

OBSAH	Str.
ÚVOD	5
<i>B. Kříbek & A. Hájek</i>	
PŘEHLED GEOLOGICKÉ STAVBY STRÁŽECKÉHO MOLDANUBIKA.....	8
<i>B. Kříbek, J. Leichmann, M. René & D. Holeczy</i>	
GEOLOGICKÉ, PETROGRAFICKÉ, PETROCHEMICKÉ A STRUKTURNÍ POMĚRY LOŽISKA ROŽNÁ	12
Petrografie a petrochemie krystalických hornin ložiska Rožná.....	12
<i>J. Leichmann, M. René, B. Kříbek, & D. Holeczy</i>	
Petrografie a petrochemie magmatických hornin.....	19
<i>M. René</i>	
Strukturní poměry ložiska Rožná.....	20
<i>B. Kříbek, A. Hájek & D. Holeczy</i>	
RUDNÍ TĚLESA A MAKROSKOPICKÉ TYPY URANOVÉ MINERALIZACE.....	24
<i>A. Hájek, D. Holeczy & B. Kříbek</i>	
HISTORIE DOBÝVÁNÍ, TĚŽBA A ÚPRAVA RUD V RUDNÍM POLI ROŽNÁ – OLŠÍ.....	26
<i>A. Hájek & D. Holeczy</i>	
POUŽITÉ METODY.....	30
<i>Kolektiv autorů</i>	
ZDROJE URANOVÉ MINERALIZACE.....	39
<i>J. Leichmann</i>	
TYPY, ČASOVÁ POSLOUPNOST A MINERALOGIE MINERALIZACÍ NA LOŽISKU ROŽNÁ.....	42
Předuranová křemen-sulfidická a karbonát-sulfidická mineralizace.....	43
<i>B. Kříbek</i>	
Uranová mineralizace.....	44
<i>M. Scharmová & B. Scharm</i>	
Pouranová křemen-karbonát-sulfidická mineralizace.....	53
<i>B. Kříbek</i>	
PETROGRAFIE RETROGRÁDNĚ-METAMORFNÍCH A HYDROTERMÁLNÍCH PŘEMĚN.....	55
Typy a petrografie alterací.....	55
<i>B. Kříbek & J. Pašava</i>	
Chemické složení chloritů a chloritové termometry.....	60
<i>B. Kříbek, P. Sulovský & J. Zimák</i>	
Chemické složení světlých slíd a illitu.....	62
<i>B. Kříbek & P. Sulovský</i>	
GEOCHEMIE ALTERACÍ.....	64
Geochemie hlavních a vedlejších prvků v alterovaných horninách.....	64
<i>B. Kříbek & J. Pašava</i>	
Geochemie uranu, thoria a vzácných zemin v alterovaných horninách.....	68
<i>M. René</i>	
FLUIDNÍ INKLUZE.....	71
<i>P. Dobeš</i>	
Výsledky studia fluidních inkluzí na ložisku Rožná.....	71
P-T-X podmínky vzniku mineralizace.....	74
Srovnání s jinými uranovými ložisky.....	78
GEOCHEMIE STABILNÍCH A RADIOAKTIVNÍCH IZOTOPŮ.....	79
Izotopy síry v sulfidech a sulfátech.....	79

<i>K. Žák & B. Kříbek</i>	
Izotopy uhlíku a kyslíku v karbonátech.....	82
<i>K. Žák</i>	
Izotopy uhlíku grafitu.....	83
<i>B. Kříbek</i>	
Izotopy vodíku a kyslíku v silikátech a v křemenu.....	84
<i>M. Pudilová, K. Žák & B. Kříbek</i>	
Izotopy stroncia v karbonátech.....	87
<i>K. Žák & J. Leichmann</i>	
GEOCHRONOLOGICKÉ METODY.....	88
Ar/Ar a K/Ar datování K-živců, slíd a živců	88
<i>B. Kříbek & K. Žák</i>	
Datování apatitu a stanovení časově-teplotního vývoje metodou štěpných stop.....	90
<i>J. Filip & B. Kříbek</i>	
U-Pb datování monazitu.....	93
<i>M. René & J. Leichmann</i>	
GRAFIT A ORGANICKÁ GEOCHEMIE BITUMENŮ.....	95
<i>O. Urban, J. Jehlička & B. Kříbek</i>	
Grafit.....	95
Bitumeny.....	99
KATODOVÁ LUMINISCENCE KARBONÁTŮ.....	102
<i>J. Leichmann & B. Kříbek</i>	
SEKUNDÁRNÍ MINERÁLY NA LOŽISKU ROŽNÁ.....	106
<i>F. Veselovský, P. Ondruš, & D. Holeczy</i>	
MODEL POZDNE VARISKÝCH A POVARISKÝCH MINERALIZACÍ NA LOŽISKU ROŽNÁ.....	113
<i>B. Kříbek & K. Žák</i>	
Předuranová křemen-sulfidická a karbonát-sulfidická mineralizace.....	113
Uranová mineralizace.....	115
Pouranová křemen-karbonát sulfidická mineralizace.....	124
Supergenní alterace.....	126
Vztah pozdně variských a povariských mineralizací na ložisku Rožná a geodynamického vývoje Českého masívu.....	126
ZÁVĚR.....	130
<i>B. Kříbek</i>	
SEZNAM LITERATURY.....	132
ANGLICKÝ SOUHRN.....	

ÚVOD

Západoevropské a středoevropské variscidy jsou typické výskytem celé řady uranových ložisek, která vznikala ve svrchním karbonu, v permu a mezozoiku. Nejvýznamnějšími uranonosnými provinciemi variscid jsou Centrální, armorický a Český masiv.

Celkové množství vytěženého uranu, cca 328 000 t, činí z Českého masivu největší uranonosnou provincii Evropy (OECD – IAEA 2003).

V oblasti Českého masivu lze velká uranová ložiska schematicky rozdělit na vrstevně vázaná ve slabě metamorfovaných horninách spodního paleozoika (Ronneburg), nebo v sedimentárních horninách mezozoika (Königstein, Hamr, Stráž), ložiska, na kterých je mineralizace vázána převážně na karbonátové žíly (Jáchymov, Příbram, Niederschlemma-Alberoda, Aue, Johannegeorgenstadt), a ložiska zónového typu, kde se mineralizace vyskytuje převážně v rozptýlené formě na zónách mylonitizace a kataklázy v granitoidech či v metamorfovaných horninách (Vítkov II, Rožná, Olší, Zadní Chodov, Okrouhlá Radouň).

V rudním poli Rožná – Olší, ve kterém se nalézá studované ložisko Rožná a již opuštěná ložiska Olší a Slavkovice – Petrovice, bylo vytěženo 21 000 t uranu, tj. přibližně 18 % celkové produkce uranu v České republice (Vilhelm et al. 1984, Šuráň 1996). Tato ložiska jsou vázána na zóny mylonitizace a kataklázy v metamorfovaných horninách východní části moldanubika a je pro ně typická rozsáhlá alterace okolních hornin, zejména jejich albitizace, hematitizace, chloritizace a argilitizace.

Ložisko Rožná bylo zpracováno řadou autorů. Geologickou stavbou rožensko-olšínského rudního pole se zabývali zejména v šedesátých a sedmdesátých letech Kalášek a Weiss (1956), Černyšev (1959, 1962), Katargin et al. (1966) a později Zrůstek (1967, 1973, 1977, 1980). Petrologicky byly horniny ložiska zpracovány Fediukem et al. (1973), Bajuškinem et al. (1981), Hájkem a Jurgensonem (1982), Vilhelmem et al. (1983) a Hájkem (1987). Ze strukturního hlediska se ložiska Rožná a Olší zabývali Černyšev (1962), Katargin et al. (1966), Zrůstek (1980), Jarošek (1985) a Venera (1997).

Řada prací byla na ložisku Rožná věnována mineralogickému a geochemickému studiu různých typů mineralizací a sestavení paragenetických schémat. Bojcov (1974, 1975) zde rozlišil řadu mineralizačních etap: (1) skarnovou raně variskou etapu mineralizace, (2) pozdně variskou hydrotermální a (3) mezozoickou hydrotermální etapu mineralizace. Ekonomicky nejvýznamnější pozdně variská mineralizace byla rozčleněna na (1) předuranové siderit-sulfidické stadium, (2) rudonosné kalcit-chlorit-uraninitové stadium a (3) pouranové, kalcit-pyritové stadium.

Arapov et al. (1984) předložili poněkud modifikované schéma vývoje zrudnění. Mineralizaci člení na variskou (zahrnující grafit-pyritové a křemen-kyzové stadium mineralizace), pozdně variskou (zahrnující siderit-sulfidické, kalcit-chlorit-uraninitové a kalcit-pyritové stádia mineralizace) a kimmerickou (albit-chlorit-coffinitové stadium mineralizace). Detailní mineralogicko-geochemické studie jednotlivých stadií mineralizace na ložisku prováděli Blüml a Tacl (1966), Katargin et al. (1966), Bojcov a Dymkov (1970), Stuchlíková (1970), Kvaček (1973, 1978), Bajuškin et al. (1981), Hájek (1987) a řada dalších autorů.

Rozsáhlé procesy alterací na ložisku Rožná byly v minulosti popsány zejména Bojcovem a Dymkovem (1970), Bojcovem (1975) a Bajuškinem et al. (1981). Při výzkumu alterací vyčleňují ruští autoři dva základní typy přeměn: berezitizaci a eysitizaci. Berezitizaci, která je typická ankeritizací a sericitizací okolních hornin, pokládají za projev přeměny, doprovázející pozdně variské, předuranové siderit-sulfidické stadium mineralizace. Eysitizace je typická rovnovážnou minerální asociací albit–chlorit–hematit a rozpouštěním křemene. V pracích starších autorů i v práci Arapova et al. (1984) byla eysitizace spojována s projevy mladé, mezozoické mineralizace, respektive s albit-chlorit-coffinitovým stádiem mineralizace v pojetí Arapova et al. (1984). Novější práce Uhlíka a Ivanova (1982), Vilhelma et al. (1984) a Hájka a Uhlíka (1987) spojují procesy eysitizace se vznikem hlavní, variské mineralizace. Hein et al. (2002) upozorňují na nápadnou petrochemickou podobnost procesů eysitizace s procesy, které probíhají při vzniku předrudních episyenitů na uranových ložiscích Centrálního masivu ve Francii. Celkově jsou názory na geologii, mineralogii a geochemii ložisek rudního pole Rožná – Olší shrnuty v generálních výpočtech zásob z let 1973 a 1984 (Kánský et al. 1973, Vilhelm et al. 1984).

Na ložisku byla provedena i řada izotopově-geochemických a geochronologických prací. Izotopové složení olova bylo studováno zejména Bojcovem a Legierským (1977), izotopové složení sulfidické síry a kyslíku a uhlíku karbonátů zejména Vencelidesem (1991). Datování stáří uraninitu provedené Ordyncem (1982) a Andersonem et al. (1988) potvrdilo pozdně variské stáří hlavní části uranové mineralizace (280–260 mil. let) i procesy pozdější mezozoické reaktivace.

Fluidní inkluze byly na ložisku studovány Vosteenem a Weinoldtem (1997), Dobešem et al. (2001) a Heinem et al. (2002).

Předložená práce rozšiřuje výsledky dosažené při studiu ložiska Rožná staršími autory a shrnuje výsledky mnohaleté práce autorů této publikace na ložisku. Výsledkem práce je sestavení genetického modelu vzniku pozdně variských a povariských mineralizací na ložisku

Rožná a jejich začlenění do geotektonického vývoje Českého masivu v období svrchního paleozoika a mezozoika.

Velká část práce na této publikaci byla provedena v rámci projektu Grantové agentury České republiky číslo 205/00/0212 „Model uranové mineralizace na ložisku Rožná“, který byl řešen v letech 2000–2002. Hlavní výsledky grantového projektu byly shrnuty v rozšířených abstraktech publikovaných ve sborníku konference Uranium Deposits: From Their Genesis to Their Environmental Aspects, která se konala v roce 2002 v Praze (Hein et al. 2002, Kříbek et al. 2002, Leichmann et al. 2002, René 2002, Veselovský a Ondruš 2002, Žák et al. 2002).

Editoři i autoři práce děkují vedení státního podniku DIAMO ve Stráži pod Ralskem, zejména generálnímu řediteli Jiřímu Ježovi, i vedení odštěpného závodu GEAM v Dolní Rožince, zejména Břetislavovi Sedláčkovi, Josefovi Havelkovi a Bedřichu Michálkovi, za jejich trvalou podporu a zájem při provádění terénních prací. Za cenné připomínky jsme zavázáni Zbyškovi Uhlíkovi a dalším pracovníkům dolů Rožná I a Rožná II, kteří nás při naší práci mnohokrát doprovázeli a svými praktickými znalostmi významně přispěli k interpretaci dosažených výsledků. Jiřímu Adamovičovi děkujeme za revize anglických částí textu.

Jsme zavázáni i recenzentům této publikace, Jiřímu Komínkovi a Igoru Rojkovičovi, za jejich náměty a úpravy textu.

Za stimulující diskuse a inspirující připomínky děkujeme Berndtovi Lehmannovi a Ullimu Heinovi z Technické univerzity v Clausthalu, Morisovi Pagelovi z Univerzity Paříž–jih a Michaelu Cuneymu z Univerzity Henriho Poincarého v Nancy.

PŘEHLED GEOLOGICKÉ STAVBY STRÁŽECKÉHO MOLDANUBIKA

Rudní ložiskové pole Rožná – Olší se nachází ve východní části strážeckého moldanubika, v blízkosti styku se svrateckým krystalinikem (obr. 1). Strážecké moldanubikum je na západě formálně vymezeno příbyslavskou mylonitovou zónou, na severu hraničí se železnohorským krystalinikem, na východě se svrateckým krystalinikem a na jihu s třebíčským masivem. Hranici na jihovýchodě tvoří zlomová struktura severovýchodního směru, bítešský zlom.

Vztah mezi strážeckým moldanubikem a svrateckým krystalinikem není jasný. Suess (1926) a Zoubek et al. (1988) pokládají svratecké krystalinikum za integrální část moldanubické zóny. Podle Němce (1961) a Zrůstka (1973, 1977) se mezi oběma jednotkami jedná o pozvolný přechod, způsobený rozdíly ve stupni metamorfózy. Urban a Synek (1995) na základě svých výzkumů vyčleňují kutnohorsko-svratecký komplex jako samostatnou jednotku v rámci moldanubické zóny s. l. Podle těchto autorů bylo strážecké moldanubikum ve své východní části transpresně přesunuto na svratecké krystalinikum, a to pak následně na svrateckou klenbu moravsko-slezské zóny. Tajčmanová et al. (2001) na základě strukturních a petrologických dat představu o násunu strážeckého moldanubika přes svratecké krystalinikum potvrzují.

V tradičním pojetí bylo strážecké moldanubikum rozčleněno na monotónní a pestrou skupinu (Zrůstek 1977). Ve starší literatuře se většinou udává, že pestrá skupina leží ve stratigrafickém nadloží skupiny monotónní (Mísař et al. 1983). Moderní práce prováděné v posledních dvaceti letech v moldanubiku ukázaly, že uvedené dělení je velmi schematické a nerespektuje složitou násunovou stavbu moldanubika (Tollman 1982, Vrána 1988, Matte et al. 1990, Schulmann et al. 1991). Při současném stavu znalostí je geologická stavba moldanubika považována za výsledek polyfázového vývoje, v němž došlo k vzájemnému nasouvání jednotlivých korových segmentů a lokálně i segmentů svrchního pláště. Vedle sebe lze tak nalézt jednotky, které se liší jak stářím, tak metamorfním a strukturním vývojem (Vrána 1979, 1988). V příkrovové stavbě moldanubika je většinou rozlišován nejsvrchnější gföhlský příkrov a podložní drosendorfský a ostronský příkrov. Přehled současných názorů na tektonostratigrafický vývoj moldanubika je uveden například v pracích Petrakakise (1997) Frankeho (2000) a Schullmana et al. (2004). V oblasti strážeckého moldanubika dosud nebyl proveden strukturní výzkum v rozsahu, který by umožnil vyjasnit vztahy mezi jednotlivými alochtonními jednotkami. Vzhledem k litologickému charakteru a metamorfnímu vývoji strážeckého moldanubika, zejména přítomnosti granulitů, se řada autorů domnívá, že tato oblast je součástí nejsvrchnějšího, gföhlského příkrovu (Matte et al. 1990, Fuchs 1990,

Schulmann, et al. 1991, Štípská a Schulmann 1995, Schulmann et al. 2004). Na druhé straně poměrně značné rozšíření cordieritických rul a migmatitů a množství vložkových hornin naznačuje možnost, že alespoň část této jednotky náleží k podložním příkrovům.

Strážecké moldanubikum je tvořeno zejména cordierit-biotitickými rulami a migmatity, biotitickými a amfibol-biotitickými, často migmatitizovanými rulami s vložkami amfibolitů, erlanových rul a dolomitických vápenců a gřöhlskými rulami. Méně hojné jsou granulity a granulitové ruly, které jsou doprovázeny budinami ultrabazik, serpentinitů, pyroxenitů a eklogitů (Owen a Dostál 1996). Migmatizované cordierit-biotitické ruly jsou tvořeny paragenezí Crd+Bt+Pg+Kfs+Qtz , akcesoricky je přítomen ilmenit (Zrůstek, 1973). Cordierit velmi často uzavírá jehlice sillimanitu. Stejně horniny interpretuje Linner (1996) v jiných oblastech moldanubika jako výsledek dehydratačního tavení, které je iniciováno dekompresí ve středněkorových podmínkách. Přítomnost posttektonických porfyroblastů světlé slídy v cordieritických rulách (Zrůstek 1977) zřejmě indikuje retrográdní přeměnu v podmínkách nižších teplot a tlaků. Pararuly ve kterých cordierit chybí jsou tvořeny minerální asociací $\text{Bt+Pg+Kfs+Qtz}\pm\text{Grt}\pm\text{Sill}\pm\text{Amph}$, akcesoricky se vyskytuje titanit, ilmenit a apatit. Migmatizace rul se projevuje vznikem výrazně páskovaných hornin tvořených paleosomem bohatým biotitem a neosomem tvořeným křemenem, plagioklasem a méně draselným živcem. Vzácněji se v neosomu vyskytuje biotit a granát. Konečným produktem migmatizace je vznik granitoidních hornin, tvořících v okolních rulách subkonkordantní, vzácně diskordantní tělesa (Leichmann et al. 2002). Amfibolity jsou typické asociací $\text{Amph+Pg+Grt}\pm\text{Bt}\pm\text{Qtz}\pm\text{Ttn}$ a velmi často přecházejí do amfibol-biotitických a erlanových rul. Erlánové ruly tvoří skupinu hornin velmi variabilní minerální asociace $\text{Cpx+Qtz+Kfs+Pg}\pm\text{Grt}\pm\text{Amph}\pm\text{Fo}\pm\text{Bt}\pm\text{Cal}\pm\text{Ttn}$. Gřöhlské ruly mají téměř konstantní modální složení. Jsou typické hrubozrnnými, často perthitickými živci. Leukosom je tvořen křemenem a živci, melanosom vrstvičkami bohatšími biotitem, případně sillimanitem.

Granulity a granulitové ruly jsou tvořeny minerální paragenezí $\text{Grt+Ky+Bt+Pg+Kfs+Qtz}$. Velmi často v nich dochází k sillimanitizaci kyanitu za vzniku minerální asociace $\text{Grt+Sill+Bt+Pg+Kfs+Qtz}$. V zónách intenzivního stříhu pak dochází ke vzniku retrográdní asociace Bt+Plg+Kfs+Qtz (Tajčmanová et al. 2001).

Horniny strážeckého moldanubika jsou proniknuty drobnějšími tělesy postmetamorfních gaber, draslíkem velmi bohatých melanokratních granitů až syenitů (durbachitů) a dvojslídnych granitů. Durbachity strážeckého moldanubika jsou svým modálním a chemickým složením blízké horninám třebičského masivu.

Podle Zrůstka et al. (1977) je centrální část strážeckého moldanubika charakteristická plochými antiklinálními a synklinálními strukturami, periferní části jsou typické úzkými, vzpřímenými izoklinálními vrásami různé vergence. Podle Melky et al. (1992) byla východní část strážeckého krystalinika deformována ve spodněkorových podmínkách, což vedlo k vytvoření izoklinální vrásové stavby. Vrásové roviny mají směr S–J až SV–JZ a mají v oblasti ložiska Rožná východní vergenci. Vrásové osy jsou stejného směru a jsou paralelní s lineacemi minerálního protažení. Tajčmanová et al. (2001) rozlišují ve východní oblasti strážeckého moldanubika dva typy struktur.

Starší, subvertikální foliace S_1 směru S–J a lineace L_1 , která je reprezentována protažením zrn křemene a křemen-živcových agregátů. Lineace L_1 zapadá pod mírným úhlem k J a JV. Tuto stavbu (D_1) interpretují autoři jako výsledek stlačení v podmínkách spodní kůry.

