

# Nové poznatky ze studia mineralogie, fluidních inkluzí a izotopů síry v rudách skarnového ložiska v Obřím dole

New mineralogical, fluid inclusion and sulfur isotope data of ores from the Obří důl skarn-type deposit (Bohemian Massif)

JAN PAŠAVA<sup>1</sup> – FRANTIŠEK VESELOVSKÝ<sup>1</sup> – PETR DOBEŠ<sup>1</sup> – EVA HALUZOVÁ<sup>2</sup> – LUKÁŠ ACKERMAN<sup>2</sup> – RADKO TÁSLER<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Česká geologická služba, Klárov 3, 118 21 Praha 1;

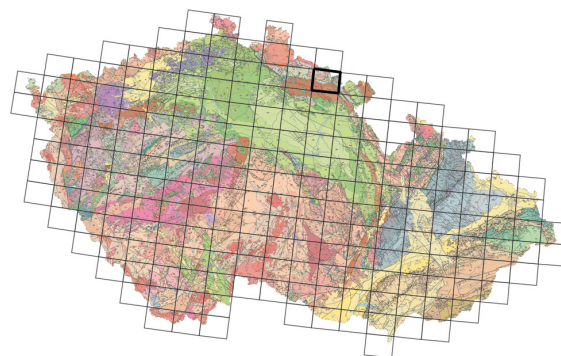
jan.pasava@geology.cz

<sup>2</sup> Geologický ústav AV ČR, v. v. i., Rozvojová 269, 165 00 Praha 6

<sup>3</sup> Česká speleologická společnost, ZO 50–2 Albeřice, Stará alej 462, 542 24 Svoboda nad Úpou

**Key words:** Obří důl skarn-type deposit, mineralogy, fluid inclusions, sulfur isotopes

**Summary:** The Obří důl Fe-Cu-As deposit is located in the Krkonoše Mts. in North Bohemia (Bohemian Massif). The deposit is of skarn-type and is developed at the contact zone of the Krkonoše-Jizera granite (Variscan age). The deposit consists of two larger sulfide lenses Gustavská and Helenská and one smaller Václavská lense. They resulted from pyrometasomatic alteration (skarnization) of sedimentary dolomitic marble lenses (Fig. 1) and also quartz-rich gneisses (Fig. 2). This metasomatic process resulted in the formation of pyroxene-garnet skarns and garnet-rich rocks and was accompanied by precipitation of sulfides. The deposit has a rich mining history with a monopoly position in the Bohemian market for arsenic in the period 1828–1868 and copper 1830–1853. Recently, the deposit became a heritage site and is accessible for general public. We studied a new set of samples taken from accessible part of the Gustavská ore lense. The oldest ore mineral is arsenopyrite, followed by pyrrhotite, chalcopyrite, sphalerite, stannite and other ore minerals (e.g., native Bi, bismuthinite, Bi-Pb-Ag-S phases, molybdenite, cassiterite, scheelite, malayaite and stokesite). It was shown that arsenopyrite has variable As/S ratio and can contain up to 0.1 wt.% Co. Non-altered pyrrhotite (Fe<sub>1-x</sub>S<sub>1</sub>) revealed lower Fe values than altered one, with “x” ranging from 0.12 to 0.16 documented by electron microprobe study (Fe = 57.5–59.2 wt.% and S = 38.3–39.7 wt.%), in places with Pb



(03-42 Trutnov)

values of 0.01–0.2 wt.%. Chalcopyrite contains up to 0.17 wt.% Pb, and Zn and Ag concentrations of 0.04 wt.% and 0.1 wt.%, respectively. Locally, it hosts micro-inclusions of Ag-Bi-S phase (matildite?). Sphalerite is mostly associated with chalcopyrite and less frequently with pyrrhotite, and locally bears inclusions of stannite. Sphalerite contains 9–11.6 wt.% Fe, 1.2–1.6 wt. % Cd, 0.8–1.6 wt.% Cu, up to 0.6 wt.% Mn, and up to 0.02 wt.% In. Molybdenite from skarn assemblage showed micro-inclusions of native bismuth and Ag-S phase. Native bismuth is the most abundant accessory mineral which contains up to 0.2 wt.% Zn and up to 0.6 wt.% Cd. Three types of paleofluids were identified: (1) H<sub>2</sub>O-type fluids in diopside with Th = 387–424 °C and salinity up to 8 wt.% NaCl equivalent, (2) H<sub>2</sub>O-type fluids with low CO<sub>2</sub> values in quartz veins with sulfide mineralization (minimum temperature of sulfide formation Th = 324–358 °C and salinity 4.0–8.8 wt.% NaCl equivalent), and (3) H<sub>2</sub>O-type fluids in carbonate veins and younger quartz veins with Th = 113–168 °C and salinity up to 8 wt.% NaCl equivalent. Sulfur isotope data in arsenopyrite, pyrrhotite and chalcopyrite range from 0.9 to 4.8 ‰, suggesting a dominant magmatic source of sulfur.

