncentrujú smerom k hraniciam zrn, zlomom a pozdĺž bývalých front rekryštalizačnej reakcie (Cave et al., 2019). Zvyšovanie teploty vedie k postupnému vypudzovaniu neviditeľného zlata z kryštálovej štruktúry arzenopyritu (Tomkins, 2001). Stopové prvky viazané na kryštálovú mriežku (Co, Ni, Sb, Se, Te \pm Au) sú odolnejšie voči redistribúcii zrnitosti, a preto môžu zachovať primárne textúry, ako sú oscilačné zónové vzory (Cave et al., 2019).

5. Geológia a mineralógia ložiska Zlaté hory - Západ

5.1. Geológia širšieho okolia ložiska

Ložisko ZH-Západ je súčasťou geologickej jednotky Hrubého Jeseníku, ktorý je charakteristický drahanským spôsobom vzniku. Jedná sa o panvový vývoj, ktorý charakterizujú centrálné časti veľkého mobilného sedimentačného priestoru so značnou mocnosťou sedimentov a podmorským vulkanizmom (Chlupáč et al., 2011). Stratiformné ložiska Pb-Zn-Cu ležia v obalovej jednotke desenskej klenby Suesovho Silesika. Zloženie desenskej klenby pozostáva z dvoch štruktúrnych telies, z metamorfovaného obalu a jadra (Drábková, 1974). Obalom desenskej klenby sú vrbenské vrstvy devonu (Drábková, 1974), ktoré sú v miestach Hrubého Jeseníku až 1 km mocné (Chlupáč et al., 2011). Spodné polohy vrbenskej skupiny tvoria bazálne fylity a cez 200 m mocné drakovské kvarcity, vrchné polohy sú tvorené mocným sledom fylitov alebo svorov s hojnými telesami metamorfovaných bazických i kyslých vulkanitov (Chlupáč et al., 2011). Jadro desenskej klenby tvoria jemnozrnné biotitické ruly a migmatity (Drábková, 1974). Hojne sa vyskytujú aj drobné ložiská železných rúd (Chlupáč et al., 2011). Vrstevný sled vrbenskej skupiny obvykle zakončujú heřmanovické vápence (Chlupáč et al., 2011). Zlatohorské stratiformné ložiská sú v literatúre nazývané ako zlatohorský oblúk, jeho hlavnou štruktúrou je vrásové teleso drakovských kvarcitov s orientáciou Z až JZ a osou SZ-JV. Horninový sled zlatohorského oblúka je podľa Rajlichu (1971) smerom od jadra klenby je nasledovný: živcové ruly sú podloží vrbenského súvrstvia, na ktoré nasadajú mohutné súvrstvia bazických vulkanických hornín a metamorfované tufity vo facii zelených bridlíc. Nad týmto zvrstvením leží pásma chlorit, sericit, albit, kvarcických fylitov. Nad nimi ležia kvarcity, na ktorých ležia sericit-biotitické metatufity. Vrstevný sled sericitických kvarcitov, metakeratofyrov, vápencov a grafitických fylitov tvorí nadložie (Drábková, 1974).

5.2. Charakter prostredia vzniku a mineralógia ložiska

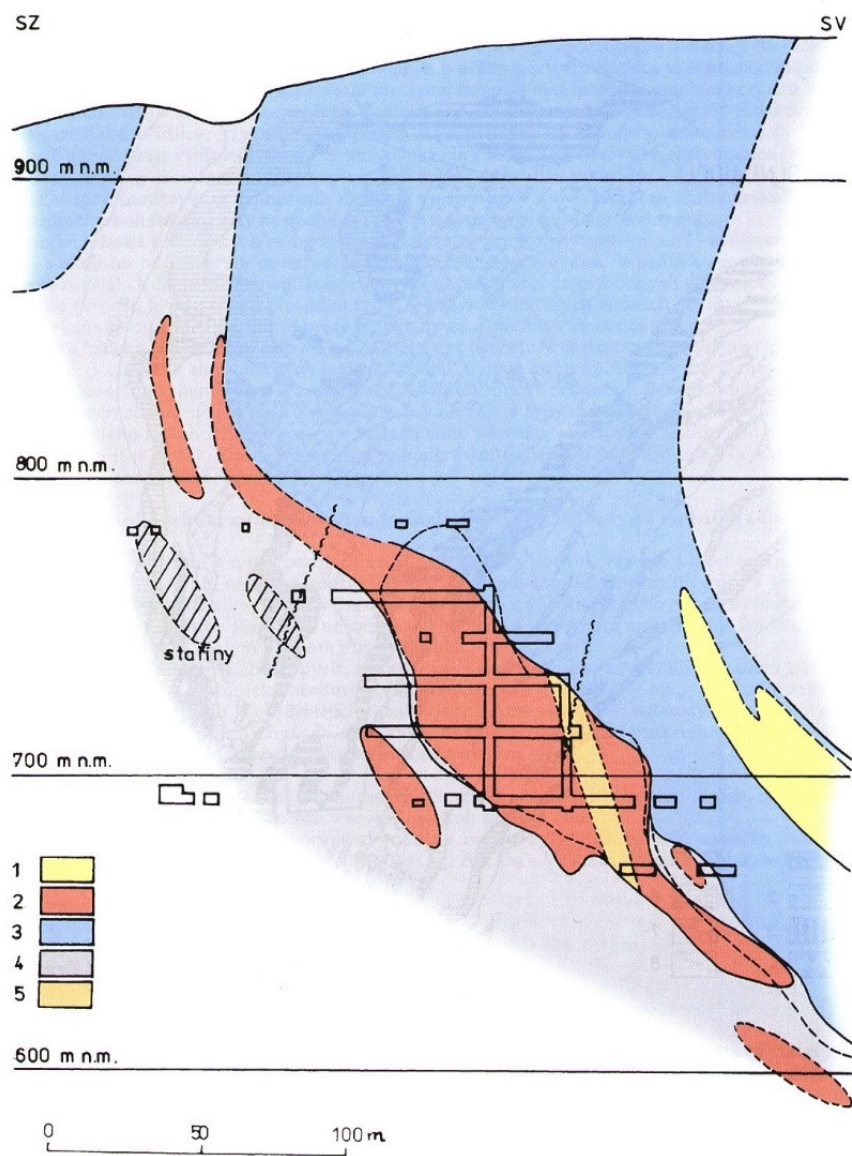
Študované ložisko je prejavom submarinne exhalačného vulkanizmu. V minulosti bolo klasifikované najčastejšie ako typ „metamorfných stratifikovaných sulfidov“ (Bernard, 1991), názory na pôvod jednotlivých rudných telies či asociácií prvkov boli často veľmi rôznorodé (od metamorfnej mobilizácie cez magmatický prínos až po exhalačný pôvod). Komplexná moderná štúdia tohto ložiska a jeho porovnanie so zahraničnými ložiskami stále chýba.

V rovnakom stratigrafickom intervale v akom leží ložisko ZH-Západ sa nachádzajú aj hojné výskyt oxidáčnych Fe-rúd, označovaných ako ložiska typu Lahn Dill, spojených so submarinným bazickým vulkanizmom. Ruda týchto ložisiek vzniká vo vulkanoklastických horninách, kde dôjde k zmiešaniu morskej vody a CO₂ z vulkanickej činnosti. Produktom procesu sú hydrotermálne fluida bohaté na

H_2CO_3 a chudobné na H_2S , ktoré zmobilizujú a vylúhujú železo (Schmitt et al., 2023). Ložiska tohto typu mohli vznikáť aj prostou reakciou medzi morskou vodou a bazaltovou lávou (Chlupáč et al., 2011).

Za submarinný vulkanizmus v drahanskom vývoji môžu bazaltové lávy premenené na spility, mandlovcové spility a hrubozrnné žilné metadolerity, ktoré sú previazané pestrou škálou hyaloklastidov a tufov v rôznom stupni premien. Intermediárne a kyslé vyvreliny sú v zastúpení keratofyrov a kvarckeratofyrov, napríklad u Moravského Berouna, Horního Benešova, Horního Města a Zlatých Hor (Chlupáč et al., 2011). Ako uvádza Zelinger et al. (1998) v súčasnosti existuje viac názorov na genézu tohto ložiska, každopádne dnes prevláda názor, že ložisko vzniklo v sprievode s devonským spilit-keratofyrovým vulkanizmom polygennou cestou. Zlatohorské ložiská Pb-Zn-Cu (Au) vytvárajú 10 km dlhú zónu šošovkovitých rudných útvarov a horizontov (Drábková, 1974). Rudné polohy sú prevažne viazané na antiklinálne štruktúry a nie sú konformné s foliáciou okolitých hornín (Zelinger et al., 1998).