Mladší planární systém S_2 je orientován ve směru JZ a starší systém S_1 protíná pod tupým úhlem. Tato mladší stavba (D_2) podle názoru autorů reprezentuje přechod z podmínek výzdvihu spodněkorových hornin do kompresního režimu plochého násunu hornin strážeckého moldanubika na horniny svrateckého krystalinika při vysokých teplotách a ve svrchněkorových podmínkách.

Stáří tohoto násunu nebylo geochronologicky ověřeno. Je však pravděpodobné, že odpovídá období nasouvání moldanubických příkrovů uvnitř moldanubika v období 345 – 340 mil. let (Schulmann et al. 2003). K násunu moldanubických příkrovů přes příkrovy moravika došlo poněkud později, v období 340–337 mil. let (Štípská a Schulmann 1995). Kolizní tektonika byla doprovázena intruzemi durbachitů v období 340–338 mil. let.

Ve stejném období byly horniny strážeckého moldanubika postiženy duktilní synorogenní extenzí ve směru SZ, která je dokumentovaná rovněž i ve svratecké klenbě (Schulmann et al. 1991, Štípská a Schulman 1995, Kolaříková et al. 1997). Synorogenní extenze se projevila vznikem strmých, retrográdních stříhových zón s úklonem k západu.

V průběhu postkolizního vývoje přecházejí vysokoteplotní duktilně deformované zóny mylonitů sv. okraje Českého masivu velmi často do polokřehkých až křehkých kataklastických deformací transtenzních a transkurentních zlomů. Do této fáze tektonického vývoje, tj. do období 335–300 mil. let spadá i aktivita poklesového zlomu omezujícího hlineckou zónu (Pitra et al. 1994). Extenzní struktury jsou doloženy rovněž ve strážeckém moldanubiku, kde jsou granulity protínány pegmatity s cordieritem, které vyplňují tahové trhliny indikující maximální složku napětí ve vertikálním směru a roztahování ve směru SZ–JV (Urban a Synek 1995). Stáří těchto pegmatitů stanovili Novák et al. (1988) na 335 ± 2 mil.

let (metoda U-Pb, monazit). Ve východní části strážeckého moldanubika jsou tyto polokřehké a křehké struktury reprezentovány zejména grafitizovanými a pyritizovanými, strmě upadajícími zónami mylonitů a kataklazitů, které strukturně kontrolují uranovou mineralizaci. Tyto zóny směru S–J až SSZ–JJV s úklonem k Z až ZJZ jsou souhlasné nebo protínají pod ostrým úhlem převládající foliaci S_1 . Zóny kataklázy jsou typické vznikem minerální asociace $Ms+Chl+Ab+Qtz$, která odpovídá podmínkám facie zelených břidlic. Tyto zóny byly aktivní i během následného otevírání permokarbonských pánví a příkopových propadlin a vytvářejí konjugovaný systém představovaný dextrálními (například labský lineament) a sinistrálními posuny (například přibyslavická mylonitová zóna, blanická a boskovická brázda; Venera 1997). Několikanásobná reaktivace labského lineamentu byla doložena strukturním studiem i radiometrickým datováním v jeho části zasahující do saxothuringika (Rauche 1994). Alpínská tektonika se pak projevila další reaktivací zlomových pásem strážeckého krystalinika v transtenzním tektonickém režimu.

GEOLOGICKÉ, PETROGRAFICKÉ, PETROCHEMICKÉ A STRUKTURNÍ POMĚRY LOŽISKA ROŽNÁ

Ložisko Rožná se nachází na sv. okraji strážeckého moldanubika, v rudním poli Rožná – Olší. Rudní pole je vymezeno křídelskou dislokací na severu, jižním výběžkem svrateckého krystalinika na východě a bítešským zlomem na jihu. Západní hranice je kladena do míst tíhové elevace severozápadního směru mezi obcemi Bobrová, Moravec a Vlkov (Arapov et al. 1984) V rudním poli se nachází ložisko Rožná a vytěžená ložiska Olší a Slavkovice – Petrovice.

Okolními horninami ložiska Rožná jsou převážně biotitické a amfibol-biotitické pararuly, polohy amfibolitů, vložky erlanových rul, mramorů, kvarcitů a budiny serpentinitů a pyroxenitů (příloha I). Ruly jsou postiženy různě intenzivní migmatizací, v některých případech dochází až ke vzniku anatektických granitů. Metamorfovanými horninami pronikají žíly aplitů a pegmatitů, na okrajích rudního pole se nacházejí drobné masivky dvojslídých turmalinických granitů. Ložisko Rožná je vázáno na směrné, strmě ukloněné zóny mylonitů a kataklazitů, místně označované symboly R1–R4 a k nim zpeřené struktury nižších řádů. Diagonální zóny křehké deformace mají na lokalizaci zrudnění menší vliv.

Petrografie a petrochemie krystalických hornin ložiska Rožná

Jemnozrné až středně zrnité biotitické pararuly s různě výrazně vyvinutou planární stavbou a jejich migmatizované ekvivalenty jsou nejhojnějšími horninami ložiska Rožná. Relativně vzácné jsou variety obsahující 3–10 mm okrouhlé porfyroblasty až poikiloblasty granátu, které jsou někdy protažené ve směru foliace. V zónách intenzivního stříhu tvoří ruly polohy blastomylonitů s mocností 0,0X až 2 m. Mikroskopicky jsou tvořeny undulózně zhášeujícími porfyroklasty granátu a živců a křemennými pásy, které jsou uloženy v jemnozrné rekrystalované horninové matrix. Biotitické ruly přecházejí jednak do kvarcitických rul až kvarcitů, jednak do amfibolitů. Přejít do amfibolitů je obvykle velmi pozvolný, přes amfibolicko-biotitické a biotiticko-amfibolické ruly. Ruly jsou tvořeny minerální asociací $Bt+Pg+Kfs+Qtz\pm Grt\pm Sill\pm Amph$. Akcesorické minerály jsou titanit, rutil, zirkon, apatit, allanit a monazit. Z opakních minerálů se objevuje grafit, ilmenit, pyrit, pyrhotin a sfalerit.

Pro křemen je charakteristické různě intenzivní undulózní zhášení, v blízkosti střížných zón i drcení a rotace. Plagioklas je zastoupený oligoklasem až andezínem (An_{15-40}). Pro K-živce jsou charakteristické vyšší obsahy BaO (do 2,4 hm. %). Granát tvoří

poikiloblasty s četnými inkluzemi křemene, plagioklasu a biotitu. Jeho složení je Alm 54, Spes 10, Prp 11, Grs 20. Velmi často je lemován leukokratní partií tvořenou křemenem a živci. Granát v této struktuře představuje restit – mezosom – a křemen-živcová partie segregovanou, ale neextrahovanou taveninu – leukosom (Kriegsman 2001). Místy lze pozorovat lemy biotitu okolo granátu, které jsou produktem zpětné reakce mezi restitem a taveninou a představují tedy melanosom. Tato struktura ukazuje na výraznou roli, kterou v geologickém vývoji oblasti hrály procesy parciální anatexe spojené pravděpodobně s dehydratačním tavením biotitu (Johannes a Holtz 1996). Granátické pararuly tak již tvoří přechod k migmatitům (viz dále). Sillimanit je v pararulách ložiska Rožná poměrně vzácný, vyskytuje se zejména Sill+Ms+Bt pararulách severovýchodního okraje ložiska. Fediuk et al. (1973) zjistili v jemnozrnné granát-biotitické pararule rovněž kyanit. V granátu z této pararuly byl zjištěn vyšší obsah almandinové a pyropové komponenty.

Vysokoteplotní retrográdní přeměny rul v podmínkách amfibolitové facie se projeví již zmíněným nahrazováním granátu biotitem a vznikem exfoliační světlé slídy. Nízkoteplotní retrográdní přeměny byly spojeny s chloritizací biotitu, vznikem protochloritu, chloritu, epidotu a albitu.

Z petrochemického hlediska jsou biotitické pararuly a amfibolicko-biotitické ruly typické relativně nízkým obsahem SiO_2 (58–67 hm. %), Al_2O_3 (14–17 hm. %) a vyšším poměrem $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ (0,9–3,6). Chemické složení biotitických pararul ložiska Rožná indikuje, že horniny vznikly převážně regionální metamorfózou drob. Pro pararuly je rovněž typický vyšší obsah prvků skupiny HFS (high field strength elements); (0,6–1,3 hm. % TiO_2 , 0,15–0,26 hm. % P_2O_5 , 155–239 ppm Zr, 9–11 ppm Nb a 20–43 ppm Y). Obsah prvků vzácných zemin je v biotitických pararulách ložiska Rožná ve srovnání s jejich obsahem v biotitických pararulách centrální části moldanubika Českého masivu nižší. Suma prvků vzácných zemin se v pararulách ložiska Rožná pohybuje v rozmezí 115–178 ppm (aritmetický průměr 152 ppm), kdežto průměrný obsah prvků vzácných zemin v centrální části moldanubika je 209 ppm (René 2002). Lehké prvky vzácných zemin převažují nad těžkými vzácnými zeminami (LREE/HREE = 3,9–11,6). Ve všech analyzovaných vzorcích biotitických pararul z ložiska Rožná je přítomna negativní europiová anomálie ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0,59–0,95$). Průměrný obsah uranu a thoria v biotitických a sillimaniticko-biotitických pararulách centrální části moldanubika Českého masivu je pro U $3,6 \pm 2,0$ ppm a pro Th $11,1 \pm 4,3$ ppm (68 vzorků, René 2002), což je nad průměrnými hodnotami pro oba prvky ve svrchní kontinentální kůře (U = 2,8 ppm, Th = 10,7 ppm, Taylor a McLennan 1985). Průměrný obsah uranu

v biotitických pararulách ložiska Rožná je ještě vyšší (14 vzorků, U = 5,2 ppm), kdežto obsah thoria je nižší (Th = 8,4 ppm).

Migmatity. Biotitické a amfibolicko-biotitické pararuly jsou často různě intenzívně migmatizovány. Nejčastěji se vyskytují výrazně páskované, obvykle středně zrnité stromatitické migmatity, ve kterých se mocnost poloh mezosomu, popřípadě melanosomu a leukosomu pohybuje mezi několika milimetry až prvními centimetry. Mimo stromatitických migmatitů jsou zastoupeny nebulitické, arteritické nebo šlírové texturní typy. Tyto texturní znaky nasvědčují rozsáhlejší segregaci taveniny vzniklé parciálním tavením rulového protolitu. Modální složení mezosomu migmatitů je tvořeno asociací Pg+Kfs+Qtz+Bi±Grt. Granát bývá často částečně či zcela zatlačován biotitem. Složení leukosomu je tvořeno asociací Pg+Kfs+Qtz, vzácně se objevuje biotit a granát. Granáty leukosomu se chemicky výrazně odlišují od granátu mezosomu. Nápadný je zejména několikanásobně vyšší obsah spesartinové složky a nižší obsah složky grosulárové. Biotit leukosomu je bohatý železem (Vilhelm et al. 1984). Plagioklas v leukosomu je většinou albit nebo oligoklas, draselný živec je ve srovnání s draselnými živci z matečných pararul ochuzen o BaO (do 0,1 hm. %). Významným akcesorickým minerálem migmatitů je allanit, který je v nich nejvýznamnějším nositelem U, Th a REE.

Z petrochemického hlediska je pro stromatitické migmatity ve srovnání s biotitickými a amfibolicko-biotitickými rulami charakteristický vyšší obsah SiO₂ (69–71 hm. %) a nižší poměr Na₂O/K₂O (1,3–1,5). Charakteristický je rovněž nižší obsah CaO. Obsah prvků skupiny HFS je v migmatitech ve srovnání s nemigmatizovanými pararulami nižší (0,3–0,5 hm. % TiO₂, 0,11–0,24 hm. % P₂O₅, 189–215 ppm Zr, 8,2–8,5 ppm Nb a 25–31 ppm Y). Distribuce prvků vzácných zemin v migmatitech je podobná distribuci prvků vzácných zemin v biotitických rulách. Poměr LREE/HREE ve stromatitických migmatitech kolísá v rozmezí 6,7–10,9. Obsah uranu v analyzovaných migmatitech se pohybuje v rozmezí 5–18 ppm, obsah thoria je v rozmezí 9–12 ppm. Celkově je ale obsah jak hlavních tak i stopových prvků v migmatitech v důsledku jejich pestrého texturní vývoje poměrně variabilní a silně závislý zejména na poměru leuko- a mezosomu.

Granity. Součástí metamorfního komplexu ložiska Rožná jsou nepravidelná, různě mocná tělesa nebo ložní a pravé žíly granitů, které vznikly v důsledku parciálního tavení okolních biotitických a amfibolicko-biotitických rul. Anatektické granity tvoří buď intrusivní tělesa, tj. žíly až několik desítek metrů mocné, diskordantně prorážející okolní ruly a migmatity, nebo se vyskytují konformně s foliací a jejich přechod do okolních migmatitů je

často pozvolný, vzácněji pak ostrý. Látkově jsou oba typy granitových těles prakticky totožné.

Barva granitů je velmi světlá. Podíl tmavých minerálů bývá menší než 5 %, některé typy jsou téměř hololeukokratické. Převládajícím tmavým minerálem je granát, v některých typech je přítomen rovněž biotit. Na základě absolutní velikosti zrn granity většinou náleží do kategorie jemnozrnných až středně zrnitých hornin. Textura intruzivních typů je masivní. U anatektických granitů uložených konformně s foliací mají okraje žíly často plošně paralelní stavbu, podmíněnou přednostní orientací tmavých minerálů. Střední část žíly má ale opět stavbu masivní, všesměrnou. Struktura těchto hornin je většinou panxenomorfně zrnitá. Vzácně bylo pozorováno vzájemné prorůstání křemene a K-živce připomínající strukturu granofyrickou. Na minerálním složení studovaných vzorků se podílí křemen, K-živec, plagioklas, granát a biotit. Jako akcesorie byly zjištěny zirkon, apatit, cheralit, thorogumit a pyrit. Apofylit, světlá slída a karbonát jsou hydrotermálního původu.

K-živec většinou převažuje nad plagioklasem, na jejich kontaktu bývají ojediněle vyvinuty myrmekity. Na některých zrnech byly pozorovány velmi jemné perthitické odmíšeniny albitu, poměrně hojně je mikroklinové lamelování. Nápadné jsou velmi nízké obsahy Ba v živcích.

Hypautomorfně až xenomorfně omezená zrna plagioklasu – albitu (An_8) – vykazují při studiu s pomocí katodové luminiscence kontinuální zonálnost, středy zrn vykazují nažloutlou luminiscenci, zatímco okraje jsou modré. Rozdíly ve složení kraje a středu jsou nevýznamné, pohybují se v rozmezí 1 % An komponenty. Lokálně podléhají sericitizaci.

Granát tvoří zrna milimetrových rozměrů. Na rozdíl od ostatních horninotvorných minerálů je většinou auto- nebo hypautomorfně omezen. Většina zrn je popraskaná, na okrajích místy zatlačovaná biotitem. Výrazně převažující složkou tvořící granát je almandin (72 %), podružně je zastoupena spessartinová (12 %) pyropová (12 %) a grosulárová (4 %) komponenta. Zonálnost je velmi slabě vyvinutá. Kraje zrn jsou nepatrně obohaceny o Mn a Fe. Granát bývá místy uzavírán v živcích a je proto pravděpodobné, že jde o nejstarší magmatický minerál. Biotit je většinou lištovitý, o velikosti 0,3–0,8 mm. Místy lemuje granát a vzniká na jeho úkor. Metodou Ar-Ar bylo stanoveno jeho stáří na $350 \pm 5,1$ mil. let (viz kapitola o geochronologii), což indikuje vznik anatektických granitů jako výsledek dehydratačního tavení iniciovaného dekompresí ve středněkorových podmínkách.

Granity obsahují velmi malé množství akcesorických minerálů: zirkonu, cheralitu a thorogumitu. Jejich velikost nepřekračuje 50 μm .

Z geochemického hlediska je pro anatektické granity charakteristický vysoký obsah SiO_2 (72,8–76,9 hm. %), K_2O (3,3–5,2 hm.%) a Na_2O (3,4–4,3 hm. %). Obsahy Fe_2O_3 (0,8–1,5 hm. %) a MgO (0,06–0,12 hm. %) jsou nízké v souladu s leukokratním charakterem horniny. Rovněž nízká koncentrace CaO (0,9–1,3 hm. %) odpovídá zjištěnému nízkému obsahu anorthitové komponenty v plagioklasech a nízkému obsahu grosulárové komponenty v granátech. Koncentrace Ba (163–458 ppm) jsou zvýšené ve vzorcích s výskytem žilek apofylitu a sekundární světlé slídy. Obsahy Sr (31–59 ppm) jsou nízké, obsahy Rb (74–104) částečně vzrůstají s obsahem K_2O . Obsahy "nepohyblivých prvků" (high-field-strength elements, HFS) například Zr (23–60 ppm), Nb (1–6 ppm), Ta (0,1–0,5 ppm), TiO_2 (0,02–0,07 hm. %), a P_2O_5 (max 0,03 hm. %), stejně jako obsahy lehkých vzácných zemin (LREE) například La (2–6,6 ppm), a Ce (3,5–13,2 ppm) jsou nízké až velmi nízké. Koncentrace Y a REE silně závisí na obsahu granátu. Granity s vyšším obsahem granátu obsahují poměrně vysoké koncentrace Y (48 ppm) a těžkých vzácných zemin (HREE, Yb 7,68 ppm). Granity s velmi nízkým obsahem granátu vykazují koncentrace Y pouze 6,9 ppm a Yb 0,72 ppm, tedy 7–10 × nižší ve srovnání s granátem bohatými typy. Je proto pravděpodobné, že koncentrace Y a HREE byly výrazně ovlivněny procesy kumulace granátu v časných fázích krystalizace magmatu. Ze srovnání koncentrací stopových prvků granitů a jejich potenciálního protolitu vyplývá, že granity jsou obohaceny o Rb a K. Systematické je rovněž obohacení anatektických granitů uranem (Leichmann et al. 2002). Nízké až velmi nízké koncentrace Zr, P, LREE v granitech indikují, že stupeň parciálního natavení původního protolitu byl relativně nízký a došlo jen k velmi omezenému rozkladu původních akcesorií rulového protolitu (zirkonu, apatitu a monazitu).

Amfibolity tvoří na ložisku Rožná několik poloh mocných několik desítek až set metrů, uložených paralelně s foliací. Celkově tvoří přibližně třetinu objemu horninového prostředí ložiska. Přejechy do okolních pararul jsou často neostré, v amfibolitech přibývá biotit a hornina v poměrně krátkém úseku přechází přes amfibolicko-biotitickou rulu do běžné biotitické pararuly. Byly ovšem pozorovány i ostré kontakty. Ve srovnání s metasedimenty jeví amfibolity podstatně nižší stupeň migmatitizace. Amfibolity jsou poměrně homogenní, jemně až středně zrnité. Hruběji zrnité typy se vyskytují vzácněji. Amfibolity jsou tvořené minerální asociací: $\text{Amph} + \text{Pg} \pm \text{Grt} \pm \text{Bt} \pm \text{Cpx} \pm \text{Qtz} \pm \text{Ttn}$, množství titanitu může v některých případech dosáhnout 6–7 obj. %. Akcesorické minerály jsou zastoupené apatitem a zirkonem. Struktura amfibolitů je obvykle granonematoblastická až nematogranoblastická. V amfibolicko-biotitických rulách přechází tato struktura s přibývajícím množstvím biotitu do struktury lepidoblastické. Křemen se v amfibolitech vyskytuje v množství do 30 obj. %. Jeho

zrna jsou izometrická nebo tvoří laločnatě omezené xenoblasty, které obvykle slabě undulózně zhášejí. Množství plagioklasu se obvykle pohybuje v rozmezí 20–70 obj. %, jeho bazicita odpovídá andezínu až labradoritu (An_{35-60}). Amfibol je v amfibolitech a amfibolických rulách v množství od 5 do 80 obj. %, jeho složení odpovídá železnatému pargasitickému hornblendu ve smyslu klasifikace Leakeho (1978). Někdy má amfibol charakter poikiloblastů s drobnými, isometrickými uzavřeninami křemene nebo plagioklasu. Pyroxen se vyskytuje ve studovaných amfibolitech vzácně, je nevýrazně pleochroický a svými chemickými vlastnostmi odpovídá diopsidu. K nepříliš rozšířeným minerálům náleží rovněž granát, který tvoří různě velké izometrické xenoblasty, někdy rozlámané na drobná, ostrohranná zrna. Jeho chemické složení je podobné chemickému složení granátu z biotitických a amfibolicko-biotitických rul a je charakteristické významným zastoupením grosulárové komponenty. Opakní minerály jsou zastoupené pyritem a pyrhotinem. Retrogradní procesy se v amfibolitech a amfibolických rulách projevují vznikem epidotu a chloritizací biotitu a vznikem zeolitových žilek.