Obří důl je z montanistického, geologického i historického hlediska nejlépe prozkoumané a zdokumentované krkonošské ložisko nerostných surovin. Základní i podrobné geologické poznatky jsou obsaženy v řadě prací. Z hlediska průzkumu nerostných surovin především v závěrečné zprávě Hoška (1959) a z montanistického hlediska v souhrnné práci Táslera (2012). Převážná většina důlních děl, jak historických, tak průzkumných z let 1952–1959, je za stanovených bezpečnostních pravidel přístupná. V současné době se z hlediska montanistického intenzivně studuje zejména soubor důlních děl Kovárna (Kurfiřt – Tásler 2014).

Tato díla rovněž posloužila k novému odběru vzorků Fe-Cu-As rud a doprovodných hornin, které byly studovány z hlediska mineralogického, izotopového a fluidních inkluzí. V tomto stručném příspěvku shrnujeme pouze nová data týkající se studia rudních vzorků.

## Základní charakteristika ložiska Obří důl

Mineralogickými a ložiskově geologickými výzkumy v Obřím dole se zabývali např. Kašpar (1959), Talandová a Král (1960), Novák (1964), Pertold a Kopecký (1979),



Obr. 1. Metasomatické zatlačování (skarnizace) karbonátových facií na ložisku Obří důl (šířka záběru 0,5 m). Foto R. Tásler.

Fig. 1. Metasomatic alteration (skarnization) of carbonate facies at the Obří Důl deposit (width of the view 0.5 m). Photo by R. Tásler.



Obr. 2. Metasomatické zatlačování silikátových facií (rul) na ložisku Obří důl (výška pole 0,3 m). Foto R. Tásler.

Fig. 2. Metasomatic alteration of gneisses at the Obří důl deposit (height of the view 0.3 m). Photo by R. Tásler.

Šrein (1985) a další. Sulfidické zrudnění s převahou pyrrhotinu, arzenopyritu a chalkopyritu je popisováno v impregnacích, drobných žilkách a především ve shlucích. Je přítomno v erlanech, skarnech, amfibolitech a v menší míře se v poslední době nalézá i v kvarcitech a svorech v sousedství krkonošsko-jizerského granitu (variské stáří), jakož i v samotném granitu. Ložisko bylo považováno za kontaktně metasomatické, s tím, že po průzkumu provedeném v 50. letech minulého století jej Chrt (1959) označil za pyrometasomatické skarnové polymetalické ložisko. Bernard a Pouba et al. (1986) ho uvádějí jako produkt hydrotermálně exhalanční činnosti. Ložisko tvoří dvě mocné sulfidické čočky Gustavská a Helenská a jedna menší Václavská (Chrt 1959). Nevydobyté shluky masivních sulfidických rud s různým, vzájemně proměnlivým obsahem především pyrrhotinu a arzenopyritu a s podružným obsahem chalkopyritu jsou v historických dobývkách Gustavské čočky dochovány v objemech až 0,25 m<sup>3</sup>. Podobné masivní shluky s převahou chalkopyritu dosud nalezeny nebyly, ale je téměř jisté, že musely existovat. Předmětem těžby byly zřejmě především shluky masivní sulfidické rudy. Horniny s drobným vtroušením rudy a drobnými žilkami nebyly z ekonomického důvodu těženy a ve stěnách dobývek jsou tyto žilky a drobná vtroušení rud dobře pozorovatelné (Kurfiřt – Tásler 2014).

