

Univerzita Karlova

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



Agnessa Ignasheva

Stopové prvky v scheelitu a jeho luminiscenční charakteristiky jako nástroj pro vyhledávání
rudních ložisek

Trace elements in scheelite and its luminescence characteristics as an exploration tool of ore
deposits

Bakalářská práce

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

Praha, 2024

Prohlášení

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

V Praze dne, 29. 7. 2024

Podpis

Poděkování

V první řadě chci poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce doc. RNDr. Jiřímu Zachariášovi, Ph.D. za výtečné vedení, trpělivost a odborné rady při tvorbě této práce. Také bych chtěla poděkovat své rodině a blízkým, kteří mě podporovali a motivovali.

Abstrakt

Tato studie se zaměřuje na analýzu scheelitu z osmi geneticky odlišných lokalit v Českém masivu, za použití katodové luminiscence (CL) se studenou katodou za účelem prakticky ověřit, zda by případné odlišnosti luminiscenčních spekter bylo možné využít při prospekci rudních ložisek nebo pro studium podmínek vzniku těchto mineralizací.

Vzorky byly rozděleny do tří základních kategorií podle způsobu vzniku: 1) magmaticko – hydrotermální mineralizace, která se dále dělí do tří podskupiny: a) pozdně variské Sn – W granity saxothuringika (vzorky W3 a W6); b) horniny v poličském krystaliniku s lokálním vývojem pegmatitů a skarnů (W7); c) W – skarnové mineralizace vázané prostorově a pravděpodobně i geneticky na granity středočeského plutonu (W4; W8); 2) žilné hydrotermální mineralizace vázané na fluida metamorfního nebo metamorfně – magmatického původu (W5; W2); 3) stratiformní mineralizace v moldanubiku přetištěné regionální – metamorfózou (W1).

Absolutní intenzita CL spekter scheelitu je ovlivňována přítomností WO_4^{2-} skupiny. Většina vzorků vykazuje podobné průměrné hodnoty maximální intenzity CL spekter, s menšími odlišnostmi u několika vzorků. Vzorek W3 (Cínovec) vykazoval nejnižší hodnoty maximální intenzity CL, zatímco vzorek W7 (Budislav) naopak nejvyšší.

Vzorky W1 (Kašperské Hory), W2 (Obří důl), W4 (Vrbík), W6 (Krupka), W7 (Budislav) a W8 (Chlumy) vykazovaly podobné spektrální charakteristiky s dominantním širokým pásem v rozmezí 430 až 460 nm způsobeným skupinou WO_4^{2-} . U vzorku W1 některá CL spektra vykazovala posun z pozice 435 nm k vyšším vlnovým délkám. Pásky charakteristické pro prvky vzácných zemin byly nevýrazné nebo zcela chyběly. Výjimkou jsou vzorky W3 (Cínovec) a W5 (Jílové u Prahy), kde kromě hlavního pásu odpovídajícího luminiscenci způsobené skupinou WO_4^{2-} byly přítomny i výrazné úzké pásky prvků vzácných zemin (Eu^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} a Nd^{3+}). CL spektra vzorku W3 navíc vykazovala výrazný posun hlavního pásu z pozice 435 nm k vyšším vlnovým délkám (až k 525 nm).

Klíčová slova: scheelit, katodová luminiscence, stopové prvky.

Abstract

This study focuses on the analysis of scheelite from eight genetically distinct localities in the Bohemian Massif using cathodoluminescence (CL) with a cold – cathode, in order to practically assess whether any differences in luminescence spectra could be utilized in ore deposits prospecting or in studying the conditions of mineralization formation.

The samples were divided into three basic categories according to their origin: 1) magmatic – hydrothermal mineralization, which is divided into three subgroups: a) late Variscan Sn – W granites of Saxothuringian region (samples W3 and W6); b) rocks in the poličské krystalinikum with local development of pegmatites and skarns (W7); c) W – skarn mineralization that is spatially and likely genetically related to granites of the Central Bohemian Pluton (W4; W8); 2) vein hydrothermal mineralizations associated with fluids of metamorphic – magmatic or metamorphic origin (W5; W2); 3) stratiform mineralizations in the Moldanubian region affected by regional metamorphism (W1).

The absolute maximum intensity of the CL spectra of scheelite corresponds to the influence of the WO_4^{2-} group. The analysis revealed slight variability in the intensity of the CL spectra between individual samples. Sample W3 (Cínovec) showed the lowest CL intensity values, while sample W7 (Budislav) showed the highest.

Samples W1 (Kašperské Hory), W2 (Obří důl), W4 (Vrbík), W6 (Krupka), W7 (Budislav), and W8 (Chlumy) showed similar spectral characteristics with a dominant broad band in the range of 430 to 460 nm, corresponding to luminescence caused by the WO_4^{2-} group. In sample W1, some CL spectra showed a noticeable shift from the position of 435 nm to higher wavelengths. Bands characteristic of rare earth elements were faint or completely absent. The exceptions are samples W3 (Cínovec) and W5 (Jílové u Prahy), where, in addition to the main band corresponding to luminescence caused by the WO_4^{2-} group, there were also distinct narrow bands of rare earth elements (Eu^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} and Nd^{3+}). The CL spectra of sample W3 also showed a noticeable shift of the main band from the position of 435 nm to higher wavelengths (up to 525 nm).

Key words: scheelite, cathodoluminescence, trace elements.

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Katodoluminiscence	2
2.1	LUMINISCENCE	2
2.2	HISTORIE KATODOLUMINISCENCE	2
2.3	KATODOLUMINISCENČNÍ MIKROSKOPIE	3
2.3.1	<i>Studená katoda.....</i>	<i>4</i>
2.3.2	<i>Horká katoda.....</i>	<i>4</i>
2.4	KATODOLUMINISCENČNÍ SPEKTROSKOPIE.....	5
2.4.1	<i>Interakce elektronů se vzorkem</i>	<i>6</i>
2.5	HYPERSPEKTRÁLNÍ LUMINISCENCE.....	7
2.6	VYUŽITÍ KATODOLUMINISCENCE	8
3	Scheelit.....	10
4	Stopové prvky	11
4.1	STOPOVÉ PRVKY V SCHEELITU	12
4.1.1	<i>Geochemické charakteristiky scheelitu z různých typů ložisek.....</i>	<i>12</i>
4.1.2	<i>Variace stopových prvků v scheelitu na ložisku Meguma (Kanada).....</i>	<i>14</i>
4.1.3	<i>Variabilita chemického složení scheelitu v měřítku jednotlivého zrna</i>	<i>16</i>
4.1.4	<i>CL spektra scheelitu a jejich interpretace</i>	<i>18</i>
4.1.5	<i>Aplikace časově rozlišené luminiscenční spektroskopie v scheelitů</i>	<i>21</i>
5	Metodika.....	23
5.1	VÝBĚR LOKALIT A VZORKŮ	23
5.2	ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA VZORKŮ	23
5.3	KATODOVÁ LUMINISCENCE – FOTODOKUMENTACE A SPEKTROSKOPIE	23
6	Výsledky	24
6.1	ZÁKLADNÍ POPIS STUDOVANÝCH VZORKŮ.....	24
6.1.1	<i>Vzorek W1 – Kašperské Hory, Šumava</i>	<i>24</i>
6.1.2	<i>Vzorek W2 – Obří důl, Krkonoše.....</i>	<i>25</i>
6.1.3	<i>Vzorek W3 – Cínovec, Krušné hory.....</i>	<i>26</i>
6.1.4	<i>Vzorek W4 – Vrbík – Malý Bor.....</i>	<i>27</i>

6.1.5	<i>Vzorek W5 – Jilové u Prahy</i>	27
6.1.6	<i>Vzorek W6 – Krupka (důlní revír Knödel, štola Barbora), Krušné hory</i>	28
6.1.7	<i>Vzorek W7 – Budislav</i>	29
6.1.8	<i>Vzorek W8 – Chlumy (Nekvasovy)</i>	29
6.2	VÝSLEDKY CL SPEKTROSKOPIE STUDOVANÝCH VZORKŮ	29
6.2.1	<i>W1 (Kašperské Hory)</i>	29
6.2.2	<i>W2 (Obří důl)</i>	30
6.2.3	<i>W3 (Cínovec)</i>	31
6.2.4	<i>W4 (Vrbík)</i>	31
6.2.5	<i>W5 (Jilové u Prahy)</i>	32
6.2.6	<i>W6 (Krupka)</i>	33
6.2.7	<i>W7 (Budislav)</i>	33
6.2.8	<i>W8 (Chlumy)</i>	34
7	Diskuze	35
7.1	POROVNÁNÍ INTENZITY LUMINISCENCE SCHEELITU NA JEDNOTLIVÝCH LOKALITÁCH	35
7.2	POROVNÁNÍ JEDNOTLIVÝCH CL SPEKTER	36
7.3	PŘEDPOKLÁDANÝ VZTAH VÝSLEDNÝCH CL SPEKTER SCHEELITU A GENETICKÉHO TYPU MINERALIZACE	36
7.4	PERSPEKTIVY	37
8	Závěr	38
9	Seznam použité literatury	39

Seznam obrázků

Obr. 1 Schematický nákres katodoluminiscenčního mikroskopu	4
Obr. 2 CL spektrum emisí z krystalu apatitu	6
Obr. 3 Schematické zobrazování signálů a jejich přiřazené hloubky ve vzorku	7
Obr. 4 Hyperspektrální datová kostka	8
Obr. 5 Struktura scheelitu	11
Obr. 6 Variace stroncia vůči europiu a olovu v scheelitu z ložisek zlata v křemenných žilách.....	15
Obr. 7 Variabilita $(La/Lu)_n$ versus La (ppm) v scheelitech tří typů.....	16
Obr. 8. CL a mapy stopových prvků, získané metodou LA – ICP – MS.....	17
Obr. 9 Porovnání CL spekter scheelitu.....	18
Obr. 10 Poměrová mapa Eu^{2+}/Eu^{3+}	19
Obr. 11 CL spektra dekonvolovaná za použití Gaussových křivek.....	20
Obr. 12 Fitované a kalibrované mapy speciace Dy^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} a Eu^{3+} v scheelitu	20
Obr. 13 Luminiscenční spektra scheelitu	22
Obr. 14 Mapa lokalit vzorků	24
Obr. 15 Čočkovitá protažená zrna scheelitu (semitransparentní) v deformované hornině	25
Obr. 16 Scheelit z lokality Obří důl (vzorek W2).	26
Obr. 17 Oscilační růstová zonálnost scheelitu pozorovaná pod CL mikroskopem.....	27
Obr. 18 Zrno scheelitu s přítomností karbonátu, vzorek W5.....	28
Obr. 19 CL spektrum emisí vzorku W1.....	30
Obr. 20 CL spektrum emisí vzorku W2.....	30
Obr. 21 CL spektrum vzorku W3	31
Obr. 22 CL spektrum vzorku W4	32
Obr. 23 CL spektrum vzorku W5	32
Obr. 24 CL spektrum vzorku W6	33
Obr. 25 CL spektrum vzorku W7	34
Obr. 26 CL spektrum vzorku W8	34
Obr. 27 Intenzity CL spekter scheelitu z osmi lokalit.....	35

1 Úvod

Scheelit, minerál s chemickým vzorcem CaWO_4 , je typický vysokoteplotní hydrotermální minerál, který se jako vedlejší fáze vyskytuje na řadě rudních ložisek. Je znám též svou intenzivní luminiscencí v ultrafialovém světle. Luminiscence scheelitu je způsobena elektronovými přechody mezi energetickými úrovněmi v krystalové mřížce a často je ovlivněna příměsemi, jako jsou ionty přechodných kovů nebo prvků vzácných zemin (Götze, 2002). Princip katodoluminiscence spočívá v interakci elektronů s materiálem, kde dochází k excitaci elektronů, následné emisi viditelného světla a jeho případné spektrální analýze. Katodoluminiscenční mikroskopie umožňuje vizualizaci růstových textur a zonality v minerálu, zatímco katodoluminiscenční spektroskopie je účinným nástrojem pro měření intenzity luminiscenčních spekter v závislosti na vlnové délce. Po matematickém zpracování spekter a s využitím kalibrace spekter pomocí standardů se známými obsahy prvků lze konvertovat CL spektra na obsahy jednotlivých stopových prvků, případně určit jejich oxidační stavy (Boggs a Krinsley, 2006; Robertson a Gibson, 2014).

Chemické složení a luminiscenční vlastnosti scheelitu mohou pomoci pochopit podmínky, za kterých minerál vzniká. Mezi důležité faktory patří schopnost scheelitu akumulovat stopové prvky v různých poměrech v závislosti na typech ložisek a podmínkách krystalizace (Poulin, 2016).

V rámci této práce se zaměřujeme na analýzu vzorků scheelitu za použití optického polarizačního mikroskopu a katodové luminiscence. Vzorky pocházejí z osmi lokalit v České republice, a cílem je prakticky ověřit, zda by případné odlišnosti luminiscenčních spekter bylo možné využít při prospekci rudních ložisek nebo pro studium podmínek vzniku těchto mineralizací.

2 Katodoluminiscence

Katodoluminiscence patří v současnosti mezi standardně užívané zobrazovací / analytické metody. Použitím moderní katodoluminiscence (CL) lze odhalit interní primární i sekundární textury minerálů a variace v chemickém složení pevných látek bez ohledu na jejich krystalinitu. CL je zvláště užitečná pro studium materiálů s vysokým obsahem amorfních složek, nízkými koncentracemi minerálních fází nebo extrémně heterogenních materiálů (Götze, 2000).

2.1 Luminiscence

Luminiscence je spontánní záření látek, které vzniká jako přebytek záření nad úroveň svého tepelného záření. Proces luminiscence lze popsat pomocí schématu energetických úrovní v krystalu. V izolátorech a polovodičích se mezi valenčními a vodivostními pásy nachází pásová mezera, která je předpokladem pro luminiscenci. Kritériem pro luminiscenci je přítomnost aktivátoru, jako jsou příměsově ionty nebo defekty v mřížce, které obsahují specifické energetické úrovně v pásové mezeře mezi valenčním a vodivostním pásem. Tato luminiscenční centra zahrnují ionty přechodných kovů (např. Fe^{3+} , Mn^{2+}), prvky vzácných zemin, aktinoidy (hlavně UO_2^{2+}), těžké kovy (např. Pb^{2+}) a krystalofosfory typu ZnS (např. sfalerit). Luminiscenční procesy zahrnují excitaci, emisi a neradiační přechody. Při excitaci přecházejí ionty do excitovaného stavu. Do základního stavu se ionty vrací emisními přechody a neradiačními přechody. V případě emisních přechodů závisí vlnová délka na rozdílu mezi excitovaným a základním stavem. Interakce aktivátoru s krystalovým polem je založena na Stokesově zákonu a způsobuje posun emisního pásu směrem k delším vlnovým délkám (Götze, 2002). Obsah různých aktivátorů, jejich vzájemná interakce a přenos energie mezi nimi může vést k složitým výsledným spektrům.

Luminiscenční vlastnosti má řada minerálů, mezi nimi jsou například diamant, sulfidy (chalkozín, sfalerit), oxidy (korund, kasiterit), halogenidy (fluorit, halit), sírany (anhydrit, alunit), wolframáty (scheelit, powellit), fosfáty (apatit), karbonáty (kalcit, dolomit, magnezit, witherit) a silikáty (křemen, živce, zeolity, kaolinit, forsterit, zirkon, granát, titanit) (MacRae a Wilson, 2008).

2.2 Historie katodoluminiscence

Fenomén CL byl poprvé objeven v roce 1979 Crooksem, který zkoumal modrozelené světlo vyzařované syntetickými krystaly sulfidu vápenatého, které byly bombardovány katodovým paprskem. Velký rozvoj CL spadá do 60. až 70. let 20. století, kdy začala mít široké uplatnění

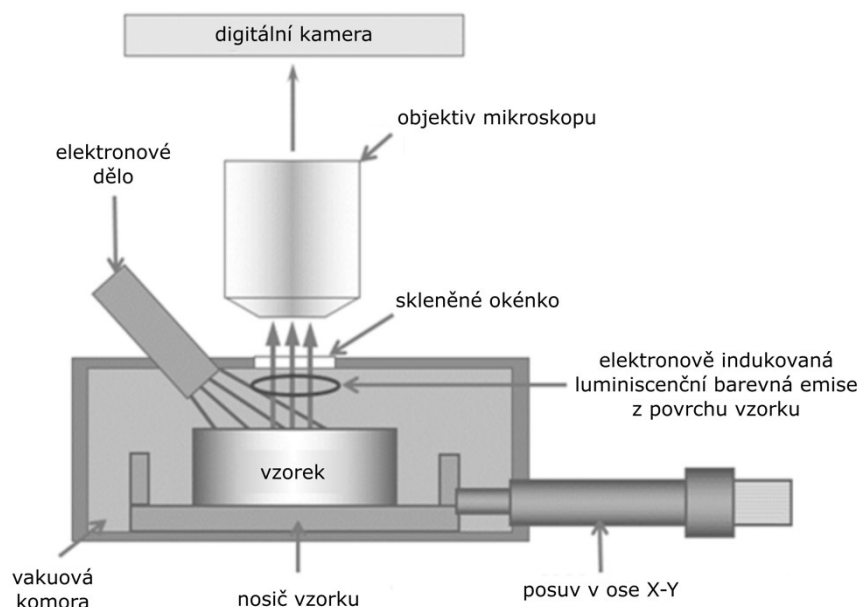
v petrografických studiích, a to nejprve pro rekonstrukci procesů vzniku a přeměn minerálů za pomoci CL vizualizace růstových textur, později (od druhé poloviny 80. let 20. století) pro vizualizaci segregace U/Pb a zonace v zirkonových zrnech. Velkého rozšíření získala růstem trhu s optoelektronikou, kde byla používána k analýze bodových a rozšířených defektů v objemových polovodičích. Zájem o vývoj LED (elektroluminiscenční dioda) vedl k rozvoji spektrálně rozlišených systémů CL bez chromatické aberace. Tím se rozšířil i rozsah materiálů, které lze analyzovat pomocí CL. Při rychlém vývoji nanotechnologie došlo k velkému rozvoji CL techniky. Tyto nové techniky byly vyvinuté kvůli omezením optické spektroskopie, která nemůže studovat objekty menší než 200 nm. Moderní skenovací elektronový mikroskop (SEM) umožňuje použití s malými sondami při nízkém napětí, což posunulo prostorové rozlišení CL měření u velkých vzorků s rozlišením na několik desítek nanometrů. Tento pokrok umožňuje detailní studium optických a elektronických vlastností materiálu (Stowe et al., 2017).

2.3 Katodoluminiscenční mikroskopie

Optická CL mikroskopie může sloužit k předběžné identifikaci minerálních složek, zachycení posloupnosti krystalizace a k vizualizaci zonality distribuce některých prvků v minerálech (Götze, 2000).