Zelinger et al. (1998) v geologickom reze (Obr. 9) zobrazuje polohu rudných telies vzhľadom k okolitým horninám. Na ložisku ZH–Západ tento autor ďalej popisuje šesť typov hornín: kvarcity, muskovitické bridlice, chlorit-muskovitické až muskovit-chloritické-kvarcické karbonátické bridlice, biotitické bridlice, keratofyrové horniny-zelené bridlice a mramory.



Obrázok 9: Geologický rez ložiska Zlaté Hory – Západ (Zelinger et al., 1998). Legenda: 1 = kvarcity, 2 = rudné telesá, 3 = metatufity, 4 = muskovit-kvarcické bridlice, 5 = "zlatý sloup".

Z rudných minerálov sú zastúpené pyrit, chalkopyrit, sfalerit, galenit, pyrhotin, zlato, arzenopyrit, tenantit, chalkozín a kovelín (Drábková, 1974). Nerudnú zložku tvorí kremeň, baryt, karbonáty (kalcit, dolomit, siderit, ankerit) a plagioklasy (Bernard et al., 1986). Ložisko ZH–Západ sa nachádza v horskom masíve Příčné hory, ktorý je vybudovaný ponorenou vrásou sericitických a rohovcovitých kvarcitov obklopených chlorititickými bridlicami (Panovský, 1964). Rudná štruktúra sa tiahne od Táborských skál po Hornické skály, celým týmto úsekom prebiehajú kvarcity upadajúce k SV (Večeřa a Večeřová, 2010). Kvarcitová megavrása Příčného vrchu je v strednej časti, medzi druhým a tretím poschodím bane, stlačená a nad úrovňou druhého poschodia sa rozširuje, pričom orientácia osy vrásy je SZ-JV (Panovský,

1964). V miestach dotyku kvarcítov a metakeratofyrov dochádza k redukcii ložiskového priestoru, kde sa navzájom prelínajú a spájajú viac ako dva ložiskové typy v jedno niekoľko desiatok metrov mocné teleso (Zelinger et al., 1998). Zrudnenie je viazané na zónu sledujúcu podložie kvarcítov (Tišnovský, 1961). Podľa tohto autora sú šošovkovité rudné horizonty uložené v chloritických bridliciach a v kvarcítach. Tišnovský (1961) ďalej tvrdí, že na kontakte bridlíc a kvarcítov je mocnosť rudného telesa a kovnatosti najväčšia. Na tomto kontakte dominuje chalkopyrit, a v ložiskách nadložných chloritických bridlíc prevažuje sfalerit (Tišnovský, 1961). V kvarcítach sú vyvinuté nepravidelné rudné telesá, tvorené vtrúseninami pyritu so sfaleritom, chalkopyritom a podradne galenitom (Večeňa a Večeňová, 2010). Pri podložnom kontakte kvarcítov s bridlicami dominuje v rudnom telese pyrit, pyrhotin a chalkopyrit (Večeňa a Večeňová, 2010). V bridliciach v nadloží prevažujú pyrit-sfaleritové rudy, prípadne šošovkovité telesá prímiesnych rúd s pyritom, sfaleritom a galenitom (Večeňa a Večeňová, 2010). Tento autor ďalej uvádza, že najvýznamnejšia ruda sa nachádza pri vrchnom kontakte kvarcítov s kyslými metavulkanitmi. Sú to polohy laločnatých telies s komplexným zrudnením sfalerit-pyrit-chalkopyrit-galenit-pyrhotin-zlato (Večeňa a Večeňová, 2010). Rovnaké zloženie majú rudy tzv. zlatého sloupu, ktorého štruktúra upadá v smere VSV pod uhlom asi 45 stupňov (Večeňa a Večeňová, 2010). V hornej časti „zlatého sloupu“ dominuje hrubozrnný pyrit a chalkopyrit, do hĺbky pribúda sfaleritu na úkor chalkopyritu (Večeňa a Večeňová, 2010). Na ložisku vyčlenil Panovský (1964) podľa obsahu úžitkových zložiek päť typov rúd: 1. Cu, Zn, Pb, Au; 2. Cu, Zn, Pb; 3. Cu; 4. Cu, Au; 5. Zn, Pb. Zlato sa vyskytuje v podobe malých zrn, alebo ako submikroskopické, hlavne v pyrite. Taktiež sa objavuje v chalkopyrite, sfalerite, arzenopyrite a v skupinách Ag-minerálov. V „zlatom sloupe“ ložiska ZH–Západ sa zlato vyskytuje v kavernóznom kremeňi s pyritom ako supergenné cementačné zlato. Typické pre toto ložisko sú aj limonity a rôzne hydroxidy železa, ktoré vytvárajú špecifické povlakové štruktúry, krapníky a krusty (Večeňa a Večeňová, 2010).

6. Praktická časť, analýza vzoriek hornín z ložiska Zlaté Hory – Západ

6.1. Lokalizácia a popis vzoriek

Vzorky boli odobraté doc. J. Zachariášom v roku 2021 v podzemných dielach ložiska ZH–Západ. Všetky vzorky pochádzajú z okolia tzv. zlatého stĺpu a možno ich všeobecne charakterizovať ako kvarcity, či chloritické/sericitické kvarcity s impregnáciami sulfidmi. Obsah sulfidov lokálne dosahuje až 10-20 obj. %, makroskopicky je možné identifikovať, až na výnimky, iba pyrit (kocka až 4 mm).

6.2. Metodika

Z kusových vzoriek boli zhotovené zalievané nábrusy (5 ks) a leštené výbrusy (3 ks). Zloženie rudy a textúra vzoriek bola potom študovaná pomocou optického mikroskopu v odrazenom (nábrusy) a v odrazenom a prechádzajúcom svetle (výbrusy) za použitia mikroskopu Leica DLMP s objektívmi 2.5-50x (na Ústave geochemie, mineralógie a nerastných zdrojov PrF UK). Fotografická dokumentácia bola urobená pomocou CCD kamery Olympus DP74. Vzorky boli tiež pozorované pomocou studenej katódovej luminiscencie na rovnakom ústave za využitia kamery DP74.

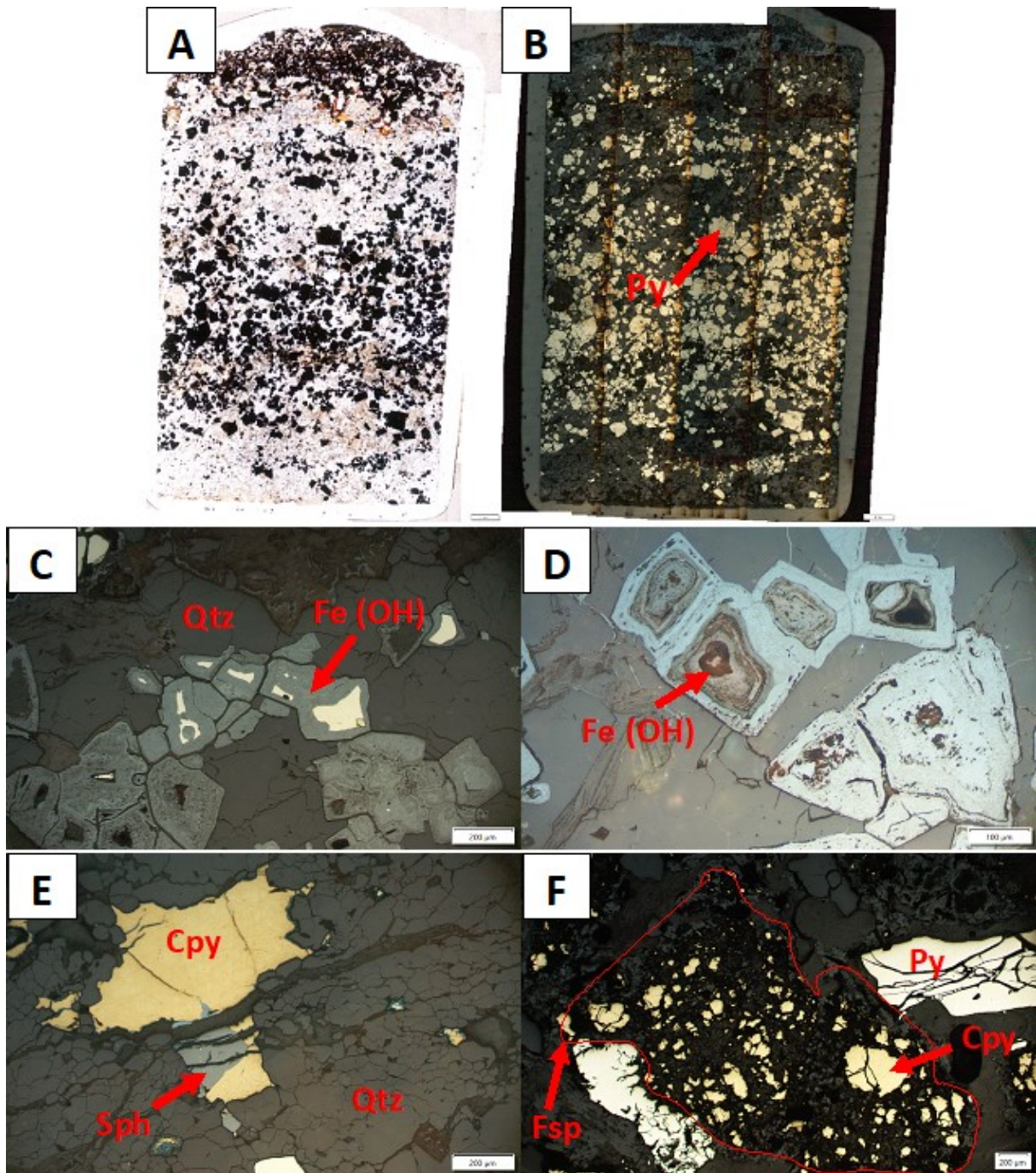
Chemické zloženie sulfidov a rudných inklúzií bolo stanovené pomocou elektrónovej mikroskopie s vlnovo disperzným analyzátorom na Ústave petrológie a štruktúrnej geológie PrF UK (JEOL, operátor M. Racek). Okrem chemických mikroanalýz boli zhotovené aj snímky vybraných zrn v režime späť rozptýlených (BEI) či sekundárnych elektrónov (SEI). Podmienky merania: urýchľovacie napätie 20 kV, prúd 4 nA, veľkosť zväzku 1 μm . Ostatné detaily merania viz. Tab. 1.