## Mineralogický výzkum

### Metodika

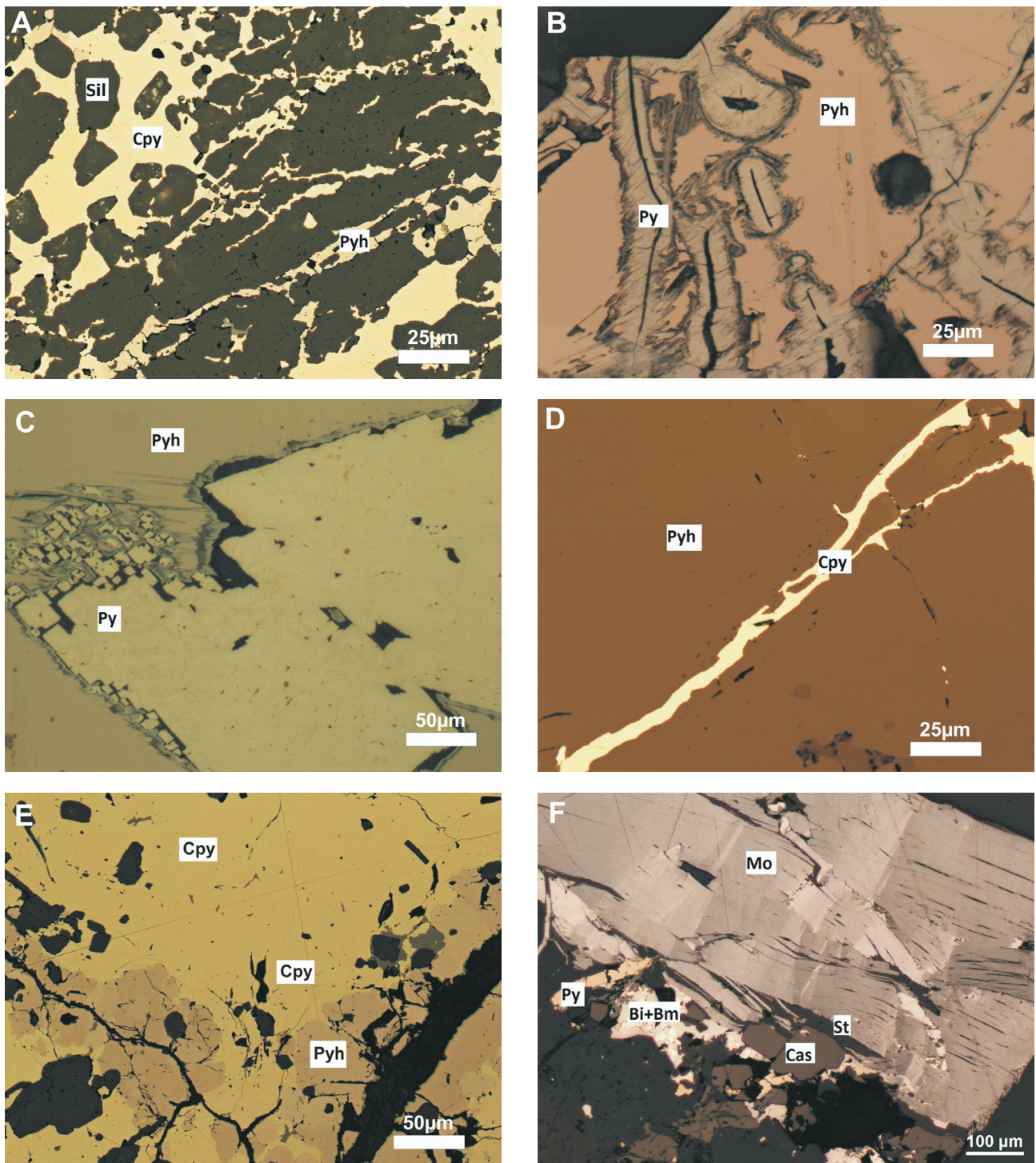
Sulfidické vzorky byly odebrány z Gustavské čočky v dobývkách zpřístupněného díla Kovárna (50° 43' 40.76" N, 15° 43' 53.73" E). Nábrusy byly nejprve studovány pod optickým rudním mikroskopem Nikon ECLIPSE E 600 a vybrané fáze pak analyzovány za použití elektronového mikroanalýzátoru CAMECA SX-100 ve společné laboratoři elektronové mikroskopie a mikroanalýzy České geologické služby a Masarykovy univerzity v Brně (ana-

lytik R. Škoda). Kvantitativní analýzy byly prováděny za použití vlnově-disperzního analyzátoru při urychlovacím napětí 25 kV, proudu 20 nA a průměru svazku 1 μm. Při analýzách byly použity přírodní a syntetické standardy.

### Makroskopická a mikroskopická pozorování

Při vzniku skarnu v Obřím dole došlo nejen k metasomatickému zatlačení karbonátových hornin (obr. 1), ale i biotických rul (obr. 2), což je v souladu s daty Chrt (1959) a dalších. Při vzniku silikátových minerálů došlo např. i k přeměně ilmenitu na titanit. Rudní minerály jsou obsaženy valnou většinou ve skarnové hornině, ve velmi malé míře i v žule.