Optický CL mikroskop je sestaven na základě běžného optického mikroskopu. Liší se tím, že ke stolku běžného mikroskopu je přidána CL aparatura (vakuová komora a elektronové dělo). Proud a úroveň vakua se nastavují pomocí regulátoru. Světlo je zachyceno objektivem. Zvětšení je dáno kombinací objektivů a okulárů (nejčastěji používané objektivy mají zvětšení 5x – 20x), fotodokumentace je dnes většinou realizována připojenou CCD kamerou (Obr. 1) (Robertson a Gibson, 2014).

Pozorování CL mikroskopem je vhodné pro vzorky o velikosti v rozsahu 1 až 200 mm². Zdrojem elektronů je elektronové dělo, které generuje elektrony studenou nebo horkou katodou (Robertson a Gibson, 2014).



Obr. 1. Schematický náčrt katodoluminiscenčního mikroskopu. Upraveno dle Fan et al. (2017).

2.3.1 Studená katoda

Při použití studené katody jsou elektrony generovány elektrickým výbojem mezi dvěma elektrodami při nízkém tlaku plynu. Normalizované napětí, při kterém se provozuje zařízení, je 17 kV (± 5 kV). CL systémy se studenou katodou pracují v nízkém vakuu 10^{-2} Torr kvůli ionizaci reziduálního plynu. Výhody použití studené katody zahrnují velké pozorovací pole (až 2 cm), možnost měření bez potřeby pokovování vzorku a snadné ověření chemického složení minerálu při připojení k energiově disperznímu spektrometru (EDS) (Pagel et al., 2000).

2.3.2 Horká katoda

Od studené katody se odlišuje jiným zdrojem elektronů a silnějším vakuem (10^{-5} až 10^{-6} Torr). Elektrony jsou generovány zahříváním wolframového vlákna ($2000-3000$ °C) a jsou zaostřeny na vzorek pomocí elektromagnetické optiky. V horké CL podmínky provozu závisí na odezvě různých vzorků, ale většinou pozorování probíhá při úrovni elektrického proudu 10^{-7} A (Pagel et al., 2000). Výhodou horké katody je lepší prostorové rozlišení díky malé velikosti elektronového svazku a vysokému zvětšení.

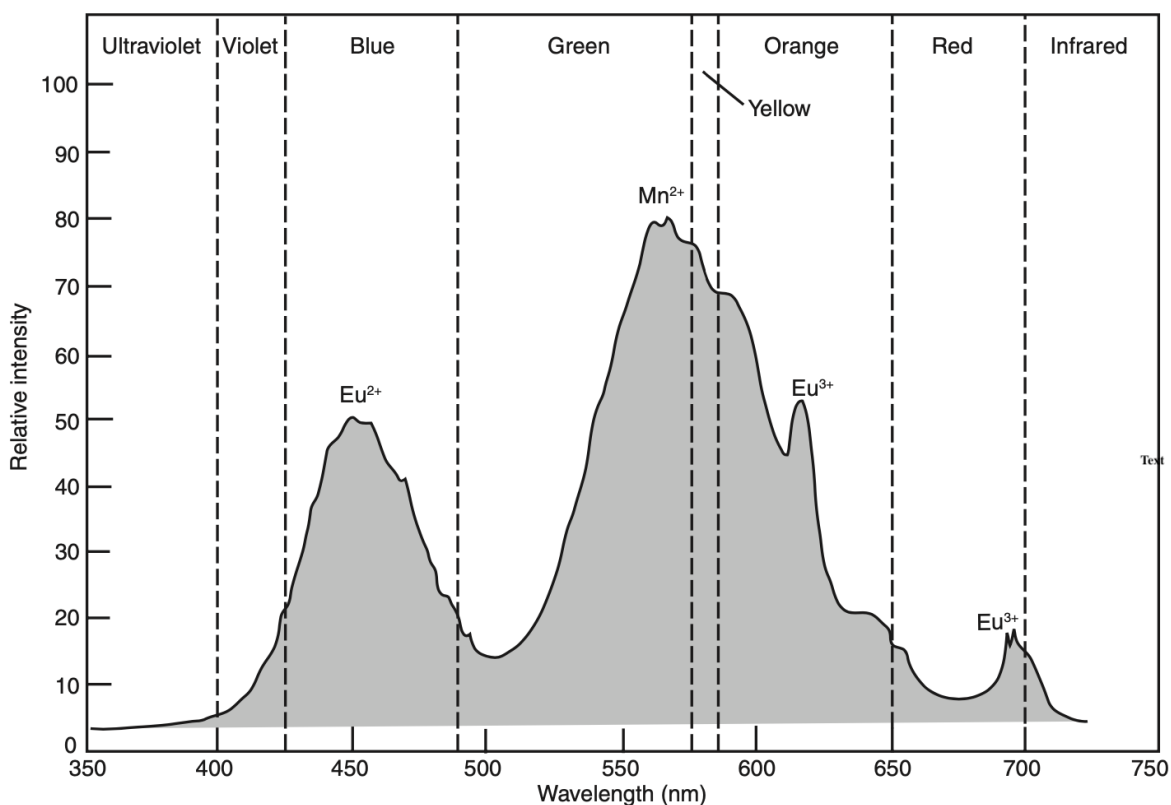
2.4 *Katodoluminiscenční spektroskopie*

CL spektroskopie získává emisní spektra, která zobrazují variace intenzity luminiscence na její vlnové délce. Tato metoda umožňuje korelovat složení a strukturu minerálu s příslušným CL spektrem, případně rozpoznat vlivy mřížkových defektů a příměsí některých stopových prvků. Výhodou této metody je, že umožňuje přímé porovnání skutečných barev CL emise, které jsou způsobené luminiscencí minerálu při kontaktu s elektronovým paprskem, s pozorováními v procházejícím, nebo odraženém světle bez CL emise (Götze, 2002).

Pro zobrazování spekter se používají CL spektrometry nebo CL spektrofotometry. Základní části CL spektrofotometru jsou: monochromátor (vezme kontinuum emisí a vybere jednu vlnovou délku emise nebo pásmo vlnových délek k analýze detektorem), detektor (sleduje změny v intenzitě emise a převádí fotonový signál na elektrický signál), procesor signálu (zpracovává elektrický signál na veličinu a formát). CL spektra se obvykle získávají pomocí mřížkového spektrometru, který rozptyluje signál z pozorované oblasti. Monochromátory promítají polychromatický světelný paprsek na disperzní mřížku, čímž vytvářejí spektrum. Toto spektrum je následně analyzováno otáčením mřížky podél úzké výstupní štěrbinu spektrometru, což umožňuje detekci intenzit jednotlivých monochromatických spektrálních pásů pomocí fotonásobiče (Boggs a Krinsley, 2006). V poslední době se také stále více využívají spektrografy s mnohokanálovým detektorem, které mají zabudovanu fixní disperzní mřížku a fixní, nebo vyměnitelnou štěrbinu.

Důležitým krokem pro přesné měření je kalibrace vlnové délky a intenzity přístroje. Kalibraci lze provést pomocí Hg lampy nebo HeNe laserem. Vysoká intenzita laserového zdroje umožňuje aktivaci dat s vysokým spektrálním rozlišením. Kalibrace musí být prováděna tak, aby se shodovaly naměřené a očekávané pozice emisních vrcholů (Pagel et al., 2000).

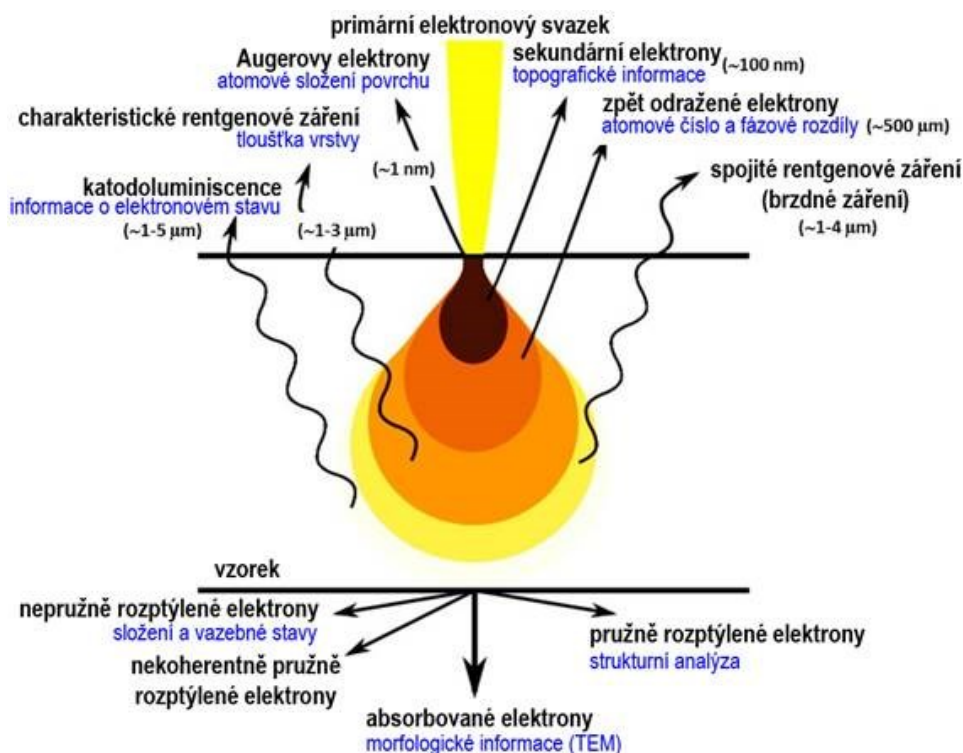
Spektra se zobrazují ve formě relativní intenzity CL emisí vůči vlnové délce nm. Ze spektra lze vyčíst relativní intenzitu, spektrální pozici a spektrální šířku (Pagel et al., 2000). Obrázek 2 znázorňuje emisní spektrum a uvádí iontové aktivátory, které vyvolávají hlavní CL emise. CL emise jsou citlivé na teplotu. Obvykle jsou mnohem intenzivnější při nízkých teplotách. Pro některé CL systémy se používají chladicí komory, které regulují teplotu vzorku za využití kapalného dusíku nebo kapalného helia (Boggs a Krinsley, 2006).



Obr. 2. CL spektrum emisí z krystalu apatitu. Aktivačními ionty, které způsobují emisi, jsou mangan a europium. Převzato z Boggs a Krinsley, (2006).

2.4.1 Interakce elektronů se vzorkem

Primární elektronový svazek se urychluje na 1 až 30 kV a dopadá na zkoumaný vzorek. Po dopadu urychlených elektronů vzniká řada různých signálů: sekundární elektrony, katodoluminiscence (viditelné záření), zpětně odražené elektrony, Augerovy elektrony a fotony s vlnovou délkou od rentgenového záření do viditelné části elektromagnetického spektra. Prostor, ve kterém probíhá interakce elektronů, se nazývá excitační objem (Obr. 3). S rostoucí energií elektronového svazku se excitační objem zvětšuje. Zmenšuje se s rostoucím atomovým číslem vzorku. Tvar excitačního objemu závisí na šířce elektronového svazku. Všechny výše zmíněné signály vznikají v různých hloubkách tohoto prostoru. Hloubka pronikání závisí na energii dopadajících elektronů (Götze, 2002).

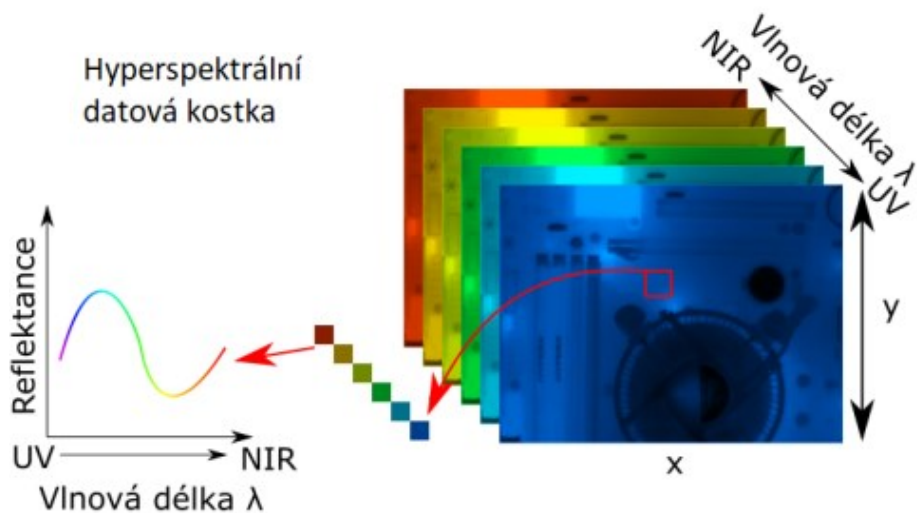


Obr. 3. Schematické zobrazování signálů a jejich přiřazené hloubky ve vzorku. Převzato z Reichl a Všeticka, (2024).

2.5 Hyperspektrální luminiscence

Hyperspektrální elektroluminiscenční a fotoluminiscenční zobrazování přidává detailní spektrální data na úrovni jednotlivých pixelů k luminiscenčním obrazům. Spektrální rozlišení umožňuje úplnou kalibraci dat bez ohledu na luminiscenční spektrum. Vysokorozlišovací spektrální data z hyperspektrálního zobrazování odhalují vlastnosti, které by v běžných obrazech zůstaly neviditelné i při samostatných spektrálních měřeních (Conrad a Hamadani, 2023).

Princip hyperspektrální luminiscence spočívá v tom, že vzorek musí být osvětlen specifickým zdrojem světla (často se používá laser), který indukuje emisi luminiscenčního záření, jež je zachyceno hyperspektrální kamerou, která zjišťuje intenzitu světla při různých vlnových délkách spektra v jednotlivých bodech snímané plochy (Obr. 4, souřadnice x , y). Následně se vytváří 3D obrazová / datová kostka, kde je snímek interpretován jako obraz ve specifické vlnové délce a každý pixel odpovídá spektrální informaci při různých vlnových délkách.



Obr. 4. Hyperspektrální datová kostka. Každý snímek v kostce reprezentuje různou vlnovou délku a je překryt ostatními snímky. Převzato z Applic (2024).

Výhodou hyperspektrálního snímkování v CL je, že při jednom měření získáváme více dat. Další výhodou je schopnost detekovat prostorové či spektrální rysy emitované CL bez předchozí znalosti (např. identifikace inkluze uvnitř minerálu, které mohou svítit pouze při specifických vlnových délkách). Hyperspektrální mapování také umožňuje dekonvoluci spektrálních rysů, díky tomu lze mapovat intenzitu překrývajících píků nebo oddělit píky od pozadí. Dekonvoluce se dosahuje pomocí fitování píků nebo použitím metod vícerozměrné statistické analýzy (Edwards and Lee, 2014).

Odlišujícím rysem od monochromatického a panchromatického mapování je, že musí být snížena rychlost mapování. Toto je způsobeno rychlostmi čtení dat z pole detektorů, které omezují frekvence spektrální akvizice na 100 spekter/s (Edwards and Lee, 2014).

Podobně jako hyperspektrální luminiscence iniciovaná světelným zářením (laserem), existuje i hyperspektrální katodoluminiscence iniciovaná elektronovým svazkem skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) (Steadman et al., 2022; MacRae et al., 2013).

2.6 Využití katodoluminiscence

Pomocí katodoluminiscence se provádí analýza průmyslových materiálů, jako jsou přírodní a syntetické minerály, drahokamy, metalurgická struska, přírodní kámen, cihly, keramika, sklo, produkty spalování uhlí atd. V oblasti stavebních materiálů pomáhá identifikovat složení a odhalit reakční procesy během vypalování přírodních a syntetických surovin. Při výzkumu

drahokamů se zaměřuje především na hodnocení typomorfních vlastností pro rozlišení přírodních drahokamů od syntetických (Götze, 2000).

Kombinované použití katodoluminiscence (CL) a skenovací elektronové mikroskopie (SEM) na malbách má schopnost identifikovat jak organické, tak anorganické pigmenty s rozlišením na úrovni mikrometru. Spojení CL s energeticky disperzní spektrometrií (EDS) navíc umožňuje prvkovou a mineralogickou charakterizaci pigmentů (Palamara et al., 2024).

CL se hojně používá ke studiu karbonátových fosilií, protože CL snímky obvykle ukazují skeletové obrysy a vnitřní detaily jasněji než optické snímky. Může být zvláště užitečná při identifikaci špatně zachovalých fosilií. Kromě použití při studiu skeletální morfologie a identifikaci fosilií se CL používá také k hledání ontogenetických a paleoenvironmentálních záznamů ve skeletálních organismech a ke zkoumání rozdílů mezi biochemickými a diagenetickými CL emisemi. Některé organismy mají skeletové složky složené z apatitu. Při studiu těchto skeletů pomocí CL byly identifikovány hlavní CL aktivátory, jako jsou Mn^{2+} a REE^{3+} . Kromě přítomnosti ve skeletárních strukturách se apatit často vyskytuje jako neskeletární zrna v sedimentárních, vyvřelých, metamorfovaných a hydrotermálních horninách. CL studie apatitu mohou pomoci rozlišit mezi diagenetickými a detritickými zrny a poskytnout informace o redistribuci REE a manganu během diagenetických procesů. Katodoluminiscenční petrografie se používá pro studium sedimentárních ložisek rud typu Mississippi Valley pro sledování mineralizačních událostí pomocí CL zón v dolomitu a kalcitu. Tyto CL zóny umožňují sledovat migraci mineralizačních fluid a regionální diagenetické události, které mají význam pro určení původu ložisek (Boggs a Krinsley, 2006).

CL může být využita při studiu ropných a plynových akumulací. Ty se nacházejí v siliciklastických a karbonátových horninách a pro ekonomickou těžbu musí být uzavřeny v dostatečně velké pasti (např. v antiklinále) s vysokou porozitou a propustností. CL může odhalit generace fraktur a jejich uzavírání, což je klíčové pro posouzení potenciálu akumulace uhlovodíků, přičemž i malé změny v intenzitě CL mohou indikovat významné diagenetické změny nad ropnými rezervoáry (Boggs a Krinsley, 2006).

Aplikace CL v archeologii zahrnuje ztotožňování historických lokalit těžby surovin s konkrétními artefakty (např. pravěkými kamennými nástroji, či minerálními zrny v keramice). CL se využívá též k určování proveniencí mramorových stavebních kamenů a soch (Boggs a Krinsley, 2006).