Tabuľka 1 - Detailné podmienky merania elektrónovej mikroanalýzy (WD)

prvok	línie	kryštál	napätie/prúd	štandard	načítací čas (s)	detekčný limit (ppm)	
					pík/pozadí	priemer	odchýlka
As	La	TAP	20 kV / 4 nA	skutterudit	30/15	107	16
S	Ka	PETJ	20 kV / 4 nA	pentlandit	10/5	103	12
Ag	La	PETJ	20 kV / 4 nA	Ag	20/10	90	12
Sb	La	PETJ	20 kV / 4 nA	stibnit	30/15	115	12
Bi	Ma	PETJ	20 kV / 4 nA	Bi_2Se_3	40/20	240	51
Fe	Ka	LIF	20 kV / 4 nA	pentlandit	10/5	63	8
Au	La	LIF	20 kV / 4 nA	Au	90/40	199	37
Cu	Ka	LIF	20 kV / 4 nA	Cu	20/10	103	17
Pb	Ma	PETL	20 kV / 4 nA	galenit	20/10	218	22
Co	Ka	LIFL	20 kV / 4 nA	skutterudit	30/15	49	7
Ni	Ka	LIFL	20 kV / 4 nA	pentlandit	20/10	58	10
Zn	Ka	LIFL	20 kV / 4 nA	sfalerit	30/15	109	59
Se	La	TAP	20 kV / 4 nA	Bi_2Se_3	20/10	81	11
Cd	La	PETJ	20 kV / 4 nA	CdSe	20/10	124	14

6.3. Mikroskopický popis vzoriek

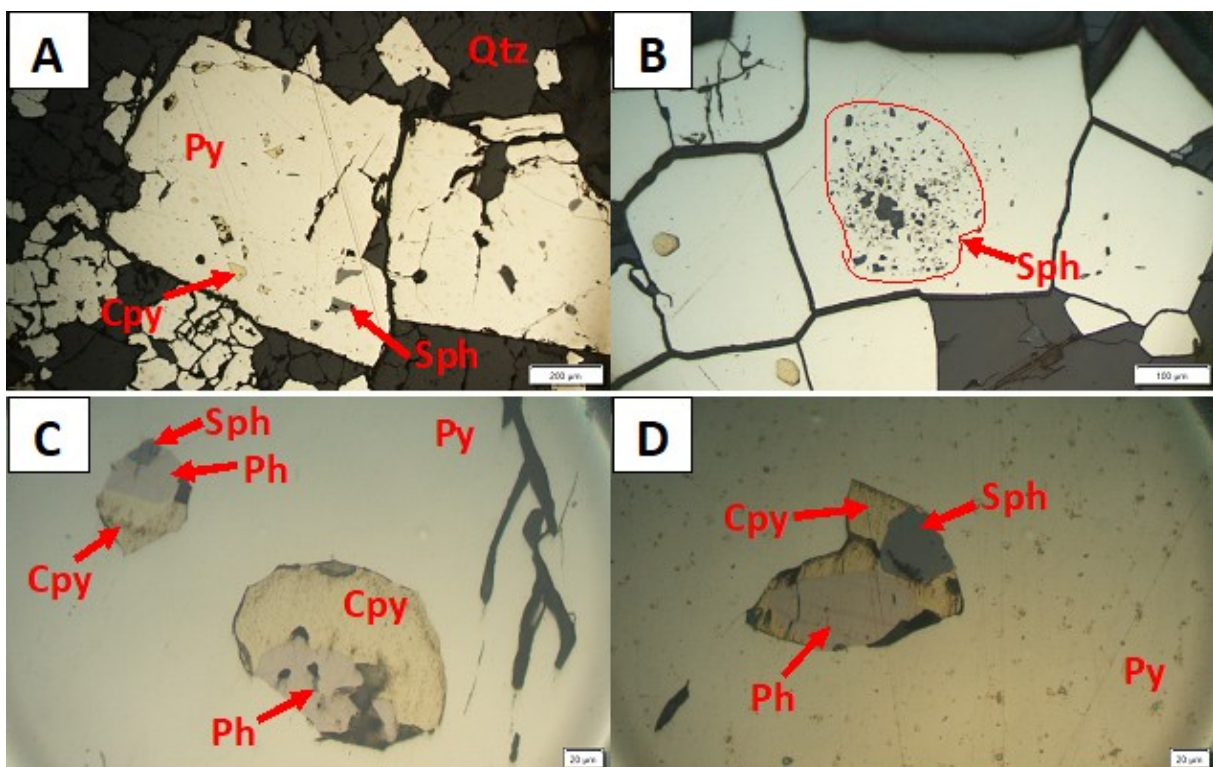
Najdominantnejším rudným minerálom je v každom vzorku pyrit, ktorého zrná sú vyvinuté do tvaru nedokonalejšej kocky, a sú euhedrálne obmedzené. Na výbruse ZH19 sú v prechádzajúcom svetle zrná pyritu čiernej farby (Obr. 10a), a v odrazenom svetle má pyrit svetložltú farbu (Obr. 10b). Vzhľadom k ostatným minerálom má pyrit vysoký reliéf. Celkovo pyrit vytvára dve veľkostné populácie, v oboch prípadoch sú zrná pyritu euhedrálne obmedzené. Prvá je v rozsahu od 3,3 mm do 2 mm. Zrná druhej veľkosti sú v rozsahu od 330 μm do 99 μm . Niektoré zrná sú druhotne zoxidované a vykazujú namodravú farbu (Obr. 10c). Oxidácia pyritu prebiehala smerom od okraja na stred, výsledkom oxidácie sú Fe-oxihydroxidy (ktoré neboli predmetom môjho ďalšieho skúmania). Na obr. 10d sú vyobrazené pseudomorfózy Fe-oxidov a Fe-oxihydroxidov v pyrite. Ďalším minerálom, ktorý vystupuje zo základnej hmoty je chalkopyrit (Obr. 10e). Na uvedenom obrázku je väčšie žlté zrno chalkopyritu (500 μm x 300 μm) subhedrálne obmedzené tvrdším kremeňom a obsahuje inklúzie sfaleritu. Značnú časť vzoriek zaujíma matrix, ktorú tvorí kremeň a živce. Viditeľný je kontrast v zrnitosti medzi kremeňom, ktorý je menší a početnejší, a medzi väčším živcom, ktorý vytvára zhluky deformovaných porfýroblastov (Obr. 10f). Základná hmota kremeňa je deformovaná (Obr. 10e) vďaka metamorfóze a jej trhliny sú buď prázdne, alebo minerál, ktorý ich vypĺňal vypadol pri brúsení. Pozdĺž okrajov kremeňa sa sporadicky vyskytuje chlorit.



Obrázok 10: A – sulfidické zrudnenie v kvarcite, pyrit (Py) v kvarcite, prechádzajúce svetlo; B – sulfidické zrudnenie v kvarcite v odrazenom svetle; C – relikt pyritu (Py) a jeho postupné nahradzovanie hydratovanými oxidmi Fe (Fe(OH/)), tmavšie polohy limonit; D – agregáty tvorené Fe – oxihydroxidmi (FeOX); E – zrast chalkopyritu (Cpy) so sfaleritom (Sph) v kremennej základnej hmote; F – zdeformovaný porfyroblast živca (Fsp) nahradený roztrúsenými zrnami chalkopyritu (Cpy).