Nejstarším rudním minerálem je arzenopyrit. Jeho krystalové omezená zrna se vyskytují izolovaně ve skarnu a rovněž vytvářejí shluky až několik decimetrů velké. Zrna nejsou homogenní, obsahují velké množství velmi malých inkluzí tvořených ryzím bismutem a bismutinem. Při okrajích zrn je množství těchto inkluzí nápadně menší. Podle chemické analýzy na elektronovém mikroanalýzátoru jde



Obr. 3. Mikrofotografie typické asociace rudních minerálů na ložisku Obří důl v odraženém světle s jedním nikolem (rudní mikroskop Nikon Eclipse E600). Foto J. Pašava. A – zatlačování silikátů (Sil) pyrrhotinem (Pyh) a chalkopyritem (Cpy), B – alterace pyrrhotinu (Pyh) při vzniku pyritu (Py) s typickými texturami „ptačího oka“, C – alterace pyrrhotinu (Pyh) při vzniku orientovaných krystalů pyritu (Py), D – mladší žilka chalkopyritu (Cpy) v masivním pyrrhotinu (Pyh), E – zatlačování chalkopyritu (Cpy) pyrrhotinem (Pyh) podél trhlin v chalkopyritu, F – molybdenit (Mo) v asociaci s pyritem (Py), kasiteritem (Cas), ryzím bismutem – světlejší v jádru zrna (Bi), bismutinem – tmavší, v lemu jádra zrna (Bm) a stokesitem – černý, vyplňující prostor mezi zrny kasiteritu (St).

Fig. 3. Microphotographs of typical association of ore minerals at the Obří důl skarn-type deposit (image in reflected light at Nikon ECLIPSE 600 microscope). Photo by J. Pašava. A – replacement of silicates (Sil) by pyrrhotite (Pyh) and chalcopyrite (Cpy), B – alteration of pyrrhotite (Pyh) with origin of pyrite (Py) showing a typical “bird-eye” texture, C – origin of oriented pyrite (Py) crystals during alteration of pyrrhotite (Pyh), D – younger chalcopyrite (Cpy) veinlet in massive pyrrhotite (Pyh), E – pyrrhotite (Pyh) replacing massive chalcopyrite (Cpy) along fractures in chalcopyrite, F – molybdenite (Mo) in association with pyrite (Py), cassiterite (Cas), native bismuth – light, in the core of grain (Bi), bismuthinite – darker, surrounding native Bi (Bm) and stokesite – black, filling a space in the vicinity of cassiterite and molybdenite grains (St).

o čistý arzenopyrit obsahující maximálně do 0,1 hmot. % Co. Nehomogenity arzenopyritu při zobrazení ve zpětně odražených elektronech jsou způsobeny kolísáním atomového poměru As/S, který se pohybuje v rozmezí 0,95–1,13. Čím vyšší je obsah As, tím je arzenopyrit světlejší.

Nejhojnějšími rudními minerály jsou pyrrhotin s chalkopyritem. Oba evidentně zatlačují silikátové minerály nebo křemen (obr. 3A). Největší pozorovatelné akumulace dosahující až mnohametrových rozměrů vytváří pyrrhotin. Je-li přítomen jen v nízkých koncentracích, vytváří síťivo po hranicích zrn silikátů. Valná většina objemu masivních rud v Obřím dole je složena z pyrrhotinu. Masivní pyrrhotin obsahuje jen velmi málo zrn dalších rudních minerálů. Poměrně zřídka dochází k jeho viditelné přeměně na směs sulfidů, oxysulfidů a oxidů železa, které se vyskytují při okrajích nebo podél trhlin uvnitř zrn pyrrhotinu. Při silnější alteraci pyrrhotinu se objevují typické struktury „ptačích očí“ (obr. 3B). Přeměnou pyrrhotinu vzniká i pyrit, který od pyrrhotinu odděluje tenká zóna alteračních produktů. Ve shluku téměř idiomorfických zrn pyritu jsou jeho jednotlivá zrna orientována shodně jako při epitaktickém narůstání (obr. 3C).