3 Scheelit

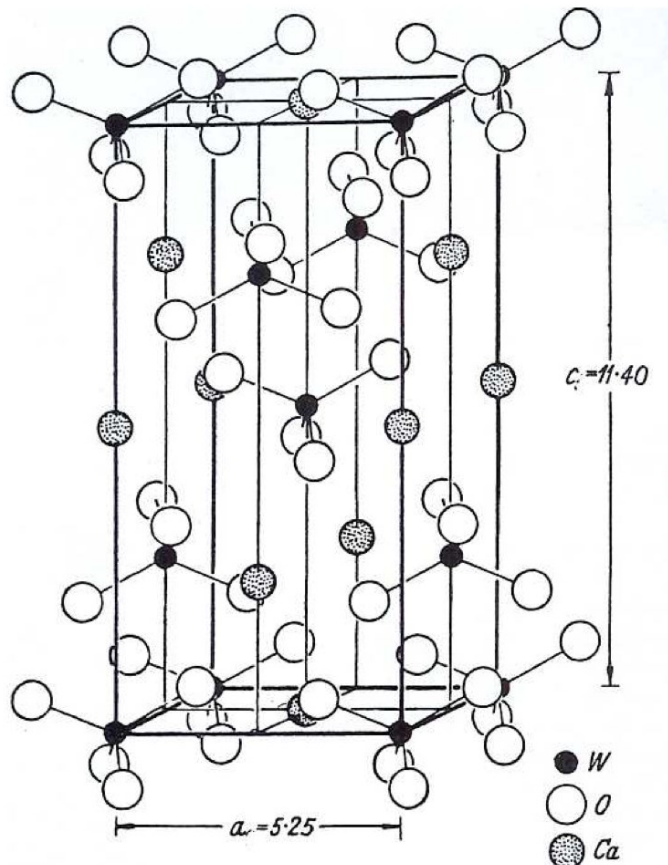
Scheelit je wolframát vápníku systematicky řazený do podskupiny 07.G molybdenany, wolframáty a niobáty (Strunz a Nickel, 2001).

Dle scheelitu je pojmenovaná skupina minerálů se vzorcem AXO_4 , kde $A = Ca; Pb; Y$ a $X = W; Mo; Nb$. Do této skupiny patří šest minerálů: scheelit ($CaWO_4$), powellit ($CaMoO_4$), stolzit ($PbWO_4$), wulfenit ($PbMoO_4$), fergusonit ($YNbO_4$) a formanit ($YTaO_4$). Scheelit byl popsán v roce 1781 švédským chemikem K.W. Scheelem (Strunz a Nickel, 2001; Kouřimský, 2003).

Krystalizuje v tetragonální soustavě, konkrétně v dipyramidálním oddělení s osou symetrie $4/m$ (Knies a Hartenbach, 2024). Strukturu scheelitu tvoří WO_4 tetraedry a CaO_8 polyedry (Obr. 5) (Bernard et al., 1992). Často se vyskytujícími příměsemi bývají molybden, tantal nebo niob. Krystaly se vyznačují mastným až diamantovým leskem. Většinou jsou šedobílé, žlutavé, hnědé až červenavé barvy, méně často jsou žluté až zelenavé (Kouřimský, 2003). Minerál je dobře štěpný podle $\{101\}$. Tvrdost se pohybuje mezi 4,5 a 5. Průměrná hustota je $6,10 \text{ g.cm}^{-3}$ (klesá se zvýšeným obsahem Mo). Je typickým minerálem vysokoteplotních podmínek (Bernard et al., 1992).

Scheelit je minerál s přirozenou fluorescencí. Bez ohledu na fyzický vzhled minerálu mají všechny vzorky typickou intenzivní modrobílou fluorescenci při osvětlení krátkovlnným ultrafialovým (UV) zářením. Fluorescence je způsobena přechody elektronů uvnitř tetraedrického aniontu wolframátu (Coles, 2013).

Hojně se vyskytuje na cínových a wolframových ložiscích, na žilách křemene, v žulách i rulách. Nejvýznamnější naleziště jsou saský Zinnwald a český Cínovec, kde byl poprvé popsán. Další významná naleziště jsou Schwarzenberg v Sasku, Cornwall v Anglii a Connecticut v USA, kde se těžil jako wolframová ruda (Kouřimský, 2003).



Obr. 5. Struktura scheelitu. Převzato z Bernard et al. (1992).

4 Stopové prvky

Stopové prvky se vyskytují v malých koncentracích, obvykle $<0,1$ % hmotnostního podílu, proto nejsou zahrnuty do chemického vzorce minerálu. Vyjadřují se v jednotkách ppm nebo v ppb. Začlenění stopového prvku do krystalové struktury minerálu závisí na jeho poloměru, náboji, elektronegativitě a na účincích krystalového pole (Ekka, 2020).

Z geochemického hlediska můžeme stopové prvky rozdělit do čtyř skupin: (1) LILE (litofilní prvky s velkým iontovým poloměrem). Tato skupina zahrnuje alkalické kovy a kovy alkalických zemin, které mají velké iontové poloměry a nízký náboj (draslík, rubidium, cesium, stroncium, barium); (2) HFSE (prvky s vysokou intenzitou pole) skupina zahrnuje prvky, které mají vysoký náboj a relativně malý iontový poloměr (thorium, niob, uran, tantal, hafnium, zirkonium); (3) přechodné kovy – s malým iontovým poloměrem (např. nikl, kobalt, chrom); (4) REE (prvky vzácných zemin). Do této skupiny patří lanthanoidy (15 prvků od lanthanu po lutecium), skandium a yttrium (White, 2020).

4.1 *Stopové prvky v scheelitu*

Stopové prvky, které mohou být zastoupeny v různých koncentracích v scheelitu jsou: yttrium (Y), thorium (Th), stroncium (Sr), rubidium (Rb), molybden (Mo), wolfram (W), vápník (Ca), olovo (Pb), hořčík (Mg), fluor (F), bismut (Bi), arsen (As), mangan (Mn), hafnium (Hf), zirkonium (Zr), baryum (Ba), lanthanoidy (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), scandium (Sc) a síra (S). Všechny tyto prvky mohou být substituované buď za vápník (Ca^{2+}) nebo za wolfram (W^{6+}) (Poulin, 2016).

4.1.1 *Geochemické charakteristiky scheelitu z různých typů ložisek*

Za účelem posouzení, zda geochemické vlastnosti scheelitu se mění v závislosti na typu ložiska, provedl Poulin (2016) podrobnou analýzu stopových prvků v scheelitu.

Z 35 analyzovaných prvků vykazovaly největší variabilitu molybden (s maximální hodnotou 160000 ppm), stroncium (s maximální hodnotou 11480 ppm), arsen (s maximální hodnotou 2320 ppm), mangan (s maximální hodnotou 161 ppm) a $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$ (s maximální hodnotou 5306 ppm) (Tab. 1). Ostatní prvky měly koncentrace na úrovni nebo pod úrovní jejich detekčních limitů, a proto nebyly považované za významné složky scheelitu.

Metamorfní scheelit se vyznačuje nízkým obsahem Mo (< 695 ppm) [s výjimkou lokalit s extrémně nízkým obsahem Mo (< 10 ppm), ale s vysokým obsahem stroncia (< 11480 ppm s průměrnou hodnotou 1000 ppm)]. Obsahy As a Mn jsou menší než 10 ppm. $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$ vykazuje široký rozsah od 2 do 2400 ppm. Hodnoty europiové anomálie (Eu_A) jsou pozitivní a pohybují se od 10 do 100 ppm (Tab. 1).

Magmatický scheelit vykazuje široký rozsah koncentrací Mo, od nízkých úrovní ppm až po více než 100000 ppm. Koncentrace Sr je kolem 100 ppm. Obsah As je menší než 10 ppm. $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$ má rozsah od 1 do 5300 ppm. Průměrný rozsah Eu_A je kolem 1 ppm (Tab. 1).

Hydrotermální scheelit prokazuje výraznou variabilitu v stopových prvcích. Koncentrace Mo je v rozmezí od < 10 ppm až po 160000 ppm. Koncentrace Sr se pohybuje od 30 ppm do více než 1000 ppm. Obsah As je v rozmezí od < 10 ppm do 720 ppm. $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$ má široký rozsah od < 1 do 2500 ppm. Europiová anomálie (Eu_A) prokazuje vysokou variabilitu od < 1 do 200 ppm (Tab. 1).

Výsledky práce naznačují, že prvky Eu, Mo, As a Sr jsou redoxně citlivé a jejich kombinace poskytuje informace o ložiskovém prostředí a mineralizačních fluidech. Důležitým výsledkem této studie je, že redoxně citlivé prvky, jako například arsen, mohou být obohacené

v hostitelských horninách, ale v scheelitu mohou být ochuzené. To naznačuje, že koncentrace těchto prvků v scheelitu nemusí přesně odrazet jejich koncentrace v okolním horninovém prostředí (Poulin, 2016).

Tab. 1. Základní statistické parametry obsahu (ppm) stopových prvků v scheelitu metamorfního, magmatického a hydrotermálního původu. LOD = limit detekce; převzato z Poulin (2016).

Deposit Type	Metamorphic (n = 149)				Magmatic (n = 398)			
	Element	Min	Max	Median	Mean ¹	Min	Max	Median
Li	≤ LOD	7 (0.3)	2	3 (0.2)	≤ LOD	25 (27.0)	4	5 (5.9)
B	≤ LOD	≤ LOD	n.d.	n.d.	≤ LOD	143 (64.0)	29	35 (7.4)
Na	≤ LOD	≤ LOD	n.d.	n.d.	≤ LOD	≤ LOD	n.d.	n.d.
K	≤ LOD	70 (25.0)	52	52 (16.0)	≤ LOD	220 (140.0)	45	65 (103.4)
Ti	≤ LOD	≤ LOD	n.d.	n.d.	≤ LOD	43 (25.0)	7	9 (15.2)
V	≤ LOD	≤ LOD	n.d.	n.d.	≤ LOD	7 (0.2)	4	4 (0.7)
Cr	≤ LOD	4 (0.3)	2	2 (0.4)	≤ LOD	28 (46.0)	4	6 (18.0)
Mn	≤ LOD	13.9 (4.1)	6.6	6.0 (0.5)	≤ LOD	118.4 (1.3)	16.7	27.9 (4.0)
Fe	≤ LOD	51 (17.0)	4	8 (5.1)	≤ LOD	650 (360.0)	17	74 (30.3)
Co	≤ LOD	≤ LOD	n.d.	n.d.	≤ LOD	2.2 (0.9)	1.1	1.1 (1.0)
Ni	≤ LOD	≤ LOD	n.d.	n.d.	≤ LOD	130 (100.0)	5	8 (12.0)
Cu	≤ LOD	2 (0.2)	2	2 (0.3)	≤ LOD	130 (100.0)	3	7 (7.2)
Zn	≤ LOD	2 (0.3)	2	2 (0.3)	≤ LOD	28 (19.0)	3	4 (3.6)
As	≤ LOD	160 (8.9)	4	9 (0.6)	≤ LOD	2320 (700.0)	28	312 (57.9)
Rb	≤ LOD	≤ LOD	n.d.	n.d.	≤ LOD	2.5 (3.4)	0.9	1.1 (0.9)
Sr	198.8 (3.7)	11480.0 (330.0)	986.8	2232.4 (57.5)	14.3 (0.3)	7300.0 (1100.0)	131.2	386.9 (30.2)
Y	0.6 (0.0)	1270.0 (390.0)	112.1	209.8 (10.0)	≤ LOD	1575.0 (44.0)	51.8	218.7 (11.3)
Mo	≤ LOD	695 (21.0)	6	35 (0.8)	≤ LOD	67900 (8600.0)	5100	9239 (979.0)
Ag	≤ LOD	0.6 (0.1)	n.d.	n.d.	≤ LOD	0.9 (0.8)	n.d.	n.d.
Sn	≤ LOD	≤ LOD	n.d.	n.d.	≤ LOD	18.0 (16.0)	0.8	1.7 (1.9)
Ba	≤ LOD	7 (0.4)	2	3 (0.2)	≤ LOD	6 (2.7)	2	2 (2.7)
La	≤ LOD	50.2 (3.28)	10.1	12.4 (0.65)	≤ LOD	329.0 (14.00)	36.8	63.8 (3.54)
Ce	≤ LOD	166.1 (9.56)	27.4	39.1 (1.74)	≤ LOD	996.0 (32.00)	121.8	205.4 (9.99)
Pr	≤ LOD	41.8 (0.91)	4.0	7.0 (0.28)	≤ LOD	163.1 (5.10)	16.1	31.1 (1.51)
Nd	≤ LOD	315.1 (4.60)	25.3	42.5 (1.45)	≤ LOD	980.0 (30.00)	48.7	155.8 (7.24)
Sm	≤ LOD	219.3 (2.90)	15.5	25.0 (0.91)	≤ LOD	348.0 (11.00)	10.6	46.6 (2.56)
Eu	≤ LOD	155.51 (6.03)	33.76	35.78 (1.36)	≤ LOD	55.20 (1.30)	7.72	10.57 (0.44)
Gd	≤ LOD	354.3 (4.50)	17.0	39.6 (1.48)	≤ LOD	395.0 (12.00)	6.1	45.0 (2.48)
Tb	≤ LOD	53.7 (0.69)	4.4	8.6 (0.35)	≤ LOD	65.0 (2.10)	2.0	8.7 (0.51)
Dy	≤ LOD	375.0 (91.00)	21.3	53.6 (2.26)	≤ LOD	428.0 (15.00)	10.6	53.8 (3.19)
Ho	≤ LOD	67.0 (17.00)	5.1	11.3 (0.45)	≤ LOD	80.2 (2.20)	2.7	11.2 (0.73)
Er	≤ LOD	141.0 (39.00)	11.4	26.8 (1.11)	≤ LOD	207.4 (5.50)	9.7	31.0 (2.14)
Tm	≤ LOD	14.6 (4.40)	1.9	3.5 (0.17)	≤ LOD	29.1 (7.50)	2.3	5.1 (0.45)
Yb	≤ LOD	60.0 (20.00)	9.7	14.9 (0.93)	≤ LOD	165.0 (30.00)	22.7	34.7 (3.51)
Lu	≤ LOD	4.2 (0.08)	1.4	1.7 (0.10)	≤ LOD	17.5 (2.30)	4.7	5.4 (0.62)
ΣREE+Y	1.9 (0.1)	2442.2 (108.4)	346.2	507.4 (4.7)	0.8 (2.9)	5306.5 (44.7)	315.2	843.6 (15.1)
(La/Lu) _{CN}	0.07 (0.02)	13.94 (6.02)	1.63	2.46 (0.89)	n.d.	697.15 (1042.04)	1.26	11.25 (7.27)
(La/Sm) _{CN}	0.05 (0.03)	18.65 (8.46)	0.99	1.69 (0.61)	n.d.	65.22 (40.40)	1.15	4.50 (2.45)
(La/Y) _{CN}	0.02 (0.01)	4.94 (1.22)	1.29	1.28 (0.34)	n.d.	3565.09 (3185.19)	1.49	65.58 (47.88)
Eu _A = Eu/Eu*	0.59 (0.05)	489.74 (77.04)	4.65	15.70 (2.38)	n.d.	87.80 (14.75)	0.46	3.51 (0.65)
Ce _A = Ce/Ce*	0.44 (0.05)	1.19 (0.06)	0.92	0.92 (0.08)	n.d.	1.73 (1.20)	1.04	1.00 (0.31)

Tabulka 1 pokračování.

Deposit Type	Hydrothermal (<i>n</i> = 144)				LOD ¹
	<i>Element</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>Median</i>	
Li	≤ LOD	24 (49.0)	7	8 (11.4)	1
B	≤ LOD	54 (6.4)	29	33 (4.9)	15
Na	≤ LOD	≤ LOD	n.d.	n.d.	1554
K	≤ LOD	340 (210.0)	80	104 (117.5)	25
Ti	≤ LOD	28 (43.0)	6	9 (17.1)	2
V	≤ LOD	8 (1.8)	5	5 (2.5)	1
Cr	≤ LOD	9 (41.0)	5	5 (21.7)	1
Mn	≤ LOD	161.0 (88.0)	5.7	15.0 (4.9)	0.9
Fe	≤ LOD	330 (190.0)	40	75 (77.4)	2
Co	≤ LOD	3.8 (1.4)	1.3	1.6 (1.1)	0.8
Ni	≤ LOD	11 (8.4)	4	5 (9.0)	1
Cu	≤ LOD	800 (1000.0)	6	64 (59.6)	2
Zn	≤ LOD	22 (16.0)	3	4 (4.5)	2
As	≤ LOD	720 (440.0)	37	76 (13.9)	1
Rb	≤ LOD	4.9 (3.0)	0.9	1.4 (1.6)	0.6
Sr	35.2 (0.7)	5200.0 (1600.0)	205.0	647.3 (107.0)	0.5
Y	≤ LOD	918.0 (16.0)	128.6	174.1 (8.2)	0.5
Mo	4 (0.2)	160000 (97000.0)	3975	14255 (3216.6)	1
Ag	≤ LOD	68.0 (32.0)	11.2	24.7 (16.3)	1
Sn	≤ LOD	1.7 (2.4)	0.6	0.8 (1.0)	0.4
Ba	≤ LOD	2 (2.5)	2	2 (2.5)	1
La	≤ LOD	118.0 (22.00)	14.7	25.6 (1.34)	0.2
Ce	≤ LOD	319.0 (71.00)	52.1	79.4 (4.33)	1.3
Pr	≤ LOD	51.0 (0.52)	12.2	13.0 (0.71)	0.1
Nd	≤ LOD	336.1 (5.60)	41.9	73.2 (3.68)	0.5
Sm	≤ LOD	182.5 (3.60)	22.4	34.5 (1.85)	0.5
Eu	≤ LOD	46.60 (4.50)	4.39	10.17 (0.64)	0.09
Gd	≤ LOD	253.6 (5.20)	15.3	42.4 (2.34)	0.2
Tb	≤ LOD	37.4 (0.73)	7.1	8.8 (0.49)	0.2
Dy	≤ LOD	232.3 (4.10)	39.9	47.1 (2.42)	0.4
Ho	≤ LOD	43.8 (0.87)	10.4	12.1 (0.59)	0.2
Er	≤ LOD	111.5 (2.00)	31.1	31.6 (1.48)	0.3
Tm	≤ LOD	12.6 (0.21)	3.7	4.8 (0.22)	0.3
Yb	≤ LOD	83.9 (0.89)	18.5	27.2 (1.05)	0.3
Lu	≤ LOD	11.2 (0.12)	3.1	4.3 (0.20)	0.5
ΣREE+Y	0.3 (3.0)	2444.7 (10.2)	184.6	407.2 (7.4)	
(La/Lu) _{CN}	0.22 (0.13)	331.41 (122.15)	1.30	17.41 (7.08)	
(La/Sm) _{CN}	0.08 (0.05)	73.52 (26.88)	2.68	6.46 (3.63)	
(La/Y) _{CN}	n.d.	1454.62 (991.62)	4.57	88.11 (74.05)	
Eu _A = Eu/Eu*	n.d.	156.68 (126.39)	1.34	4.31 (1.85)	
Ce _A = Ce/Ce*	0.43 (0.31)	2.14 (1.77)	0.95	0.93 (0.33)	

4.1.2 Variace stopových prvků v scheelitu na ložisku Meguma (Kanada)

Analyzované scheelity z ložisek křemenných žil v rudním revíru Meguma v Novém Skotsku (Kanada) se vyznačují shodným složením, avšak existují drobné rozdíly v obsahu stopových prvků. Na základě těchto rozdílů a lišících se REE grafů (normalizovaných na chondrit) je možné vyčlenit tři typy scheelitů:

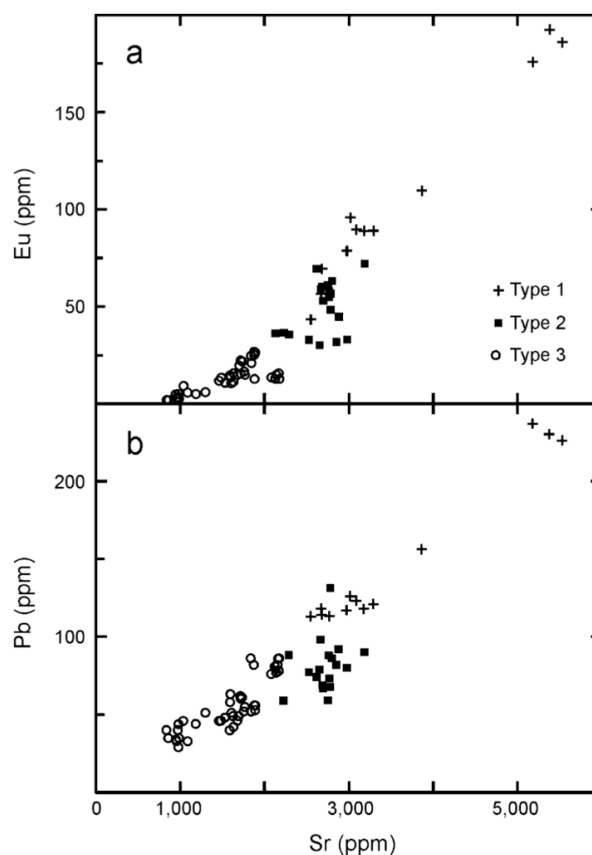
1. typ je charakteristický zvonovitými grafy REE s pozitivní anomálií Eu a nejvyšším obohacením mezi Sm a Gd. Scheelity mají vysoké hodnoty $(La/Lu)_n > 3$ a vysoké absolutní

množství REE s La v rozmezí 15 až 50 ppm (Obr. 7). Na rozdíl od ostatních typů se vyznačuje nižším obsahem Mo (< 1,5 ppm) a Y (< 400 ppm). Tyto scheelity jsou obohaceny o Sr (2500 ppm) a Pb (120 – 200 ppm) (Obr. 6).