Protože amfibolity v sobě mohou nést informaci o prostředí svého vzniku, byly podrobněji petrologicky a geochemicky studovány. Ke studiu byly vybrány nemigmatizované masivní jemnozrné amfibolity, u nichž bylo nejpravděpodobnější, že představují původní, sedimentárním materiálem nekontaminované bazalty. Jejich minerální složení je jednoduché, jsou tvořeny plagioklasem (převážně andezín) a amfibolem. Studované amfibolity svým nízkým obsahem SiO_2 a alkálií odpovídají tholeiitickým až vápenato-alkalickým bazaltům až bazaltickým andezitům. Vysoké koncentrace LIL prvků, které jsou oproti MOR bazaltům 10–100x vyšší, společně se zvýšenými koncentracemi LREE a relativně nízkými koncentracemi HFS prvků, zejména Nb, Zr a Ti nasvědčuje tomu, že primární bazalty byly derivovány v prostředí vulkanického oblouku, popř. zaobloukového bazénu. Tomuto zjištění nasvědčuje i značné množství i složení sedimentárních hornin doprovázejících amfibolity – bazalty. Zvýšené obsahy Fe, Mg, Cr a Ni v rulách naznačují, že jedním z jejich zdrojů mohly být právě bazické vulkanity. Na druhou stranu vysoké obsahy Rb, Ba, U, Th a LREE ukazují, že jejich protolitem nebyly pouze bazické vulkanity, ale rovněž horniny starší kontinentální kůry či zralého vulkanického oblouku.

Serpentinizovaná ultrabazika a pyroxenit. Společně s amfibolity se místy vyskytují i menší tělesa serpentinizovaných ultrabazik a vzácně i pyroxenitů. Při mikroskopickém studiu byla v pyroxenitech nalezena velmi malá zrna granátu o složení Alm 53–57 %, Prp 24–27 %, Grs 13–25 %, Spes 1–3 %. Granát se vyskytuje jednak ve větších zrnech klinopyroxenů, kde vzniká sekundárně na úkor uzavřenin a odmíšením ortopyroxenu, jednak tvoří v hornině

drobná zrna, která jsou obrůstána kelyfitickým lemem tvořeným plagioklasem a amfibolem. Tyto pozorované struktury je možno interpretovat jako výsledek prográdní a retrográdní fáze vývoje horniny. Vznik granátu na úkor pyroxenu dokumentuje prográdní fázi vývoje, kdy hornina dosáhla takových pT podmínek, že ortopyroxen přestal být stabilní fází. Protože limitujícím faktorem pro výskyt ortopyroxenu v basických horninách je zejména tlak (Yardley 1997), je možné jeho hodnotu s přihlédnutím k celkovému chemickému složení horniny bohaté na Mg, odhadnout na přibližně 15 kb (Bucher a Frey 1996).

Rovněž nepřítomnost primárního plagioklasu nasvědčuje tomu, že se hornina ve svém vývoji dostala do podmínek na hranici granulitové a eklogitové facie. Kelyfitický lem okolo granátu potom dokumentuje retrográdní přechod horniny do podmínek amfibolitové facie. Obě pozorované reakce však indikují, že ani v jednom stadiu vývoje nebyly jednotlivé minerální fáze horniny v dokonalé rovnováze.

Erlanové ruly tvoří v souvrství amfibolitů a amfibolických rul nepravidelné, obvykle ložní polohy, nejčastěji 5–15 cm mocné. Ve strukturním podloží zóny R1 se vyskytují erlanulové stromatity, v nichž se více méně pravidelně střídají proužky erlanových rul s proužky biotitických, amfibolicko-biotitických rul a amfibolitů. Někdy tyto stromatity obsahují rovněž polohy kalcitických mramorů. Erlanové ruly jsou šedozelené drobnozrnné horniny tvořené asociací: $Cpx+Qtz+Kfs+Pg\pm Grt\pm Amph\pm Fo\pm Bt\pm Cal\pm Scp\pm Ttn$. Bazicitu plagioklasu odpovídá andezínu až labradoritu (An_{35-60}), chemické složení pyroxenu odpovídá čistému diopsidu až pyroxenu s 35% hedenbergitové složky. Chemické složení amfibolů je velmi proměnlivé a odpovídá železnatému pargasitickému hornblendu, aktinolitickému železnatému hornblendu a aktinolitickému hornblendu ve smyslu klasifikace Leakeho (1978). Retrográdně-metamorfni procesy se v erlanových rulách projevují uralitizací pyroxenu, vznikem stébelnatého aktinolitu a tremolitu, biotitizací granátu, vznikem minerálů skupiny epidotu, serpentinizací forsteritu a vznikem skapolitu. Skapolit obsahuje 64–73 % meionitové složky a může být označen jako mizzonit podle klasifikace Winchella (1924).

Erlanové ruly jsou vzácně doprovázeny drobnými ččkami skarnových hornin tvořených granátem, pyroxenem a kalcitem, které Fediuk et al. (1973) označují jako Mg-skarny s ohledem na složení pyroxenu a granátu v nich obsažených. V erlanových rulách se vyskytují i polohy baryt-hyalofán-sulfidických hornin a drobné, monominerální polohy anhydritů, které Kříbek et al. (1996, 2002) interpretují jako metamorfované exhality.

Mramory. Podřízené zastoupení mají v metamorfických sériích ložiska Rožná kalcitické mramory, někdy obsahující rovněž dolomit. Množství silikátové příměsi je často variabilní a tato příměs je tvořena flogopitem, pyroxenem (diopsid) a forsteritem. V blízkosti poloh erlanů

a mramorů byly zjištěny rovněž nepravidelné polohy a vložky jemnozrnných kvarcitů a kvarcitických rul, v nichž se obsah křemene pohybuje v rozmezí 70–95 obj. %.

Celkově odpovídají rovnovážné minerální asociace krystalických hornin ložiska Rožná vysokoteplotní, střednětlaké metamorfní facii (700–800 °C, 8–11 kbar, Thompson 1976), která je v moldanubiku interpretována jako výsledek téměř izotermální dekomprese (Petrakakis 1997, Franke 2000). Přítomnost granátů s vyšším obsahem pyropové složky, reliktního kyanitu a přítomnost granátu vznikajícího na úkor pyroxenu v pyroxenitech však naznačují, že alespoň část horninového komplexu byla postižena starší vysokoteplotní a vysokotlakou metamorfózou.

Teploty udávané Fediukem et al. (1973) na základě granát-biotitového termometru (630–690 °C) i teploty udávané Kříbkem et al. (1996) na základě izotopické termometrie kyslíku (640–700 °C) pro horniny ložiska Rožná pak zřejmě odpovídají pozdějšímu období chladnutí a rehydratace hornin moldanubika. Vysokoteplotní retrogradní hydratace a chladnutí se na ložisku Rožná projevilo nahrazováním granátu neoblastickým biotitem, vznikem exfoliačních světlých slíd v rulách, vznikem bledězeleného amfibolu v amfibolitech, uralitizací pyroxenu a vznikem epidotu a skapolitu v erlanových rulách a serpentinizací forsteritu v ultrabazikách.

Nízkoteplotní retrogradní přeměny ($t < 500$ °C) se projevují vznikem asociace Ab+Chl+Qtz i vznikem zeolitů, které tvoří drobné prožilky zejména v amfibol-biotitických rulách a amfibolitech.

Petrografie a petrochemie magmatických hornin

Metamorfované horniny jsou na ložisku Rožná často pronikány drobnými, obvykle žilnými tělesy aplitů a pegmatitů. Ve střížných zónách jsou tělesa aplitů a pegmatitů často postižena křehkou deformací, která se projevuje jejich segmentací, popřípadě vznikem rotovaných budin.

Na okrajích ložiskového pole Rožná-Olší se mimo to vyskytují tělesa mladých, postkolizních, dvojslídých granitů, jejichž plošný rozsah nepřesahuje 2 km². Rozmístění jednotlivých těles je kontrolováno diagonálními zlomovými pásmy směru Z–V a SV–JZ, které omezují rudní revír na severu (křídelská dislokace) a na jihu (vidonínsko – ořechovské tektonické pásmo). Tyto granity jsou podobné svým složením a strukturní pozicí dvojslídým granitům třebíčského masivu (Kalášek 1954, Hájek a Grym 1970). Tělesa dvojslídých granitů vidonínsko-ořechovského pásma prorážejí biotitické pararuly strážeckého

moldanubika. Granity jsou drobně až středně zrnité, bělavě šedé až narůžovělé barvy a jsou tvořené křemenem, K-živcem, plagioklasem (An_{16-22}), muskovitem a biotitem. Je pro ně typická častá přítomnost turmalínu v množství do 3 – 5 obj. %. Muskovit vždy výrazně převládá nad biotitem, čímž se tyto granity významně odlišují od dvojslídnych granitů moldanubického batolitu. Biotit je výrazně pleochroický, podle X je nažloutlý až světle hnědý, podle Y je červenohnědý až hnědý. Jeho tabulky dosahují délky 0,6–0,8 mm. Turmalín tvoří nejčastěji drobně zrnité agregáty, složené z hypidiomorfně až alotriomorfně omezených zrn, která jsou 0,1–0,2 mm veliká. Je rovněž výrazně pleochroický, podle X nažloutlý až světle hnědý, podle Z špinavě olivově zelený, hnědozelený až hnědý. Draselný živec je zastoupen ortoklasem, někdy nevýrazně pertitickým, častá je přítomnost myrmekitových srůstů s křemenem. Plagioklas je nevýrazně lamelovaný. Křemen obvykle undulózně zháší, jeho zrna jsou v průměru 0,2–0,4 mm veliká. Akcesorické minerály jsou zastoupené apatitem a zirkonem.

Dvojslídne granity jsou typické peraluminové horniny s hodnotou poměru A/CNK (mol. $Al_2O_3/(CaO+Na_2O+K_2O) = 1,07-1,31$). V granitech převládá K_2O nad Na_2O s poměrem $K_2O/Na_2O = 1,06-1,38$. Pro zkoumané dvojslídne granity z okolí vidonínského zlomu je charakteristická frakcionace prvků vzácných zemin ($La_N/Yb_N = 12,06$, $Eu/Eu^* = 0,63$). Obsahy uranu jsou v rozmezí 3,3–7,2 ppm.

Strukturní poměry ložiska Rožná

Dominantním planárním prvkem hornin ložiska Rožná je metamorfní foliace, která je v hrubším měřítku definována střídáním jednotlivých litologií, tj. polohami rul, amfibolitů, vložkami erlanů, krystalických vápenců a polohami bohatými sulfidy. V detailu je pak foliace definovaná přednostně uspořádanými krystaly fylosilikátů, planárními agregáty rekrystalizovaného křemene, křemennými exudacemi a v případě migmatitizovaných rul střídáním pásků mezosomu a leukosomu. Metamorfní foliace má dominantní směr SSZ–JJV, případně SSV–JJZ, a zapadá pod středními až strmými úhly k Z i V. Z proměnlivé vergence foliace lze usuzovat na její provrásnění ve velkém rozsahu, čemuž napovídají i dokumentované izoklinální vrásy o rozměrech decimetrů až několika metrů. Izoklinální vrásy mají osní roviny paralelní s foliáci a jejich osy zapadají souběžně s biotitovou lineací k JV až JJV pod úklonem 15–20° nebo k SZ až SSZ pod úklonem zhruba 30–60°. V rámci vrásové stavby rudního pole Rožná – Olší byla Zrůstkem (1973) vyčleněna hlavní (rožínsko – olšínská) antiklinála kilometrových rozměrů, která přechází do západně situované rozsošské

synklinály, v níž se nachází vlastní ložisko Rožná (příloha II) a do východně situované synklinály (olšínské) s ložiskem Olší. Osní roviny těchto struktur jsou orientovány do směru S–J až SSZ–JJZ a mají vergenci k východu až k VSV.

Metamorfnní foliace je na mnohých místech protínána zónami mylonitů, které dosahují mocnosti až několika metrů. Mylonitové zóny zapadají většinou k ZJZ pod úhlem 70 až 90°. Mylonity jsou tvořeny jemnozrnně rekrystalizovanou matrix s převahou tmavých minerálů, obsahují reliktní křehce deformované krystaly živeců a granátů. Vyskytují se převážně v jemnozrnných biotitických pararulách, případně v amfibolických rulách. V průběhu mylonizace dochází k tlakovému rozpouštění křemene a k jeho akumulaci ve formě drobných průběžných pásků. Jemnozrná matrix je křemenem ochuzena, a je obohacena fylosilikáty a grafitem. Mylonizací jsou postiženy i ložní pegmatitové žíly, které jsou vzhledem k vizkóznímu kontrastu vůči pararulám deformovány křehce do podoby ostře ohraničených budin.

Výrazným jevem v horninách ložiska Rožná je jejich křehké porušení. Jedná se zejména o směrné kataklazitové zóny několika řádů a o několik typů puklinových systémů.

Zóny kataklazitů v řadě případů sledují průběh zón mylonitizace a je pravděpodobné, že vznikaly v obdobném napěťovém režimu při měnících se tektonotermálních podmínkách (nižší teplota, tlak, vyšší rychlost deformace, vyšší parciální tlak fluid). Směrné kataklazitové zóny směru S–J až SSZ–JJV a s úklonem 45–70° k Z až ZJZ mají mocnost od milimetrů až po několik metrů (maximálně 30 m) a jsou vyplněny grafitickými, koherentními i inkoherentními kataklazity a tektonickou brekcií. Směrná délka těchto zón, na které je vázána hlavní část rozptýlené uranové mineralizace, dosahuje až 15 km.

Struktury nižších řádů (v místní terminologii „žíly“) se jeví jako zpeřené ohlazové plochy konjugovaného systému směru SZ–JV až SSZ–JJV a je pro ně charakteristický větší rozptyl směrů a směrů sklonů. Tyto zóny, které dosahující mocnosti maximálně 3 m, lze interpretovat jako doprovodné struktury typu Riedlových stříhů nebo stříhů typu P (příloha II). Tyto struktury obsahují větší podíl karbonátů (do 30 obj. %) a jsou na ně vázány karbonátové žíly s uranovou mineralizací. Ohlazové plochy struktur nižších řádů jsou převážně pokryty chloritovými nebo grafitovými šupinkami. Na řadě míst je na ohlazových plochách možno pozorovat jejich vyhojování několika generacemi karbonátů, z nichž starší tvoří součást mikrobrekcií. Karbonáty se rovněž vyskytují v trhlinách typu *en echelon*, o milimetrové mocnosti a dosahu několika decimetrů, které porušují zejména relativně kompetentní horniny, jako jsou např. erlanové ruly v okolí kataklazitových zón. Lze se

domnívat, že struktury nižších řádů byly založeny současně s hlavní aktivitou řídicích kataklazitových zón a posléze byly několikrát reaktivovány.

Kinematické ukazatele (Riedlovy stříhy, deflexe okolní foliace nebo dislokované žíly) na obou typech směrných křehkých struktur, tj. směrných zónách kataklazitů i zpeřených strukturách je možno interpretovat jako výsledek převážně poklesového pohybu směrem k JZ, doprovázeného méně výraznými horizontálními posuny s orientací dextrální i sinistrální (Venera 1997). Schematicky je interpretace horizontální a vertikální složky pohybu na těchto strukturách naznačena na obrázku 2. a v příloze II. V této interpretaci je za jeden z okrajových zlomů olšínské střížné zóny považována plocha předpokládaného násunu strážeckého moldanubika na svratecké krystalinikum. Na základě geomechanické analýzy horninového masivu (Vilhelm et al. 1984) i na základě provedené zlomové analýzy programem FaultKin (Venera 1997) se hlavní extenze jeví ve směru JZ–SV. Pohyby na jednotlivých zónách kataklazitů a na zpeřených strukturách nejsou datovány. Je však pravděpodobné, že nejmladší pohyby na těchto zónách proběhly až po vzniku uranové mineralizace, v období jejich mezozoické nebo i mladší reaktivace. To se týká zejména těch částí zón, které jsou vyplněny inkohherentními kataklazity a nezpevněnými horninovými brekciemi.

Směrově se od zón mylonitů a kataklazitů liší diagonální dislokace, které je možno rozdělit do tří základních systémů (obr. 2).

(1) Systém 10–30° s úklonem 66–80° k SZ i JV se projevuje jako pásma puklin a drobných dislokací, jejichž dosah činí pouze několik desítek metrů. Pro tyto struktury je typická převažující karbonátová výplň, přítomnost tzv. starší (předuranové) sulfidické mineralizace a vybělení (sericitizace) hornin v jejich okolí. Tento systém je výrazně vyvinut převážně ve strukturním podloží zóny R1 a je na této struktuře často ukončován. Na schématu křehkých deformací v rudním poli Rožná – Olší (obr. 2) není tento systém vyznačen.

(2) Systém 55–70° se subvertikálním úklonem odpovídá bítešské dislokaci a vírsko-bystřické dislokaci. Do tohoto systému sv.-jz. směru jsou zařazeny i dislokace bukovská, strážecká a habřínská (obr. 2). Většinou se jedná o puklinová pásma o mocnosti několika metrů a o křehké dislokace mocné do 2 m, vyplněné tektonickými brekciemi. Na bukovské dislokaci je v důlních mapách dokumentován dextrální posun s přemístěním minimálně 7 m. Na poruchy stejného směru jsou v oblasti ložiska Rožná vázány drobné intruze granitoidů a proniky aplitů a pegmatitů.

(3) Systém 280–290° s úklonem 68–90° k JZ i SV je většinou tvořen puklinovými pásmy. Stejný směr a úklon však mají i mnohé žíly vyplněné kalcitem, tzv. mladšími pouranovými sulfidy, selenidy a někdy i barytem. Do tohoto systému přibližně sz.-jv. směru

patří pásmo litavských dislokací v jižní části rudního pole a rodkovské puklinové pásmo v severní části ložiska Rožná. Uvedený systém je málo průběžný, pukliny mají délku jen několika metrů. Směrově je zhruba stejně orientovaná bukovská flexurní dislokace (bukovské puklinové pásmo).

RUDNÍ TĚLESA A MAKROSKOPICKÉ TYPY MINERALIZACE

Uranové zrudnění je na ložisku Rožná vázáno na (1) směrné zóny kataklazitů a (2) k nim zpeřené struktury nižších řádů, (3) na tělesa albitizovaných, hematitizovaných a chloritizovaných hornin v okolí zón a zpeřených struktur a na (4) diagonální struktury křehké deformace (zlomová pásma). Na směrných zónách a k nim zpeřených strukturách je uranové zrudnění kontrolováno litologicky. Mineralizace se vyskytuje v místech, kde jsou okolními horninami zón jemnozrné biotitické pararuly. Celkově je na ložisku Rožná známo více než 90 rudních těles vázaných na hlavní i zpeřené směrné struktury.

Uranová mineralizace na směrných zónách kataklazitů

Hlavními rudonosnými strukturami ložiska Rožná jsou zóny R1 a R4 (obr. 2, příloha III, obr. A a B). První zóna je tvořena jedním, až 15 m mocným pásmem kataklazitů, 4. zóna několika subparaelními zónami kataklazitů, jejichž mocnost dosahuje až 10 metrů. Tyto zóny o směru 340–355° s úklonem 45–70° k Z jsou tvořeny kohezními i nekohezními kataklazity a zlomovými brekciemi. Zrudnění je tvořeno převážně uraninitem a coffinitem, rozptýlenými v silně chloritizovaných, hematitizovaných, limonitizovaných, argilitizovaných, grafitizovaných a pyritizovaných horninách (příloha III, obr. C). Karbonáty se vyskytují rozptýleně v jemnozrné matrix kataklazitů nebo tvoří prožilky o mocnosti až několika centimetrů. Množství karbonátů na těchto strukturách dosahuje maximálně 5–10 obj. %. Rudní tělesa na hlavních zónách dosahují rozměrů až 90 tis. m² při průměrné mocnosti 3,5 m. Soubor rudních těles na jednotlivých zónách dosahuje rozměru až 0,3 km², při vnitřním plošném koeficientu zrudnění cca 0,5. Distribuce rudních těles je určována řadou faktorů, z nichž nejdůležitější jsou faktory geochemické (litologie okolních hornin a charakter jejich předrudních alterací), geomechanické (porozita, stupeň rozpukání) a strukturní. Tělesa jsou zpravidla vázána na místa, ve kterých se mění úklon zón, na místa rozmršťování zón a na místa jejich protínání s diagonálními strukturami. Okraje rudních těles jsou vymezeny na základě ekonomicko-geologických kondic, s přihlédnutím k uvažované technologii dobývání. Jejich konturace je prováděna podle hraničního obsahu uranu ve vzorku (0,03 hm. % U do roku 1991, 0,05 hm. % U v současné době) a podle požadované technologické šířky tělesa (min. 1,0 m v minulosti, 1,2 m v současné době). V rámci rudních těles dosahují střední obsahy uranu až 0,5 hm. %, v jednotlivých zásekových vzorcích až 10 hm. %.