V pyrite sa objavujú inklúzie rudných minerálov ako je pyrhotin, chalkopyrit, sfalerit (Obr. 11a), tie majú väčšinou oválny tvar a priemerný veľkostný rozsah zŕn od 10 μm do 50 μm . Inklúzie sú v niektorých zrnách sústredené v centre pyritu, čo by mohlo znamenať, že pyrit po uzavretí inklúzií opätovne prirastal (Obr. 11b). Tento poznatok je znakom alebo indikátorom, že hornina i ruda

podstúpila metamorfózu. Vo vzorkách boli viditeľné aj väčšie inklúzie, napríklad na nábruse ZH12N je približený detail dvoch inklúzií (Obr. 11c). Menšia inklúzia (60 μm x 45 μm) je tvorená celkovo tromi fázami: chalkopyritom, pyrhotinom a sfaleritom. V prípade druhej inklúzie (170 μm x 110 μm) sú viditeľné dve fázy, a to chalkopyrit a pyrhotin. Pyrhotin je svetlohnedý ale miestami vykazuje aj svetložltú farbu izometrických zrn. Sfalerit je šedej farby a má rôzny tvar. Väčšina inklúzií má nepravidelný tvar. Na obr. 11d je vyobrazený ďalší detail trojfázovej inklúzie (chalkopyrit, pyrhotin a sfalerit) v pyrite. Na predošlých snímkach (Obr. 11c-d), a taktiež v ostatných vzorkách je vidieť, že fázy pyrhotinu a sfaleritu prirastajú od okraja chalkopyritu smerom do stredu inklúzie. Tento trend je spozorovateľný iba v prípade viacfázových inklúzií.

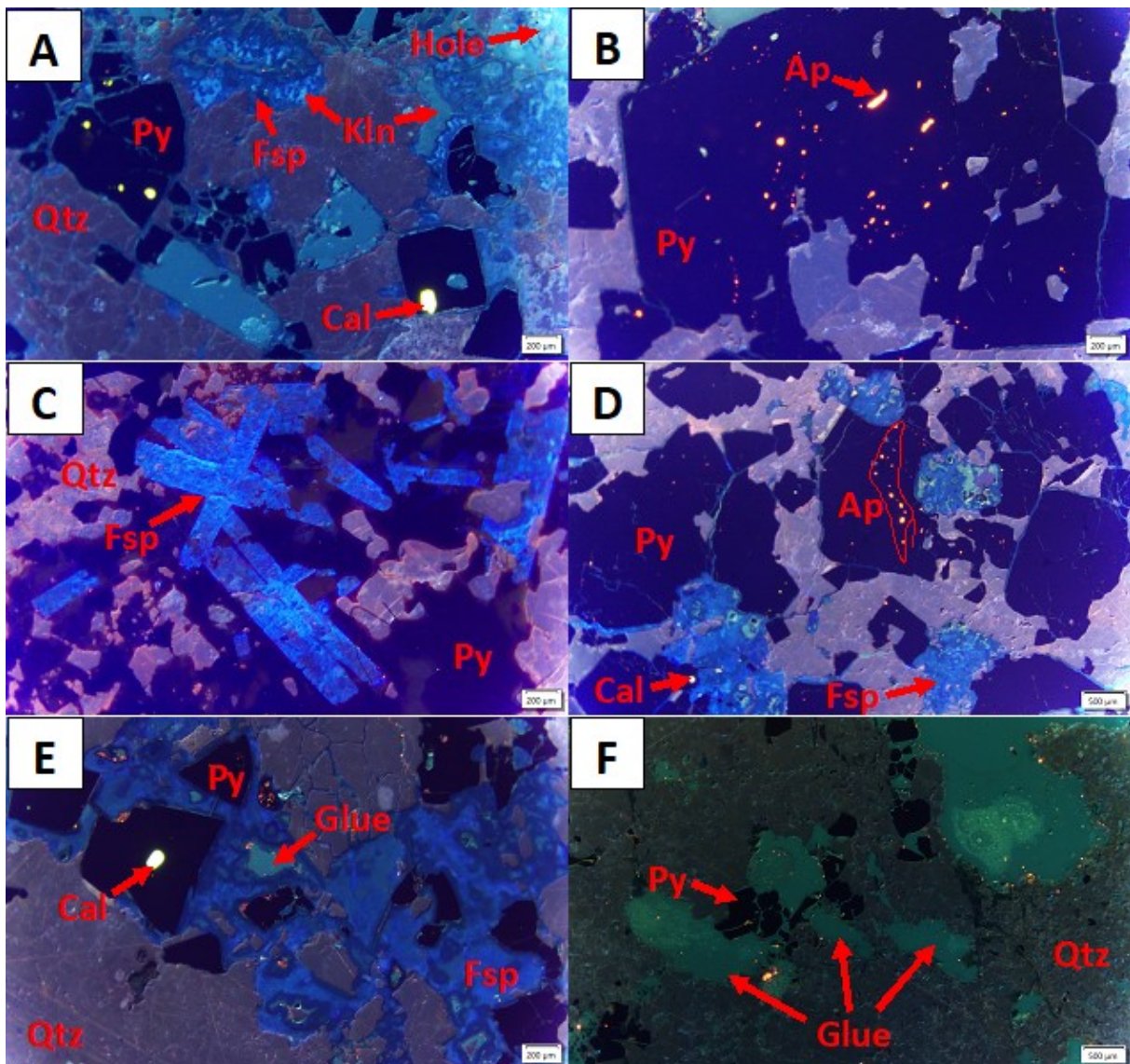


Obrázok 11: A – uzavreniny chalkopyritu (Cpy), pyrhotinu (Ph) a sfaleritu (Sph) v pyrite (Py; výbrus ZH19); B – zhhluk inklúzií sfaleritu v pyrite a dokonalé obmedzenie zrn kubického pyritu (nábrus ZH12N); C – detail trojfázovej a dvojfázovej inklúzie v pyrite (nábrus ZH12N); D – trojfázová inklúzia Cpy+Ph+Sph v pyrite (nábrus ZH14N)

6.4. Zobrazenie pomocou katódovej luminiscencie

Použitie katódovej luminiscencie na výbrusoch odhalilo drobné inklúzie karbonátov a apatitov v pyrite (Obr. 12a-b), ktoré tvoria izolované inklúzie, alebo vyplňajú porušené zóny zrn pyritu a niekedy sú usporiadané v pravidelnom smere (Obr. 12d). Priemerný veľkostný rozsah inklúzií sa pohybuje od >20 μm do 100 μm . Na obr. 12b-e vstupujú do pyritu inklúzie apatitu jasno oranžovej farby distribuované rôznymi smermi. Kalcit vstupuje do pyritu v podobe jasno žltých inklúzií (Obr. 12a). Na

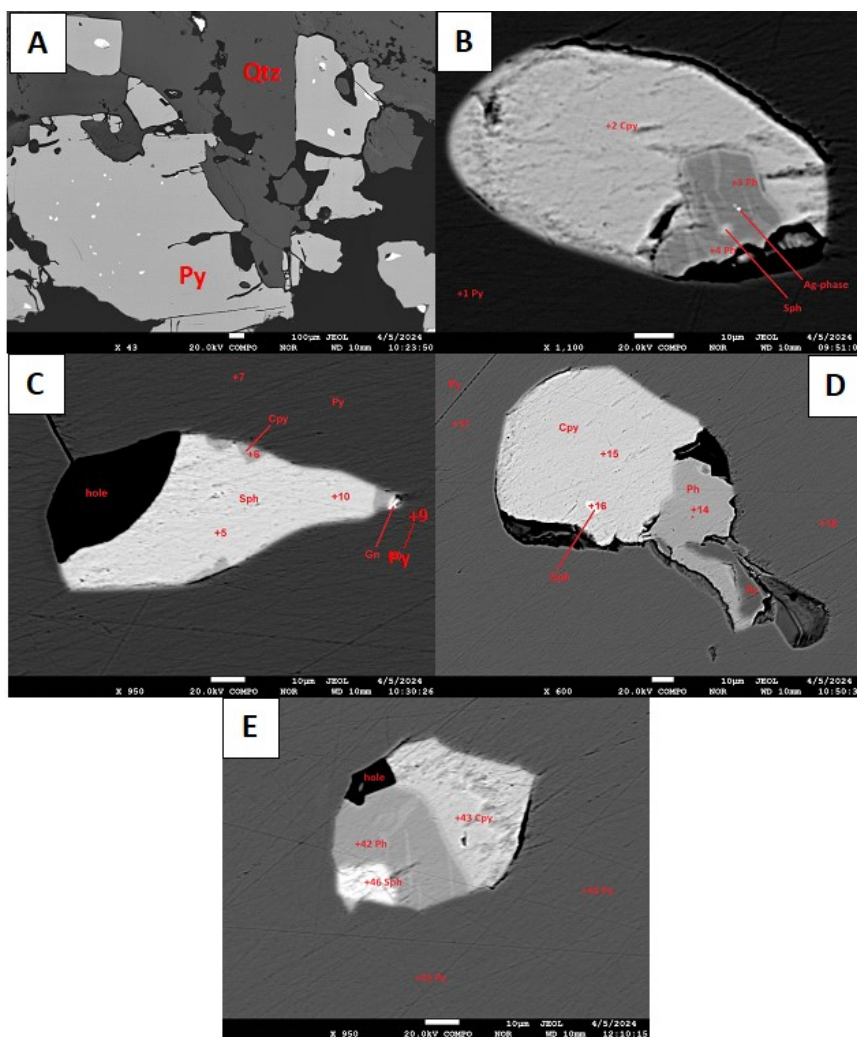
fotografiách CL-luminiscencie možno rozpoznať tmavomodré zrná draselných živcov lemujúce zrná pyritu (Obr. 12e), ílové minerály (kaolinit?) slabo modrej farby, a nakoniec miesta svetlej bledomodrej farby reprezentujúce diery po brúsení (rozdielnosť modrej farby reprezentujúcu danú zložku vystihuje Obr. 12a). V prázdnych miestach dier sa pravdepodobne nachádzal mäkký minerál a neustál proces vyhotovenia výbrusu. V prípade živcov je sporadicky zachovaný typický pozdĺžny tvar zrn (1 mm x 200 μ m) a dokonca aj dvojčatenie (Obr. 12c). Objavujú sa taktiež nedokonalosti výbrusu, ako napríklad zelené šmuhy zbrúseného lepidla, a taktiež sýto červené bodky, pravdepodobne úlomky brusiva (Obr. 12e-f).