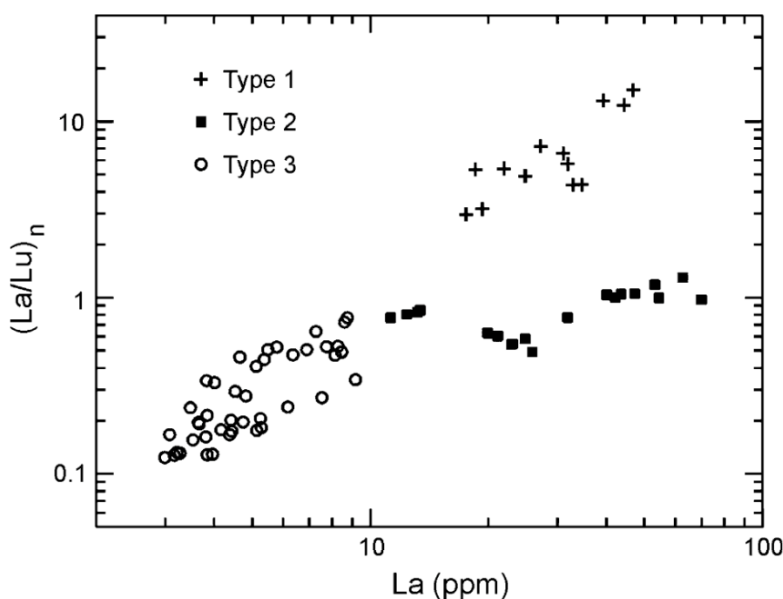
2. typ se shoduje s prvním, ale maximální obohacení je posunuto směrem k Dy. Eu anomálie téměř chybí. Hodnoty $(La/Lu)_n$ jsou mezi 0,5-1,3, obsah La je v rozmezí 20 až 70 ppm (Obr. 7). Obsah Sr a Pb je nižší než u prvního typu (Obr. 6). Tyto scheelity mají vyšší obsahy Mo (4 – 6 ppm), Y (550 – 1300 ppm) a Nb (170 – 450 ppm).

3. typ scheelitu má CN – REE grafy s maximálním obohacením na Dy nebo Ho, často s negativní Eu anomálií, nebo bez ní. Hodnoty $(La/Lu)_n$ jsou mezi 0,15 a 0,4, La je méně než 10 ppm (Obr.7). Tyto scheelity mají vysoké obsahy Mo (4 – 6 ppm), Y (550 – 1300 ppm) a Nb (40 – 200 ppm). Ve srovnání s prvním a druhým typem jsou chudé na Sr (800 – 2000) a Pb (30 – 90 ppm) (Obr. 6) (Dostal et al., 2009).

Tyto tři typy jsou interpretovány jako odraz chemických rozdílů v pulzech hydrotermálních tekutin. Jednotlivé typy scheelitu nejsou omezené na konkrétní naleziště nebo na jeho specifickou barevnou variantu (Dostal et al., 2009).



Obr. 6. Variace stroncia (ppm) vůči europiu (ppm) a olovu (ppm) v scheelitu z ložisek zlata v křemenných žilách v oblasti Meguma. Převzato z Dostal et al. (2009).



Obr. 7. Variabilita $(La/Lu)_n$ versus La (ppm) v scheelitech tří typů v oblasti Meguma. Převzato z Dostal et al. (2009).

4.1.3 Variabilita chemického složení scheelitu v měřítku jednotlivého zrna

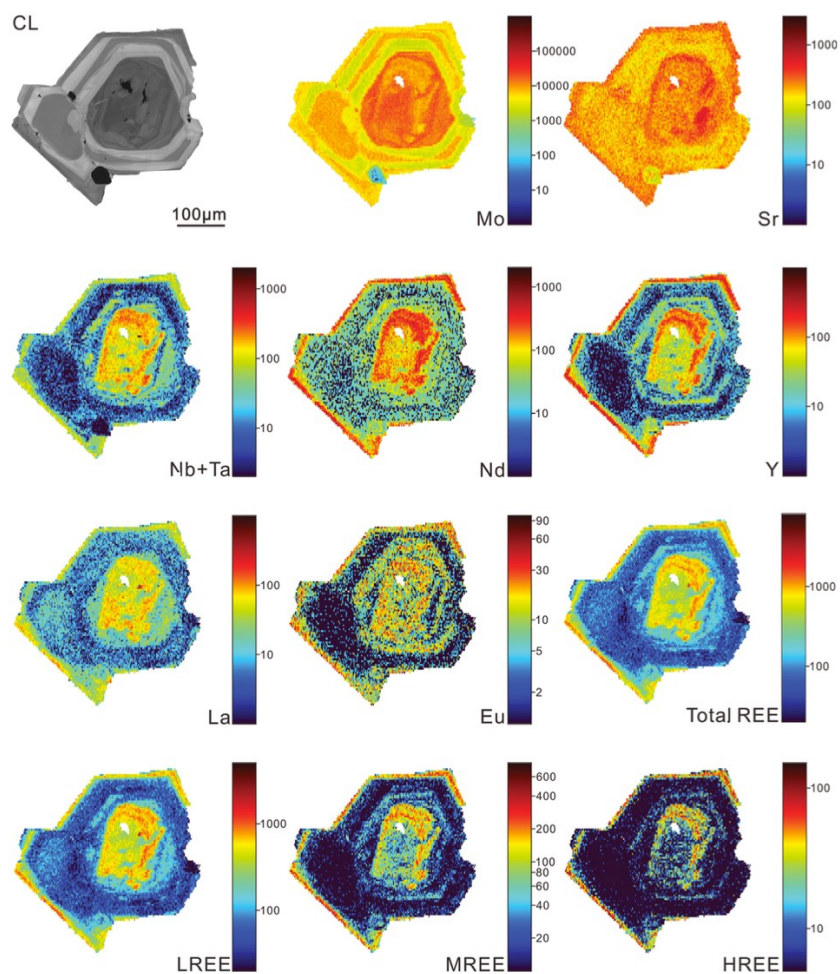
Scheelit ve skarnových ložiscích je dobrým indikátorem pro sledování vývoje fluid, díky své schopnosti snadno přijímat REE, Sr a Y, které nahrazují Ca^{2+} a prvky s vyšším nábojem, které nahrazují W^{6+} (Ji et al., 2024).

Ve skarnovém ložisku Fujiaohan v Číně vzniká scheelit během čtyřfázového hydrotermálního vývoje skarnu: v progradních a retrogradních skarnech, v křemenných – sulfidových žilách a karbonátových alteracích.

Scheelit z progradních skarnů a křemenných – sulfidových žil je homogenní a ukazuje oscilační zonaci textur v CL, zatímco z retrogradních skarnů a karbonátových alterací vykazuje znaky „rozpuštění a znovu vykrytalizování“. Intenzita CL klesá s vyšším obsahem Mo. Scheelit bohatý na molybden má vysoké obsahy Nb a Ta (156 až 0,9 ppm), pozitivní anomálie Eu, vysoké $\delta^{18}O$ (5,2 až 5,9 ‰ SMOW) a nízké $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0,70661 až 0,70727). Molybdenem chudý scheelit má nízké obsahy Nb a Ta, negativní anomálie Eu, nízké $\delta^{18}O$ (4,2 až 4,3 ‰ SMOW) a vysoké $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0,70748 až 0,70804). Distribuce stopových prvků ukazuje, že tyto prvky jsou nepravidelně rozloženy v různých růstových zónách scheelitu. Většina stopových prvků je obohacena ve vnitřní zóně, chudá v přechodové zóně a opět obohacena v okrajové zóně (Obr. 8). Studie ukázala, že krystalizace scheelitu probíhala v otevřeném systému s kontinuálním přísunem magmatických tekutin, což vytvořilo oscilační vzor s vysokým

obsahem stopových prvků jako Mo, Nb a Ta. Přechod k systému s omezeným tokem vedl k poklesu těchto prvků a změně Eu anomálie na negativní (Ji et al., 2024).

Studie scheelitu z hydrotermálních zlatých ložisek ze západní Austrálie také poukázala na to, že normalizované grafy REE a izotopové složení Nd a Sr mohou odhalit původ a cestu mineralizačních fluid. Analýzy pomocí laserové ablace a CL ukazují velmi nehomogenní rozložení REE v jednotlivých zrnech scheelitu. Rozlišují se dva typy grafů REE: (1) obohacený o střední REE (MREE) s negativní nebo žádnou Eu anomálií; (2) ochuzený o MREE se silnou pozitivní Eu anomálií. Chemická nehomogenita souvisí s oscilačním zónováním, růstovými diskontinuitami a variacemi v růstových rychlostech. Koexistence obou grafů v jednom krystalu naznačuje srážení minerálu, který silně frakcionuje MREE. Změny Eu anomálie mohou být důsledkem redoxních reakcí během ukládání rudy, nikoli pouze z hydrotermálních fluid (Brugger et al., 2000).

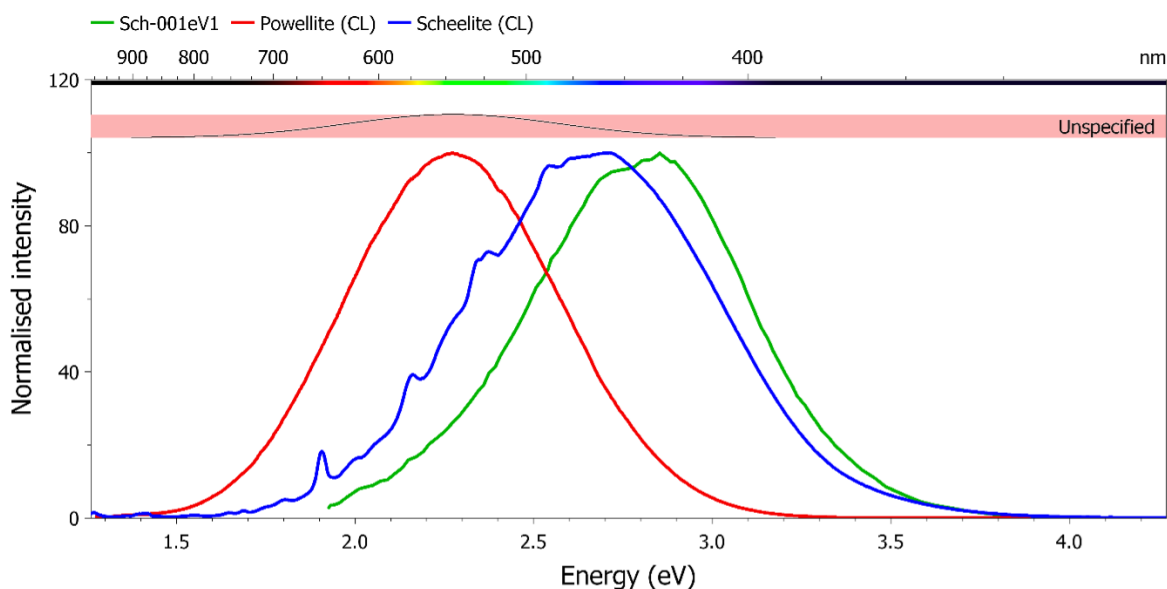


Obr. 8. CL a mapy stopových prvků, získané metodou LA – ICP – MS, které ukazují rozložení prvků v ppm. Převzato z Ji et al. (2024).

4.1.4 CL spektra scheelitu a jejich interpretace

Klasické CL spektrum scheelitu (CaWO_4) vykazuje širokou hladkou křivkou s centrem kolem 430–470 nm. Toto spektrum je aktivováno skupinou WO_4^{2-} (Tab. 2, obr. 9). Podobné spektrum, ale se středem posunutým k 560–550 nm vykazuje powellit (CaMoO_4). Substituce Mo za W v scheelitu vyvolává nelineární posun maxima hlavního širokého pásu k vyšším hodnotám vlnové délky (např. k 530 nm při obsahu 10 mol.% powellitové komponenty v scheelitu).

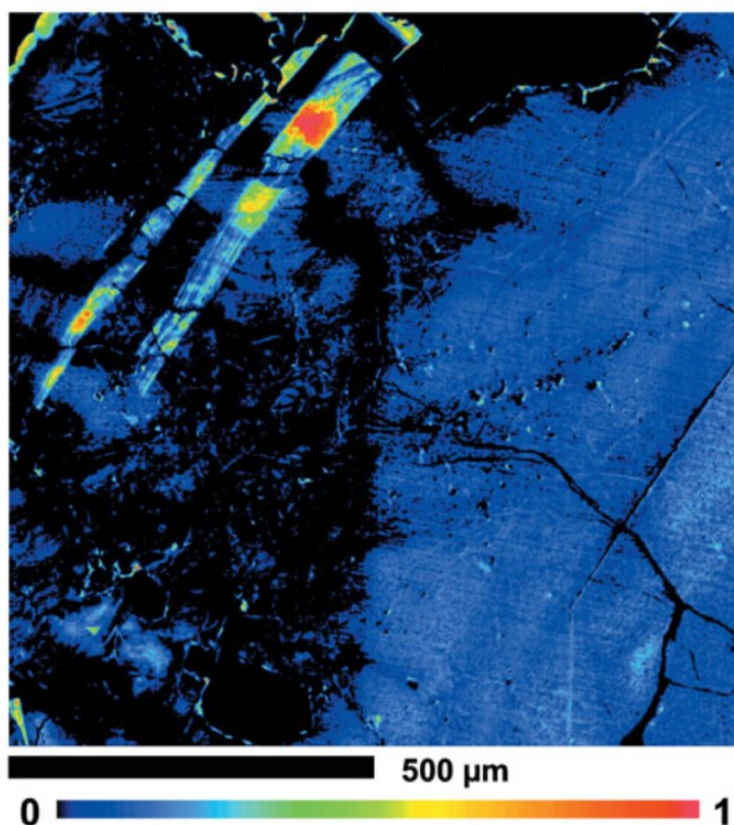
V případě zvýšených koncentrací REE a případně dalších stopových prvků dochází k deformaci symetrie CL spektra scheelitu (základní křivky vyvolané WO_4^{2-}) a začínají se objevovat úzké ostré pásy (jednoduché, zdvojené i mnohočetné) na konkrétních pozicích (nm či eV, viz Tab.2, obr. 9 a obr. 11a), jejichž intenzita je úměrná koncentraci stopových prvků.



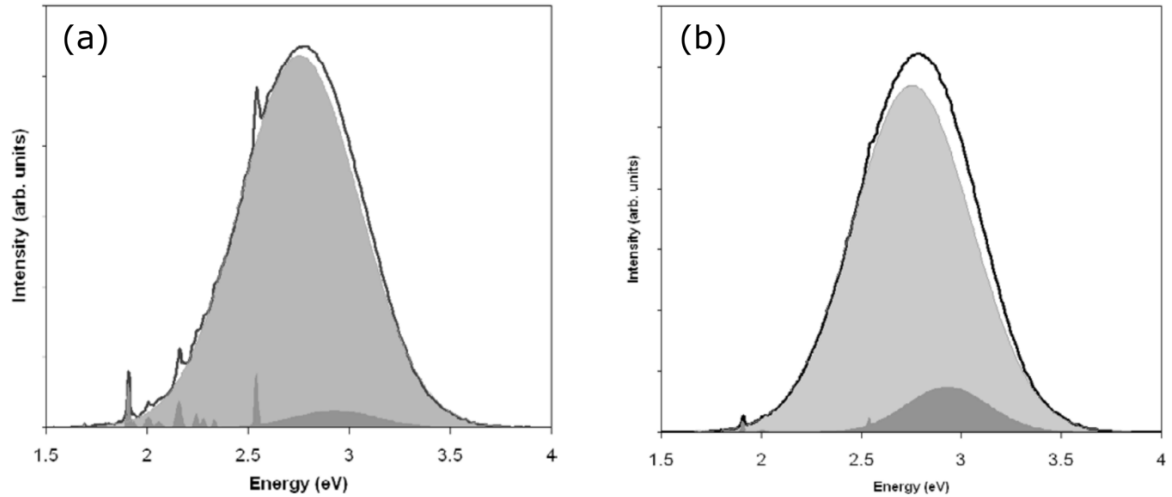
Obr. 9. Porovnání CL spekter scheelitu (zelené s vrcholem kolem 440 nm), powellitu (červené, s vrcholem kolem 550 nm) a scheelitu s malou příměsí Mo a zvýšeným obsahem REE (modré spektrum s vrcholem kolem 460 nm).