Uranová mineralizace na zpeřených strukturách

Mezi základními zónami R1 a R4 probíhají na ložisku ve směru 320–340° systémy zpeřených struktur (struktury R2, R3 a R3Z a další), které mají menší mocnost (< 3,0 m) a jsou ukloněny pod úhlem 55–90° k Z. Jejich směrná délka dosahuje až 5 km. Tyto struktury jsou tvořeny jak kataklazity, tak zlomovými pásmy, která horninovou výplň neobsahují a je pro ně charakteristické pouze množství ohlazových ploch a disjunktivních struktur vyplněných často fibrolitickým karbonátem. Ve srovnání se zónami R1 a R4 tyto struktury obsahují místně až 50 obj. % karbonátů, které se vyskytují jednak rozptýleně ve hmotě kataklazitů, jednak tvoří žíly o mocnosti do 2 m (příloha III, obr. D). Uranovou mineralizaci tvoří převážně uraninit v karbonátových žilách a prožilcích. Rozměry rudních těles na žilách dosahují až 30 tis. m² při mocnosti do 2 m. Obsahy uranu v jednotlivých vzorcích dosahují až 20 hm. %, střední obsah uranu v dobývacích blocích dosahuje až 0,6 hm. %.

Uranová mineralizace v alterovaných horninách v okolí křehkých struktur

Uranová mineralizace se vyskytuje i v alterovaných, často porézních horninách označovaných staršími autory jako metasomatity, které přiléhají ke směrným strukturám ložiska. Tyto horniny jsou typické silnou albitizací, hematitizací a karbonatizací původních hornin (většinou hrubozrnných rul, výjimečně i pegmatitů), vyluhováním křemene a vznikem novotvořených chloritů a světlých slíd. Tělesa těchto alterovaných hornin jsou většinou protáhlá a sledují původní metamorfní foliaci okolních hornin (příloha III, obr. E a F). Zrudnění je tvořeno zejména rozptýleným coffinitem, méně uraninitem. Rudní tělesa vázaná na tyto horniny dosahují velikosti až 30 tis. m². Obsahy U se většinou pohybují mezi 0,1 a 0,15 hm. %, výjimečně dosahují až 0,3 hm. %.

Uranová mineralizace na diagonálních strukturách

Diagonální struktury křehké deformace směru SZ a SV jsou na ložisku vyvinuty v malých mocnostech a směrných délkách. Uranová mineralizace je na nich vázaná většinou na karbonátové brekcie, které se vyskytují v místech jejich křížení se směrnými zónami kataklázy. Rudní tělesa jsou většinou malá (1 až 5 tis. m²), obsahy uranu v jednotlivých vzorcích však dosahují až 20 hm. %. Střední obsah v dobývacích blocích dosahuje až 0,8 hm. % U.

HISTORIE DOBÝVÁNÍ, TĚŽBA A ÚPRAVA RUD V RUDNÍM POLI ROŽNÁ – OLŠÍ

Uranové ložisko Rožná bylo objeveno v roce 1954 pěším a automobilovým gama průzkumem. Stejnou metodikou bylo v roce 1956 objeveno i ložisko Olší. Ložisko Slavkovice – Petrovice bylo objeveno začátkem 70. let. Všechna ložiska vycházela téměř k povrchu, uranová mineralizace byla nalezena již v hloubce 2–2,5 m.

V roce 1957 bylo ložisko Rožná předáno k těžbě, která probíhá až do současné doby. Do hloubky 600 m (první otevření základními jamami) bylo ložisko vydobyto v období let roku 1957 až 1980. V období let 1980 až 1988 dosáhla těžba hloubky 800–900 m. V současné době hornické práce probíhají v hloubkách 950–1100 m. Od roku 1988 je dobývání uranových rud řízeno v souladu s útlumovým programem těžby uranových rud. Postupně se přechází na výběrovou těžbu, kdy jsou těženy jen dobývací bloky s kovatostí vyšší než 0,1 hm. % U v těžené rudnině. Úplné vydobytí ložiska (jeho ekonomických zásob) je projektováno do konce roku 2005.

Ložisko Olší bylo předáno k těžbě v roce 1959. Těžba byla ukončena v roce 1989 a zbytek vypočtených zásob byl z ekonomických důvodů odepsán. Hlavní dobývací práce byly provedeny do hloubky 500 m, největší zásoby uranové rudy byly lokalizovány do hloubky 300 m. Ložisko Slavkovice – Petrovice bylo těženo v letech 1962–1970. Celková těžba z ložisek rudního pole Rožná – Olší je uvedena v tabulce 1, přehled vytěžených objemů rudy, objemu hornických prací (otvírkových a přípravných prací) na ložisku Rožná je uveden v tabulce 2, přehled těžby a kovatosti na ložisku Rožná v letech 1958–2002 je uveden na obrázku 3.

Přepočítání zásob na nové ekonomické kondice byl na ložisku Rožná proveden v roce 1995. Pro dokumentaci je uvedena těžba na ložisku po přepočtu zásob v letech 1995–2002 (tab. 3). Z tabulky je patrná výběrová těžba vysokoprocentních uranových rud v posledních letech.

Celkově bylo k 1. lednu 2003 na 19. až 24. patře, tj. v hloubce 950–1200 m ložiska Rožná evidováno 920 t U prozkoumaných a vyhledaných zásob uranu s průměrnou těžbou kvalitou 0,252 hm. % U v geologických zásobách.

Otevření ložisek Rožná i Olší bylo vedeno z těžebních jam umístěných ve strukturním podloží ložisek. Vertikální vzdálenost jednotlivých těžebních pater je 50 m. Z jam jsou do podloží rudonosných systémů a na rudní tělesa vyraženy překopy, eventuálně v ploše ložiska směrné překopy s rozrážkami a sledné chodby. Ruda je dopravována kolejovou dopravou.

Příprava dobývacích bloků o rozměrech cca 50–60 m úklonné výšky a 50–60 m směrné šířky probíhá z patrových rozrážek nebo ze sledných chodeb komíny, které jsou umístěny buď v rudních tělesech nebo v jejich podloží (obr. 4A).

Dobývána jsou průmyslově využitelná rudní tělesa zónového a žilného typu i tělesa hydrotermálně alterovaných hornin v okolí zón. Dobývací metoda je volena podle typu rudního tělesa a charakteru výplně zóny nebo žíly. Doprava rubaniny v dobývacích blocích se provádí škrabáky.

Dobývací metody na ložisku Rožná jsou voleny tak, aby umožnily racionální vydobytí převážné části rudních struktur. Znamená to, že v podmínkách hlubinné těžby uranových rud se na ložiscích Rožná a Olší užívaly a užívají následující metody: (1) výstupkové dobývání s vyztužováním a zakládáním vydobytých prostor, (2) sestupné lávkování na zával pod umělým stropem, (3) dobývání rudních čoček z mezipatrových chodeb a (4) vypouštění aktivních zakládek jako speciální způsob získávání rudniny z dříve vydobytých a založených částech ložiska. Po vydobytí rudních těles žilného a metasomatického typu v minulosti se na rudních tělesech zónového typu uplatňuje nejvíce metoda sestupkového lávkování na zával pod umělým stropem. Touto metodou je získáváno přibližně 95 obj. % vydobyté rudy.

Základními systémy vedení dobývacího procesu jsou: (A) vzestupně vedené dobývání v horizontálních lávkách se zakládáním vydobytých prostor (kombinace dobývacích metod 1 a 3), a (B) sestupně vedené dobývání v horizontálních lávkách se zavalováním průvodních hornin do vydobyté prostory (kombinace dobývacích metod 2 a 3, obr. 4B).

Úprava uranových rud je prováděna alkalickým loužením na místní chemické úpravně. Schéma úpravy je uvedeno na obrázku 5. Uran je v surovině přítomen jako šestimocný (dobře loužitelný) a jako čtyřmocný (loužící se po oxidaci vzdušným kyslíkem).

Ruda se mele v kulových mlýnech, přičemž podíl částic o velikosti menší než-li 0,071 nesmí v produktu poklesnout pod 65 hm. %. Pro dotřídění mleté rudniny jsou používány spirálové klasifikátory a hydrocyklony. Výsledný produkt mletí je zahušťován na kruhových zahušťovačích na hustotu 1450–1500 g . l⁻¹ a zahuštěný rmut je čerpán na chemickou část úpravny. Před čerpáním zahuštěného rmutu do linky alkalického loužení je k němu automaticky přidáván roztok uhličitanu sodného a měďný katalyzátor. Vyčeřená voda ze zahušťovačů je čerpána na mlýnici jako technologická voda pro mletí. Zároveň je dávkováno flokulační činidlo (polyakrylamid, PAA). Zahuštěný rmut je po přidání uhličitanu sodného v množství 23–26 g . l⁻¹ čerpán do dvou předeříváčů, kde je ohříván na 60–65 °C. Z předeříváčů je rmut čerpán do kaskády loužících kolon, které jsou míchány aerolifty, tj. vzduchem o tlaku 0,20–0,25 MPa. Teplota v každé koloně je regulována automaticky na 85

C. Vyloužený rmut je čerpán z poslední loužicí kolony do sorpčních kolon. Doba zdržení v loužicích kolonách je cca 80 hodin.

Separace uranu ze rmutu se děje při teplotě 30–35 °C na speciálních kolonách plněných silně bazickým anexem Varion AP. Tok rmutu a anexu je protiproudý, zdržení rmutu v sorpčních kolonách je přibližně 4 hodiny.

Eluce nasyceného iontoměniče je prováděna ve dvou pulsačních kolonách odmyváním rmutu z ionexu při teplotě 30–35 °C. Odmyvání je zajištěno systémem rotačních sít s promýváním. V této operaci dochází současně k nápravné regeneraci iontoměniče nasyceného polythionany a sírou pomocí roztoku sirníku amonného. K odstranění ionexových jedů z anexu se používá kyselina dusičná. Doba zdržení ionexu v procesu eluce je 8–10 hodin. Rmut po eluci je čerpán do odkaliště.

Převedení sorbovaného trikarbonátu uranu do roztoku se provádí kyselinou sírovou a ke srážení finálního produktu, diuranátu amonného ((NH₄)₂U₂O₇), je používán čpavek.

Separace diuranátu amonného od matečného louhu se provádí zahušťováním, filtrací a následným sušením. Separovaný produkt obsahuje 70 hm. % uranu, celková výtěžnost na chemické úpravě se pohybuje mezi 94–95 %.

Chemická úprava v Dolní Rožince pracuje vzhledem k hydrologickým podmínkám (pásmo ochrany pitných vod) v uzavřeném vodním cyklu. Celý systém je dotován nadbilančním množstvím dešťových srážek (dešťové srážky cca 650 mm za rok, odpar 420–480 mm za rok). Nadbilanční technologické vody z odkališť jsou předčištěny pomocí elektrodialýzy a dočištěny odpařením. Výsledným produktem je čistá voda, která se částečně používá v centrální kotelně a zbytek se vypouští do vodoteče. Síran sodný, vznikající jako vedlejší produkt úpravy (cca 7 000 t za rok), je používán v chemickém průmyslu.

Mimo produktů chemické úpravy vznikalo a vzniká při těžbě uranových rud v rudním poli Rožná – Olší značné množství haldového materiálu, technologických důlních vod a vod v odkalištích. Všechny typy vod jsou před vypouštěním do vodoteče čištěny.

V oblasti ložiska Olší, kde již byla důlní činnost ukončena, byly haldy rekultivovány, technická zařízení demontována, šachty a komíny ústící na povrch zasypány. Hlušina je zde uložena na čtyřech haldách, z nichž největší jsou v oblasti Olší (800 000 m³) a v oblasti Drahonína (430 000 m³). Obě haldy byly upraveny s přihlédnutím ke geomechanickým vlastnostem uložených substrátů a k morfologii okolní krajiny. Povrch hald byl překryt vrstvou hlíny a ornice o mocnosti 0,3–0,5 m a zalesněn.

Důlní vody a povrchové vody kontaminované uranem a rádiem jsou na ložisku Rožná čištěny elektrolyticky nebo sorpcí na ionexech a odpařováním. Objem vod vypouštěných

z úpravy do vodoteče činí přibližně 2 mil. m³ ročně. Na opuštěném ložisku Olší je vytékající voda čištěna filtrací a adsorbací na ionexech, ²²⁶Ra je spolusráženo s chloridem barnatým. Používaný anex (Varion AP) slouží jednak jako filtr pro suspendované látky, jednak jako sorbent uranu. V průběhu čištění dochází ke srážení hydroxidů železa a manganu. Anex nasycený uranem je regenerován v chemické úpravě stejnou technologií, která je používána při zpracování uranových rud. Voda vytékající z dekontaminační stanice do vodoteče Hadůvka má pH ~ 7,6, obsah U ~ 0,05 mg · l⁻¹, ²²⁶Ra ~ 170 mBq · l⁻¹, Fe ~ 0,3 mg · l⁻¹ a Mn ~ 2,9 mg · l⁻¹.

POUŽITÉ METODY

Vzorky hornin a rud byly získány v průběhu let 1986 až 2003 z dolů Rožná I a Rožná II z hloubkové úrovně 15. až 24. patra. Vzorky z dnes již nepřístupných vyšších pater byly získány ze sbírek hmotné dokumentace všech dolů. Pro lokalizaci vzorků bylo použito popisu důlních děl (indexů), používané v důlní dokumentaci. Všeobecně platí, že sudá čísla indexů (včetně nuly) odpovídají důlním dílům ražených k severu, lichá důlním dílům raženým k jihu od jámy, ze které byla vedena ražba. Indexy O-X (např. R-3) jsou označeny jednotlivé jámy ústící na povrch, indexy O-XS (například R-7S) slepé jámy. Znak O zařazuje jámu do katastrálního území nebo ložiska (R - Rožná), X je pořadové číslo jámy a S znamená, že jáma není ražena z povrchu (je slepá). Hlavní překopy jsou označeny indexem A - E (například Z-XXIV). A znamená směr ražby hlavního překopu (Z, V) a znak E patro (XXIV). Pomocný překop je označen indexem A_c - E (například Z₃-XXIV) a význam znaků je shodný s hlavním překopem. Spodní indexovaný znak u A znamená pořadové číslo na sever či na jih od hlavního překopu. Sledné chodby jsou označeny indexem X-EC (například 1-181). První znak (X) označuje strukturu, po které je ražba vedena, následující znak za pomlčkou patro (E) a poslední znak pořadové číslo ražby (C). U podložních chodeb platí obecně zápis indexu PŠX-EC (například PŠ1-181). PŠ znamená index chodby v podloží struktury, ostatní znaky mají stejný význam jako u sledné chodby.

Rozrážky jsou označeny indexem RAPŠX_E-C , například RZPŠ₁₀ -15, kde R označuje rozrážku, A směr ražby rozrážky (na východ či západ), PŠ znamená, že je rozrážka ražena z chodby v podloží struktury, následující znak (X) je označení zóny, žíly, Spodní indexovaný znak znamená patro a za pomlčkou následuje pořadové číslo rozrážky (C). Komíny v podloží mají indexy PŠX-E/E-C, například PŠ1-20/19-25, což znamená komín v podloží 1. zóny z 20. na 19. patro s pořadovým číslem 25. Komín ražený v zóně nebo žíle má strukturu indexu shodnou s indexem komínu v podloží, chybí jen znaky PŠ. Dobývací blok je označen indexem X-EC (například 1-1929, 4AP-2091), kde čísla a písmena na začátku indexu ve znaku X označují příslušnou rudonosnou strukturu, E označuje patro a C je pořadové číslo rozrážky.

Metody použité pro studium vzorků jsou uvedeny v následujícím přehledu, s odkazy na příslušnou literaturu.

Optické metody

Katodově-luminiscenční (CL) snímky karbonátů a dalších minerálů byly provedeny na katodoluminiscenčním mikroskopu s horkou katodou HC2/LM, výrobce Simon-Neuser, Bochum, SRN. Urychlovací napětí bylo 14 kV, proudová hustota 10 – 40 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$. Fotodokumentace byla pořízena digitálním fotoaparátem Olympus Camedia 3030 na Katedře geologie a paleontologie přírodovědecké fakulty Masarykovy university v Brně.

Pro studium morfologie minerálů byl použit stereoskopický elektronový mikroskop Tesla 2652. Analýzy provedla A. Gabašová, Centrální laboratoře České geologické služby. Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) je metoda založená na difrakci monochromatického svazku elektronů na základě Braggova zákona. Jelikož jsou uhlíkaté látky tvořeny hexagonální strukturou aromatických molekul, kde jednotlivé základní strukturní jednotky (ZSJ) jsou periodicky vkládány do grafitických vrstev, odpovídá stupeň difrakce jejich vzájemnému strukturnímu uspořádání. TEM umožňuje studium uhlíkatých látek za použití techniky velkého rozlišení (high resolution transmission microscopy – HRTEM, Rouzaud a Oberlin 1990, Oberlin 1992) a techniky elektronové difrakce (selected area electron diffraction – SAED). Technikou velkého rozlišení lze docílit vizualizaci jednotlivých atomárních vrstev. Technika elektronové difrakce se naopak používá ke studiu mikrotextury, tedy ke zjištění vzájemného uspořádání základních strukturních jednotek (ZSJ). Vzorky byly studovány na přístroji Philips CM-20 na pracovišti CNRS v Orleans (operátoři J. N. Rouzaud a O. Urban).

Metody chemické analýzy

U vybraných vzorků hornin byly provedeny silikátové analýzy podle metodických listů Centrální laboratoře České geologické služby (Dempírová a Vitková 2002). Obsahy Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb V a Zn byly stanoveny metodou plamenové atomové adsorbční spektrometrie (FAAAS), obsahy As a Bi hydridovou metodou (HGAAS) a obsahy Nb, Th, U, Y a Zr rengenovou fluorescenční metodou ve stejné laboratoři. Obsahy prvků vzácných zemin a řady dalších prvků byly stanoveny metodou ICP – MS na spektrometru Perkin Elmer Sciex ELAN 6000 v laboratořích Actlabs Ltd. v Kanadě.

Chemické složení minerálů bylo stanoveno elektronovým mikroanalyzátozem. Práce byly provedeny na přístroji CAMSCAN pomocí energiově-disperzního analyzátoru LINK-ISIS v laboratořích České geologické služby (analytik I. Vavřín), na mikroanalyzátoru JEOL JXA-50 v Geologickém ústavu AV ČR (analytici Z. Korbelová a V. Šrein), na mikrosondě

CAMECA SX – 50 v Mineralogickém ústavu University v Hannoveru (analytik M. René) a na elektronovém mikroskopu CamScan 4DV vybaveném EDX analyzátozem LINK AN 10000 a WDX analyzátozem Microspec 2A na Katedře mineralogie, petrologie a geochemie Masarykovy university v Brně (analytik P. Sulovský). Pro přepočty analýz byl použit program Minpet a pro statistické výpočty statistická knihovna SPSS, verze 10.0. Pro přepočty chemismu slíd byl použit program M. Riedra (1977). Uranová mineralizace byla studována na mikro-analytickém kompletu CamScan 4DV – LINK AN 10 000 ve Sklářském ústavu - státní zkušebně v Hradci Králové (analytik M. Scharmová).

Stanovení jílových minerálů

RTG difrakční analýzy jílových minerálů byly provedeny z velikostní frakce < 2 μm na přístroji Philips PW 7310 za následujících podmínek: záření: CuK_{α} , proud 0,5 mA, napětí 35 kV, posun goniometru $1^{\circ} \text{min}^{-1}$, rozsah analýzy 3° – 70° 2θ . Semikvantitativní zastoupení minerálů bylo stanoveno integrací ploch píků. Analýzy provedl M. Šťastný, Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR.

Stanovení $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ v chloritech Mössbauerovou spektroskopií

^{57}Fe Mössbauerova spektra chloritů byla získána při pokojové teplotě (20 $^{\circ}\text{C}$) ze vzorků chloritů a chloritizovaných biotitů separovaných z různých typů hornin ložiska Rožná. Před vlastním měřením byly vzorky chloritů (0,5 g) homogenizovány na velikost částic < 0,423 mm. Pro měření byl použit Mössbauerův spektrometr MDF-N-5 vybavený proporčním detektorem P3-1605 261 plněným xenonem. Jako zdroj byl použit izotop ^{57}Co rozptýlený v rheniu. Měření byla provedena v průchozím uspořádání. Rychlostní škála byla kalibrována spektrem α -Fe fólie. Načítací čas se pohyboval od jednoho do tří dnů, v závislosti na intenzitě Mössbauerova signálu. Změřená spektra byla matematicky rozložena (fitována) na jednotlivé komponenty (křivky) Lorentzova typu pro Fe^{2+} programem MOS Mössbauer Plot and Fit, verze 960709/A. Komponenta (křivka) Fe^{3+} byla získána odečtem jednotlivých komponent Fe^{2+} od experimentálně získaného spektra. Měření byla provedena v Ústavu fyziky materiálů v Brně (analytik O. Schneeweiss).