Obrázok 12 - Snímky kvarcitu so sulfidmi z katódovej luminiscencie: A – inklúzie kalcitu (Cal; žlté) v pyrite, kontrast v odtieňoch modrej farby medzi živcami (Fsp), ílovými minerálmi (kaolinit?; Kln) a dierami vo výbruse (Hole); B – inklúzie apatitov (Ap; oranžové) náhodne rozmiestnených v pyrite; C – pozdĺžne minerály živcov, ktoré prelínajú pyrit plávajúci v kremennej matrix; D – oranžové inklúzie apatitu vstupujúce do pyritu v pravidelnom smere; E – inklúzia kalcitu v pyrite, ktorý lemujú modré živce v kremennej matrix a zelená šmuha zbrúseného lepidla; F – vady vo výbruse v podobe zelených šmúh od zbrúseného lepidla a maličkých červených abrazívnych fragmentov, ktoré lemujú okraje minerálov.

6.5. Pozorovanie v elektrónovom mikroskope

Chemická bodová mikroanalýza niekoľkých vzoriek zo „zlatého sloupu“ prebehla pomocou elektrónovej mikrosondy (WD analýza, JEOL). V prípade nábrusu ZH12N (Obr. 13) obsahovala sulfidická ruda niekoľko viacfázových inklúzií v pyrite, na ktoré bolo sústredené meranie. Charakter a fenomény obsiahnuté vo vzorkách boli zhodné alebo podobné s pozorovaním v optickom mikroskope. Inklúzie sú obvykle oválnych tvarov v priemernom veľkostnom rozsahu od 80 μm do 120 μm (Obr. 13). Zastúpené sú minerály chalkopyrit, pyrit, pyrhotin, sfalerit, galenit a kremeň s občasnými výskytmi živcov v základnej hmote. Zaujímavý je objav malého submikroskopického zrna rýdzeho striebra alebo Ag-sulfosoli, objekt sa poriadne nepodarilo analyzovať vzhľadom k jeho malej veľkosti (Obr. 13b).



Obrázok 13 – Snímky nábrusu ZH12N z elektrónového mikroskopu: A – minerály pyritu (Py; svetlé) obklopené kremennou matrix (Qtz) ; B – oválna inklúzia troch fáz v pyrite (Py): chalkopyritu (Cpy), pyrhotinu (Ph), sfaleritu (Sph) a submikroskopického objektu rýdzeho striebra (Ag) alebo sulfosoli; C – trojfázová inklúzia sfaleritu (Sph), chalkopyritu (Cpy) a galenitu (Gn) v pyrite (Py), diera v inklúzii (hole); D a E – inklúzie v pyrite (Py) obsahujúce fázu chalkopyritu (Cpy), pyrhotinu (Ph) a sfaleritu (Sph). Čísla na obrázkoch reprezentujú číslo chemickej analýzy.

6.6. Chemizmus minerálov

Z chemickej bodovej analýzy boli zaznamenané tieto prvky Fe, Co, Ni, Cu, Sb, Pb, Bi, Zn, Cd, As, S, Se, Au, Ag. Do interpretácie výsledkov z chemickej analýzy boli zahrnuté len prvky s obsahom vyšším ako detekčný limit. Analyzované boli štyri hlavné, a zároveň najčastejšie sa vyskytujúce minerály sulfidov vo vzorkách: pyrit (Tab. 2), chalkopyrit (Tab. 3), pyrhotin (Tab. 4) a sfalerit (Tab. 5).

Pyrit má empirický vzorec $(\text{Fe}_{0,98}\text{Zn}_{0,07})_{1,05}\text{S}_2$ s prímiesou malou kobaltu a medi (Tab. 2). V troch analýzach nad medzou detekcie bol zaznamenaný priemerný obsah Au 268 ppm. Analýzy 7 a 17 zaznamenali priemerný obsah Ag 181 ppm. Najvyšší podiel prímiesi zinku (74 200 ppm) je v pyrite v meraní č. 9, kontaminácia z blízkeho sfaleritu nie je v tomto prípade vylúčená (Obr. 13c).

V chalkopyrite (priemerný empirický vzorec $\text{Cu}_{0,95}\text{Fe}_{1,02}\text{S}_{2,03}$) sú v malom množstve obsiahnuté prímiesi Co, Ni, Sb, Pb, Au, Ag. Merané body v chalkopyrite obsahujú v priemere 318 ppm Au.

Pyrhotin so vzorcom $(\text{Fe}_{0,934}\text{Co}_{0,001}\text{Cu}_{0,003}\text{Zn}_{0,001})_{0,939}\text{S}_{1,06}$ je zobrazený v podobe inklúzií na Obr. 13b,d,e. V prípade inklúzií na obr. 13b sa v pyrhotine nachádza submikroskopický objekt buď rýdzeho striebra alebo sulfosoli striebra.

Sfalerit s empirickým vzorcom $(\text{Zn}_{0,795}\text{Fe}_{0,184}\text{Cu}_{0,027}\text{Au}_{0,001})_{0,999}(\text{S}_{0,987}\text{Cd}_{0,002})_{0,989}$, je podľa meraní najvýznamnejší nositeľ zlata v študovaných vzorkách. V nábruse ZH12N je priemerný obsah zlata v sfalerite 2169 ppm.

Tabuľka 2 – chemické zloženie pyritu a prepočet na empirický vzorec

Pyrit											
	Analýza	1	7	9	13	17	18	44	45	Priemer	
hm. %	Fe	46,18	46,39	40,15	46,22	46,37	46,38	46,31	46,30	45,54	
	Co	0,04	0,06	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	
	Cu	0,00	0,00	0,09	0,04	0,02	0,00	0,01	0,00	0,02	
	Sb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	
	Bi	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	
	Zn	0,00	0,05	7,42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,93
	Cd	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
	As	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
	S	53,75	53,45	52,24	53,70	53,53	53,57	53,57	53,61	53,61	53,43
	Au	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01
	Ag	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Suma	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
a.p.f.u.	Fe	0,991	0,997	0,875	0,992	0,996	0,996	0,995	0,994	0,98	
	Co	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,00	
	Cu	0,000	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	
	Sb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	
	Bi	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	
	Zn	0,000	0,001	0,138	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,02	
	Cd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	
	As	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	
	S	2,008	2,000	1,984	2,007	2,002	2,003	2,004	2,005	2,00	
	Au	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	
	Ag	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	
	Suma	3	3	3	3	3	3	3	3	3,00	

Tabuľka 3 – chemické zloženie chalkopyritu a prepočet na empirický vzorec

Chalkopyrit								
	Analýza	2	6	8	12	15	43	Priemer
hm. %	Fe	30,48	34,74	30,92	30,49	30,40	30,64	31,28
	Co	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03
	Ni	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
	Cu	34,28	27,94	33,35	33,67	34,19	34,19	32,94
	Sb	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Pb	0,00	0,05	0,21	0,00	0,00	0,04	0,05
	S	35,14	37,12	35,44	35,81	35,37	35,05	35,65
	Au	0,04	0,06	0,05	0,00	0,00	0,04	0,03
	Ag	0,01	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
	Suma	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
a.p.f.u.	Fe	1,000	1,120	1,013	0,996	0,996	1,006	1,02
	Co	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,00
	Ni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
	Cu	0,989	0,792	0,961	0,966	0,985	0,987	0,95
	Sb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
	Pb	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,00
	S	2,009	2,085	2,023	2,037	2,018	2,005	2,03
	Au	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
	Ag	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
	Suma	4	4	4	4	4	4	4,00