Kvantifikace intenzity dekonvolovaných CL spekter kalibrovaných za pomoci bodových LA – ICP – MS analýz umožňuje konvertovat CL spektra na obsahy jednotlivých stopových prvků. V případě hyperspektrální CL luminiscence lze datovou kostku využít k sestavení distribučních map jednotlivých stopových prvků (Obr. 10). Pro vytvoření kvantifikovaných map stopových prvků pomocí spektrálního mapování CL, je potřeba provést několik kroků: změřit spektrální CL, analyzovat CL spektra pomocí databáze luminiscence (například tab. 2), fitovat vrcholy, extrahovat intenzitu CL, kalibrovat úroveň speciace a aplikovat tento proces na každý pixel hyperspektrální mapy.

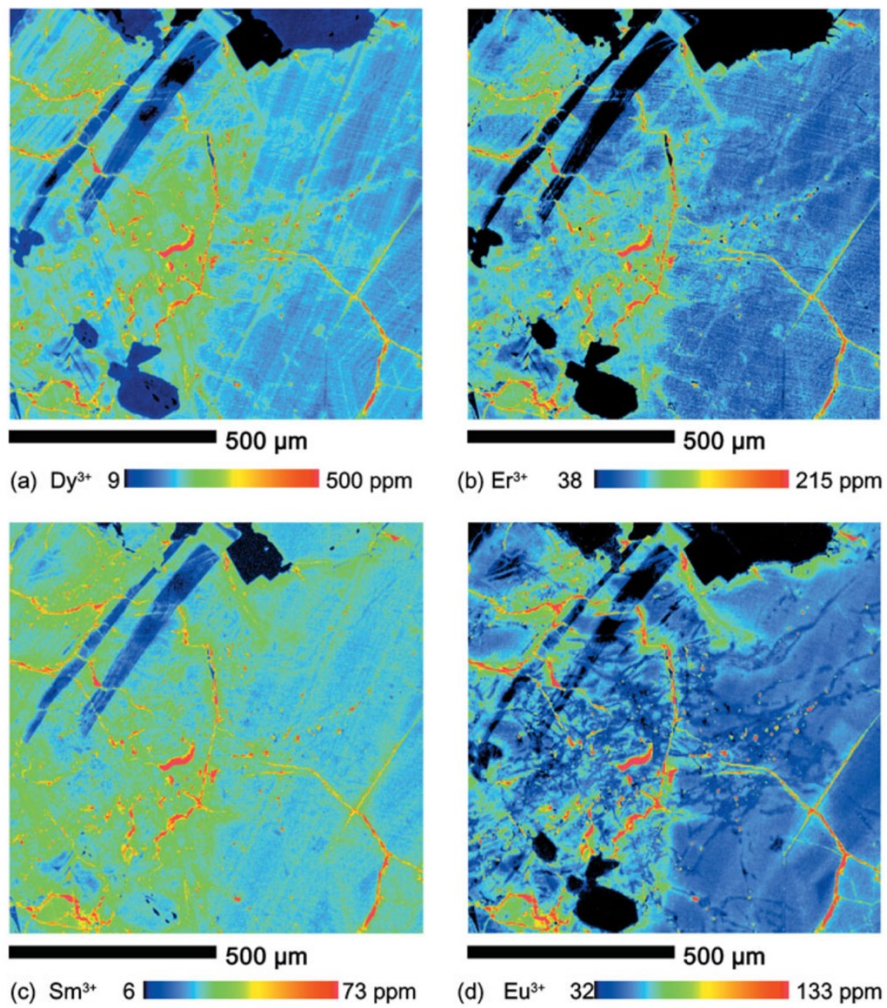
Tento postup byl vyzkoušen na vzorcích scheelitů z Au ložiska Kalgoorlie (západní Austrálie; MacRae et al., 2009). Pro kalibraci a kvantifikaci bylo použito 13 Gaussových křivek, které umožnily určení pozic a šířek vrcholů pro různé REE. Výsledná CL spektra jsou hladká s jedním širokým emisním pásem. Hlavní identifikované vrcholy zahrnovaly WO_4^{2-} (2,75 eV; 0,43 FWHM) a REE (Sm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$) (Obr. 11). CL spektra umožnila kvantifikaci koncentrací REE až na úroveň 15 ppm. S použitím hyperspektrálního mapování byly odhaleny jemné paralelní zóny uvnitř minerálu. Distribuce Sm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Eu^{2+} a Eu^{3+} vykazovaly detailní zónování v rámci minerálu (Obr. 12). Pozice vrcholu Eu^{2+} byla určena na 2,96 eV, zatímco Eu^{3+} zahrnovaly přechody na 2,01 eV a 2,08 eV. Byly detekovány i nové luminiscenční linie pro Ho^{3+} a Yb^{3+} v přírodních scheelitech. Kalibrační křivky pro Sm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Eu^{2+} a Eu^{3+} ukázaly pozitivní korelaci mezi intenzitou CL a koncentrací změřenou pomocí LA – ICP – MS (MacRae et al., 2009).



Obr. 10. Poměrová mapa $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ (upravená na rozdíly v intenzitě CL) ukazuje dva výrazné pruhy v levém horním rohu, včetně červeného segmentu, kde výrazně převládá Eu^{2+} , zatímco ve většině zrna převládá Eu^{3+} . Převzato z MacRae et al. (2009).



Obr. 11. CL spektra dekonvolovaná za použití Gaussových křivek (světle šedá 2,75 eV a tmavě šedá 2,96 eV) pro fitování hlavních vrcholů: (a) spektrum z oblastí zrna bohaté na REE (menší ostré píky jsou přičítané k Dy^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+}); (b) spektrum z oblasti, kde $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+} \approx 1$. Převzato z MacRae et al. (2009).



Obr. 12. Fitované a kalibrované mapy speciace Dy^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} a Eu^{3+} v scheelitu vytvořené na základě CL spekter. Převzato z MacRae et al. (2009).

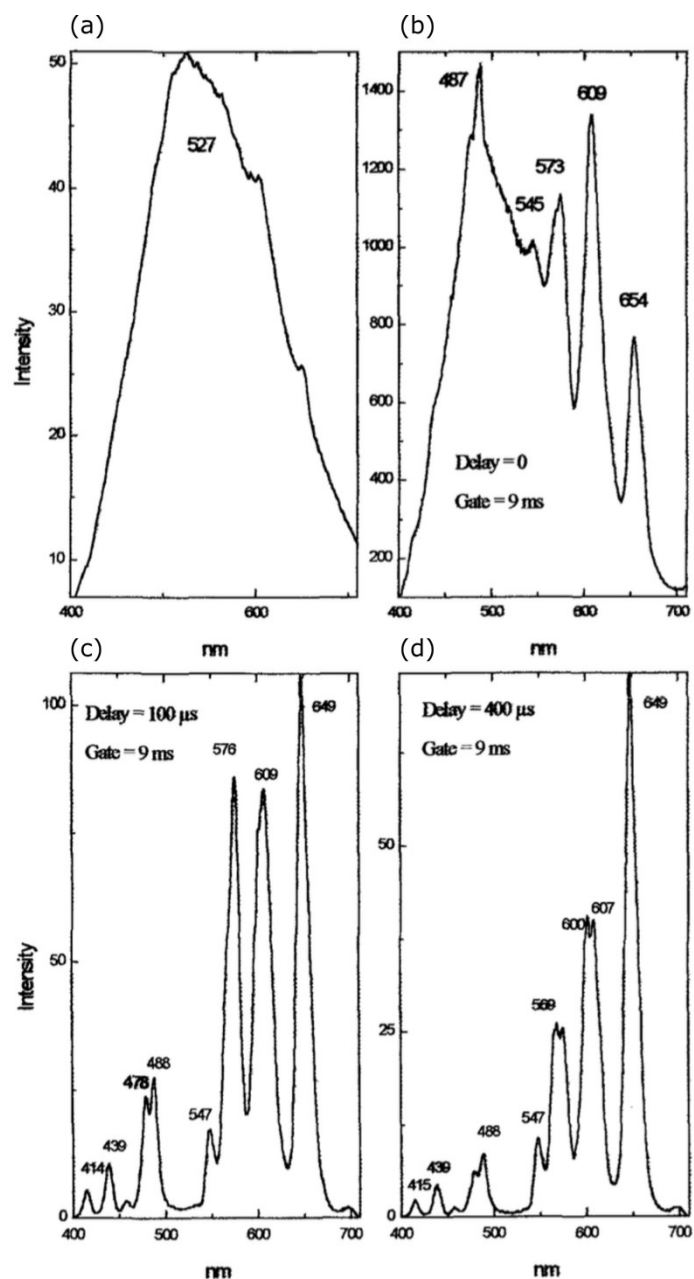
Tab. 2. Přehled středové pozice symetrických emisních křivek CL aktivátorů běžných v scheelitu (převzato z MacRae a Wilson, 2008).

Prvek	Vlnová délka (nm)	Energie (eV)
Dy ³⁺	480, 575, 663, 750	2,58, 2,16, 1,87, 1,65
Er ³⁺	527, 545, 553, 615, 703, 1540	2,35, 2,27, 2,24, 2,02, 1,76, 0,81
Er ²⁺	442	2,81
Eu ²⁺	440	2,81
Eu ³⁺	616, 595	2,01, 2,08
Ho ³⁺	543	2,28
Nd ³⁺	417, 900, 1070, 1340	2,97, 1,38, 1,16, 0,93
Pr ³⁺	607	2,07
Sm ³⁺	565, 600, 609, 647, 706	2,19, 2,07, 2,03, 1,9, 1,76
Tb ³⁺	380, 414, 436, 458, 490, 545	3,26, 2,99, 2,84, 2,71, 2,53, 2,28
Tm ³⁺	364, 452, 700	3,41, 2,74, 1,77
Yb ³⁺	1013	1,22
WO ₄ ²⁻	435, 450, 460, 465, 505	2,85, 2,75, 2,7, 2,66, 2,46
MoO ₄ ²⁻	560	2,21

4.1.5 Aplikace časově rozlišené luminiscenční spektroskopie v scheelitů

Luminiscenční spektroskopie je často požívaná metoda pro analýzu distribuce vzácných zemin v přírodních scheelitech. Avšak její možnosti jsou omezené kvůli širokým luminiscenčním pásům WO₄²⁻ či MoO₄²⁻, které často překrývají linie REE kvůli jejich slabé luminiscenci (Gaft et al., 1999). Časově rozlišená luminiscenční spektroskopie umožňuje rozlišit luminiscenční centra s podobnými emisními spektry, ale různými časy zániku. Tato metoda zahrnuje měření intenzity v různých časových intervalech po aplikaci excitačního laserového pulsu, aby se rozlišila luminiscenční centra podle jejich časových charakteristik, což umožňuje velmi dobře detekovat prvky vzácných zemin (Obr. 13).

Podářilo se detekovat luminiscenční linie pro Pr³⁺, Er³⁺ a Tm³⁺ bez ohledu na jejich nízkou koncentraci a přítomnost prvků Tb³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, které obvykle zakrývají jejich signály. Poprvé byla detekovaná luminiscence Ho³⁺ a Yb³⁺ v přírodním scheelitu (Gaft et al., 1999).



Obr. 13. Luminiscenční spektra identického scheelitu pořízená pomocí: a) katodové luminiscence; b – d) časově rozlišené fotoluminiscence indukované laserem. Vysvětlení: Delay (zpoždění) – časový interval mezi impulzem excitace a začátkem měření luminiscenčního signálu; Gate (časové okno) – časový interval, během kterého se měří luminiscenční signál po uplynutí doby zpoždění. Převzato z Gaft et al. (1999).

5 Metodika

5.1 Výběr lokalit a vzorků

K laboratorní části bakalářské práce jsem použila již hotové leštěné výbrusy o tloušťce cca 200 mikrometrů, které reprezentují typické vzorky scheelitu z 8 rudních ložisek / výskytů v České republice (viz kap. 6.1). Některé vzorky byly odebrány doc. Zachariášem v terénu, jiné pocházejí ze sbírkového materiálu ÚGMNZ. Výbrusy jsem dostala od svého školitele a do výběru vzorků a lokalit jsem neměla možnost zasahovat.

5.2 Základní charakteristika vzorků

K základnímu makroskopickému popisu jsem použila nejprve kusové zbytky originálních vzorků. V dalším kroku byly leštěné výbrusy prohlédnuty při malém zvětšení v optickém polarizačním mikroskopu Leica DLMP a byly popsány základní vztahy mezi scheelitem a okolními minerály.

5.3 Katodová luminiscence – fotodokumentace a spektroskopie

K vybuzení luminiscence byla použita studená katoda CLmk4 firmy Cambridge Image Technology Ltd. umístěná v optické laboratoři Ústavu Geochemie, Mineralogie a Nerostných zdrojů PřF UK. Obraz luminiscence byl přenášen pomocí mikroskopu Olympus (objektivy 2.5x, 5x, 10x a 20x) a zachycen prostřednictvím digitální CMOS kamery Olympus DP74 a softwaru Olympus Cells®.

Luminiscenční spektra byla získána pomocí termoelektricky chlazeného multikanálového spektrometru Avantes SensLine (AvaSpec-ULS2048L-TEC-USB2) připojeného pomocí optického vlákna o průměru 600 mikronů k mikroskopu Olympus. CCD detektor spektrometru Avantes má 2048 pixelů, spektrální rozsah od 316.56 do 869.28 nm, z toho vyplývá rozlišení 0.27 nm/pixel. K rozkladu světla slouží fixní štěrbinová o šířce 100 mikrometrů a difrakční mřížka o hustotě 600 čar/mm.

Snímání spekter i fotografické dokumentace probíhalo za identických pracovních podmínek: pracovní napětí elektronového svazku 13 kV, proud 300 μ A. CL-spektra byla snímána jednorázově (tj. bez průměrování) s využitím vyhlazovacího okénka ± 3 pix. Doba snímání se lišila u jednotlivých spekter v rozmezí od 10 do 90 s a byla volena tak, aby sejmuté spektrum bylo na úrovni cca 85 % maximálního rozsahu spektrometru, vždy použit byl objektiv se zvětšením 10x.

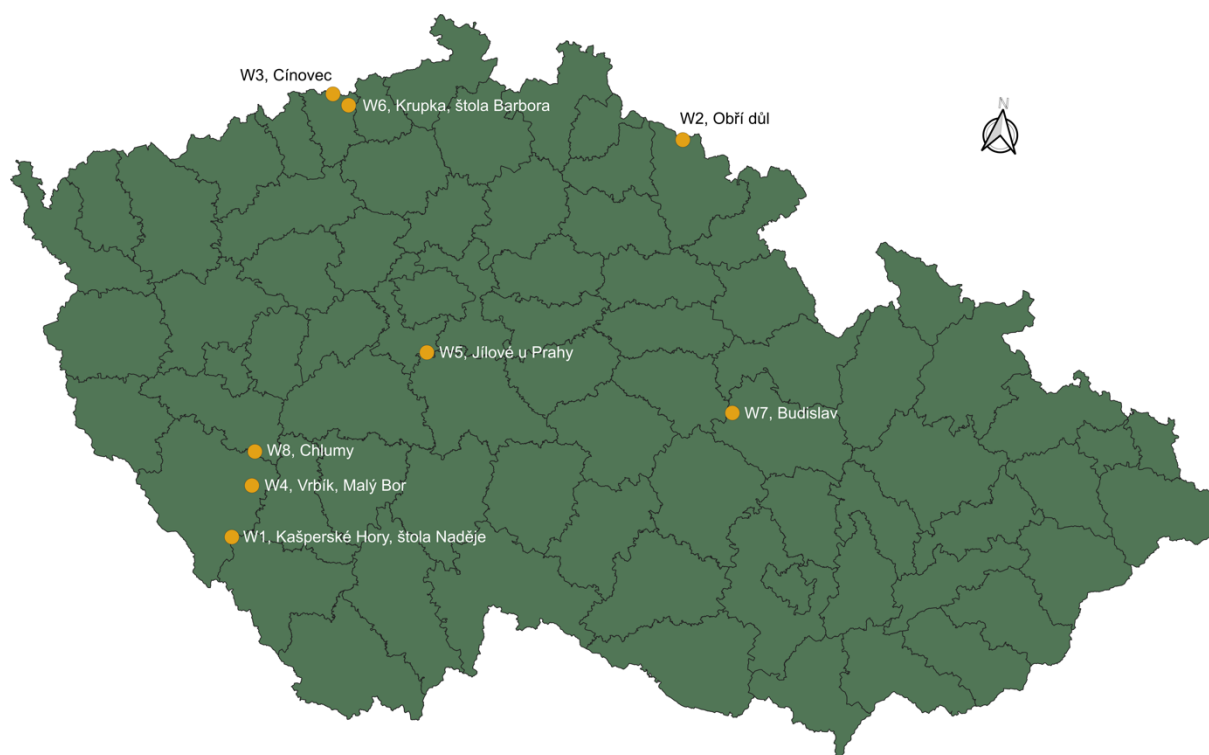
Intenzita CL spekter byla následně korigována pomocí NIST standardu a VBA procedury v programu Excel®. Grafické zpracování spekter a jejich dekonvoluce na jednotlivé komponenty byly provedeny v programu MagicPlot®.

6 Výsledky

Tato kapitola se zaměřuje na makroskopický a mikroskopický popis vzorků za použití optického polarizačního mikroskopu a CL mikroskopu. Součástí kapitoly je také analýza získaných spekter.

6.1 Základní popis studovaných vzorků

Pro laboratorní analýzu bylo použito osm vzorků pocházejících z různých lokalit v České republice (Obr.14).



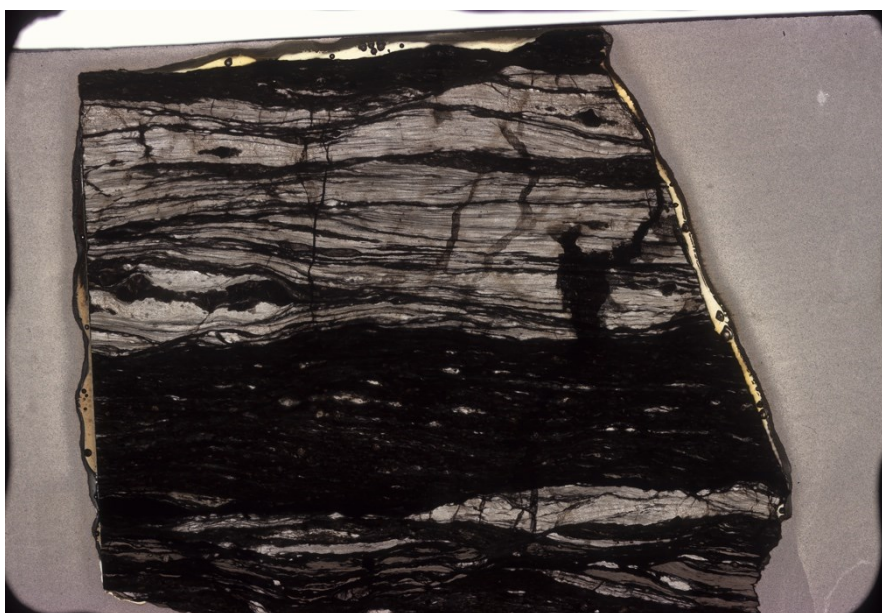
Obr. 14 Mapa lokalit vzorků. Vytvořeno v QGIS 3.34.3.