Rentgenová difrakce grafitu

Pro určení stupně strukturního uspořádání (krystalinity) grafitu bylo použito rentgenové difrakce. Vzorky pro RTD měření byly demineralizovány roztokem HF/HCl a několikrát promyty destilovanou vodou. Obsahy grafitu (C_{graf}) se v takto připravených preparátech pohybovaly mezi 50–90 %. Pro stanovení krystalinity byly použity dva parametry: úhlová pološířka vrcholu (002) grafitu v hodnotách 2θ (v textu označovaná symbolem FWHM) a hodnoty $d(002)$ v nm. Hodnoty byly kalibrovány grafitem o známých parametrech. Vlastní měření bylo provedeno na difraktografu Phillips X'pert System za podmínek: $\text{CuK}\alpha$, Ni filtr, 34kV/25 mA, rychlost posunu goniometru $0,5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Data byla zpracována softwarem ZDF (verze 6.1). Analýzy a vyhodnocení provedl P. Ondruš, Česká geologická služba.

Ramanova mikrospektrometrie grafitu

Vzorky uhlíkatých látek byly studovány Ramanovou mikrospektroskopií ve spektrálním rozmezí $500\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$. Orientace laserového paprsku byla při měření kolmá na metamorfni foliaci, tedy paralelní s předpokládanou c-osou grafitu. Hrubá spektra byla matematicky rozložena na 6, eventuelně 7 základních pásů, charakteristických pro uhlíkaté látky (Tuinstra a Koenig 1970, Angoni 1993). Spektrum prvního řádu se měří v rozmezí vlnočtu $1100\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$ a obsahuje dva základní pásy. Pás G $\approx 1580\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$, který je znakem dokonalé krystalové struktury grafitu a pás D1 $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$, indikující přítomnost strukturních defektů (Tuinstra a Koenig 1970). Mimo tyto hlavní pásy může Ramanovo spektrum obsahovat doprovodné pásy defektů D2 $\approx 1620 \text{ cm}^{-1}$, D3 $\approx 1500 \text{ cm}^{-1}$ a D4 $\approx 1220 \text{ cm}^{-1}$ (Tuinstra a Koenig, 1970, Nemanich a Solin 1979, Angoni 1993, Kawashima a Katagiri 1995). Při progresivní grafitizaci uhlíkatých látek dochází k postupnému vymizení pásů defektů, což se projevuje poklesem charakteristických poměrů plochy, pološířky a intenzity pásů D1/G.

Měření Ramanových spekter grafitu bylo provedeno na vícekanálovém spektrometru Renishaw s CCD detektorem. Excitace byla provedena pomocí Ar laseru $514,5 \text{ nm}$, 10 mW . Pro vyhodnocení a dekonvoluci pásů byl použit program Grams 2.02. Nejvhodnějším se ukázalo fitování na křivky Lorentzova typu. Vzorky analyzoval J. Jehlička z Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů University Karlovy.

Plynová chromatografie-hmotová spektrometrie extrahovatelné části bitumenů

Extrahovatelné podíly bitumenů na ložisku Rožná byly analyzovány plynovou chromatografií a hmotnostní spektroskopií (GC – MS). Alifatická část extraktu získaná konvenční kapalinovou chromatografií na koloně byla analyzována na plynovém chromatografu Hewlett-Packard HP 5890, který byl vybaven plameně-ionizačním detektorem. Analýzy byly prováděny za podmínek: teplota nástřiku 270 °C, teplotní program: zvyšováním teploty po 5 °C . min⁻¹ od 40 do 300 °C. Pro identifikaci molekul byl použit hmotový spektrograf Hewlett-Packard 5985 v elektronovém impaktním uspořádání. Data byla zpracována datovou stanicí Hewlett-Packard MX-21-E. Analýzy provedl O. Šťastný, Ekochem s.r.o. Praha.

Fluidní inkluze

Fluidní inkluze byly studovány v oboustranně leštěných destičkách o síle 0,3 mm, příp. ve štěpných úlomcích metodami optické mikrotermometrie na aparatuře Chaixmeca (Poty et al. 1976). Aparatura byla kalibrována pro teploty mezi –100 až +400 °C chemickými standardy firmy Merck, teplotou tání ledu a fázovými přechody v inkluzích s čistým CO₂. Homogenizační a kryometrická data vykazují reprodukovatelnost ± 0,2 °C při teplotách pod 0 °C a ± 3 °C při teplotách do 200 °C.

Salinita vodných roztoků byla počítána podle Bodnara a Vityka (1995), složení solných systémů bylo posuzováno podle Borisenka (1977).

P-T-X charakteristika H₂O-CO₂-CH₄ inkluzí byla provedena podle Bakker a Diamonda (2000) a Van den Kerkhofa a Thieryho (2001).

Stabilní izotopy

Izotopové složení sulfidické síry bylo stanoveno v separovaných sulfidech z čerstvých hornin a ze vzorků rud. Po mechanické separaci pod binokulární lupou byly čisté sulfidy oxidovány za použití pevného oxidačního činidla (CuO) ve vakuu při teplotě 760–810 °C na plyn SO₂ (Griněnko 1962). Vzorky barytu byly na SO₂ rozkládány ve směsi s SiO₂ a V₂O₅ při teplotě 1000 °C. Izotopové složení síry připraveného plynu SO₂ bylo po kryogenní separaci a vyčištění stanoveno na hmotnostním spektrometru Finnigan MAT 251. Celková chyba stanovení hodnoty δ³⁴S je ± 0,15 ‰.

Izotopové složení grafitu bylo studováno na demineralizovaných vzorcích. Demineralizace byla provedena opakovaným loužením vzorku roztokem HCl a HF, po loužení byly vzorky mnohonásobně promyty destilovanou vodou. Grafitický uhlík byl převeden na CO₂ spálením na prvkovém analyzátoru Fission 1106. Izotopové složení uhlíku bylo po chromatografické separaci CO₂ stanoveno "on-line" na hmotnostním spektrometru Finnigan MAT 251 (metodika GC – IRMS). Chyba stanovení hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ je $\pm 0,2$ ‰.

CO₂ pro stanovení izotopového složení kyslíku a uhlíku karbonátů byl získán jejich rozkladem 100 % kyselinou fosforečnou ve vakuu, metodou podle McCrea (1950). Měření bylo provedeno na hmotnostním spektrometru Finnigan MAT 251. Výsledky stanovení $\delta^{18}\text{O}$ byly korigovány podle chemismů karbonátů a použitých reakčních teplot, podle Rosenbauma a Shepparda (1986).

Všechna výše uvedená stanovení byla provedena v laboratořích Odboru geochemie České geologické služby, analytici F. Buzkem, J. Hladíkovou, I. Jačkovou a K. Žákem.

Rozklad křemene a silikátů pro stanovení izotopického složení kyslíku byl proveden metodikou podobnou postupu Claytona a Mayedy (1963). Kyslík byl uvolňován ze separovaných minerálů nebo „whole rock“ vzorků ve speciální fluorační vakuové aparatuře v Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů přírodovědecké fakulty University Karlovy v Praze (analytik M. Pudilová). Jedná se o vakuovou aparaturu, složenou ze dvou částí, kovové a skleněné. Pro konstrukci kovové části byly použity materiály odolné vysoce korozivnímu fluoračnímu činidlu BrF₅ (nikl a nerez ocel), skleněná část je zhotovena ze skloviny Simax. Vzorky rozetřené na analytickou jemnost se do aparatury vkládají v miniaturních mističkách z Ni plechu. Po odplynění a vyčištění aparatury probíhá vlastní reakce pomocí činidla BrF₅ po dobu cca 12 hodin (přes noc) při teplotě 500 °C, u vzorků „whole rock“ při teplotě 600 °C. Zplodiny reakce BrF₅ se silikáty se vymrazí v reaktoru kapalným dusíkem, pouze kyslík zůstává v plynné fázi. Toeplerovou vývěvou se takto získaný kyslík převede do skleněné části, kde se změří jeho objem a reakcí s uhlíkem, zahřátým na teplotu 640 °C, se převede na CO₂. Ten se vymrazí do skleněné ampule a zataví. Hmotnostně spektrometrická stanovení hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ (v ‰, SMOW) v plynu CO₂ se provádějí v Laboratoři stabilních izotopů ČGS Praha na přístroji Finnigan MAT 251 (K. Žák). Celková chyba stanovení je $\pm 0,15$ ‰.

Pro stanovení izotopického složení vodíku v silikátech byly vzorky předsušeny v keramické peci a po uvolnění a odčerpání sorbované povrchové vody byla vázaná voda uvolněna vyžiháním ve vakuu. Uvolněná voda byla následně redukována ochuzeným uranem při teplotě 750 °C metodou podle Bigeleisena et al. (1952) a vzniklý H₂ byl adsorbován na

dřevěném uhlí při teplotě kapalného dusíku. Izotopické analýzy byly provedeny na hmotovém spektrometru MAT 251. Získané údaje byly korigovány na vznik H_3^+ v iontovém zdroji. Výsledky jsou uvedeny ve standardní anotaci (‰, SMOW). Externí reprodukovatelnost zjištěná na základě opakovaných analýz standardu kambrické formační vody (CFW) je $\pm 2,3$ ‰ (1σ). Analýzy vodíku byly provedeny v laboratořích Actlabs Ltd. v Kanadě (analytik Y. Kapusta).

Radiogenní izotopy

Pro stanovení izotopického složení stroncia v karbonátech byly vzorky rozpuštěny v roztoku HF, HNO₃ a HClO₄. Před rozkladem byly všechny vzorky spikovány směsným roztokem ⁸⁵Rb-⁸⁴Sr. Rb a Sr v roztoku byly odděleny konvenční iontovou výměnou. Analýzy byly provedeny na hmotovém spektrografu Finnigan MAT 161 8 v laboratořích Actlabs Ltd. v Kanadě (analytik Y. Kapusta). V průběhu práce se hodnota váženého průměru poměru ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr u použitého standardu 15 SRM-987 pohybovala v rozsahu $0,710261 \pm 12$ (2σ).

Geochronologické metody

K/Ar analýzy biotitu, světlé slídy a sericitu

Jednotlivé zrnitostní frakce světlé slídy a sericitu z drcených nebo rozplavených vzorků hornin byly získány centrifugací (model UV, firmy Centrifuge International). Zrnitost frakcí byla počítána na základě vypočtených časů sedimentace a rychlosti otáček centrifugy. Biotit byl z hornin získán ručním přebíráním drcených vzorků. Analýzy draslíku byly provedeny na získaných granulometrických frakcích po jednostupňovém tavení ve směsi s boráty lithia (navážka 1,2 g) po dobu 3,5 minut. Tavenina byla rozpuštěna v 120 ml 5 % HNO₃. Jako interní standard bylo použito kadmium. Stanovení draslíku bylo provedeno metodou ICP OES (Thermo Jarrell Ash Enviro II). Přesnost stanovení byla kontrolována minimálně třemi standardy o různé koncentraci draslíku.

Pro stanovení koncentrace a izotopového složení argonu byly vzorky zváženy na hliníkové fólii a umístěny do reakční cely po dobu dvou dnů při teplotě 105 °C a tlaku $< 10^{-6}$ Pa (odstranění povrchové kontaminace). Vlastní uvolnění argonu bylo provedeno tavením vzorku při teplotě 1700 °C ve vysokém vakuu. Aby bylo zajištěno nízké pozadí pro následující analýzu, byla teplota po ukončení jímání argonu zvýšena na 1800 °C. Koncentrace

argonu byla stanovena metodou izotopového ředění při použití ^{38}Ar jako vnitřního standardu. Směsi plynů získané ze vzorků spolu s vnitřním standardem byly čištěny jednak na getru SEAS 7007, jednak na aktivním uhlí. Téměř čistý Ar byl analyzován na hmotnostním spektrometru Reinoldsova typu vybaveném iontovým zdrojem Baur-Signerova typu. Izotopické analýzy Ar byly měřeny ve dvaceti scanech v průběhu 15 minut a byly korigovány na pozadí. Stejná metoda byly použita pro stanovení poměru izotopů Ar v biotitu. Analýzy byly provedeny v laboratořích Actlabs Ltd. v Kanadě (analytik Y. Kapusta). Detailní popis metody je uveden v práci Kapusty et al. (1997).

Stanovení U/Pb stáří monazitu

Stanovení U/Pb stáří monazitu bylo provedeno na mikrosondě JEOL JX 8600 vybavené čtyřmi WDX spektrometry v Mineralogickém ústavu univerzity Salzburg (analytik B. Humer) a na přístroji CAMECA SX 100 ve Státním geologickém ústavu Dionýza Štúra v Bratislavě metodou podle Montela et al. (1996). Pro stanovení koncentrací Th, U a Pb byly použity linie $M_{\alpha 1}$. K dosažení chyby stanovení Pb v rozsahu 0,1–0,2 hmot. % Pb byl použit proud 250 nA při napětí 15 kV. Doba měření píku olova byla 240 sekund, doba měření pozadí byla 2 x 120 sekund. V případě píků Th a U byla doba měření 15 a 25 sekund. Dosažené chyby stanovení se pohybovaly v rozmezí 0,04–0,05 hm. %. Th, 0,025–0,030 hm. % U a 0,010–0,011 hm. % Pb. Správnost stanovení byla ověřována současným měřením monazitů se známým konkordantním U/Pb stářím, které bylo stanoveno klasickými geochronologickými metodami.

Datování apatitu a stanovení časově-teplotního vývoje metodou štěpných stop

Vzorky separovaných apatitů z ložiska Rožná byly zality do Epopixu (Struers), vybroušeny a vyleštěny. Po vyleptání štěpných stop 2,5 % kyselinou dusičnou (doba leptání 70 s) byly na povrch přichyceny muskovitové detektory firmy Jahre GmbH Wilhelmshaven.

Vzorky byly spolu se stejně zpracovanými vzorky standardních apatitů a skleněnými detektory CN5 vloženy do ozařovací kazety a ozářeny termálními neutrony v experimentálním reaktoru Institute for Nuclear Sciences, University Gent, Belgie. Ozáření proběhlo ve dvou ozařovacích kampaních, přičemž bylo dosaženo celkového neutronového toku $7,46 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Po snížení indukované aktivity vzorků byla kazeta zaslána zpět do GIÚ AV ČR, kde byla otevřena, jednotlivé vzorky byly spolu s vnějšími detektory umístěny na mikroskopická sklíčka a bylo provedeno měření hustot a délek štěpných stop. Pro studium

časově-teplotní historie uranového ložiska Rožná byla zvolena metoda s vnějším detektorem. Jako standardy byly zvoleny apatity Durango, Mt Dromedary a Fisch Canyon o známém stáří, pro měření celkového neutronového toku termálních neutronů byly vybrány skleněné monitory CN 5. Postup měření a zpracování výsledků byl proveden dle doporučení Mezinárodní komise pro datování štěpnými stopami (Hurford 1990 a,b).

Stáří vzorku bylo vypočteno podle vzorce:

$$t = 1/\lambda_{\alpha} \ln [(\lambda_{\alpha}) (\rho_s/\rho_i) \rho_m G \zeta + 1]$$

kde:

λ_{α} – rozpadová konstanta ^{238}U ,

ρ_s – plošná hustota stop vzniklých spontánním štěpením,

ρ_i – plošná hustota stop indukovaných termálními neutrony,

G – geometrický faktor, závislý na datovací metodě,

G = 0,5 pro metodu s vnějším detektorem,

ρ_m – plošná hustota stop ve skleněném monitoru,

ζ – kalibrační faktor závislý na osobě pozorovatele.

Stanovení plošné hustoty stop a stanovení jejich délek bylo provedeno mikroskopem Zeiss Axioplan 2 vybaveným mikroskopickým stolkem AUTOSCAN australské firmy Autoscan Systems Ltd., řízeným počítačem. K statistickému vyhodnocení výsledků a modelování možných časově-teplotních cest bylo použito programu AFTSolve (Donelick a Ketcham 1998, Ketcham et al. 2000). Měrné koncentrace chloru byly ve vzorcích stanoveny mikrosondou GLÚ AV ČR. Bližší informace o metodě, postupech a terminologii lze nalézt v práci Wagnera a Van den Hauteho (1992) nebo v práci Filipa (2001).

ZDROJE URANOVÉ MINERALIZACE

Objasnění zdroje uranu při vzniku uranové mineralizace je velmi nesnadným úkolem. Převážná většina francouzských a německých geologů spojuje vznik pozdně variské hydrotermální uranové mineralizace žilného a zónového typu s několikanásobnou remobilizací uranu v metamorfních, magmatických a hydrotermálních procesech. Model vytvořený Cuneyem (2002) předpokládá například pro uranová ložiska v oblasti Limousin ve Francii (1) vznik uranem obohacených peraluminních granitů v období 324 ± 4 mil. let a (2) následnou extrakci uranu z těchto granitů meteoritickými vodami a formačními vodami permských pánví v období 300–276 milionů let.

Cathelineau et al. (1990) a Cuney et al. (1990) předpokládají, že protolitem peraluminózních granitů Centrálního masivu ve Francii, na které jsou prostorově vázána uranová ložiska, byly pelitické sedimenty ordovického a silurského stáří bohaté organickým uhlíkem, které vykazují zvýšené obsahy uranu ($5,9 \pm 1,2$ ppm).

Na ložisku Rožná důkazy o genetické či prostorové vazbě mineralizace na mladé peraluminózní granity chybí. Je proto pravděpodobné, že uran byl extrahován z jiných hornin, které prošly procesem tavení a ve kterých došlo k jejich obohacení uranem při vzniku taveniny.

Tendenci uranu koncentrovat se v tavenině a naopak Th v restitu zmiňuje například Kriegsman (2001). Ve snaze objasnit úlohu tavení v procesech koncentrace uranu byly na ložisku Rožná studovány granátické migmatity, u kterých bylo na základě studia jejich struktur možno předpokládat, že při jejich vývoji došlo k segregaci, avšak nikoliv k úplné extrakci granitové taveniny. V takovéto hornině je pak přítomna jak nově vzniklá tavenina, tak i restit a je v ní možno studovat chování jednotlivých prvků v průběhu parciálního tavení. Ve studovaných vzorcích migmatitu byl pozorován granát (restit, Alm 54, Spes 10, Prp 11, Grs 20) zatlačující biotit, obklopený draselným živcem, křemenem a albitem (nově vzniklá tavenina). Složení plagioklasu i K-živce se výrazně odlišuje od složení těchto minerálů v rulovém protolitu. Plagioklas obklopující granát je albit (An_{6-10}), plagioklas v rulách je oligoklas (An_{18}). Draselný živec v asociaci s granátem je velmi chudý báryem, draselné živce nacházející se v pararulách obsahují přibližně 1,2 hm. % BaO (Matula 2001, Leichmann et al. 2001). Je proto velmi pravděpodobné, že oba živce vznikly v průběhu parciálního tavení. Parciální tavení nepostihlo pouze granát, protože jako inkluze byly v granátu nalezeny plagioklasy o bazicitě okolo An_{40} . V průběhu procesu tavení došlo pravděpodobně k uvolnění albitové komponenty z původního oligoklasu a ke vzniku restitického bazického plagioklasu

uzavíraného v granátu. Tímto mechanismem došlo k relativnímu obohacení vzniklé taveniny o draslík.

Mechanismus uvolnění uranu byl zřejmě poněkud odlišný. Hlavním nositelem U a Th v pararulách je monazit, obsahující průměrně 6,2 hm. % ThO₂ a 1 hm. % UO₂ (Leichmann et al. 2002). Další akcesorické minerály – apatit a zirkon – neobsahují významnější koncentrace U ani Th. Monazit a zirkon jsou uzavírány především v biotitu, apatit i v jiných horninotvorných minerálech. V restitickém granátu byly nalezeny jak zirkon tak i apatit, které se svým složením neliší od zirkonu a apatitu z rul. V biotitu vzdáleném pouze několik desetin mm od kontaktu s granátem však nebyl nalezen monazit, ale allanit. Ve stejném zrně biotitu, ale v poněkud větší vzdálenosti od kontaktu s granátem byl nalezen monazit lemovaný allanitem. Je proto velmi pravděpodobné, že allanit vznikl na úkor monazitu. Průměrný obsah ThO₂ v allanitu je 2,7 hm. %, obsah UO₂ je pouze 0,17 hm. % (tab. 4, obr. 6). Poměr Th/U v allanitu je 16, zatímco stejný poměr v primárním monazitu je pouze 6. V průběhu rozpadu monazitu a při jeho nahrazování allanitem mohlo dojít k uvolnění U a jeho následnému koncentrování do granitové taveniny, kde byl vázán v thorogummitu, cheralitu a v menší míře i v zirkonu. Mechanismus, jakým byl uran dále uvolňován z granitu není doposud zcela objasněn. Jednou z možností naznačuje alterace v okolí žil apofylitu, které jej vzácně protínají. Živce jsou místy na kontaktu s žilkou apofylitu nahrazovány světlou slídou a slabě karbonatizovány. Zirkon je v okolí těchto žilek velmi silně korodován a alterován. Cheralit ani thorogummit nebyly v okolí žilek apofylitu pozorovány. V alterovaných granitech byly ale nalezeny drobné shluky oxidů železa. Je možné, že tyto shluky představují zbytky po alteraci obou radioaktivních minerálů. Zdá se tedy pravděpodobné, že primární uvolnění U, jeho separace od Th a prvotní koncentrace U proběhla ve dvou fázích. V první fázi při procesu parciálního tavení metasedimentárního protolitu došlo k jeho uvolnění z monazitu a k jeho akumulaci v novotvořeném thorogummitu a cheralitu. Z těchto minerálů byl v druhé fázi uran uvolněn v důsledku alterace vyvolané hydrotermálními roztoky.