Při chemické analýze na elektronovém mikroanalýzátoru i zdánlivě neporušená zrna pyrrhotinu vykazují na sumě elementů deficit ve výši 1,5–4 hmot. %. Při vyjádření chemického složení pyrrhotinu jako  $Fe_{1-x}S_1$ , se v Obřím dole „x“ pohybuje v rozmezí 0,12–0,16 u „zdravého“ pyrrhotinu. Talandová a Král (1960) uvádějí v pyrrhotinech z Obřího dolu obsahy Fe 61,4–62,98 hmot. % a S 37,0–38,6 hmot. %. Ochuzení sírou pak interpretují jako důkaz jejich vysokoteplotního vzniku. Námi provedená nová analytická data ukazují obsahy Fe 57,5–59,2 hmot. % a S 38,3–39,7 hmot. % s příměsí Pb (0,01–0,2 hmot. %), které je nejspíše přítomno ve formě submikroskopických inkluzí (žádné Pb fáze nebyly na elektronovém mikroanalýzátoru detekovány).

Z ostatních rudních minerálů se v asociaci s pyrrhotinem vyskytuje nejčastěji chalkopyrit. Sukcesní vztahy těchto rudních minerálů lze pozorovat jen vzácně, neboť jejich zrna se většinou ani nedotýkají. Chalkopyrit se vyskytuje jako hojná impregnace ve skarnových pascích, ale pyrrhotin a chalkopyrit se vyskytují izolovaně v pascích sousedních, nikoliv společně. V několika případech byly zjištěny tenké žilky chalkopyritu v masivním pyrrhotinu (obr. 3D). Naopak v masivním chalkopyritu se vyskytuje pyrrhotin evidentně mladší, když podél žilek zatlačuje chalkopyrit (obr. 3E). Je zajímavé, že v tomto typu pyrrhotinu se deficit železa „x“ ( $Fe_{1-x}S_1$ ), způsobený jeho vyšším oxidačním stavem, pohybuje jen ve velmi úzkém rozmezí a má hodnotu 0,15.

Chalkopyrit vytváří většinou jednotlivá alotriomorfne omezená zrna vzniklá zatlačením silikátových minerálů skarnu. Jen v jednom případě byl nalezen jako masivní hnízdo o rozměrech v řádu decimetrů. Je velmi pravděpodobné, že tento typ zrudnění byl hlavním předmětem doložení na ložisku Obří důl, kde lze v současnosti zastihnout jen zbytky nevydobyté rudy. Proto je jisté, že chalkopyrit se ve skarnu v Obřím dole vyskytoval i ve větších akumulacích, než je tomu v současnosti. Podle mikrosondové analýzy jde o poměrně čistý chalkopyrit, místy s obsahem

Pb do 0,17 hmot. % a Zn a Ag, které se vyskytují maximálně na hranici detekce (0,04 hmot. % a 0,1 hmot. %). Chalkopyrit je mladší než arzenopyrit, na jehož krystaly narůstá, obklopuje je nebo vyplňuje mezery mezi nimi.

Sfalerit se vyskytuje většinou s chalkopyritem, řidčeji s pyrrhotinem. Někdy spolu jen srůstají, jindy v nich sfalerit tvoří malé inkluze. V případech, kdy je chalkopyrit s uzavřeninami sfaleritu zatlačován po trhlinách mladším pyrrhotinem, lze pozorovat, že sfalerit odolává zatlačování více než chalkopyrit. Podle kvantitativní analýzy obsahuje zdejší sfalerit 9–11,6 hmot. % Fe, do 0,6 hmot. % Mn, 1,2–1,6 hmot. % Cd a od 0,8 do 1,6 hmot. % Cu. Obsahy In v rozmezí 0,01–0,1 hmot. % (kvantitativní spektrální analýza, Novák 1964) byly nově stanoveny na hranici detekčního limitu (0,02 hmot. %). Spolu se sfaleritem se v drobných inkluzích vyskytuje stanin. Šrein (1985) uvádí pro skarn z Obřího dolu sukcesi pyrrhotin–sfalerit–chalkopyrit–stanin.

V asociaci s chalkopyritem se vyskytují i drobná zrna obsahující S-Bi-Pb-Ag. Podle chemického složení jde o nejméně tři fáze, ale z důvodu jejich příliš malých rozměrů (většinou < 1 μm) a možné nehomogenitě se minerály nepodařilo identifikovat. Jediné nalezené zrno o velikosti několika mikrometrů obsahovalo pouze Ag-Bi-S, pravděpodobně matildit.

V několika málo případech byly na arzenopyritu identifikovány narostlé idiomorfni krystalky anizotropního markazitu místy s obsahem Pb do 0,1 hmot. %.