Tabuľka 4 – chemické zloženie pyrrhotinu a prepočet na empirický vzorec

Pyrrhotin							
	Analýza	3	4	11	14	42	Priemer
hm. %	Fe	60,06	60,11	60,32	60,45	60,46	60,28
	Co	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06
	Ni	0,00	0,01	0,02	0,02	0,04	0,02
	Cu	0,66	0,32	0,12	0,07	0,08	0,25
	Sb	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Pb	0,05	0,05	0,07	0,04	0,00	0,04
	Bi	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01
	Zn	0,00	0,13	0,00	0,00	0,06	0,04
	Cd	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
	S	39,15	39,26	39,40	39,35	39,30	39,29
	Au	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ag	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
	Suma	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
a.p.f.u.	Fe	0,932	0,932	0,934	0,936	0,936	0,934
	Co	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
	Ni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
	Cu	0,009	0,004	0,002	0,001	0,001	0,003
	Sb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Bi	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Zn	0,000	0,002	0,000	0,000	0,001	0,001
	Cd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	S	1,058	1,060	1,063	1,061	1,060	1,060
	Au	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Ag	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Suma	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000

Tabuľka 5 – chemické zloženie sfaleritu a prepočet na empirický vzorec

Sfalerit						
	Analýza	5	10	16	46	Priemer
hm. %	Fe	8,41	8,98	13,75	11,59	10,68
	Co	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
	Ni	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
	Cu	0,02	0,05	7,12	0,06	1,81
	Pb	0,03	0,06	0,00	0,00	0,02
	Zn	58,30	57,86	45,46	53,81	53,86
	Cd	0,35	0,33	0,30	0,36	0,33
	S	32,81	32,61	33,28	32,60	32,82
	Au	0,09	0,10	0,07	0,62	0,22
	Ag	0,00	0,00	0,02	0,97	0,25
	Suma	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
a.p.f.u.	Fe	0,146	0,156	0,235	0,201	0,184
	Co	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Ni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Cu	0,000	0,001	0,107	0,001	0,027
	Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Zn	0,862	0,856	0,664	0,798	0,795
	Cd	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
	S	0,989	0,984	0,991	0,986	0,987
	Au	0,000	0,000	0,000	0,003	0,001
	Ag	0,000	0,000	0,000	0,009	0,002
	Suma	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000

7. Diskusia

7.1. Zlato na ložiskách VMS

V dnešnej dobe sa pod pojmom vulkanogénne masívne sulfidy myslia ložiská zinku, medi, olova, ktoré vznikajú na morskom dne, alebo v jeho blízkosti. Niektoré ložiská VMS sú obohatené zlatom, a to sa z rudy získava ako vedľajší produkt. Mercier-Langevin et al. (2011) analyzovali 513 svetových ložísk VMS a tvrdia, že geometrický priemer obsahu zlata v týchto ložiskách je 0,76 g/t. Za zlatonosné ložiská sa považujú komplexy VMS obsahujúce viac ako 3,46 g/t Au alebo 31 t Au. Väčšina ložísk VMS sa však vyznačuje relatívne nízkymi obsahmi zlata (v priemere menej ako 2 g/t Au). Z analyzovaných 513 svetových ložísk VMS patrí 18 z nich medzi 10 % najvýznamnejších ložísk zlata na svete z hľadiska obsahu v g/t. Každé z týchto 18 ložísk obsahuje viac ako 45 t zlata, a to predstavuje približne 64 % z celkového množstva zlata obsiahnutého v ložiskách VMS na celom svete (Mercier-Langevin et al., 2011).

Zlato sa vyskytuje v rôznych typoch VMS, čo môže znamenať, že pri mineralizácii nehrajú hlavnú rolu hostiteľské horniny, ale mineralizačné procesy (napr. pôvod, zloženie a teplota fluid). Zlato sa v rudách vyskytuje ako makroskopické natívne zlato, zlato viazané v teluridoch, alebo v systémoch s Bi (Au-Bi, Au-Bi-Te-(S), a iné). Procesy spojené s výskytom zlata na ložiskách VMS môžeme rozdeliť na primárne (priamo súvisiace so vznikom VMS rúd a ložísk), sekundárne (vplyv metamorfózy a deformácie) a terciérne (zvetrávacie a supergénne procesy).

1) Primárne procesy

Pôvod zlata a procesy migrácie/redistribúcie zlata v rámci niekoľkonásobného modelu vzniku ložísk VMS popisuje Fuchs et al. (2019). Títo autori vyzdvihujú, že proces mineralizácie zlata riadia zložité fyzikálno-chemické procesy, ktoré ovplyvňujú teplotu, redoxný stav a pH. V hydrotermálnom systéme nad 200 °C sa zlato najviac vyskytuje v podobe AuHS^0 , a pri vyšších teplotách začína dominovať stabilnejší roztok AuHS_2^- . Stabilita týchto komplexov v daných podmienkach je ovplyvnená hlavne teplotou, pH a redoxným stavom. Každé geologické prostredie v spomínanom modeli definuje rozdielne podmienky, v ktorých sa zlato vyzrážalo. Napríklad v systéme stredoocéánskych chrbtov sa zlato ukladá pri nižších teplotách (cca 155 °C) v dôsledku stability komplexov AuHS^0 a AuHS_2^- pri miernom pH a $f\text{O}_2$. Výsledkom tohto procesu môže byť polymetalická mineralizácia Zn-Au. V ultramafických systémoch sa zlato začne zrážať pri teplotách okolo 250 °C, v dôsledku nižšej stability AuHS^0 pri nízkom $f\text{O}_2$. Prejavom je vysokoteplotná mineralizácia Cu-Au. Špecifické sú taktiež sedimentárne systémy s vysokým pH, v ktorých sa zlato po vyzrážaní sulfidov udržuje v roztoku dlhšiu dobu pri teplotách okolo 70 °C.

Poulsen a Hannington (1996) v tomto kontexte uvádzajú tri procesy ovplyvňujúce koncentráciu a výskyt zlata na ložiskách VMS. Prvým procesom je chemické vyzrážanie zlata z hydrotermálnych fluid. Tento proces môže prebiehať pri nižších (cca 140 °C) aj vyšších (cca 280 °C) teplotách. V prípade zmiešania redukovaných hydrotermálnych fluid a morskej vody zlato migruje ako bisulfidový komplex a vytvára nízkoteplotné mineralizácie. Príkladom nízkoteplotného ložiska je ložisko Eskay Creek v Kanade o veľkosti 2,49 Mt rudy s obsahom zlata 44,38 g/t (Gosselin et al., 2007). Vikentyev et al. (2004), Poulsen a Hannington (1996) tvrdia, že zlato môže pri vyššej teplote hydrotermálneho roztoku putovať skrz sulfidovú kopu ako chloridový komplex.

Medzi ďalšie procesy, ktoré môžu ovplyvniť koncentráciu a výskyt zlata na ložiskách VMS patrí var fluid trvajúci behom ich výstupu a odplynenia volatilných komponent z hlbinného magmatického zdroja. Obidva procesy vedú k produkcii fluid akými sú CO₂, H₂, H₂S, SO₂. Tie sa následne disociujú v hydrotermálnom roztoku a menia jeho pH a redoxný stav, čo má zásadný vplyv jak na stabilitu Au-komplexov, tak na množstvo vyzrážaného zlata (Fuchs et al., 2019).

V poslednej dobe sa objavujú práce, ktoré priamo zdôrazňujú magmatický pôvod veľkej časti prvkov, vrátane Au, na ložiskách VMS. Napríklad Zhang et al. (2021) tvrdí, že zloženie izotopov síry ($\delta^{34}\text{S} = -3,3\text{‰}$ až $2,3\text{‰}$ CDT) v sulfidoch ložiska Huangtan ukázalo, že zdroje síry pochádzali najmä z magmatickej síry. A preto predpokladajú magmatický pôvod kovov v týchto fluidách. Predchádzajúce práce naopak predpokladali dominantný pôvod síry z morskej vody (rozpustený morský sulfát) a za zdroj kovov v hydrotermálnom fluide procesy vylúhovania akcesorických sulfidov počas rozsiahlej regionálnej migrácie fluid oceánskou kôrou.