Mimo velmi významné úlohy parciálního tavení a granitizace při prekoncentraci uranu na ložisku Rožná je třeba připustit, že alespoň část uranu mohla být hydrotermálními roztoky mobilizována i z ostatních hornin krystalinika. Vilhelm et al. (1984) například uvádějí v amfibolitech z oblasti ložiska průměrný obsah U 4 ppm, v jemnozrnných biotitických pararulách 8 ppm U a ve středně zrnitých až hrubozrnných pararulách průměrný obsah 10 ppm. Za hlavního nositele uranu považují autoři inkluze monazitu v biotitu pararul a titanit. Na zvýšené obsahy uranu v biotitických rulách ložiska upozorňuje i René (2002). Procesy extrakce uranu z hrubozrnných pararul hydrotermálními roztoky byly potvrzeny i v rámci

geochemického studia alterací hrubozrnných biotitických rul, které bylo provedeno v rámci této práce.

TYPY, ČASOVÁ POSLOUPNOST A MINERALOGIE MINERALIZACÍ NA LOŽISKU ROŽNÁ

Na ložisku Rožná se vyskytuje celá řada stratiformních i žilných typů mineralizací, z nichž ekonomicky významná je pouze mineralizace uranová. Stratiformní typy mineralizace jsou zastoupeny polohami baryt-hyalofán-sulfidických rud, drobnými polohami pyrhotinu v rulách a amfibolitech a pyritovými impregnacemi v erlanových rulách a v mramorech. Žilné a zonální typy mineralizací zahrnují: (1) křemen-sulfidickou a karbonát-sulfidickou mineralizaci starší nežli mineralizace uranová, (2) vlastní uranovou mineralizaci a (3) mladší, křemen-karbonát-sulfidickou mineralizaci s barytem. Předmětem této práce jsou pouze mineralizace žilného typu, jejichž relativní časová posloupnost je vyjádřena na obrázku 7. Stratiformní typy mineralizace jsou popsány velmi stručně, s odkazem na příslušné práce.

Stratiformní baryt-hyalofan-sulfidická mineralizace na ložisku Rožná byla popsána Vencelidesem (1981), Kříbkem a Uhlíkem (1987) a Kříbkem et al. (1996). Je tvořena až několik metrů mocnými polohami barytových hornin se sulfidy, baryt-sulfidickými mylonity a různými typy erlanových rul s barytem a sulfidy. Pyrit, galenit a sfalerit převládají, chalkopyrit se vyskytuje daleko méně. Mineralizace je interpretována jako metamorfované zrudnění submarinně-exhalačního typu. Procesy retrogradní metamorfózy se v baryt-sulfidických polohách a v okolních zrudněných erlanových rulách projevují přeměnou forsteritu na serpentinit a přeměnou pyroxenu na vláknitý amfibol aktinolit-tremolitové řady. Poměrně často dochází ke vzniku skapolitu a k lokální remobilizaci křemene a kalcitu. Křemen-karbonátové žilky ve stratiformních polohách často obsahují zrna sfaleritu a galenitu a dobře omezené porfyroblasty pyritu. Drobná zrna pyrargyritu a Ag-tetraedritu zřejmě vznikají odmišením stříbra a dalších prvků z galenitu v procesech retrogradní metamorfózy. Ve starších pracích byl tento typ zrudnění považován za mineralizaci skarnového typu (formace hořečnatých skarnů s naloženou sulfidickou mineralizací, Vilhelm et al. 1984).

Až několik decimetrů mocné čočkovité polohy pyrhotinu (\pm sfalerit \pm chalkopyrit) v rulách a amfibolitech a rozptýlená pyritová mineralizace v erlanových rulách a mramorech jsou zřejmě rovněž předmetamorfního původu. Nelze však vyloučit ani podstatnou remobilizaci sulfidů v průběhu metamorfních procesů. Masivní pyrhotinové akumulace se sfaleritem a chalkopyritem v rulách (příloha IV, obr. A) jeví polygonální granoblastickou strukturu typickou pro metamorfní sulfidy, rozptýlené pyritové rudy v erlanových rulách a mramorech jsou tvořeny xenomorfně omezenými zrny pyritu a vzácně i pyrhotinu. Pyrhotin se ve stratiformních typech mineralizace vyskytuje ve své hexagonální modifikaci

(Doležalová 2003). V procesech retrográdní metamorfózy dochází k jeho transformaci na směs monoklinického pyrotinu a pyritu (příloha IV, obr. B), běžné jsou odmíšeniny chalkopyritu. Žilné typy mineralizací na ložisku Rožná jsou uvedeny v následujícím přehledu.

Předuranová křemen-sulfidická a karbonát-sulfidická mineralizace

Křemen-sulfidická a karbonát-sulfidická mineralizace, starší nežli mineralizace uranová, tvoří jednak samostatné žíly směru 10–30° s úklonem 66–80° k SZ i JV v podloží zóny R1, vyskytuje se však i ve formě drobných prožilků na vlastních chloritizovaných a grafitizovaných zónách mylonitů a kataklazitů (příloha IV, obr. C) nebo v hydrotermálně alterovaných horninách v okolí zón. Karbonát-sulfidický typ žilné mineralizace byl staršími autory označován jako „mineralizace příbramského typu“ (Arapov et al. 1984).

Poněkud starší, křemen-sulfidická mineralizace tvoří prožilky v polohách silně postižených mylonitizací nebo vytváří lemy sideritových žil. Mineralizace je tvořena převážně polygonálními zrny křemene a pyritu a xenomorfními zrny monoklinického pyrotinu a idiomorfními zrny pyritu, které obsahují drobné inkluze chalkopyritu a arzenopyritu. Typická je přítomnost až několik mm velkých zrn tmavého sfaleritu, který často narůstá na hřebenovité agregáty křemenných zrn. Tento typ mineralizace byl ve starších pracích nazýván křemen-kyzové stadium mineralizace (Arapov 1984, Vilhelm et al. 1984). Úlomky silicifikovaných a pyritizovaných hornin, klasy pyritu i sfaleritu se vyskytují i ve zlomových brekcích nebo jsou uzavírány v karbonátové výplni mladších žil (příloha IV, obr. D).

Poněkud mladší, karbonát-sulfidická mineralizace je tvořena sideritem, karbonáty ankerit-dolomitového chemismu, galenitem, hnědým sfaleritem, méně jsou zastoupeny chalkopyrit, pyrit, tetraedrit, boulangerit a bourmonit. Vencelides (1991) udává z těchto žil freibergit, stefanit a akantit. Sfalerit se vyskytuje v kontaktu především s chalkopyritem, kterým je na hranici zrn intenzivně zatlačován a který zároveň tvoří ve sfaleritu velké množství submikroskopických inkluzí. Běžné je zatlačování sideritu sfaleritem, galenitem i ostatními sulfidy (příloha IV, obr. E). Galenit je silně semiplasticky deformován, jeho agregáty mají až stébelnatý vzhled, v nábrusech je slabě opticky anizotropní (příloha IV, obr. F). Chalkopyrit bývá zastoupen v podobě xenomorfních agregátů a drobných, téměř submikroskopických oválných inkluzí ve sfaleritu. Intenzivně zatlačuje galenit a sfalerit a je zatlačován pyritem a minerály stříbra. Pyrit bývá obvykle vtoušen spolu s arzenopyritem v nejstarších částech žil, ale vyskytuje se také jako jeden z nejmladších minerálů zatlačujících sfalerit a galenit. Energiově disperzní elektronovou mikroanalýzou byly dále detekovány

boulangerit (Kvaček 1973), proustit-pyrargyrit (Bajuškin et al. 1981), stefanit, akantit a tetraedrit-freibergit (Vilhelm et al. 1984). Na sideritových žilách se poměrně často vyskytuje i mladší mineralizace pouranového stádia, která je tvořena prožilky bílého kalcitu, který uzavírá drobná, lištovitá zrna monoklinického pyrotinu. Součástí této mladé mineralizace je i baryt a idiomorfnní zrna galenitu a pyritu v kalcitové nebo křemenné žilovině.

Uranová mineralizace

Mineralogický výzkum uranového ložiska Rožná se začal rozvíjet v návaznosti na průzkumné a těžební práce již od šedesátých let minulého století (Blüml a Tacl 1966, Katargin et al. 1966 aj.). Podrobný systematický výzkum minerálního složení rud jednotlivých úseků ložiska prováděli v sedmdesátých a osmdesátých letech také pracovníci Ústavu nerostných surovin v Kutné Hoře (Kvaček a Novák 1972, Kvaček et al. 1973, Kvaček a Malec 1974 až 1977, Kvaček a Kavalír 1986, 1987, Rezek 1983), kteří tak navázali na poznatky předchozích autorů, zejména V. Je. Bojcova a V. S. Katargina. Nové údaje přinášejí také práce Bojcova a Dymkova (1970) a Bojcova (1974) zaměřené na celkovou mineralogickou charakteristiku ložiska. Následující studie Bojcova (1975) je věnována sukcesi minerálů. Mineralogii se také zabývali Bajuškin et al. (1981), Vilhelm et al. (1984), Hájek a Uhlík (1987) a Ivanov (1988). Mineralogická charakteristika ložiska odpovídající vždy určité etapě výzkumu byla rovněž součástí generálních výpočtů zásob uranu, které byly prováděny k 1. 1. 1967, 1. 1. 1973, 1. 1. 1984 a také přepočtu zásob k 1. 7. 1995. V publikované formě je přehled mineralogie rudního pole uveden v monografii věnované československým ložiskům uranu (Arapov et al. 1984). Existuje řada dalších studií zabývajících se např. selenidy, a to jak z ložiska Rožná, tak z ložisek okolních (např. Kvaček 1973, 1979, Johan a Kvaček 1971, Johan et al. 1972, 1976, 1978, Staněk 1993 aj.), či práce věnované druhotným uranylovým minerálům (Pauliš et al. 1994, Řídkošil et al. 1993, Sejkora 1994, Veselovský a Ondruš 2002). Vztahem zeolitů a uranové mineralizace se zabývali Uhlík a Řídkošil (1987). Zeolitům se věnovali také Pauliš a Šikola (1999). Některé minerály (harmotom, witherit, baryt) studovali také Novák et al. (2001). Pozoruhodné stratiformní baryt-hyalofan-sulfidické zrudnění objevené na ložisku popsali Kříbek a Uhlík (1993) a Kříbek et al. (1996, 1997). Stručné shrnutí mineralogických výzkumů prováděných v celém prostoru rudního pole podal Šikola (2001). Mineralogickému studiu uranové rudniny z těžebních úseků jižní části ložiska a zbytkovému uranu v produktech po loužení se věnovali Scharm a Scharmová (2001a, b).

Ze strukturně-geologického hlediska je uranová mineralizace na ložisku kontrolována jednak poruchovými zónami a je provázejícími zpeřenými strukturami ssz. až sz. směru s výplněmi kataklazitů a fylonitů, jednak polohami porézních hornin s projevy albitizace a chloritizace, označovanými v místní terminologii jako metasomatity. Z tohoto pohledu pak lze na ložisku rozlišit tři základní typy uranových rud:

1. Mineralizace rudních žil tvořící výplň zpeřených poruch (většinou s karbonátovou žilovinou), jejichž vznik souvisel s pohyby podél hlavních poruchových zón.

2. Mineralizace rudních zón s výraznými projevy grafitizace, pyritizace a chloritizace. Zrudnění má převážně vtroušeninovou a žilkovitě-vtroušeninovou povahu. Na tyto rudonosné struktury je vázáno přibližně 75 % zásob uranu (Arapov et al. 1984).

3. Mineralizace vázaná na metasomatity, tj. albitizované, hematitizované a chloritizované, často velmi silně porézní, hrubozrnné až středně zrnité biotitické ruly. Tento typ vtroušeninového a žilkovitě-vtroušeninového zrudnění se nachází především ve spodních partiích ložiska v okolí rudních zón i v rudních zónách.

Mezi uvedenými typy zrudnění však nejsou vždy ostré hranice, neboť žíly, i když zpravidla méně mocné, se někdy nacházejí i v rudních zónách, a na druhé straně byly projevy albitizace zjištěny ve všech poruchových zónách pod úrovní 12. patra (Kvaček et al. 1973).

Z dosud provedených mineralogických prací týkajících se vlastní uranové mineralizace vyplývají některé více či méně všeobecně přijímané poznatky:

1. Přes poměrně pestrou minerální asociaci jsou na ložisku ekonomicky nejdůležitějšími minerály uranu coffinit a uraninit, podstatně méně zastoupeným minerálem je brannerit.

2. Oba hlavní minerály vytvářejí několik generací, často navzájem velmi intimně spjatých, jejichž přesné vymezení je v rámci celého ložiska velmi obtížné.

3. Zatímco ve svrchních, dnes již opuštěných partiích ložiska většinou převládá uraninit nad coffinitem, s hloubkou se kvantitativní poměr těchto minerálů mění ve prospěch coffinitu, až po rudy v podstatě coffinitové.

4. Ukázalo se, že je velmi obtížné jednoznačně posoudit časovou sukcesi minerálů v celém ložiskovém prostoru. To se týká zejména vtroušeninového, resp. prožilkovitě-vtroušeninového zrudnění jak v rudních zónách, tak v okolních, silně albitizovaných, hematitizovaných a chloritizovaných horninách. Dokládají to značné rozdíly v sukcesních řadách uváděných různými autory (Bojcov a Dymkov 1970, Kvaček et al. 1973, Arapov et al. 1984, Vilhelm et al. 1984).

Z nových mineralogických studií vyplynulo, že součástí uranové mineralizace jsou vedle uraninitu, coffinitu a podřadně zastoupeného branneritu také zatím nedostatečně známé silikáty zirkonia a uranu a minerální substance o komplexním složení s variabilními poměry zejména U, Ti, Si, Ca aj. prvků. Jako poměrně vzácné rudní komponenty byly nalezeny agregáty automorfních krystalků novotvořeného zirkonu, obsahujícího příměsný uran (Scharm a Scharmová 2001a).

Karbonátové žíly

Žíly tvoří výplň zpeřených poruch provázejících hlavní tektonické zóny. Je pro ně příznačná páskovaná, brekciovitá nebo krustifikační textura a paragenetická asociace uraninit – coffinit – kalcit, místy také uraninit – selenidy – kalcit, případně uraninit – coffinit – montroseit.

Při podrobném studiu žilné mineralizace se symetricky páskovanou texturou žil, které se nacházely především ve svrchnějších partiích ložiska, vyčlenili Katargin et al. (1966) a Bojcov a Dymkov (1970) celkem 7 generací kalcitu (K1–K7), které se navzájem liší morfologií, barvou a stářím. Na základě vztahu uraninitu k jednotlivým generacím kalcitu pak byly rozlišeny dvě generace uraninitu s rozdílnými formami agregátů a paragenetickým postavením. Uraninit I se vylučoval bezprostředně po kalcitu K3 a v podstatě současně se vzácným kalcitem K4, uraninit II je mladší. Bojcov a Dymkov (1970) však připouštějí existenci minimálně jedné další generace uraninitu. Pozdější výzkumy ovšem ukázaly, že odlišování jednotlivých generací uraninitu a pokusy o jejich paralelizaci mohou být zejména u vtroušeninového a žilkovitě-vtroušeninového zrudnění v rudních zónách nejen problematické, ale i nemožné (Kvaček et al. 1973, Kvaček a Malec 1975 aj.), jak ostatně připouštěli již Bojcov a Dymkov (1970).

Uraninit je hlavním uranovým minerálem v karbonátových žilách. Vytváří ledvinité a mikrosférické agregáty a žilky, často se zonálně koncentrickou stavbou. V některých případech jsou jednotlivé zóny selektivně zatlačovány mladším kalcitem, který také někdy vyplňuje kontrakční trhlinky v uraninitu. V jiných případech lze ve výbrusech naopak pozorovat zatlačování starších generací kalcitu uraninitem podél rozhraní jednotlivých karbonátových zrn (příloha V, obr. B), někdy je styk uraninitu a starších karbonátů ostrý. Součástí žilné výplně bývá také bezprostředně porudní chlorit, který místy v podobě radiálně uspořádaných agregátů lemuje uraninit. Chlorit také vytváří jemné proužky mezi kalcitem K3 a K5. Doprovodným minerálem uraninitu je obvykle coffinit. U žilného zrudnění bývají rozlišovány (např. Vilhelm et al. 1984) dvě generace tohoto minerálu: coffinit I (starší)

v podobě automorfních krystalků narůstajících na kolomorfní uraninit nebo bezprostředně nasedajících na stěny trhlinek, jejichž centrální část vyplňuje pouze kalcit, a coffinit II (mladší) pronikající do uraninitu a zatlačující jej. Coffinit I je metamiktizovaný, izotropizovaný a z větší části již představuje pseudomorfózy tvořené převážně oxidy uranu. Na jeho rentgenogramech se objevují pouze linie uraninitu s nízkou hodnotou parametru krystalové buňky ($a_0 = 0,538$ nm, Vilhelm et al. 1984). Je pozoruhodné, že podle Bojcova a Dymkova (1970, s. 135) vylučování coffinitu v žilách „předcházelo vzniku každé generace uraninitu, také ji vždy ukončovalo a někdy i provázelo“. Bojcov a Dymkov (1970), podobně jako Vilhelm et al. (1984) uvádějí z karbonátových žil také brannerit. Ojedinelé jsou také žilky a agregáty bitumenu, které spolu s kalcitem vyplňují drobné trhlinky v uraninitových sférolitech nebo lemují jejich okraje. V asociaci s uraninitem se na karbonátových žilách v některých úsecích rudního pole vyskytují selenidy. Kvaček (1973) rozlišuje dva hlavní typy selenidové mineralizace, a to podle kvantitativního zastoupení selenidů v žilné výplni a velikosti jejich agregátů. K prvnímu typu patří větší, pouze lokálně se vyskytující celistvé agregáty (o velikosti až desítek centimetrů) s převládajícím berzelianitem, nalezené v úsecích Habří a Bukov. Jsou s nimi spjaty akumulace sulfidů Cu (chalkopyrit, bornit, chalkozín). Druhý typ představuje vtroušené selenidové zrudnění, vzácněji žilky, tvořené částicemi selenidů, často mikroskopických rozměrů. Z dalších selenidů byly identifikovány: bellidoit, bohdanowiczit, bukovit, clauthalit, crookesit, eskebornit, eukairit, feroselit, hakit, klockmannit, kruťait, naumannit, permingeatit, sabatierit, tiemannit, tyrrellit a umangit. Jak vyplývá z prací Bojcova a Dymkova (1970) a Kvačka (1973, 1979), jsou vztahy jak mezi jednotlivými selenidy, tak mezi selenidy a ostatními minerály žilné výplně často velmi komplikované. Vzhledem k tomu, že selenidy (spolu s oxihydroxidy železa) místy částečně zatlačují nejstarší uraninit, jsou patrně poněkud mladší než hlavní uranová mineralizace. Zvláštní postavení mezi selenidy zaujímá clauthalit, který se jako akcesorická rudní složka nachází ve všech typech uranové mineralizace. V některých karbonátových žilách pronikajících tělesy amfibolitů nebo amfibol-biotitických rul se v asociaci s uraninitem a coffinitem vyskytuje montroseit.

Kataklazitové rudní zóny

Žilkovité, žilkovitě-vtroušeninové a vtroušeninové zrudnění se nachází v grafitizovaných, chloritizovaných, pyritizovaných, hematitizovaných a často i albitizovaných kataklazitech a brekciích. Část zrudnění je vyvinuta v kalcitových žilkách, u většiny uranové mineralizace

však sepětí s karbonáty není tak zřetelné. Kalcitové žilky jsou obvykle lemovány až několika milimetry mocnými polohami rezavě hnědé barvy, tvořenými Fe-bohatým illitem, oxihydroxy Fe a karbonáty nebo tvoří drobné akumulace v chloritizovaném biotitu a chloritu (příloha V, obr. C). Část zrudnění je vyvinuta v karbonátových žilkách. Kalcitové žilky o mocnosti do jednoho centimetru a délce až několika decimetrů svou minerální asociací připomínají uraninit (coffinit) - karbonátové žíly, avšak stupeň coffinitizace uraninitu je u těchto žilek většinou zřetelně vyšší (příloha VI, obr. A, B). Vedle mladšího coffinitu, který zatlačuje uraninit, je v karbonátových žilkách někdy zastoupen i coffinit starší, tvořící automorfní krystalky a jejich agregáty. Je metamiktizovaný a izotropizovaný a z větší části nahrazen oxidy uranu. Někdy lze pozorovat metasomatické zatlačování tohoto staršího coffinitu mladším. Na obrázku C v příloze VI jsou například zřetelně patrné dvě generace coffinitu, u nichž zatlačování staršího coffinitu probíhalo nejen zevně, ale také podél vnitřních růstových zón.