Nejhojnějšími akcesorickými minerály jsou ryzí bismut a bismutin. Vyskytují se spolu i odděleně, převážně jako drobné inkluze v rudních minerálech, hlavně v arzenopyritu. Jsou však přítomny i ve formě malých samostatných zrn. Bismut často obsahuje příměs Cd (0,3–0,6 hmot. %) a Zn (0,1–0,2 hmot. %). Bismutin vznikl pravděpodobně přeměnou z ryzího bismutu.

Vzácnějším akcesorickým minerálem je v Obřím dole také molybdenit, vytvářející až několik milimetrů velká zrna ve skarnu nebo i v žule. Jeho krystaly jsou zprohýbané a někdy potrháné. Molybdenit se místy vyskytuje v asociaci s pyritem, vzácným kasiteritem, ryzím bismutem, bismutinem a stokesitem, který tvoří i tmel rozpraskaných zrn kasiteritu, jejichž přeměnou pravděpodobně vznikl (obr. 3F). Stokesit a malayit určil ve skarnu z Obřího dolu Šrein (1985). Výzkum molybdenitu ze skarnu pomocí LA-ICPMS potvrdil existenci mikroinkluzí ryzího bismutu, galenitu a Ag-S fáze (Pašava et al. 2016). Velmi vzácnými akcesorickými rudními minerály v Obřím dole jsou vedle kasiteritu rovněž galenit (zrna jen několik μm) a scheelit.

## Výzkum fluidních inkluzí

### Metodika

Fluidní inkluze byly studovány v oboustranně leštěných destičkách o síle 0,3 mm metodami optické mikrotermometrie na aparatuře Chaixmeca (Poty et al. 1976). Aparatura byla kalibrována pro teploty mezi –100 až +400 °C

chemickými standardy fy Merck, teplotou tání ledu a fázovými přechody v inkluzích s čistým CO<sub>2</sub>. Homogenizační a kryometrická data vykazují reprodukovatelnost ± 0,2 °C při teplotách pod 0 °C a ± 3 °C při teplotách do 500 °C.

Salinita vodných roztoků byla počítána podle Bodnara a Vityka (1995), složení solných systémů bylo posuzováno podle Davise et al. (1990).

## Výsledky a diskuse

Fluidní inkluze byly studovány v následujících vzorcích:

- OD-3A křemenná žilka o mocnosti 0,2–0,5 cm se sulfidickou mineralizací, jež postupuje po drobných puklinách i do okolního skarnu, v sulfidech občas zarostlá křemenná zrna o velikosti do 2 mm,
- OD-3B zrna granátů o velikosti až 1 cm v kontaktně metamorfované hornině,
- OD-4 kataklasticky deformovaná zrna granátů o velikosti až 1 cm ve skarnu,
- OD-5 skarn se zónou drobně krystalických granátů,
- OD-6 páskovaný, drobně krystalický kontaktně metamorfovaný mramor s výraznou foliací,
- OD-7 karbonátová žilka o mocnosti 2 mm ve skarnu,
- OD-8 rudnina s rozptýlenou sulfidickou mineralizací ve skarnu, kterou protíná mladší karbonátová žilka 2–5 mm mocná – agregát jehličkovitého kalcitu,
- 13-OBR-7 jemnozrná křemenná žilka ve skarnu,
- 13-OBR-8 skarn s pásy tvořenými převážně granátem a pásy jemnozrného bílého karbonátu.

Na základě petrologického popisu vzorků a charakteru fluidních inkluzí byly rozlišeny následující typy paleofluidů:

1. Inkluze vodného roztoku v horninotvorných minerálech, diopsidu a granátu – počtem změřených fluidních inkluzí velmi špatně definovaný typ, pouze několik inkluzí nejasné generace s Th 387–424 °C v diopsidu; v granátu byly nalezeny pouze sekundární inkluze s Th 228–262 °C a salinitou do 8 hmot. % NaCl ekv.

2. Inkluze vodného roztoku s možnou malou příměsí CO<sub>2</sub> v křemenných žilách se sulfidickou mineralizací – poměrně pravidelný poměr kapalné a plynné fáze v inkluzích, teploty homogenizace 324–358 °C, salinita 4,0–8,8 hmot. % NaCl ekv. Teploty homogenizace představují minimální teploty krystalizace minerálů. Eutektické teploty kolem –34,5 °C naznačují, že na složení solí ve vodném roztoku se vedle NaCl podílejí i Mg a Fe chloridy.