6.1.1 Vzorek W1 – Kašperské Hory, Šumava

První vzorek pochází z Au – ložiska Kašperské Hory z průzkumné štoly Naděje. Představuje stratiformní W – scheelitovou mineralizaci, která je shodně uložena jako okolní moldanubické ruly a vložkové horniny. Au – nosné zlatonosné žíly jsou většinou kosé vůči stratiformní

scheelitové mineralizaci a protínají ji. Tato oblast o rozloze asi 30 km² patří mezi nejvýznamnější zlatonosné revíry Čech s vrcholem těžby ve 14. století. Kašperskohorský revír je situován v moldanubických horninách, uvnitř regionální střížné zóny směru V–Z až VJV – ZSZ na rozhraní pestré a monotónní jednotky šumavského moldanubika (Litochleb et al., 2009; Strnad et al., 2012).

Zkoumaný vzorek je silně duktilně deformován, vyznačuje se střídáním pásků bohatých křemenem (kvarcit) a scheelitem (původně patrně erlan nebo vápenec). Scheelit tvoří čočkovitě protažená zrna paralelní s metamorfní foliací (Obr. 15).



Obr. 15. Čočkovitá protažená zrna scheelitu (semitransparentní) v deformované hornině (vzorek W1, sken výbrusu v procházejícím světle).

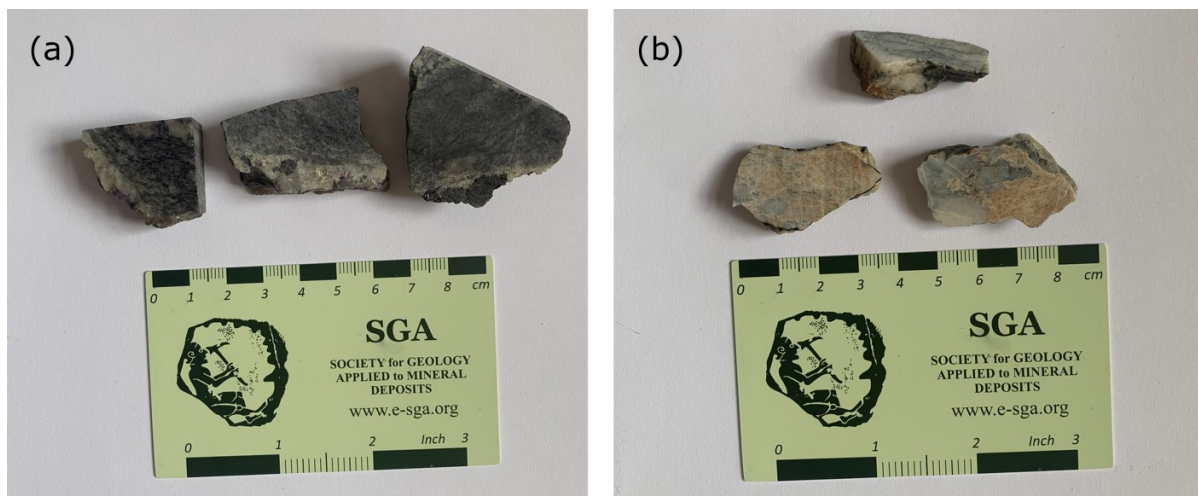
6.1.2 Vzorek W2 – Obří důl, Krkonoše

Druhý vzorek pochází z krkonošsko – jizerského krystalinika, z lokality Obří důl.

Krystalinikum má složitou příkrovovou stavbu, v níž jsou začleněny horniny kadomského fundamentu, kambroordovické granitoidy a mladší paleozoické sedimenty. Celý komplex byl polyfázově metamorfován během variské orogeneze. V důsledku těchto procesů vznikla v centrální části krystalinika antiforma, do níž byly vmístěny vápenato – alkalické granitoidy krkonošsko – jizerského plutonu. Metamorfované horniny v okolí této intruze byly postiženy kontaktní metamorfózou (Buriánek et al., 2013).

Zrna scheelitu dosahují velikosti 2 až 10 mm a jsou zarostlá v křemen – kalcitové žíle o mocnosti 10 mm. Jedná se o pozdní zrudnění hydrotermálně – metamorfního typu. Žíla proniká

šedavým kvarcitem. Alterace okolní horniny není patrná. Žádné další minerály v žíle nejsou vidět (Obr. 16 a). V jiném vzorku (křemenná rula) je scheelit vtroušen v živci (Obr. 16 b).

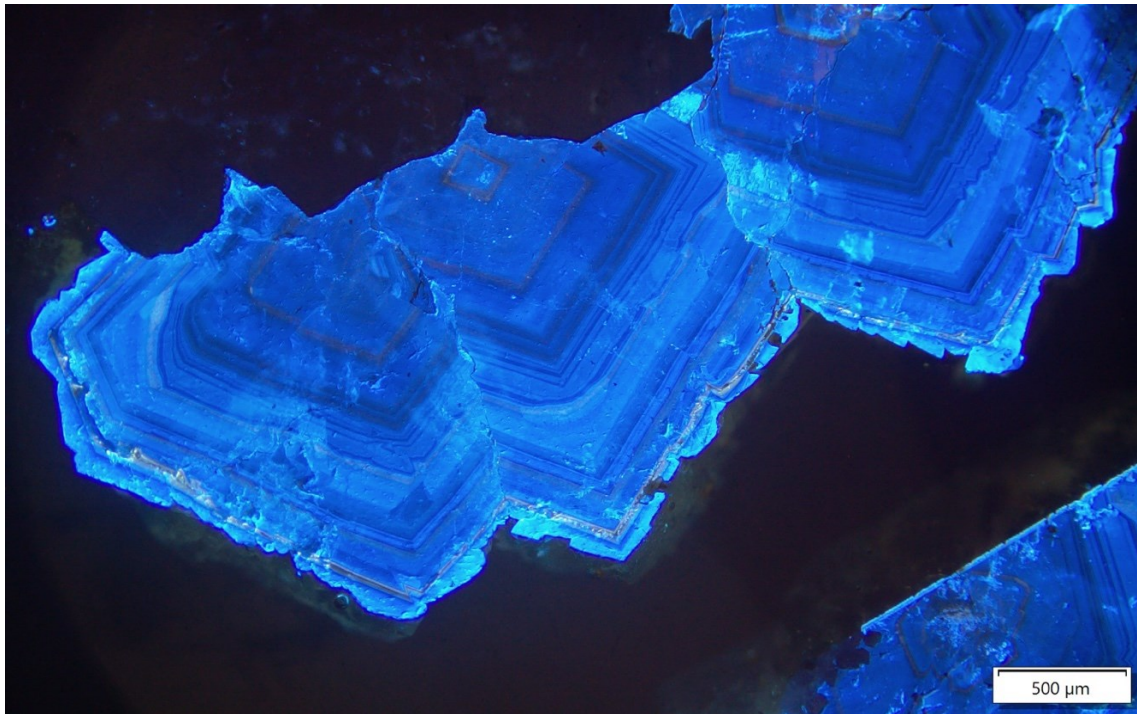


Obr. 16. (a) Scheelit v křemen – kalcitové žíle; (b) scheelit v křemenné rula z lokality Obří důl (vzorek W2).

6.1.3 Vzorek W3 – Cínovec, Krušné hory

Ložisko Cínovec ve východní části Krušných hor představuje typické Sn – W ložisko s kombinací zrudnělých křemenných žil a greisenových těles. Ložisko je vázáno na granitovou kupoli post – kolizního A – typového cínoveckého granitu, který proráží tepelským ryolitem. Dle typologie granitů patří k mladšímu intruzivnímu komplexu (Hreus, 2000; Breiter et al., 2017).

Scheelit patrně pochází ze subhorizontální křemenné žíly a magmaticko – hydrotermálního typu mineralizace. Pro tento vzorek jsou typické volné krystaly scheelitu v dutinách křemene. Ostatní minerály v paragenezi jsou: wolframit, křemen, kasiterit a topaz. Pod CL mikroskopem je výrazná růstová oscilační zonálnost, která je mnohem méně zřetelná v procházejícím světle (Obr. 17).



Obr. 17. Oscilační růstová zonálnost scheelitu pozorovaná pod CL mikroskopem.

6.1.4 Vzorek W4 – Vrbík – Malý Bor

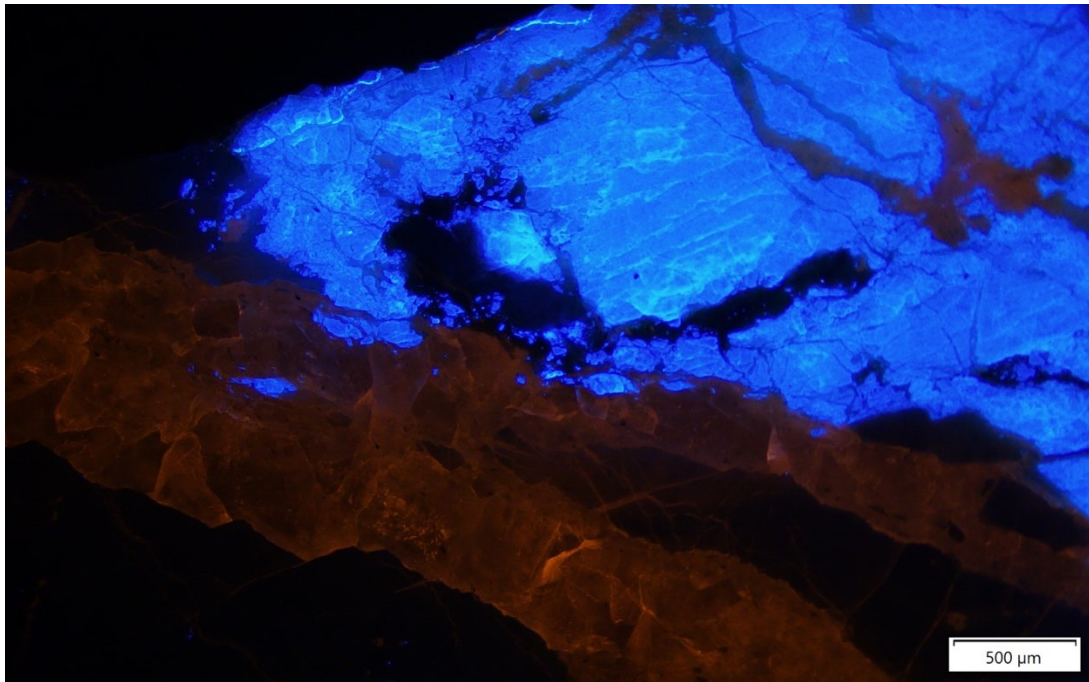
Lokalita regionálně přísluší do moldanubické oblasti, pestré skupiny moldanubika.

Scheelitové zrudnění metasomatického typu (známé také jako kontaktní skarn) vzniklo přeměnou megaxenolitu vápence uzavřeného v granodioritu blatenského typu (středočeský pluton). Hrubozrnný skarn (velikost zrn 2 až 5 mm) je porostlý hedenbergitem, granátem, scheelitem, křemenem, plagioklasem, místy je vtroušený pyrotin.

6.1.5 Vzorek W5 – Jílové u Prahy

Jílovský zlatonosný revír se nachází podél hranice teránů moldanubika a tepelsko-barrandienské jednotky, podél které došlo k intruzi středočeského plutonu. Ložisko Jílové představuje žilné až žilníkové ložisko zlata orogenního typu. Nachází se v neoproterozoických horninách jílovského pásma a magmatických žilách souvisejících se středočeským plutonickým komplexem (Zachariáš et al., 2013).

Vzorek scheelitu je součástí křemenné žiloviny a vzhledem k typické medové barvě scheelitu patrně pochází ze Šlojířské žíly. Pod CL mikroskopem scheelit obsahuje žilky s intenzivnější emisí světla (Obr. 18). Na obrázku 18 je kromě scheelitu také patrná přítomnost karbonátu.



Obr. 18. Zrno scheelitu (bělomodý) s přítomností karbonátu (tmavě oranžový) pod CL mikroskopem, vzorek W5.

6.1.6 Vzorek W6 – Krupka (důlní revír Knödel, štola Barbora), Krušné hory

Důlní revír Knödel se nachází severně nad Krupkou. Cínwolframové zrudnění se zde vyskytuje v rulovém plášti variského granitu a je vázáno na plošné uložení a v menší míře i na strmé greisenové žíly (VNS Krupským hornictvím, 2016).

Štola Barbora, založená v roce 1940, hrála klíčovou roli v třídění a těžbě ručně těžného živce z pegmatitcko – pneumatolytického tělesa. Původně byla určena k prozkoumání zduření křemenného tělesa. V křemenných žílách jsou často zastoupeny krystaly bílého křemene, modrého fluoritu, biotitu, Bi minerálů, scheelitu, wolframitu, kasiteritu a sfaleritu (VNS Krupským hornictvím, 2016).

Lokalita náleží krušnohorskému krystaliniku.

Vzorek pochází z křemenné žilky o mocnosti 1 cm v deformované ortorule. V žíle převládají křemen, zrna kasiteritu, fluoritu a vzácně také scheelit. Zrna scheelitu jsou velikosti 3 až 4 mm. Jedná se o hydrotermální žílu doprovázející Sn – W mineralizaci greisenového typu.

6.1.7 Vzorek W7 – Budislav

Lokalita regionálně náleží k budislavskému plutonu (poličské krystalinikum, bohemikum). Dominantními horninami jsou tonalit a granodiorit s granitovými žilami a xenolity vápenato – silikátových hornin (Vítek, 2014).

Zkoumaný vzorek je charakteristický srůstáním hrubozrnného biotitu, který výrazně převládá, s velkými agregáty scheelitu. Vzorek bez přesnější lokalizace, pravděpodobně pochází z kontaktu mezi pegmatitem a gabrodioritem. Předpokládám proto jeho hydrotermálně-magmatický původ (možná by jej bylo možné popsat jako skarn).

6.1.8 Vzorek W8 – Chlumy (Nekvasovy)

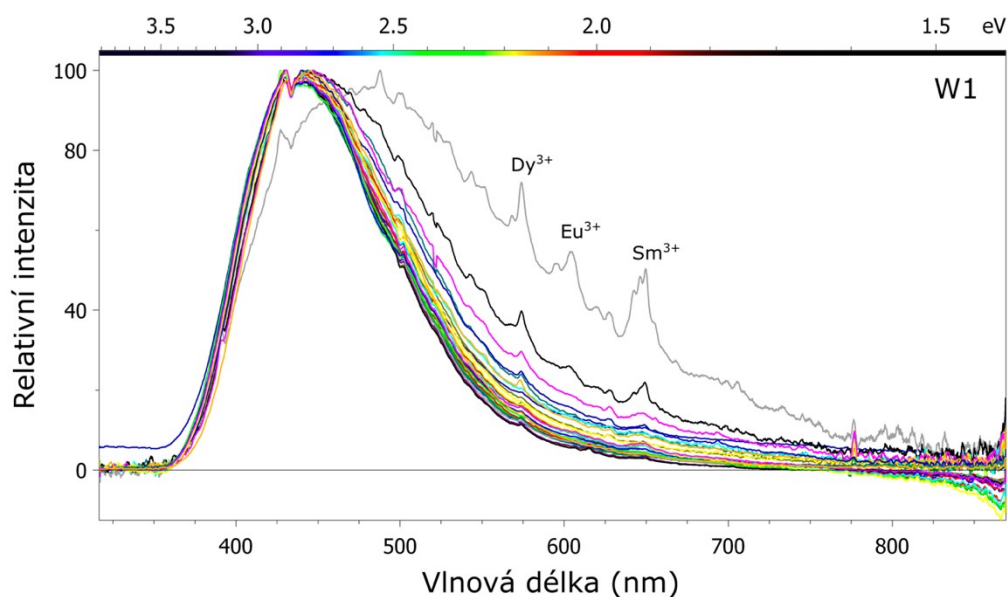
Lokalita leží v kasejovickém výběžku pestré skupiny moldanubika. Drobná tělesa scheelitových skarnů, o velikostech od 1 do 50 m tvoří drobné čočky uzavřené v moldanubických rulách až migmatitech. Zrudnění lze proto označit jako stratiformní, pravděpodobně metasomatické (regionálně – metamorfní typ skarnu).

6.2 Výsledky CL spektroskopie studovaných vzorků

Celkem bylo nasnímáno 165 spekter. U všech popsaných spekter osa X odpovídá vlnové délce (nm) a osa Y intenzitě, která je normována na hodnoty od 0 do 100 (0 = 0 v absolutní hodnotě, 100 = maximum v absolutní hodnotě). K popisu aktivátorů scheelitu byly použity hodnoty z tabulky 2.

6.2.1 W1 (Kašperské Hory)

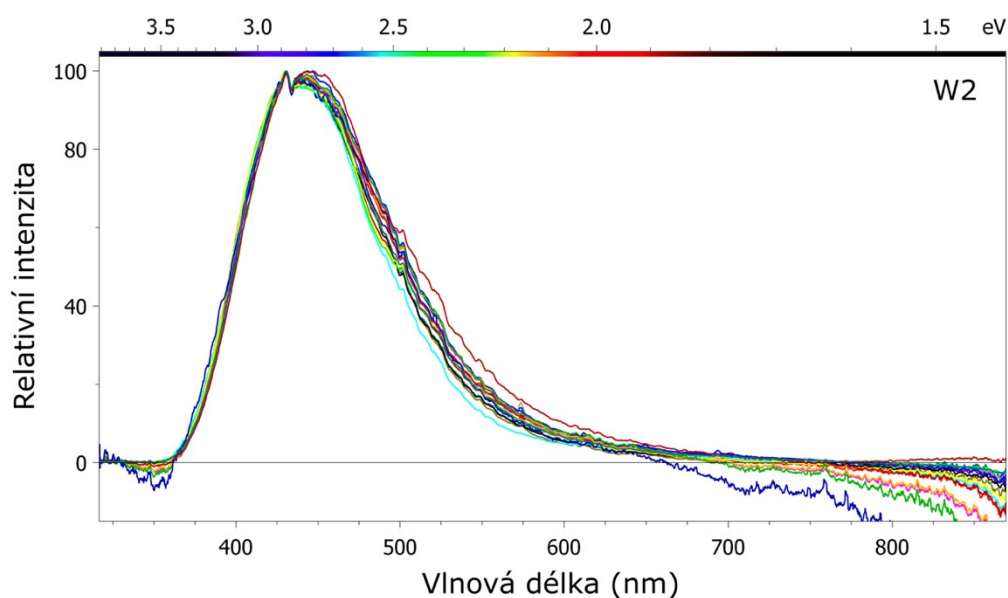
Ve vzorku W1 bylo změřeno 30 CL spekter. S výjimkou jednoho až dvou spekter se od sebe jednotlivá spektra výrazně neodlišují. Hlavní široký pás odpovídá luminiscenci způsobené skupinou WO_4^{2-} , zatímco úzké pásy s ostrými vrcholy jsou způsobeny přítomností vybraných REE: Dy^{3+} (575 nm); Eu^{3+} (595 nm) a Sm^{3+} (647 nm) (Obr. 19).