Převládající část zrudnění se v kataklazitech nachází v podobě drobných nepravidelných agregátů, vtroušených zrn, drobných žilek a akumulací podél štěpných ploch chloritu a chloritizovaného biotitu a na povrchu těchto minerálů (přílohy VI, obr. D a E, příloha VII, obr. A a B). Ve zlomových brekciích se rozptýlená uranová mineralizace vyskytuje jednak ve formě zrudnělých, často intenzivně limonitizovaných úlomků, jednak jako součást jemnozrnné karbonát-křemen-jílové, zčásti rekrystalizované matrix, ve které jsou horninové klasty uzavírány.

Hlavním uranovým minerálem je coffinit, který vytváří několik generací, méně je zastoupen uraninit (více či méně coffinitizovaný), podřadný je brannerit. Při studiu uranové mineralizace z hlubších partií jižní části ložiska byly zjištěny také zatím blíže neurčené silikáty Zr-U a rovněž minerální substance s variabilními poměry U, Ti, Si, Ca aj. prvků (Scharm a Scharmová 2001a).

Výsledky studia elektronovou energiově-disperzní mikroanalýzou jsou uvedeny v následujícím přehledu:

Coffinit, uraninit. Nejstarší coffinit tvoří, podobně jako je tomu v kalcitových žilkách, automorfně omezené krystaly mikronových rozměrů, je metamiktizovaný, izotropizovaný a z větší části nahrazen oxidy uranu. Místy je metasomaticky zatlačován coffinitem mladším. U některých více či méně celistvých agregátů tohoto „nejstaršího“ coffinitu lze jen podle lokálně zachovaných náznaků tetragonálního omezení některého ze zrn soudit na původní coffinitový prekurzor celého agregátu. Často je téměř nemožné odlišit kryptoalteromorfní (ve smyslu terminologie navržené Delvignem (1998) povahu takovýchto agregátů od prvotního uraninitu.

Pozoruhodný případ epitaxie provázené syntaxií ukazuje obrázek F v příloze VI, kde na zirkon (černé jádro) epitakticky narůstá automorfní krystal coffinitu, který obsahuje napříč růstovými zónami rozdílné, místy vysoké obsahy zirkonia (v tmavších partiích at. mn. $Zr > at.$ mn. U). Je pravděpodobné, že celý krystal reprezentuje syntaktické prorůstání (vesměs mikroskopické povahy) obou silikátů, tj. coffinitu (dominantního) a zirkonu. Coffinit, případně coffinit provázený uraninitem, často také sleduje štěpné plochy chloritu a chloritizovaného biotitu (příloha VII, obr. A a B). Nelze vyloučit, že určitou roli při fixaci uranu v těchto strukturách hraje vedle oxidace Fe^{2+} také titan uvolňující se z mřížky biotitu při jeho chloritizaci. Porovnání plošných distribucí U a Ti ve vybraných úsecích preparátů s těmito fylosilikáty tomu nasvědčuje. Vzhledem k nepatrné mocnosti žilek však někdy ani elektronová mikroanalýza neumožní jednoznačnou identifikaci uranové fáze. Projevy oxidačně-redukčních reakcí lze místy pozorovat také na korozi pyritových zrn coffinitem, příp. uraninitem (příloha VII, obr. C). Poněkud zvláštním případem výskytu coffinitu jsou jeho drobné „hvězdičkovité“ agregáty v draselném živci (příloha VII, obr. D).

Téměř veškerý uraninit jeví více či méně výrazné znaky coffinitizace. Elektronové analýzy ukázaly, že coffinitizací byly zřejmě postiženy i ty partie uraninitových agregátů, které se v odražených elektronech jeví jako čistě uraninitové, necoffinitizované. Pouze ve výjimečných případech byl obsah Si v takovýchto partiích uraninitu pod 3,5 hm. %, většinou však byl vyšší. Jak uvádějí např. Dymkov (1973), Janeczek (1991) či Finch a Murakami (1999), je Si v uraninitu často vázán na velmi drobně rozptýlený coffinit, jehož identifikace je velmi obtížná.

Vtroušená uranová mineralizace byla zjištěna také v útvarech bitumenů s mikrokonkrecionální stavbou a v jejich bezprostředním okolí. Uranová mineralizace v bitumenech má variabilní povahu. Některé částice jsou tvořeny pouze coffinitem, jiné spíše odpovídají uraninit-coffinitovým agregátům nebo představují blíže neurčené silikáty Zr-U (při $Zr > U$ i $U > Zr$) (příloha VII, obr. E a F).

Z elektronových mikroanalýz vyplynulo, že coffinit poměrně často obsahuje příměsi zirkonia, někdy dokonce pozoruhodně vysoké. Zirkonium bývá nejčastěji zastoupeno v mladším coffinitu, méně často v coffinitu starším, krystalomorfním. Obsahy ZrO_2 někdy přesahují až 12 hm. %, většinou však jsou nižší. Vzhledem k izostrukturální povaze $USiO_4$ a $ZrSiO_4$ může Zr v coffinitu zčásti izomorfně zastupovat U, mísivost obou fází je však až na výjimky (Jensen a Ewing 2001) považována za dosti omezenou. V případě vyšších obsahů Zr v coffinitu je proto třeba hledat i jiné vysvětlení. Patrně dosud nejvyšší obsahy Zr v coffinitu zjistili Pointer et al. (1988) (až 11,7 hm. % ZrO_2), kteří soudí, že takovýto chemismus nejspíše

odpovídá metastabilnímu stavu minerálu. Nelze také vyloučit, že vedle izomorfie mohou hrát někdy roli i syntaktické srůsty obou izostrukturálních fází, a to na úrovni submikroskopických (např. nanometrových) domén. Rožná není jediným naším uranovým ložiskem, kde coffinit obsahuje zirkonium. Zr-coffinit byl zjištěn také v Jáchymově (Janeczek 1991) a v Dyleni (Scharm a Scharmová 1997). Vzhledem k tomu, že v jižní části ložiska Rožná byly nalezeny silikáty uranu i s podstatně vyššími obsahy zirkonia, vyvstává otázka, kdy lze ještě hovořit o Zr-coffinitu, resp. kdy se již jedná o jiný, zatím nedostatečně známý (U, Zr)-silikát. Před podobným problémem stáli také Jensen a Ewing (2001) při studiu coffinitu a (U, Zr)-silikátů z ložiska Oklo – Okélobondo v Gabonu (viz níže).

Některé vzorky coffinitu obsahují také yttrium, jehož přítomnost lze vysvětlit určitou omezenou izomorfní míšivostí mezi izotypními fázemi $USiO_4$ a YPO_4 . Pointer et al. (1988) popisují coffinit s obsahem až 15,9 hm. % Y_2O_3 . V coffinitu z Rožné byly lokálně zjištěny obsahy až 10 hm. % Y_2O_3 . Příměs fosforu v coffinitu v nadbytku oproti yttriu, event. za nepřítomnosti yttria, vysvětlují Janeczek a Ewing (1996) substitucemi $2 Ca^{2+} + 0,8 P^{5+} + 0,2 IV \square = U^{4+} + Si^{4+}$ a $2 Ca^{2+} + P^{5+} + (OH)^- = U^{4+} + Si^{4+}$. Je zde uvažována omezená izomorfní míšivost mezi coffinitem a ningyoidem. V opačném případě, tj. při deficitu fosforu (nebo jeho absenci) oproti yttriu, je ovšem nutno uvažovat jinou substituci. Pointer et al. (1988) připouštějí v takovýchto případech dvě možnosti vysvětlení, a to $Y^{3+}(SiO_3 \cdot OH)^{3-} = U^{4+}(SiO_4)^{4-}$ a $2 Y^{3+} + U^{6+} = 3 U^{4+}$. Stojí za povšimnutí, že Y-coffinit je u nás znám také z fluoritového ložiska Běstvina (Novák et al. 1987) a z uranových ložisek Vítkov II a Dyleň (Scharm a Scharmová 1997). Dosti běžnou příměsí v coffinitu z Rožné je titan, který v podobě TiO_2 tvoří heterogenní složku většiny coffinitových agregátů.

(U, Zr)-silikáty (při $U > Zr$ i $Zr > U$). Vedle coffinitu s příměsí zirkonia a novotvořeného zirkonu s příměsí uranu se na ložisku Rožná nacházejí také silikáty uranu a zirkonia, u nichž oba tyto prvky jsou prvky výrazně dominantními a které svým chemickým složením spadají v některých případech až do střední části pole mezi zirkonem a coffinitem. Jde o pozoruhodný fenomén, jehož jednoznačná interpretace není zatím zcela jasná. Příklady takovýchto silikátů jsou na obrázcích A a B v příloze VIII. Některé mají krystalomorfní povahu (automorfní krystaly), jiné tvoří nepravidelné agregáty, drobné žilky sledující stavbu průvodní horniny nebo drobné inkluze a agregáty v bitumenech a v jejich bezprostředním okolí. Většina zrn těchto silikátů v bitumenech má podobnou povahu jako coffinit-uraninitové inkluze na obr. F v příloze VII, v odražených elektronech však jsou zcela homogenní. Studium loužených rudních nábrusů z Rožné, v nichž byly při předchozím mineralogickém studiu zjištěny (U, Zr)-silikáty, podobně jako i studium vzorků rudy, které prošly technologickým procesem na

úpravně, ukázalo, že právě na tyto silikáty je vázán hlavní podíl zbytkového uranu v odpadu z úpravny.

Energiově-disperzní elektronové mikroanalýzy některých z těchto silikátů jsou uvedeny v tabulce 5. Vzhledem k malým rozměrům většiny analyzovaných objektů bylo z celkového souboru analýz vybráno sedm analýz, relativně nejméně ovlivněných okolním horninovým prostředím. Analýzy 1 - 4 reprezentují zrna uzavíraná v pevném bitumenu, analýzy 5–7 pak zrna nacházející se v silikátové hornině. Z příměsných prvků byly v (U, Zr)-silikátech zjištěny Ca, Al, Ti, Y a P. Zatímco u Y a P lze předpokládat, že tvoří izomorfní příměsi situované v podobných strukturních pozicích, jako tomu bývá u coffinitu, pak Ti, přítomný nejspíše v podobě oxidu, lze považovat za nepochybně heterogenní komponentu (proto titan nebyl zahrnut do rozpočtu analýz). Tento prvek provází nejen (U, Zr)-silikáty, ale běžný je i v coffinitu z Rožné. Přítomnost titanu byla zjištěna ve více než 80 procentech z přibližně 200 elektronových analýz coffinitu. Obsahy Ca v (U, Zr)-silikátech lze vysvětlit především kontaminací analyzovaných objemů kalcitem (např. inkluze), který byl přítomen ve všech studovaných vzorcích. Nelze ovšem ani zcela vyloučit možnost velmi omezené substituce typu $2 U^{4+} = U^{6+} + Ca^{2+}$, jak například u coffinitu předpokládá Janeczek (1991). Je to však velmi málo pravděpodobné, protože atomová množství Ca (tab. 5) by pak znamenala zřetelný deficit aniontů oproti potřebné elektrostatické rovnováze. Pokud jde o Al, zdá se, že by mohl alespoň zčásti nahrazovat Si v tetraedrické koordinaci struktury minerálu, jak vyplývá ze studie Janeczka a Ewinga (1996) o coffinitu. Vyloučit nelze ani kontaminaci například fylosilikáty.

Znázorníme-li graficky hodnoty atomových poměrů U a Zr z analýz coffinitu, (U, Zr)-silikátů a novotvořeného zirkonu (vypočtené pro $U + Zr = 100 \%$) na linii U – Zr, je patrné, že průmětné body jsou rozloženy prakticky v celém jejím rozsahu (obr. 8).

Není bez zajímavosti, že neobvyklé (U, Zr)-silikáty byly nalezeny také na Želtorečenském uranovém ložisku na Ukrajině (Kozyrkov et al. 1992), kde vytvářejí rovněž jak automorfně omezené krystaly, tak nepravidelné agregáty. Jsou považovány za pseudomorfozy tvořené několika fázemi, které vznikly překrystalováním původní metastabilní fáze silikátu U-Zr o anomálním složení.

(U, Zr)-silikáty s vysokými obsahy Zr (až 30,27 hm.% ZrO_2) popisují Jensen a Ewing (2001) také z přírodního reaktoru ložiska Oklo – Okélobondo v Gabonu. Agregáty těchto minerálů se zde nacházejí jak mezi silikáty průvodních hornin, tak v podobě inkluzí v nodulích bitumenu (podobně jako na Rožné). Tyto silikáty obsahují stejné příměsné prvky (Ti, Ca, Al) jaké byly zjištěny v (U, Zr)-silikátech z Rožné, některé dokonce ve vyšších

obsazích (Ti, Al). Autoři jim vesměs přisuzují heterogenní povahu. Jensen a Ewing (2001) existenci takovýchto silikátů vysvětlují tím, že připouštějí možnost „extenzivní mísivosti mezi coffinitem a zirkonem v pevném roztoku“. (U, Zr)-silikáty z Rožné sice rovněž naznačují možnost značné mísivosti mezi oběma fázemi, nicméně její jednoznačné potvrzení by vyžadovalo další podrobné studium.

Brannerit. Podřadné zastoupení ve srovnání s coffinitem a uraninitem na kataklazitových rudních zónách má brannerit. O jeho výskytu na ložisku se zmiňují již Bojcov a Dymkov (1970), později odtud popisují tento minerál také Ivanov (in Bajuškin et al. 1981) a Vilhelm et al. (1984). Většina branneritových zrn podlehla větší či menší alteraci, takže nelze vždy jednoznačně prokázat, že vzniklé agregátní alteromorfózy pocházejí právě od tohoto minerálu. Příkladem poměrně málo alterovaného branneritu je hypautomorfní krystal na obrázku C v příloze VIII. Elektronové mikroanalýzy jsou uvedeny v tabulce 6. Analýzy byly počítány na sumu kationtů rovnou třem a rozpočet U^{4+} a U^{6+} pak s ohledem na elektrostatickou rovnováhu pro šest kyslíků. Sumy oxidů jednotlivých prvků jsou oproti teoretické hodnotě, tj. 100 hm. %, zřetelně sníženy, což bývá u branneritu běžné. Deficit může být částečně způsoben přítomností H_2O , patrně v souvislosti s metamiktním stavem minerálu (vedle vlivu mikropórů a nerovnosti povrchu preparátu). Na branneritový prekurzor některých alteromorfóz ukazuje jejich pentličkovitá struktura, která je charakteristická pro určité stadium alterace tohoto minerálu. Z původního branneritu se v pokročilém stádiu segregace tvoří zpravidla dvě fáze, které se v odražených elektronech projevují rozdílným jasem. Jejich složení je variabilní a závisí na stupni alterace a s ním souvisejícího stádia diferenciacce. Tmavší fáze v pokročilém stádiu segregace je tvořena z více než 90 % oxidem Ti, zatímco světlejší fáze má složení mnohem komplikovanější (U, Ti, Si, Zr). Představuje minerální substanci, která je nejspíše produktem reakce složek uvolněných rozkladem branneritu s komponenty pocházejícími z vnějšího horninového prostředí.

Minerální substance o komplexním složení. Poněkud zvláštní formu uranové mineralizace představují minerální substance, zpravidla mikroheterogenní povahy, obsahující ve variabilních poměrech zastoupené U, Ti, Si, příp. další prvky (Ca, Fe, Zr). Je pravděpodobné, že se tvořily adsorpcí uranylových iontů (následovanou redukcí U^{6+} na U^{4+} a poté minerální nukleací) na metastabilní Ti-bohaté substance, vzniklé alterací minerálů obsahujících titan. Jejich omezení je někdy zcela nepravidelné (bez zřetelné hranice fází), jindy kopíruje automorfní formu původního minerálu Ti (např. titanitu). V tomto druhém případě lze někdy pozorovat dvě, příp. i více fází (často obtížně identifikovatelných), které tvoří tzv. kompozitní alteromorfózy (příloha VIII, obr. D a E).

Doprovodné rudní minerály. S výjimkou pyritu, který je nejvíce zastoupeným sulfidem na ložisku, tvoří ostatní rudní minerály většinou jen minoritní až akcesorickou složku rudní asociace. Patří k nim markazit, pyrhotin, galenit, sfalerit, chalkopyrit, arsenopyrit, tetraedrit, velmi vzácné jsou molybdenit, gersdorffit, nikelín, gudmundit a siegenit. Bližší charakteristiky většiny z těchto minerálů a také karbonátů a barytu jsou uvedeny např. v práci Kvačka et al. (1973).

Hydrotermálně alterované horniny v okolí rudních zón (rudní metasomatity)

Albitizované, chloritizované a hematizované horniny (označované na ložisku staršími autory jako metasomatity) se nacházejí na spodních úrovních ložiska v blízkém okolí zón, kde v původních biotitických rulách je plagioklas většinou nahrazen albitem a biotit je chloritizován. V důsledku rozpouštění a odnosu křemene vznikly velmi porézní horniny. Zrudnění má většinou vtoušeninovou povahu. Uranová mineralizace je zastoupena především coffinitem (často s příměsným Zr a Y), uraninit-coffinitovými agregáty a minerálními substancemi U-Ti-Si (Ca, Fe, Zr). Coffinit často sleduje štěpné plochy chloritizovaného biotitu, případně zatlačuje agregáty předrudních chloritů nebo tvoří spolu s pyritem drobné inkluze v paprscitých agregátech porudních chloritů. Uraninit rovněž tvoří drobné uzavřeniny v zrnech kalcitu, který vyplňuje drobné dutiny po vylouženém křemenu.

Průvodními rudními minerály v těchto horninách bývají nejčastěji pyrit, chalkopyrit, sfalerit a galenit.

Pouranová, křemen-karbonát-sulfidická mineralizace

Pouranová sulfidická mineralizace tvoří součást křemen- kalcitových, křemenných a kalcitových žil o mocnosti až několika decimetrů. Tyto žily se vyskytují buď samostatně, nebo tmelí brekcie tvořené úlomky předuranové siderit-sulfidické mineralizace i úlomky s uran-karbonátovou mineralizací. Okraje žil jsou v některých případech tvořeny jemnými, radiálně-paprscitými agregáty křemene, které jsou velmi často lemovány světlehnědým až žlutohnědým sfaleritem (příloha V, obr. D). Běžně se vyskytují i hřebenovité křemeny, které při katodoluminiscenčním studiu vykazují velmi složitou oscilační zonalitu (Vosteen a Weinoldt 1997). Křemen-sfaleritová mineralizace se spolu s pyritem vyskytuje i samostatně, ve formě drobných prožilků v silně silicifikovaných a argilitizovaných okolních horninách.

V místech, kde křemen-sfaleritové a karbonátové prožilky protínají starší uranovou mineralizaci se v žilovině objevuje uraninit a coffinit.

Karbonátová výplň žil je tvořena bílým, hrubozrnným nebo středně zrnitým žlutošedým kalcitem. Z rudních minerálů se vyskytují galenit, sfalerit a pyrit, běžné jsou drobné lupínky pyrhotinu. Vencelides (1991) udává z těchto žil chalkozín, bournonit, tetraedrit-freibergit, chalkopyrit, cubanit, arzenopyrit, dyskrazit a ryzí antimon. Z nerudních minerálů se běžně vyskytuje baryt, vzácně i fluorit. Sfalerit tvoří v karbonátové žilovině drobná xenomorfní zrnka srostlá s galenitem. Galenit se vyskytuje většinou idiomorfní, tvoří zpravidla dobře omezené krychle o hraně až 6 mm (příloha V, obr. E). Monoklinický pyrhotin tvoří drobná idiomorfní lištovitá zrna v kalcitu i barytu (Doležalová 2003). Pyrit se spolu s arsenopyritem vyskytuje vtoušený v nejstarších částech karbonátových žil i jako jeden z nejmladších minerálů. Baryt tvoří stébelnaté agregáty šedozelelé barvy, fluorit krychle tmavě fialové barvy o velikosti do jednoho centimetru, které jsou často korodovány paprscitými agregáty mladšího chloritu (příloha V, obr. F). Nejmladší součástí porudní křemen-kalcit-sulfidické mineralizace jsou zřejmě i zeolity (apofylit, natrolit, desmín, klinoptilolit a harmotom (příloha VIII, obr. F), popsané na ložisku Rožná Uhlíkem a Řídkošilem (1987), Paulišem a Šíkolou (1999) a Novákem et al. (2001).