3. Inkluze vodného roztoku v karbonátových žilách a žilkách mladšího křemene – mladší, nížetepelní typ mineralizace, Th 113–168 °C, salinita nepřesahuje 8 hmot. % NaCl ekv. Hodnoty eutektických teplot kolem –39 °C indikují přítomnost Na ± K ± Mg ± Fe chloridů ve vodném roztoku.

Otázkou zde je časový odstup výše- a nížetepelní mineralizace, remobilizace sulfidů, více generací křemene, přítomnost karbonátů pouze v mladší fázi apod.

Rudní ložiska ve skarnech obsahují fluida s extrémně širokým rozpětím teplot i salinit, což odráží změny ve fluidním systému od magmatických (± metamorfických) fluid v raných stádiích vývoje až po epitermální fluida v pozdních stádiích vývoje (Kwak 1986, Jamtveit – Andersen 1993). Fluida rudonosných „proximálních“ skarnů, v protikladu k fluidům rudních žil, vykazují vysoké teploty vzniku (> 500 °C), vysoké salinity vodného roztoku (> 40 hmot. %) a vysoký obsah CaCl<sub>2</sub> ve vodném roztoku. Naproti tomu fluida z rudních žil z „distálních“ skarnů vykazují nižší teploty (200–350 °C), nižší salinitu vodných roztoků a vyšší podíl NaCl v roztoku. Teplota se snižuje s časem, což je dokumentováno z remobilizovaných a retrográdních stadií vývoje. Rovněž Wilkinson (2001) uvádí pro skarnová ložiska velmi široké rozpětí teplot, 200–700 °C, i salinit inkludovaných roztoků, 5–60 hmot. %. Pro tato fluida je charakteristický vysoký obsah CaCl<sub>2</sub>, popř. MgCl<sub>2</sub>, zdrojovými horninami jsou pravděpodobně okolní karbonátové horniny. Obsah plynné fáze (CO<sub>2</sub> či N<sub>2</sub>) ve fluidech nebývá vysoký, většinou se pohybuje pouze v jednotkách molárních procent.

## Výzkum izotopů síry v sulfidech

### Metodika

Izotopy síry (hodnoty δ<sup>34</sup>S) v sedmi vzorcích pyrhotinu, čtyřech vzorcích chalkopyritu a třech vzorcích arzenopyritu z dobývek historického díla Kovárna byly studovány v izotopové laboratoři České geologické služby v Praze (analytik ing. Z. Lněničková). Sulfidy byly oxidovány za pomoci CuO na SO<sub>2</sub> při teplotě 800 °C podle metody Grinnena (1962). Izotopové složení SO<sub>2</sub> bylo měřeno na hmotnostním spektrometru Finnigan MAT 251 s chybou ± 0,2 ‰.

### Výsledky a diskuse

Hodnoty δ<sup>34</sup>S v masivních pyrhotinech se pohybují v rozmezí 0,9–2,7 ‰. Podobné izotopové složení vykazují i měřené vzorky chalkopyritů (δ<sup>34</sup>S = 2,7–3,1 ‰), zatímco arzenopyrity mají nejtěžší zjištěné hodnoty izotopů síry (δ<sup>34</sup>S = 4,1–4,8 ‰). Celkové rozmezí hodnot (δ<sup>34</sup>S = 0,9 až 4,8 ‰) indikuje dominantní magmatický zdroj síry. Tento předpoklad je v souladu s četnými literárními daty izotopového složení síry v sulfidech ze skarnů (např. Zahedi et al. 2014, Cifti 2011 a další).

*Poděkování.* Výzkumy byly prováděny v rámci grantu GAČR č. 13-15390S (řešitel L. Ackerman a spoluřešitel J. Pašava). Děkujeme za provedené analýzy izotopového složení síry ing. Z. Lněničkové z ČGS a dr. R. Škodovi za analýzy na elektronovém mikroanalýzátoru (ČGS/MU Brno). Děkujeme prof. Z. Pertoldovi a dr. B. Šreinové za jejich recenzní připomínky, které přispěly ke zvýšení kvality tohoto příspěvku a dr. V. Štědré za rychlou a efektivní editorskou práci.