Obr. 19. CL spektrum emise vzorku W1. Hlavním aktivátorem CL emise je skupina WO_4^{2-} , na jejímž pozadí lze rozpoznat přítomnost Dy^{3+} , Eu^{3+} a Sm^{3+} .

6.2.2 W2 (Obří důl)

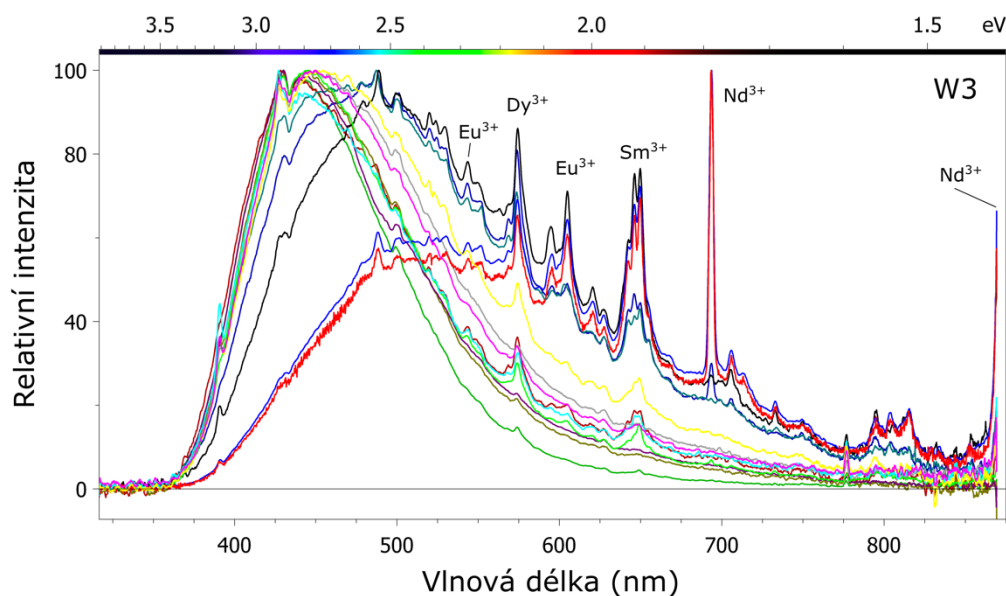
Ve vzorku W2 bylo změřeno 20 CL spekter. Jednotlivá spektra se od sebe výrazně neodlišují. Hlavní široký pás, jehož nejvyšší pík se nachází na pozici 435 nm, odpovídá luminiscenci způsobené skupinou WO_4^{2-} (pozice nejvyššího píku je 435 nm). Pásy charakteristické pro REE nejsou v CL spektrech viditelné (Obr. 20).



Obr. 20. CL spektrum emise vzorku W2. Hlavním aktivátorem CL emise je skupina WO_4^{2-} .

6.2.3 W3 (Cínovec)

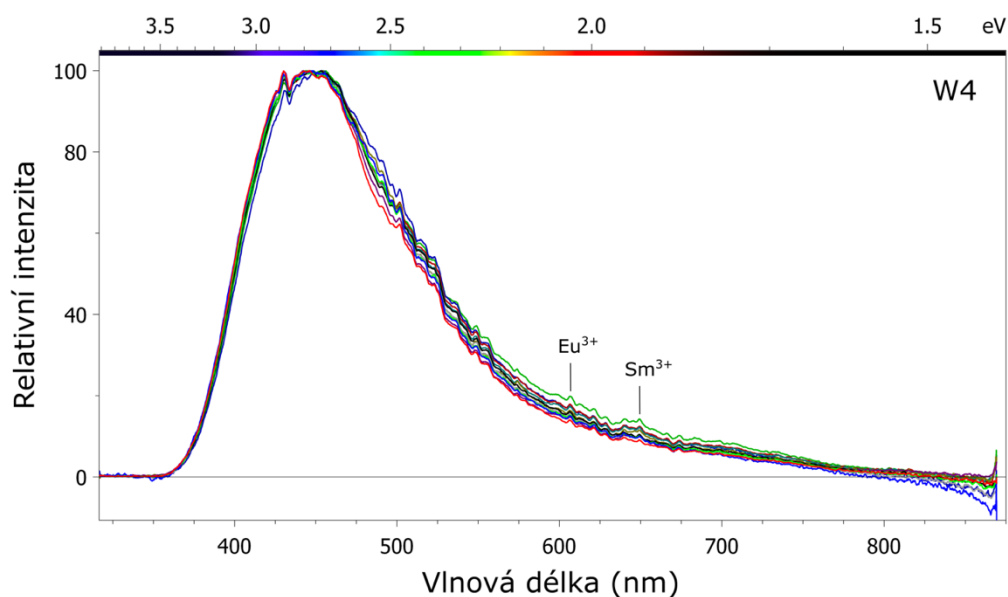
Ve vzorku W3 bylo změřeno 15 CL spekter. Spektra vykazují výrazný postupný posun hlavního pásu (WO_4^{2-}) z oblasti kolem 435 nm k vyšším hodnotám (až k 525 nm). Úměrně tomu narůstá i intenzita úzkých pásů REE, které dokumentují přítomnost REE: Dy^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} a Nd^{3+} (Obr. 21).



Obr. 21. CL spektrum vzorku W3. Hlavním aktivátorem CL emise je skupina WO_4^{2-} , přičemž na jejím pozadí lze rozlišit přítomnost Eu^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} a Nd^{3+} .

6.2.4 W4 (Vrbík)

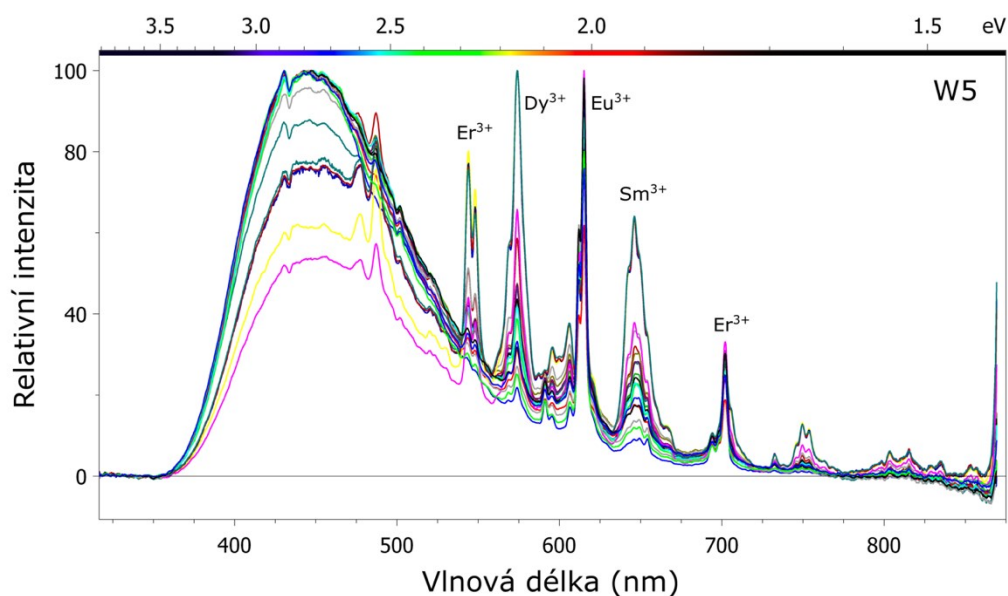
Ve vzorku W4 bylo změřeno 20 CL spekter. Jednotlivá CL spektra se od sebe výrazně neodlišují. Hlavní široký pás odpovídá luminiscenci způsobené skupinou WO_4^{2-} (pozice nejvyššího píku je 435 nm). Jsou zde přítomny pásy charakteristické pro Eu^{3+} (616 nm) a Sm^{3+} (647 nm), ale jen ve velmi nízkých intenzitách (Obr. 22), které naznačují výrazně nižší koncentrace těchto prvků ve vzorku W4 oproti jiným vzorkům.



Obr. 22. CL spektrum vzorku W4. Hlavním aktivátorem CL emise je skupina WO_4^{2-} . Na jejím pozadí lze rozlišit přítomnost Eu^{3+} a Sm^{3+} .

6.2.5 W5 (Jilové u Prahy)

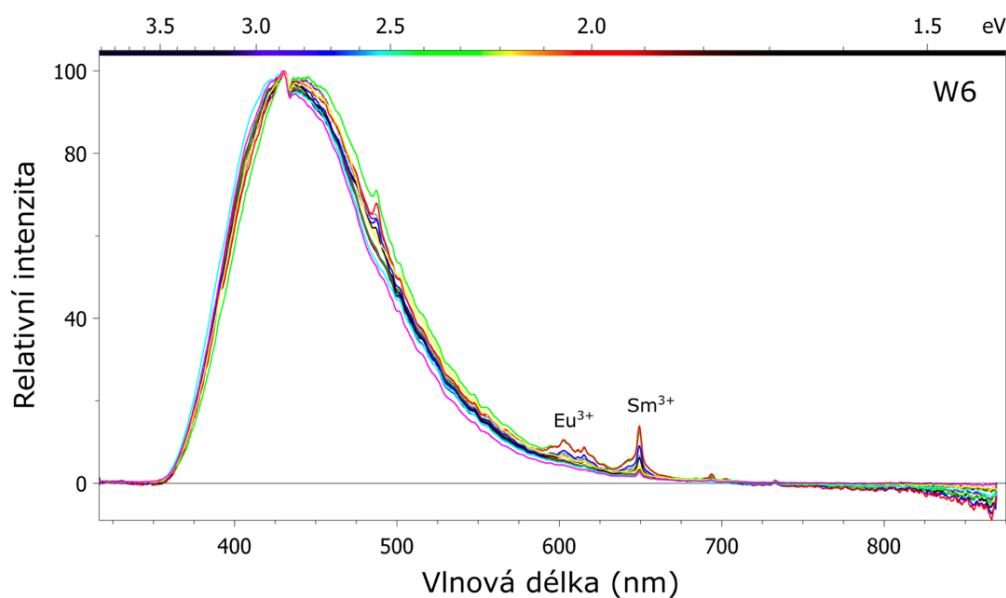
Ve vzorku W5 bylo změřeno 25 CL spekter. Hlavní široký pás odpovídá luminiscenci způsobené skupinou WO_4^{2-} . Úzké pásy s ostrými vrcholy jsou způsobené přítomností Er^{3+} (545 nm; 703 nm), Dy^{3+} (575 nm), Eu^{3+} (616 nm) a Sm^{3+} (647 nm) (Obr. 23).



Obr. 23. CL spektrum vzorku W5. Hlavním aktivátorem CL emise je skupina WO_4^{2-} . Na jejím pozadí lze rozlišit přítomnost Er^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} a Sm^{3+} .

6.2.6 W6 (Krupka)

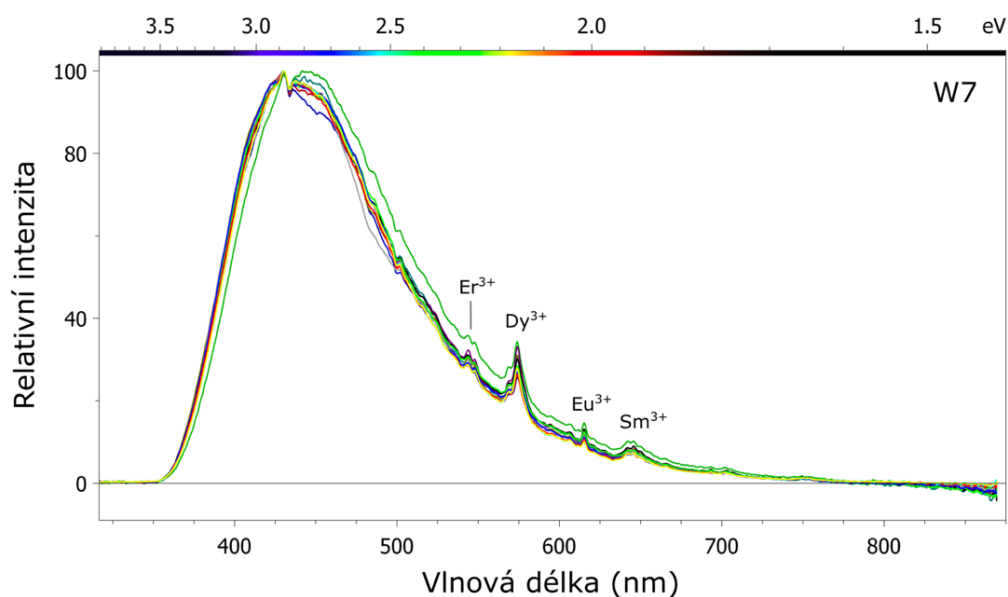
Ve vzorku W6 bylo změřeno 15 CL spekter. Jednotlivá spektra se od sebe výrazně neodlišují. Hlavní široký pás odpovídá luminiscenci způsobené skupinou WO_4^{2-} (pozice nejvyššího píku 435 nm). Také je patrná přítomnost Eu^{3+} (616 nm) a Sm^{3+} (647 nm) (Obr. 24).



Obr. 24. CL spektrum vzorku W6. Hlavním aktivátorem CL emise je skupina WO_4^{2-} . Na jejím pozadí lze rozlišit přítomnost Eu^{3+} a Sm^{3+} .

6.2.7 W7 (Budislav)

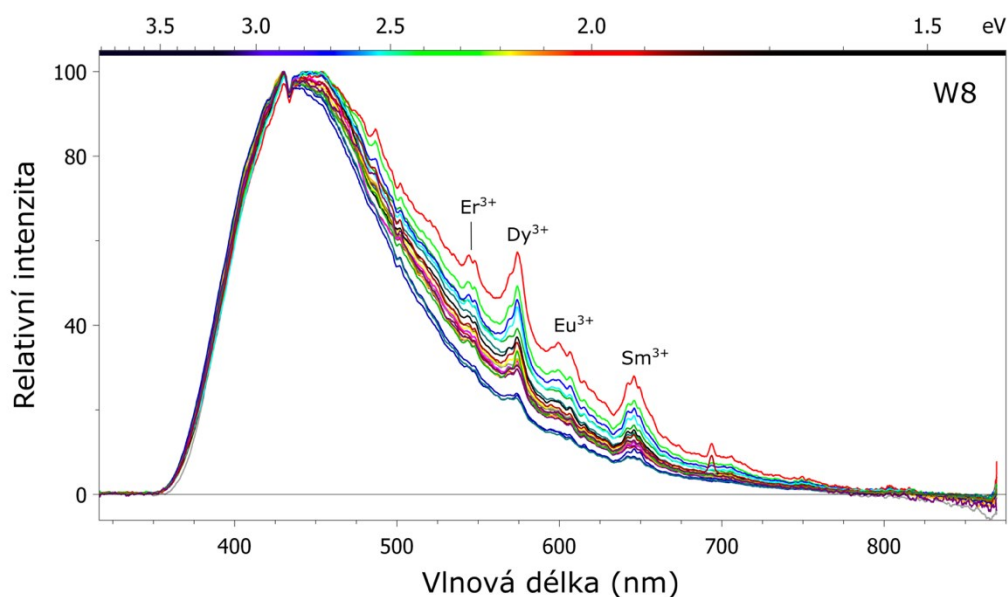
Ve vzorku W7 bylo změřeno 14 CL spekter. S výjimkou jednoho až dvou se spektra od sebe výrazně neodlišují. Hlavní široký pás odpovídá luminiscenci způsobené skupinou WO_4^{2-} (pozice nejvyššího píku 435 nm). Úzké pásy jsou způsobeny přítomností vybraných REE: Er^{3+} (545 nm), Dy^{3+} (575 nm); Eu^{3+} (616 nm) a Sm^{3+} (647 nm) (Obr. 25).



Obr. 25. CL spektrum vzorku W7. Hlavním aktivátorem CL emise je skupina WO_4^{2-} . Na jejím pozadí lze rozlišit přítomnost Er^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} a Sm^{3+} .

6.2.8 W8 (Chlumy)

Ve vzorku W8 bylo změřeno 26 CL spekter. CL spektra jsou podobná, liší se jen intenzitou drobných píků odpovídajících vybraným REE. Hlavní široký pás odpovídá luminiscenci způsobené skupinou WO_4^{2-} (pozice nejvyššího píku 435 nm). Úzké pásy s ostrými vrcholy jsou způsobené přítomností vybraných REE: Er^{3+} (545 nm), Dy^{3+} (575 nm), Eu^{3+} (595 nm), Sm^{3+} (647 nm) (Obr. 26).