2) Sekundárne procesy

Redistribúciu zlata na ložiskách VMS rúd vo vzťahu k metamorfóze popisujú viacerí autori (Mercier-Langevin et al., 2007; Tajeddin et al., 2019; Cave, et al., 2019). V dôsledku tlakovo teplotných zmien, ktoré behom metamorfózy na rudné štruktúry pôsobia, prebieha rekryštalizácia minerálov nesúcich Au vo svojej štruktúre alebo vo forme mikro inklúzií. Rekryštalizácia postupne spôsobí redistribúciu zlata, obvykle len v mierke jednotlivých rudných telies (t.j. vzdialenosti prvých metrov). Príkladom tohto procesu môžu byť remobilizované chalkopyritové žily na ložisku LaRonde Penna v Kanade (Mercier-Langevin et al., 2007), rekryštalizácia pyritu a vznik elektra na ložisku Barika v Iráne (Tajeddin et al., 2019), alebo zlato remobilizované z arzenopyritu na ložisku Dublin Gulch v Kanade (Cave et al., 2019). Dergachev a Ermin (2018) tvrdia, že vo všetkých známych ložiskách VMS došlo k obohateniu zlatom už v synvulkanickom štádiu (t.j. behom primárnych procesov), a že regionálna metamorfóza mohla viesť len k čiastočnej remobilizácii a redepozícii zlata.

V nadväznosti na zlato obsiahnuté v niektorých ložiskách VMS, by mohla existovať určitá zhoda v kontexte ložiska ZH–Západ. Ložiská VMS a ložisko ZH–Západ vznikali v podobnom prostredí, a oba sa klasifikujú ako sedimentárne exhalačné (SEDEX), ale predsa sa líšia. VMS sú proximálne exhalačné a obsahujú prevažne meď a zinok, a taktiež sú v regionálnom rozsahu objemovo menšie ako ložiská SEDEX (Evans, 1993). Tie vznikali v hlbokých sedimentárnych panvách, do ktorých sa muselo naakumulovať niekoľko kilometrov kyslíku bez sedimentu, v mineráloch zložených dominuje olovo, zinok a striebro. Systémy SEDEX sa považujú za distálne exhalačné a v rude dominuje olovo, zinok a striebro (Evans, 1993).

7.2. Zlato na ložisku ZH-Západ

Ložisko ZH-Západ je podľa Chlupáča et al. (2011) klasifikované ako sedimentárne exhalačné ložisko typu Lahn-Dill, v ktorom ruda vznikala prínosom kovov z hydrotermálnych fluid a vulkanických exhalátov. Podrobnejšiu charakteristiku týchto ložisiek rozoberá (Schmitt et al., 2023). Zelinger et al. (1998) tvrdí, že rudné telesá na ložisku ZH-Západ vznikli v dôsledku aktivity hydrotermálne sedimentárnych procesov a čiastočne hydrotermálne impregnačných procesov v prostredí, do ktorého bol vnášaný terigénny a vulkanoklastický materiál v období devónu. Tento autor ďalej uvádza, že ekonomicky významné akumulácie rúd sú sústredené do zón štruktúrnej predispozície (prevažne vrásové ohyby) a akumulácie zlata definujú oxidačné zóny supergénneho nabohatenia. Fojt et al. (1987) a Brhel et al. (1989) poukazujú na výskyt remobilizovaného zlata v dôsledku metamorfózy, ktorá spôsobila rekryštalizáciu minerálov nesúcich zlato. Nositeľmi zlata sú zväčša pyrit a chalkopyrit, sfalerit a pyrhotin sú o mnoho menej častými nositeľmi zlata. Brhel et al. (1989) ďalej tvrdí, že približne 30 % Au je štruktúrne naviazané v pyrite a zostávajúcich 70 % Au sa vyskytuje vo forme submikroskopických inklúzií.

Hostiteľské horniny ložiska ZH-Západ (prevažne kvarcity) a podobne aj primárna sulfidická mineralizácia VMS typu prekonalí nižší až stredný stupeň metamorfózy (na rozhraní chloritovej a biotitovej isogrady) a deformácie. Vo vzorkách sa to prejavilo v podobe duktilne deformovaných zrn kremeňa a krehko deformovaných živcov lemujúcich zrná pyritu (Obr. 10e, 12e) a pravdepodobne tiež rekryštalizáciou zrn pyritu.

Natívne zlato nebolo vo vzorkách mnou študovaných spozorované ani mikroskopicky ani makroskopicky. Prítomnosť zlata v sulfidoch bola potvrdená iba prostredníctvom elektrónovej analýzy (WD). Približne v polovici analýz bol obsah zlata pod detekčným limitom metódy (cca 200 ppm Au). Priemerné hodnoty obsahov Au v sulfidoch z meraní, ktoré boli nad detekčným limitom sú nasledovné: pyrit 268 ppm Au, chalkopyrit 318 ppm Au, sfalerit 2169 ppm Au. Vzhľadom na to, že pri pozorovaní

vzoriek v elektrónovom mikroskope (BSE snímky) neboli ani v jednom prípade odhalené mikroinklúzie submikroskopického zlata v sulfidoch, môžeme tvrdiť, že analyzované obsahy zlata sú prejavmi tzv. „neviditeľného zlata“. O submikroskopickom zlate hovorí aj Večeňa a Večeňová (2010), ktorý tvrdia, že „neviditeľné zlato“ je najviac obsiahnuté v pyrite, ale taktiež podradne v chalkopyrite, sfalerite, arzenopyrite a v Ag-mineráloch. Vzhľadom k faktu, že pyrit je najviac sa vyskytujúci sulfidový na ložisku, dá sa predpokladať, že väčšina primárneho Au na ložisku je viazaná práve na pyrit.

Zo „zlatého sloupu“ je známy aj výskyt supergénneho zlata, ktoré je prejavom procesov rozpúšťania a zrážania zlata pôsobením chladných meteorických roztokov. Tento fakt spomína napr. Zelinger et al. (1998). Vzorky tohto druhu zlata som k dispozícii nemal, čiže zlato supergénneho pôvodu nie je predmetom tejto práce.

8. Záver

Na svete je známych takmer 800 ložísk VMS, ktoré obsahujú rôzne koncentrácie Cu, Zn, Pb, Ag a Au. Rudné telesá sa formujú v blízkosti morského dna prostredníctvom hydrotermálnych prieduchov, ktoré svojim opätovným prirastaním vytvárajú sulfidové kopy, v ktorých sa vytvárajú minerálne asociácie masívnych sulfidov (pyrit, chalkopyrit, sfalerit, galenit). Rešeršná štúdia sa zaoberala hlavne ložiskami VMS zlatom obohatených. V kontexte obohatenia VMS zlatom sú rozhodujúce procesy, ktoré definujú za akých podmienok a akým spôsobom sa zlato vyzráža. Obsah zlata v týchto ložiskách je v celosvetovej mierke veľmi premenlivý. V priemere má väčšina ložísk VMS obsah zlata menší než 2 g/t, ale v niektorých ložiskách je obsah zlata vyšší než 30 g/t.

V praktickej štúdií vzoriek kvarcitickej horniny zo „zlatého sloupu“ z ložiska ZH-Západ boli mikroskopicky spozorované rudné minerály ako pyrit, chalkopyrit, sfalerit a pyrhotin. Nerudnú zložku vzoriek tvorí kremeň s ojedinelým výskytom živcov. Približne 90 % rudnej zložky vo vzorkách zastupuje pyrit ($(\text{Fe}_{0,98}\text{Zn}_{0,07})_{1,05}\text{S}_2$) s priemerným obsahom zlata 268 ppm, v meraniach nad detekčným limitom. Na základe analýzy študovaných vzoriek sa zlato v pyrite vyskytuje ako submikroskopické („neviditeľné“) zlato, ale aj v inklúziách chalkopyritu a sfaleritu v pyrite. Chalkopyrit ($\text{Cu}_{0,95}\text{Fe}_{1,02}\text{S}_{2,03}$) má v meraniach nad detekčným limitom priemerný obsah zlata 318 ppm, sfalerit ($(\text{Zn}_{0,795}\text{Fe}_{0,184}\text{Cu}_{0,027}\text{Au}_{0,001})_{0,999}(\text{S}_{0,987}\text{Cd}_{0,002})_{0,989}$) až 2169 ppm. V pyrhotine ($(\text{Fe}_{0,934}\text{Co}_{0,001}\text{Cu}_{0,003}\text{Zn}_{0,001})_{0,939}\text{S}_{1,06}$) bodová chemická analýza nezaznamenala výskyt zlata. Pozoruhodným zistením, zo snímok z katódovej luminiscencie, sú mikroinklúzie kalcitu a apatitu, ktoré sa nachádzajú výhradne v pyrite.

9. Zoznam použitej literatúry

Allen R.L., Tornos F. a Peter J.M., 2011. A thematic issue on the geological setting and genesis of volcanogenic massive sulfide (VMS) deposits. *Mineralium Deposita* (2011) 46, s. 429–430.