## Literatura

- BERNARD, J. H. – POUBA, Z., ed. (1986): Ore deposits and metallogeny of the Czechoslovak part of the Bohemian Massif (in Czech). – 329 str. Ústř. úst. geol. Praha.
- BODNAR, R. J. – VITYK, M. O. (1995): Interpretation of microthermometric data for H<sub>2</sub>O–NaCl fluid inclusions. In: DE VIVO, B. – FREZZOTTI, M. L., ed.: Fluid inclusions in minerals: Methods and applications. Short course of the working group „Inclusions in Minerals“, 117–130. – Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, VA.
- CIFTI, E. (2011): Sphalerite Associated with Pyrrhotite-Chalcopyrite Ore Occurring in the Kotana Fe-Skarn Deposit (Giresun, NE Turkey): Exsolution or Replacement. – Turk. J. Earth Sci. 20, 307–320.
- DAVIS, D. W. – LOWENSTEIN, T. M. – SPENCER, R. J. (1990): Melting behavior of fluid inclusions in laboratory-grown halite crystals in the systems NaCl–H<sub>2</sub>O, NaCl–KCl–H<sub>2</sub>O, NaCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O, and NaCl–CaCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O. – Geochim. Cosmochim. Acta 54, 591–601.
- GRINĚNKO, V. A. (1962): The preparation of sulphur dioxide for isotopic analysis. – Žurnal Neorg. Chimii 7, 478–483.
- HOŠEK, M. (1959): Závěrečná zpráva z lokality Obří důl. Surovina kyzu, wolfram, podrobný průzkum. – MS Čes. geol. služba, Praha.
- CHRT, J. (1959): Dosavadní výsledky vyhledávacího průzkumu na ložiskách skarnového typu v Krušných horách a Krkonoších. – Geol. Průzk. 1, 5–7.
- JAMTVEIT, B. – ANDERSEN, T. (1993): Contact metamorphism of layered shale-carbonate sequences in the Oslo rift: III. The nature of the skarn-forming fluids. – Econ. Geol. 88, 1830–1849.
- KAŠPAR, J. (1959): Adular z Obřího dolu pod Sněžkou. – Sbor. Vys. šk. chem.-technol. 1959, Odd. fakult anorg. org. technol.
- KURFÍR, R. – TÁSLER, R. (2014): Produkce mědi a arzeniku Riesenhainské huti v Peci pod Sněžkou v letech 1828–1868. – Opera Corcont. 51, 69–84.
- KWAK, T. A. P. (1986): Fluid inclusions in skarns (carbonate replacement deposits). – J. Metamorph. Geol. 4, 363–384.
- NOVÁK, F. (1964): Vazba cínu a wolframu na ložisku Obří důl v Krkonoších. – Věst. Ústř. Úst. Geol. 39, 127–132.
- PAŠAVA, J. – SVOJTKA, M. – VESELOVSKÝ, F. – ĎURIŠOVÁ, J. – ACKERMAN, L. – POUR, O. – DRÁBEK, M. – HALODOVÁ, P. – HALUZOVÁ, E. (2016): Laser ablation ICP-MS study of trace element chemistry in molybdenite coupled with scanning electron microscopy (SEM) – an important tool for identification of different types of mineralization. – Ore Geol. Rev. 72, 874–895.
- PERTOLD, Z. – KOPECKÝ, L. (1979): Vznik ložiska Obří důl a problém „polymetalických skarnů“ Krkonoš. In: Sbor. 22. konfer. Čs. spol. mineral. geol. – Geoindustria, n. p. Praha.
- POTY, B. – LEROY, J. – JACHIMOWICZ, L. (1976): Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope: L'installation de microthermometrie Chaixmeca. – Bull. Soc. Géol. Mineral. Cristallogr. 99, 182–186.
- ŠREIN, V. (1985): Akcesorické minerály ze skupiny titanitu a jejich vliv na obsah cínu v horninách. – Sbor. konfer. Akcesorické minerály, Domaša.
- TALANDOVÁ, M. – KRÁL, R. (1960): Pyrrhotinové ložisko v Obřím dole. – Sbor. Vys. šk. chem.-technol. 4, 1, 363–375.
- TÁSLER, R. (2012): Přehled existujících důlních děl a montánních tvarů a průřez historií dobývání rud a průzkumných prací v Obřím dole (výhlední Krkonoše). – Opera Corcont. 49, 31–54.
- WILKINSON, J. J. (2001): Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. – Lithos 55, 229–272.
- ZAHEDI, A. – BOOMERI, M. – NAKASHIMA, K. – MACKIZADEH, M. – BAN, M. – LENTZ, D. (2014): Geochemical Characteristics, Origin, and Evolution of Ore-Forming Fluids of the Khut Copper Skarn Deposit, West of Yazd in Central Iran. – Resource Geol. 64, 209–232.