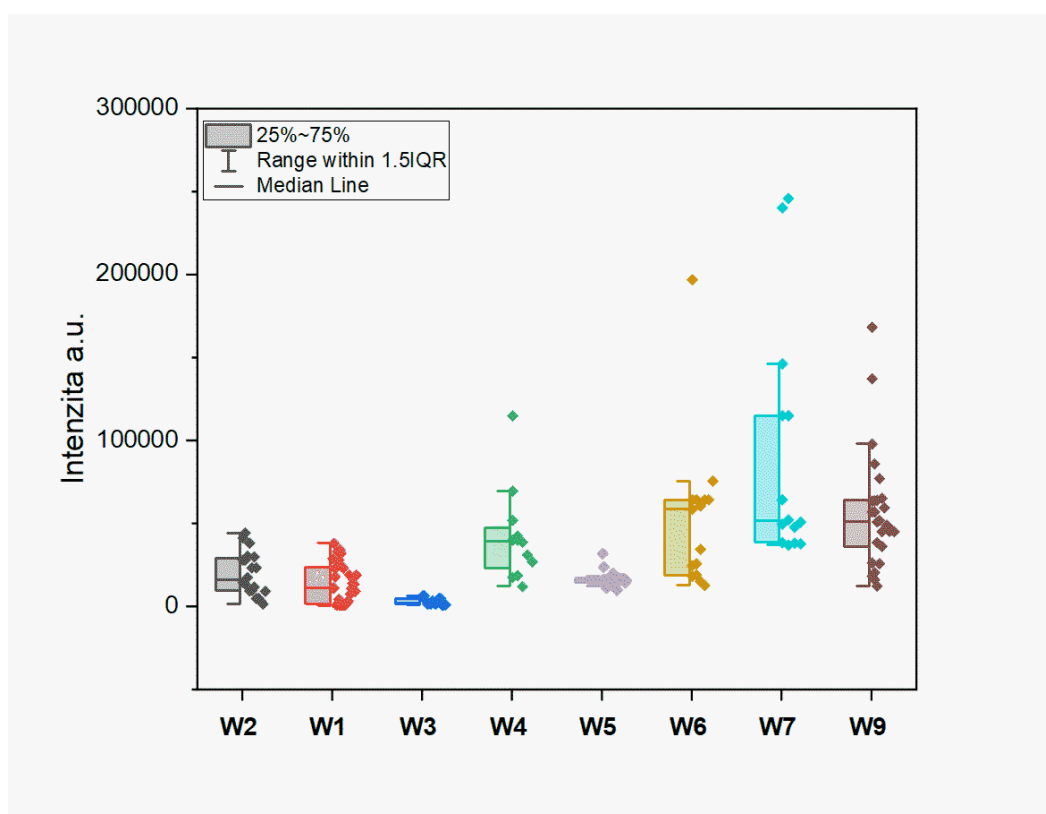
Obr. 26. CL spektrum vzorku W8. Hlavním aktivátorem CL emise je skupina WO_4^{2-} . Na jejím pozadí lze rozlišit přítomnost Er^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} a Sm^{3+} .

7 Diskuze

Celkem bylo změřeno 165 CL spekter (za použití studené katody) z osmi vzorků z geneticky odlišných lokalit v Českém masívu. To v průměru vychází kolem 20 CL spekter na vzorek, což je dostatečně reprezentativní. Spektra jsou charakterizována širokým pásem s maximem okolo 430 až 460 nm, který odpovídá luminiscenci vyvolané skupinou WO_4^{2-} . V některých případech (např. W1, W3 a W5) se projevují výrazné úzké pásy odpovídající REE (např. Dy^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+}). Tyto výsledky jsou v souladu se závěry studie MacRae et al. (2009) která identifikovala jeden široký emisní pás způsobený skupinou WO_4^{2-} (pozice nejvyššího píku 435 nm) a úzké pásy prvků vzácných zemin (Sm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+}).

7.1 Porovnání intenzity luminiscence scheelitu na jednotlivých lokalitách

Na obrázku 27 jsou zobrazeny celkové variace absolutní hodnoty maximální intenzity CL spekter scheelitu, odpovídající vlivu WO_4^{2-} skupiny. Je patrné, že intenzity se mezi jednotlivými lokalitami mírně liší. Pouze vzorek W3 ukazuje nízké hodnoty intenzit CL, vzorek W7 naopak nejvyšší.



Obr. 27. Intenzity CL spekter scheelitu z osmi lokalit [osa X odpovídá číslu vzorku (vzorek W9 = W8), osa Y je absolutní intenzita (a.u.) při stejné době snímání všech spekter (10 s)].

7.2 Porovnání jednotlivých CL spekter

Vzorky W1, W2, W4, W6, W7, W8 vykazují podobné tvarové charakteristiky spekter. Všechny přiřazené pozice píků odpovídaly píkům aktivátorů scheelitu popsanych MacRaem a Wilsonem (2008). Jejich spektra jsou hladká a hlavní široký pás odpovídá emisi způsobené skupinou WO_4^{2-} , s maximem kolem 435 nm. Výjimkou je vzorek W1, kde u jednoho spektra patrný posun z 435 nm směrem k vyšším vlnovým délkám (Obr. 19). Úzké pásy prvků vzácných zemin (Sm^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+}) jsou obvykle nevýrazné nebo zcela chybí, což je důsledkem jejich nízké koncentrace. Vzorky W5 a W3 vykazují výrazné úzké píky s ostrými vrcholy. Hlavní široký pás v těchto vzorcích odpovídá luminiscenci způsobené skupinou WO_4^{2-} . U několika spekter vzorku W3 (Cínovec) se hlavní pás posouvá z pozice 435 nm směrem k vyšším vlnovým délkám (525 nm), což může být způsobeno substitucí MoO_4^{2-} za WO_4^{2-} . Intenzita úzkých pásů prvků vzácných zemin (Dy^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+}) je výrazně vyšší ve spektrech s předpokládaným vlivem substituce Mo za W. Tento posun a zvýšená intenzita naznačují, že některé růstové zóny scheelitu z Cínovce obsahují vyšší koncentrace REE než většina ostatních zrn.

Jak bylo zmíněno, vzorky W3 (Cínovec) a W5 (Jílové u Prahy) projevují „hřebenovitá“ CL spektra s mnoha úzkými píky REE. Zatímco u vzorku W3 (Cínovec) zvýšené obsahy REE (podle vysoké intenzity CL píků REE) korelují s pravděpodobnou substitucí Mo za W, spektra vzorku W5 (Jílové u Prahy) indikují nulový, či jen velmi nízký rozsah této substituce. Podle studie Ji et al. (2024) scheelit s vyšším obsahem molybdenu vykazuje obvykle pozitivní anomálie Eu a má často též vysoké koncentrace Nb, Ta, Dy, Eu a Sm. Vzhledem k tomu, že ze studovaných vzorků nebyly provedeny chemické analýzy (LA – ICP – MS) nelze zjištění Ji et al. (2024) blíže komentovat.

7.3 Předpokládaný vztah výsledných CL spekter scheelitu a genetického typu mineralizace

Klasifikovat mineralizace podle způsobu vzniku není jednoduchý a často ani jednoznačný proces. Kromě jednoznačných koncových členů každé klasifikace, jako jsou magmatické, metamorfní, sedimentární a hydrotermální, vždy existuje mnoho přechodných typů mezi těmito koncovými členy. Zejména to platí u hydrotermální mineralizace, kde kromě teploty vzniku je také důležité zohlednit původ fluid či jednotlivých prvků. CL spektra jsou tak ovlivněna mnoha faktory spojenými s jejich vznikem a vývojem.

Studované vzorky můžeme rozdělit do těchto základních kategorií:

1. Magmaticko – hydrotermální mineralizace: kde část fluid může pocházet přímo z magmatického tělesa ve kterém se mineralizace (žíly) nachází nebo z tělesa v jejích blízkosti. Z hlediska geochemického složení můžeme skupinu magmatické horniny rozdělit na tři podskupiny:
 - a. Pozdně variské Sn – W granity saxothuringika: W3 (Cínovec) a W6 (Krupka).
 - b. Horniny v poličském krystaliniku s lokálním vývojem pegmatitů a skarnů: W7 (Budislav).
 - c. W – skarnové mineralizace vázané prostorově a pravděpodobně i geneticky na granity středočeského plutonu (blatenský granodiorit): W4 (Vrbík) a W8 (Chlumy).
2. Žilné hydrotermální mineralizace vázané na fluida metamorfního nebo metamorfně – magmatického původu: W5 (Jílové u Prahy) a W2 (Obří důl).
3. Stratiformní mineralizace v moldanubiku přetištěné regionální – metamorfózou: W1 (Kašperské Hory).

7.4 Perspektivy

Pro lepší porozumění, zda by případné odlišnosti luminiscenčních spekter bylo možné využít při prospekci rudních ložisek nebo pro studium podmínek vzniku těchto mineralizací, je potřeba provést chemickou analýzu všech studovaných vzorků. Ideálně bodové analýzy LA – ICP – MS, které odhalí přesné koncentrace i nízce zastoupených prvků a umožní tato data korelovat s výsledky CL.

8 Závěr

Tato studie se zaměřila na analýzu scheelitu z osmi geneticky odlišných lokalit v Českém masivu za použití katodové luminiscence. K laboratorní části práce byly použity již hotové leštěné výbrusy o tloušťce 200 mikrometrů. K vybuzení luminiscence byla použita studená katoda. Luminiscenční spektra byla získána pomocí spektrometru Avantes SensLine připojeného pomocí optického vlákna k mikroskopu Olympus. Snímání spekter a fotografování probíhalo za stejných podmínek: pracovní napětí elektronového svazku 13 kV a proud 300 μA . Doba snímání se pohybovala mezi 10 a 90 s. Intenzita CL spekter byla následně upravena pomocí NIST standardů a VBA procedury v programu Excel®. Grafické zpracování a dekonvoluce spekter byly provedeny v programu MagicPlot®.

Celkem bylo nasnímáno 165 CL spekter, v průměru 20 CL spekter na každý vzorek. Studované vzorky byly rozděleny do tří základních kategorií podle způsobu jejich vzniku: 1) magmaticko – hydrotermální mineralizace; 2) žilné hydrotermální mineralizace; 3) stratiformní mineralizace. Intenzita CL spekter odrážela přítomnost WO_4^{2-} skupiny. Analýza odhalila mírnou variabilitu v intenzitě CL mezi jednotlivými vzorky. Vzorek W3 (Cínovec) vykazoval nejnižší hodnoty intenzity CL, naopak vzorek W7 (Budislav) se vyznačoval nejvyššími hodnotami intenzity CL. Vzorky W1 (Kašperské Hory), W2 (Obří důl), W4 (Vrbík), W6 (Krupka), W7 (Budislav), W8 (Chlumy) vykazovaly podobné spektrální charakteristiky s dominantním širokým pásem v rozmezí 430 až 460 nm, odpovídající luminiscenci způsobené WO_4^{2-} skupinou. Úzké pásy prvků vzácných zemin v nich byly nevýrazné nebo zcela chyběly. Výjimkou byly vzorky W3 (Cínovec) a W5 (Jílové u Prahy), kde kromě hlavního širokého pásu odpovídajícího luminiscenci způsobené WO_4^{2-} skupinou byly přítomny i velmi výrazné úzké pásy prvků vzácných zemin. Navíc u vzorků W3 (Cínovec) a W1 (Kašperské Hory) vykazovala některá CL spektra patrný posun hlavního pásu z pozice 435 nm k vyšším vlnovým délkám, což může být způsobeno vyšším podílem powellitové složky (CaMoO_4 , tj. částečnou substitucí Mo za W).

9 Seznam použité literatury

- Applic 2024, *Hyperspektrální mapování*, [online]. [Cit. 7.6.2024]. Dostupné z: <https://www.applic.cz/infratechnika/hyperspektralni-snimani/>.
- Bernard, J.H., Rost, R., Bernardová, E., Breiter, K., Kašpar, P., Lang, M., Melka, K., Novák, F., Rost, J., Řídkošil, T., Slivka, D., Ulrych, J., Vrána, S., 1992. Encyklopedický přehled minerálů. Akademia, Praha. 701 p.
- Boggs, S., Krinsley, D., 2006. Application of Cathodoluminescence Imaging to the Study of Sedimentary Rocks. Cambridge University Press, New York. 165 p.
- Breiter, K., Ďurišová, J., Hrstka, T., Korbelová, Z., Hložková Vaňková, M., Vašinová Galiová, M., Kanický, V., Rambousek, P., Knésl, I., Dobeš, P., Dosbaba, M., 2017. Assessment of magmatic vs. metasomatic processes in rare-metal granites: A case study of the Cínovec / Zinnwald Sn–W–Li deposit, Central Europe. *Ore Geol. Rev.* 90, 198–217.
- Brugger, J., Lahaye, Y., Costa, S., Lambert, D., Bateman, R., 2000. Inhomogeneous distribution of REE in scheelite and dynamics of Archaean hydrothermal systems (Mt. Charlotte and Drysdale gold deposits, Western Australia). *Contrib. Mineral. Petr.* 139, 251 – 264.
- Buriánek, D., Verner, K., Mrázová, Š., 2013. Strukturní a metamorfnní vývoj severozápadní části krkonošsko-jizerského krystalinika (v okolí Lázní Libverda). *Bull. mineral. – petrolog.* Odd. Nár. Muz., Praha 21, 179 – 190.
- Coles, M.P., 2013. Fluorescent minerals: a hobbyist's perspective (with a bit of chemistry...). *Chem. New Zealand* 77, 42–47.
- Conrad, B., Hamadani, B.H., 2023. Identifying and investigating spatial features in InGaAs solar cells by hyperspectral luminescence imaging. *AIP Adv.* 13, 035318.
- Dostal, J., Kontak, D.J., Chatterjee, A.K., 2009. Trace element geochemistry of scheelite and rutile from metatubidite-hosted quartz vein gold deposits, Meguma Terrane, Nova Scotia, Canada: Genetic implications. *Miner. Petrol.* 97, 95 – 109.
- Edwards, P.R., Lee, M.R., 2014. Cathodoluminescence Hyperspectral Imaging in Geoscience. in: Coulson, I.M. (Ed.), *Cathodoluminescence and Its Application to Geoscience*. Mineralogical Association of Canada, Québec, pp. 29 – 45.
- Ekka, M.A., 2020. *Trace Elements and its Significance in Geochemistry*. DSMPU University, Ranchi. 4 p.

- Fan, D., Jahangiri, N., Kaushik, P., Piolet, H., Jun, H., 2017. Bending performance improvement of dual-phase steel with 1000 - MPa tensile strength. In: *International Symposium on New Developments in Advanced High-Strength Sheet Steels*, Colden (USA), June 4 - 6, 2017, p. 63 – 70.
- Gaft, M., Panczer, G., Uspensky, E., Reinfeld, R., 1999. Laser-induced time-resolved luminescence of rare-earth elements in scheelite. *Mineral. Mag.* 63, 199–210.
- Götze, J., 2002. Potential of cathodoluminescence (cl) microscopy and spectroscopy for the analysis of minerals and materials. *Anal. Bioanal. Chem.* 374, 703 – 708.
- Götze, J., 2000. Cathodoluminescence in Applied Geosciences, in: Pagel, M., Barbin, V., Blanc, D., Ohnenstetter, D. (Eds.), *Cathodoluminescence in Geosciences*. Springer, Berlin, pp. 457 - 478.
- Hreus, S., 2000. *Post-magmatické změny rudní (Sn, W, Nb, Ta, Sc, REE) mineralizace na ložisku Cínovec-Zinnwald*. Disertační práce, SCI MUNI, Brno, 186 p.
- Ji, Y.H., Xie, G.Q., Romer, R.L., Li, W., Zhu, Q.Q., Fu, B., 2024. Scheelite composition fingerprints pulsed flow of magmatic fluid in the Fujiashan W skarn deposit, eastern China. *Am. Mineral.* 109, 747 – 763.
- Knies, B., Hartenbach, I., 2024. Crystal structure of defect scheelite-type $\text{Nd}_{2/3}[\text{WO}_4]$. *IUCrdata* 9, 2414-3146.
- Kouřimský, J., 2003. *Minerály*. Aventinum, Praha. 256 p.
- Litochleb, J., Sejkora, J., Šrein, V., Malec, J., 2009. Kašperskohorské zlato (Šumava, Česká republika). *Bull. Mineral. Petrolog. Odd. Nár. Muz., Praha* 17, 1 - 13.
- MacRae, C.M., Wilson, N.C., 2008. Luminescence database I - Minerals and materials. *Microsc. Microanal.* 14, 184 – 204.
- MacRae, C.M., Wilson, N.C., Brugger, J., 2009. Quantitative cathodoluminescence mapping with application to a kalgoorlie scheelite. *Microsc. and Microanal.* 15, 222 – 230.
- MacRae, C.M., Wilson, N.C., Torpy, A., 2013. Hyperspectral cathodoluminescence. *Mineral. Petrol.* 107, 429 – 440.
- Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P., Ohnenstetter, D., 2000. *Cathodoluminescence in geosciences: an introduction*. Springer, New York. 514 p.

- Palamara, E., Kesidis, S., Cifuentes, L.T., Das, P.P., Nicolopoulos, S., Zacharias, N., 2024. The Application of Cathodoluminescence (CL) for the Characterization of Blue Pigments. *Heritage* 7, 3048–3061.
- Poulin, R.S., 2016. *A study of the crystal chemistry, cathodoluminescence, geochemistry and oxygen isotopes in Scheelite: application towards discriminating among differing ore-deposit systems* MSc thesis, The Faculty of Graduate Studies Laurentian University Sudbury, Ontario, 284 p.
- Reichl, J., Všetická, M., Encyklopedie fyziky, 2024. *Interakce elektronů se vzorkem*, [online]. [Cit. 1.6.2024]. Dostupné z <http://fyzika.jreichl.com/main/article/view/1678-interakce-elektronu-se-vzorkem#>.
- Robertson, M., Gibson, S., 2014. The Calibration, Optimisation and Avoidance of Artifacts of a Cathodoluminescence System, in: Coulson, I.M. (Ed.), *Cathodoluminescence and Its Application to Geoscience*. Mineralogical Association of Canada, Mineralogical Association of Canada, Québec, pp. 11 – 27.
- Steadman, J.A., Goemann, K., Thompson, J.M., MacRae, C.M., Belousov, I., Hohl, M., 2022. Hyperspectral cathodoluminescence, trace element, and U-Pb geochronological characterization of apatite from the Ernest Henry iron oxide copper-gold (IOCG) deposit, Cloncurry district, Queensland. *Front. Earth. Sci.* 10, 926114.
- Stowe, D., Bertilson, M., Hunt, J.A., 2017. Advances in (and a Brief History of) Cathodoluminescence Microscopy. *Microsc. Microanal.* 23, 1034 – 1035.
- Strnad, L., Goliáš, V., Mihaljevič, M., Pudilová, M., 2012. The Variscan Kašperské Hory orogenic gold deposit, Bohemian Massif, Czech Republic. *Ore. Geol. Rev.* 48, 428–441.
- Strunz, H., Nickel, E.H., 2001. *Strunz mineralogical tables. Chemical-Structural Mineral Classification System*, E.Schweizerbrat'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 872 p.
- Vítek, J., 2014. Geomorfologie budislavského plutonu. *Vč. sb. Přír., Práce a studie* 21, 3–26.
- VNS Krupským hornictvím, 2016. *Důlní revír Knötel – Důl Večerní hvězda, důl Václav, důl Barbora, důl Prokop a další*, [online]. [Cit. 23.6.2024]. Dostupné z: <https://krupskymhornictvim.webnode.cz/a13-revir-knotel-dul-vecerni-hvezda-dul-vaclav-dul-barbora-dul-prokop-a-dalsi/>.
- White, W. M., 2020. *Geochemistry*. Wiley-Blackwell, Oxford, 960 p.

Zachariáš, J., Žák, K., Pudilová, M., Snee, L.W., 2013. Multiple fluid sources/pathways and severe thermal gradients during formation of the Jílové orogenic gold deposit, Bohemian Massif, Czech Republic. *Ore Geol. Rev.* 54, 81 – 109.