Barnes, J. W. (John Wykeham), 1988. *Ores and Minerals: Introducing Economic Geology* / J.W. Barnes. Open University Press.

Barrie C. T. a Hannington M. D., 1999. Volcanic-associated massive sulfide deposits: Processes and examples in modern and ancient settings - Chapter 1: Classification of Volcanic-Associated Massive Sulfide Deposits Based on Host-Rock Composition, *Reviews in Economic Geology* vol. 8.

Bernard J.H., 1991. Empirical types of ore mineralizations in the Bohemian Massif. Czech Geological Survey, Prague., 181 str.

Bernard J.H., Pouba Z. et al., 1986. Rudní ložiska a metalogeneze československé části Českého masívu, s. 243-252, ISBN: 978-80-7075-811-3.

Brhel P., Kalenda F., Albrechtová E., Galgánek J., Grygárek J., Kouril T., Stanek F., Mátl M., Schejbal C., Honek J. a Pavlík R. (1989): Zlaté Hory – západ – III. patro, predbežný pruzkum. Závěrečná zpráva s výpoctem zásob.—MS. Unigeo Ostrava, závod Zlaté Hory. [Geofond FZ006288].

Cave B.J., S. Barnes, I.K. Pitcairn , P.J. Sack , H. Kuikka , S.C. Johnson a Ch.J. Duran, 2019. Multi-stage precipitation and redistribution of gold, and its collection by lead-bismuth and lead immiscible liquids in a reduced-intrusion related gold system (RIRGS); Dublin Gulch, western Canada - *Ore Geology Reviews* 106, s. 28–55.

Chlupáč I., Brzobohatý R., Kovanda J. a Stráník Z., 2011. *Geologická minulost České republiky*, ISBN: 978-80-200-1961-5.

Dergachev A. L. a Eremin N. I., 2018. Volcanogenic Massive Sulfide Deposits Enriched in Gold, *Moscow University Geology Bulletin*, vol. 73, issue 4, s. 325-332.

Drábková E., 1974. Statistické parametry a morfolgie rudních těles ložiska Zlaté Hory – Západ, rigorózní práce Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, katedra ložisek nerostných surovin.

Eldridge C.S., Barton P.B. Jr. a Ohmoto H., 1983. Mineral textures and their bearing on formation of the Kuroko orebodies. In Ohmoto H. & Skinner 8.1. (eds), *Kuroko and Related Volcanogenic Massive Sulphide Deposits*, *Econ. Geol. Monogr.*, 5, s. 241-281.

Evans A. M., 1993. *Ore Geology and Industrial Minerals An Introduction*, third edition, ISBN: 0-632-02953-6

Fojt B., Hauk J., Vodová E. (1987): Zlato Jeseníckých stratiformních ložisek. — In: Jarkovský, J. a Benka, J., eds.: *Zlato v Západných Karpatoch, jeho geochemia, mineralógia, metalogenéza, ložiská*. Geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava.

Fuchs S., Hannington M.D. a Petersen S., 2019. Divining gold in seafloor polymetallic massive sulfide systems. *Mineral. Deposita* 54, s. 789–820.

Galley A.G., Hannington M.D. a Jonasson I.R., 2007. Volcanogenic massive sulphide deposits, in Goodfellow, W.D., ed., Mineral Deposits of Canada: A Synthesis of Major Deposit-Types, District Metallogeny, the Evolution of Geological Provinces, and Exploration Methods: Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication No. 5, s. 141-161.

Gosselin P., Dubé B., Hannington M. D., Galley A. G., 2007. Gold-rich volcanogenic massive sulphide deposits. Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication. 5., s. 75-94.

Hannington M.D., Galley A.G., Herzig P.M. a Petersen S., 1998. Comparison of the TAG mound and stockwork complex with Cyprus- type massive sulfide deposits; Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results Volume 158, College Station, TX, s. 389- 415.

Hannington M.D., Poulsen K.H., Thompson J.F.H. a Sillitoe, R.H., 1999. Volcanogenic gold in massive sulfide environment: Reviews in Economic Geology, v. 8, s. 325-356.

Huang W., Liang J., Lu J., Hou F., Li P. a Cui R., 2023. Distribution of gold derived from hydrothermal fluids on the modern seafloor and its impact on the gold budget of seawater, *Frontiers in Marine Science*.

Huston D.L. a Large R.R., 1989. A chemical model for the concentration of gold in volcanogenic massive sulphide deposits. *Ore Geol. Rev.*, 4, s. 171-200.

Huston D.L., 2000. Gold in volcanic-hosted massive sulfide deposits; distribution, genesis, and exploration, in Hagemann S.G. ed., *Gold in 2000: Reviews in Economic Geology*, vol. 13, s. 401-426.

Massoth G. J., de Ronde C.E.J., Butterfield D. A. et al., 2011. Submarine hydrothermal activity and gold rich mineralization at Brothers Volcano, Kermadec Arc, New Zealand, *Mineralium Deposita* 46, s. 541–584.

Mercier-Langevin P., Dubé B., Hannington M.D., Davis D.W., Lafrance B. a Gosselin G., 2007. The LaRonde Penna Au-Rich Volcanogenic Massive Sulfide Deposit, Abitibi Greenstone Belt, Quebec: Part I. Geology and Geochronology, *Economic Geology*, v. 102, s. 585–609.

Mercier-Langevin P., Hannington M. D., Dubé B., a Bécu V., 2011. The gold content of volcanogenic massive sulfide deposits. *Mineralium Deposita*, vol. 46, no. 5–6, s. 509–539.

Morgan L.A., 2012. Geophysical characteristics of volcanogenic massive sulfide deposits in volcanogenic massive sulfide occurrence model: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5070 –C, chap. 7, 16 str.

Panovský K., 1964. Závěrečná zpráva o výpočtu zásob rud barevných kovů na ložisku Zlaté Hory – Západ. – Npubl. Geofond FZ 4706.

Pisutha-Arnond V. a Ohmoto H., 1983. Thermal history, chemical and isotopic compositions of the ore-forming fluids responsible for the Kuroko massive sulfide deposits in the Hokuroku district of Japan. In Ohmoto H. a Skinner B.I. (eds), *Kuroko and Related Volcanogenic Massive Sulphide Deposits*, *Econ. Geol. Monogr.*, 5, s. 523-558.

Poulsen K.H. a Hannington M.D., 1996. Volcanic-associated massive sulphide gold, *Geology of Canadian mineral deposit types*; Eckstrand, O.R. (ed.); Sinclair, W.D. (ed.); Thorpe, R.I. (ed.). Geological Survey of Canada, *Geology of Canada Series no. 8*, s. 183-196.

Rajlich P., 1971. Posloupnost a charakter plikativních deformací v severovýchodní části desenské antiformy. – Geologická práce, Zprávy 57, 91-103, 1971.

Schmitt L., Kirnbauer T., Angerer T. et al., 2023. Genesis of Devonian volcanic-associated Lahn-Dill-type iron ores – part I: iron mobilisation and mineralisation style. *Miner Deposita*.

Tajeddin H.A., Rastad E., Yaghoupour A., Maghfouri S., Peter J.M., Goldfarb R. a Mohajjel M., 2019. The Barika gold-bearing Kuroko-type volcanogenic massive sulfide (VMS) deposit, Sanandaj-Sirjan zone, Iran - *Ore Geology Reviews* 113, 103081.

Tišnovský Z., 1961. Zpráva o výpočtu zásob rud barevných kovů na ložisku Zlaté Hory – Západ (Štola Mír). – Npubl. Geofond, FZ 4121.

Tomkins A. G. a Mavrogenes J. A., 2001. Redistribution of Gold within Arsenopyrite and Löllingite during Pro- and Retrograde Metamorphism: Application to Timing of Mineralization, *Economic Geology* Vol. 96, s. 525–534.

Večeřa J. a Večeřová V., 2010. Historie zlatohorských dolů/History of mining in Zlaté Hory, str. 12-13, ISBN: 80-903141-2-0

Vikentyev I. V., M.A. Yudovskaya, A.V. Mokhov, A.L. Kerzin a A.I. Tsepin, 2004. Gold and PGE in massive sulfide ore of the Uzelginsk deposit, southern Urals, Russia - *The Canadian Mineralogist* Vol. 42, s. 651-665.

Zelinger O. et al., 1998. RD Jeseník 1958-1998, s. 69-72, IC 4952.

Zhang Z., Xinxia G., Fuquan Y., Zhixin Z. a Qiangfen X., 2021. Gold enrichment and the Au–Te association in the Huangtan Au–Cu–Zn volcanogenic massive sulfide deposit, Kalatag, East Tianshan, China: An in-situ LA–ICP–MS analysis, *Ore Geology Reviews* Volume 138, 104407.