PETROGRAFIE RETROGRÁDNĚ-METAMORFNÍCH A HYDROTERMÁLNÍCH PŘEMĚN

Typy a petrografie alterací

Ložisko Rožná je typické rozsáhlými alteracemi, které postihly jak mylonitizované a kataklazované horniny zón, tak horniny v jejich okolí. Typickými projevy přeměn hornin ložiska jsou albitizace a sericitizace živců, chloritizace biotitu a argilitizace alumosilikátů. Tyto alterace jsou většinou doprovázeny i vznikem novotvořených minerálů, zejména chloritu, albitu, křemene, světlé slídy, hematitu a limonitu. Starší autoři spojovali nejvýraznější alterace s nejmladšími rudonosnými procesy, které následovaly po vzniku hlavní fáze uranového zrudnění (Arapov et al. 1984). Uhlík a Ivanov (1982), Vilhelm et al. (1984) a Hájek a Uhlík (1987) naopak kladou alterace, zejména chloritizaci a albitizaci, do souvislosti s uranovou mineralizací. Podrobný výzkum alterací provedený v rámci této práce umožnil rozčlenit a zařadit alterace na ložisku do několika časových období:

1. Nejstarší přeměny, které předcházejí vlastní uranovou mineralizaci, jsou na ložisku spjaty s procesy nízkoteplotní retrográdní metamorfózy ve facii zelených břidlic, spojené se vznikem a vývojem střížných zón. Projevují se zejména vybělením a chloritizací biotitu, vznikem novotvořené světlé slídy, albitizací plagioklasů, pyritizací a karbonatizací hornin. Do stejného období lze zřejmě zařadit i přeměny, které doprovázejí vznik předuranové, žilné křemen-sulfidické a siderit-sulfidické mineralizace. Přítomnost sulfidů a sideritu ukazuje na celkově redukční charakter procesu těchto alterací.

2. Hydrotermální alterace, které jsou spjaty se vznikem vlastní uranové mineralizace, lze rozdělit na předrudní, rudní a porudní. Předrudní alterace se projevují zejména rozsáhlou hematitizací hornin, a jejich albitizací. Typickým znakem rudních alterací je rozklad minerálů dvojmocného železa za vzniku hydrooxidů železa a illitu. Přítomnost minerálů Fe^{3+} indikuje výrazně oxidační charakter těchto alterací. Porudní přeměny jsou spjaty s další etapou chloritizace biotitu, se vznikem těsně porudních chloritů, s pyritizací hornin a zřejmě vypovídají o postupné redukci oxidačních hydrotermálních roztoků.

3. Křemen-karbonát-sulfidická mineralizace pouranového stádia je na ložisku doprovázena prokřemeněním, argilitizací (illitizací a kaolinitizací) a pyritizací hornin. Vzájemný vztah mezi procesy alterací okolních hornin a jednotlivými typy mineralizací je uveden na obrázku 9.

Retrográdně-metamorfni přeměny jsou na ložisku Rožná spojeny se vznikem střížných zón v podmínkách facie zelených břidlic (300–550 °C, Frey a Robinson 1999).

Rané (duktilní) stadium vývoje střížných zón je v rulách typické vybělením biotitu, které je často spojeno s odmíšením Ti-fáze (leukoxenu), jeho počínající chloritizací (příloha IX, obr. A), vznikem novotvořené světlé slídy (příloha IX, obr. B), rekrystalizací plagioklasů a jejich rozkladem za vzniku Ca-silikátů (zoisitu a epidotu) a drobnozrnného albitu. Zrna draselných živců jsou většinou drcena a sericitizována, běžné je undulózní zhášení. Alterovaný biotit spolu se světlou slídou a grafitem bývá koncentrován v plochách intenzivního stříhu a tvoří průběžné polohy o mocnosti až několika milimetrů. Křemen je v těchto polohách rozpouštěn a lokálně remobilizován za vzniku drobných pásků v jemnozrnné základní hmotě mylonitů. Křehká deformace draselných živců a plastická deformace a rekrystalizace křemene jsou typické pro tektonický vývoj při přechodu ze spodní do svrchní korové úrovně (Schmid a Handy 1991).

Přechod z plastické do křehké deformace je typický silnou chloritizací a vznikem až několik metrů mocných poloh kataklazitů, tvořených jemnozrnnou základní hmotou s úlomky okolních hornin. Přibýváním horninových úlomků přecházejí kataklazity do zlomových brekcí. Laminovaná nebo všesměrně uspořádaná základní hmota kataklazitů je tvořena chloritizovaným biotitem, chloritem, grafitem, drobnými zrny živců, zoisitu a epidotu a bývá tmelena rekrystalovaným křemenem a karbonáty. Křemen spolu s karbonáty ankerit-dolomitového chemismu tvoří i drobné prožilky o mocnosti až několika milimetrů, které obsahují až 2 mm velké, idiomorfne omezené idioblasty pyritu, vzácně i zrna sfaleritu. Na zónách kataklazitů a doprovodných zpeřených strukturách místy vznikají i větší, křemen-sulfidické nebo siderit-sulfidické žíly o mocnosti až několik decimetrů, jejichž vznik je zřejmě podmíněn aktivizací fluid v závěrečném stádiu retrográdně metamorfni hydratace horninového komplexu. Vznik žil je doprovázen sericitizací, pyritizací, karbonatizací (ankeritizací) a prokřemeněním okolních hornin (příloha IX, obr. C). Mocnost alterací spojených s tímto typem mineralizace nepřesahuje dva metry.

Hydrotermální alterace spjaté s uranovou mineralizací

Předrudní hydrotermální alterace

V hlubších částech ložiska Rožná se v okolí kataklastických zón nebo přímo na nich nalézají porézní, červenavě zbarvené hematitizované horniny, označované na ložisku staršími autory jako metasomatity. Tyto horniny svým vzhledem připomínají episyenity (hydrotermálně alterované granitoidy), které byly popsány z řady uranových ložisek (Cheillez a Giuliani 1982, Cathelineau 1986, Cuney et al. 1990, Petersson a Eliasson 1997). Stejně jako v případě episyenitů jsou hematitizované horniny na ložisku Rožná typické intenzivním vyluhováním křemene, albitizací plagioklasů i draselného živce, vznikem světlých slíd a novotvořených chloritů. Na rozdíl od episyenitů, které jsou produktem alterace granitoidních hornin, však tyto horniny na ložisku Rožná vznikají alterací hrubozrných biotitických a vzácně i amfibol-biotitických rul, o čemž svědčí jejich zachovalá reliktní metamorfní stavba (příloha III, obr. E a F). Uvedené přeměny rovněž postihují mladší pegmatitové žíly, které protínají metamorfní foliaci a horninové brekcie na zónách. S přihlédnutím k ochuzení těchto hornin o řadu stopových prvků včetně uranu a vzhledem k poměrně vysokým teplotám alterace zjištěným na základě studia izotopického složení kyslíku silikátů a složení chloritů (cca 300 °C, viz příslušné kapitoly), považujeme tyto alterace za předrudní a jejich vznik spojujeme s počáteční etapou průniku hydrotermálních fluid oxidačního charakteru do horninového komplexu. Podobně jako v případě episyenitů jsou tyto porézní hematitizované horniny velmi často postiženy mladšími („naloženými“) mineralizačními procesy, které se projevují krystalizací karbonátů, uraninitu a coffinitu v pórech horniny a v jejich okolí.

Mikroskopicky jsou hematitizované horniny tvořeny albitem (An_{0-9}), který tvoří hypidiomorfne až xenomorfne omezená zrna o velikosti až 4 mm. Zrna albitu vzácně obsahují korodované reliktky původních plagioklasů a draselných živců (příloha IX, obr. D). Větší albitová zrna jsou v některých případech obrůstána drobnou mozaikou idiomorfne omezených novotvořených albitových zrn a zrn novotvořeného draselného živce (adularu). Typickým znakem albitových zrn je množství uzavřenin, tvořených zrnky a shluky hematitu a světlé slídy (příloha IX, obr. E). Hematit rovněž tvoří drobné prožilky a akumulace podél okrajů albitových zrn nebo radiálně-paprscité agregáty ve vzácně se vyskytujícím novotvořeném křemenu. Světlá slída tvoří drobné inkluze v albitu nebo nepravidelné prožilky o mocnosti až 0,0X mm. Biotit je často korodován a chloritizován. Chlority, které vznikají postupnou transformací původního biotitu jsou v této práci označovány jako chlority zděděné. Tyto chlority buď kopírují původní tvar biotitových zrn nebo vytvářejí jemnozrné shluky a fluidálně uspořádané agregáty vzniklé rozpadem původních zrn biotitu v horninách postižených mylonitizací a kataklázou (příloha IX, obr. F). Fluidálně uspořádané agregáty jsou v textu označovány jako zděděné chlority základní hmoty nebo „matrix“ chlority (příloha

X, obr. A). V dutinách vzniklých vyluhováním křemene krystalizují vějířovité agregáty autigenního Mg-chloritu zelenomodré barvy, který svým chemismem odpovídá pyknochloritu (příloha X, obr. A, B a C), a agregáty světlé slídy. Z akcesorických minerálů se běžně vyskytuje novotvořený apatit, který tvoří idiomorfni, protáhlá zrna sloupcovitého tvaru o velikosti až 0,2 mm.

Rudní hydrotermální alterace

Vznik uranového zrudnění je doprovázen vznikem bezvodých i vodnatých minerálních fází Fe^{3+} a argilitizací čerstvých hornin i hornin přeměněných v předcházejících stádiích alterací. Dochází tak k překrývání retrográdně-metamorfních přeměn, předrudní hematitizace a albitizace a přeměn, které doprovázejí vznik vlastní uranové mineralizace. To činí dešifrování sukcese alterací zvláště obtížným.

Rudní hydrotermální alterace tvoří v rulách většinou úzké, několik milimetrů až centimetrů mocné lemy v těsném okolí karbonátových prožilků s uranovou mineralizací nebo difúzní akumulace ve zrudněných kataklazitech a horninových brekcích tektonických zón.

Makroskopicky jsou horniny v bezprostřední blízkosti karbonát-uraninitových a karbonát-coffinitových žilek rezavě hnědé až šedé barvy, velmi jemnozrné, rozpadavé, většinou silně argilitizované (příloha III, obr. C). Typické jsou drobné trhliny s náteky hydrooxidů železa.

Mikroskopicky jsou tyto horniny tvořeny rezavě hnědou základní hmotou bez zřejmého krystalografického omezení, která v sobě uzavírá silně korodované reliкty zrn světlé slídy, silně chloritizovaného biotitu, novotvořených chloritů i zrna živců a křemene (příloha X, obr. D a E).

Semikvantitativní RTG difrakční analýzou základní hmoty silně argilitizovaných hornin v blízkosti mineralizace byla prokázána přítomnost illitu (4–40 %), kalcitu (10–30%), chloritu (2–40 %), sádrovce (2–5 %), křemene (5–80 %), K-živce (3–10 %) a plagioklasu (3–20 %). Přesto, že je základní hmota silně rezavě hnědě pigmentována, krystalické fáze minerálů trojmocného železa nebyly prokázány. Je proto pravděpodobné, že převážná většina železa je v hornině přítomna ve formě amorfních hydrooxidů.

Při studiu základní hmoty silně alterovaných rul v nejtěsnější blízkosti uraninitových a coffinitových žilek byly elektronovou mikroanalýzou identifikovány železem bohatý illit, Fe-chlorit, albit, křemen a kalcit. Ve většině případů však výsledky analýz ukázaly, že je tato hmota tvořena oxidy draslíku, sodíku, vápníku, křemíku, alumina a železa v poměrech

neodpovídajících stechiometrii konkrétních minerálů. V malé vzdálenosti (několik mm) od kontaktu s mineralizací množství základní hmoty bez mikroskopicky patrné krystalické struktury rychle klesá, objevují se ve větší míře zrna původních minerálů, zejména chloritů a chloritizovaného biotitu, albitu a křemene.

Je třeba zdůraznit, že alterace které bezprostředně doprovázejí vznik uranové mineralizace je možno pozorovat pouze v silně zrudněných horninách, a to v bezprostředním okolí rudních prožilků. V silně chloritizovaných horninách, které obsahují jemně rozptýlenou uranovou mineralizaci jsou tyto přeměny většinou slabé nebo vůbec chybí a mineralizace tvoří jemné diseminace na štěpných plochách chloritu a biotitu, v novotvořeném chloritu nebo v jeho těsném okolí.

Porudní hydrotermální alterace

Postupná redukce uranonosných roztoků se po vzniku uranové mineralizace projevuje pokračující chloritizací biotitu a vznikem nové generace novotvořených chloritů, které v karbonátových žilách narůstají na kolomorfní agregáty uraninitu a lokálně je zatlačují, nebo se vyskytují spolu s kalcitem rozptýlené v argilitizovaných rulách pigmentovaných hydroxidy železa. Vějířovité, světle zelené agregáty novotvořeného chloritu o velikosti až 0,1 mm poměrně často uzavírají drobná, izomorfně omezená zrna pyritu o velikosti až 0,05 mm a drobné inkluze kryptokrystalického křemene.

Přeměny spjaté se vznikem pouranové křemen-karbonát-sulfidické mineralizace

Nejmladší alterace na ložisku Rožná jsou spjaté se vznikem karbonát-křemen-sulfidické mineralizace, která je mladší nežli mineralizace uranová. Tyto alterace se projevují argilitizací, karbonatizací, prokřemeněním a pyritizací okolních hornin (příloha X, obr. F). Z jílových minerálů byly semikvantitativní RTG analýzou prokázány illit, méně kaolinit. Struktury smíšeného charakteru a minerály skupiny smektitu nebyly nalezeny. Vzácně se v okolních horninách žil vyskytují drobné akumulace vějířovitých, světle zelených, novotvořených chloritů. K nejmladším přeměnám na ložisku Rožná náleží i vznik zeolitů, které tvoří drobné žilky v argilitizovaných horninách ložiska.

Chemické složení chloritů a chloritové termometry

Chemické složení chloritů

Pro ložisko Rožná je velmi typická výrazná chloritizace biotitu v okolních biotitických pararulách a vznik několika generací novotvořených chloritů. Reprezentativní chemické složení různých typů chloritů je uvedeno v tabulce 7.

Postupná chloritizace biotitu v horninách probíhala v několika fázích. Lze ji pozorovat jak v retrográdně-metamorfovaných horninách bez uranové mineralizace, tak v okolí karbonát-uraninit-coffinitových žilek v rulách nebo v alteracích, které doprovázejí vznik křemen-karbonát-sulfidického zrudnění pouranového stádia mineralizace.

Chemické složení *zdeděných chloritů*, tj. chloritů které postupně vznikají z původního biotitu a protochloritu (chloritizovaného biotitu), se při zvyšující se intenzitě retrográdní přeměny postupně mění, čemuž odpovídá i velká variabilita jejich chemického složení (tab. 7). Množství K_2O se v chloritizovaném biotitu postupně snižuje na 0,6 – 5,5 hm. % ve srovnání s původním biotitem (7–8,9 hm. %). Současně se snižuje množství SiO_2 (30,2–35,6 hm. % v chloritizovaném biotitu ve srovnání s 37,2–38,2 hm. % v biotitu (tab. 7, obr. 10). Množství Al_2O_3 a MgO se ve srovnání s původním biotitem příliš nemění, roste však množství FeO (14,3–22,3 hm. %, ve srovnání s 11,9–12,9 hm. % v původním biotitu). Postupně roste náboj tetraedrické i oktaedrické vrstvy při snižování hodnoty náboje v mezivrstevné pozici.

Vlastní zděděné chlority, které obsahují $< 0,3$ hm. % K_2O (Deer et al. 1964, Rimsaite 1967) mají ve srovnání s protochlority poněkud méně SiO_2 a vyšší obsahy FeO (20,5–29,6). Mírně klesá i množství MgO (6,0–18,9 hm. %).

V bezprostředním okolí kalcitových žilek s uranovou mineralizací nebo v těsné blízkosti větších shluků uraninitu a coffinitu v hornině se vyskytují chlority, které jsou charakteristické vysokými obsahy FeO (24,0–35,6 hm. %) a velmi variabilními, často nízkými hodnotami SiO_2 (26,3–33,5 hm. %). Tyto chlority zřejmě představují konečný stav transformace biotitu. Výsledky Mössbauerovy spektroskopie ukázaly, že chloritizované biotity i zděděné chlority v zónách intenzivní předrudní hematitizace a albitizace a v blízkosti rudních poloh obsahují ve srovnání s chloritizovaným biotitem v retrográdně-metamorfovaných mylonitech bez hematitizace a uranové mineralizace vyšší množství Fe^{3+} . Zatímco v chloritizovaném biotitu z retrográdně metamorfované horniny činí poměr Fe^{3+}/Fe^{2+} 0,041 (tab. 8, analýza 1), v chloritizovaném biotitu a zděděných chloritech hematitizovaných

a mineralizovaných hornin se množství trojmocného železa v jejich struktuře zvyšuje ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,075; 0,098; 0,111$, tab. 8, analýzy 2, 3, 4). Znamená to, že při průniku oxidačních fluid byla část Fe^{2+} ve struktuře chloritizovaného biotitu oxidována na Fe^{3+} .

Autigenní chlority jsou typické pouze pro alterace, které doprovázejí vznik uranového zrudnění (předrudní a porudní chlority) a vznik pouranové, křemen-karbonát-sulfidické mineralizace. V horninách postižených pouze retrogradně-metamorfními přeměnami novotvořené chlority zcela chybí. Chlority, které vznikaly před vlastní uranovou mineralizací jsou typické nízkými hodnotami Si a nízkým poměrem $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$, což svědčí o poměrně vysoké teplotě jejich vzniku nebo o nízkých koncentracích Fe^{2+} v hydrotermálních fluidech (tab. 7, obr. 10). Nízký poměr $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ totiž neumožňuje substituci křemíku hliníkem v tetraedrické vrstvě jejich struktury (Zang a Fyfe 1995). V blízkosti karbonát-uraninit-coffinitových prožilků jsou paprscité agregáty autigenních předrudních chloritů silně korodovány a nahrazovány směsí železem bohatého illitu, hydrooxidů železa, křemene a karbonátu. Poměr $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ v hydrotermálně alterovaném autigenním chloritu ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,087$, tab. 8, analýza 7) je vyšší ve srovnání se stejným poměrem v původních novotvořených předrudních chloritech (0,030; 0,041, tab. 8, analýzy 5 a 6). Autigenní porudní chlority se vyskytují v karbonátových žilkách, ve kterých narůstají na kolomorfní agregáty uraninitu a zčásti je zatlačují. Poměr $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ je vyšší než-li v autigenních předrudních chloritech (0,5–0,6), vyšší je rovněž množství Si. Chemické složení autigenních chloritů, které doprovázejí pouranovou, křemen-karbonát-sulfidickou mineralizaci se prakticky neliší od složení autigenních chloritů na uranových žilách.

Chloritové teploměry

Chemické složení chloritů je na hydrotermálních ložiscích často používáno k výpočtu teplot mineralizačních fluid. Předpokladem pro použití chloritů jako geologického teploměru je jejich autigenní charakter. Zděděných chloritů nelze k výpočtu teploty použít. K diskusi o možnostech aplikace chloritového teploměru lze odkázat na práce DeCaritata et al. (1993), Essena a Peacora (1995) nebo Frey a Robinsona (1999).

Pro výpočet paleotepлот na ložisku Rožná byly použity autigenní chlority předrudního, rudního i porudního stádia mineralizace. Pro výpočet byla použita řada geotermometrů (Cathelineau a Nieva 1985, Cathelineau 1988, Jowet 1991, Zang a Fyfe 1995). Výsledky výpočtů jsou uvedeny v tabulce 9. Vypočtené teploty pro předrudní chlority v hematitizovaných a albitizovaných horninách se pohybují v rozmezí 250–330 °C,

v závislosti na použité metodě výpočtu, a zhruba odpovídají teplotám stanoveným na základě frakcionace mezi kyslíkem křemene a albitu ve stejných horninách (cca. 300 °C, Žák et al. 2001).

Vypočtené teploty těsně porudních chloritů, které narůstají na kolomorfní akumulace uraninitu se pohybují v intervalu 140–170 °C. Tyto teploty odpovídají teplotám stanoveným na ložisku Rožná na základě studia fluidních inkluzí Vosteenem a Weinoldem (1997, Th = 150–190 °C), jsou však vyšší nežli teploty udávané pro sekundární inkluze v rudních karbonátech Dobešem et al. (2001, Th = 90–120 °C).

Vypočtené teploty pouranového sulfidického stádia (160–220 °C) odpovídají teplotám získaným při použití sulfidických izotopových termometrů (100–200 °C, Žák et al. 2001).

Chemické složení světlých slíd a illitu

Běžnými minerály, které vznikají při hydrotermálních alteracích na ložisku Rožná, jsou světlá slída a illit. Chemické složení obou minerálů bylo studováno na leštěných výbrusech elektronovou mikroanalýzou, krystalochemické vzorce analyzovaných fází byly počítány s použitím programu Riedera (1977). Pro výpočet bylo celkové množství železa v chemických analýzách přepočítáno na 86 hm. % FeO a 14 hm. % Fe₂O₃ (Weaver a Pollard 1973). Rentgenografické analýzy jílových minerálů byly provedeny z frakce < 2 μm na původním vzorku, na glykolovaném vzorku a po jeho zahřátí na teplotu 300 °C. Reprezentativní chemické analýzy světlé slídy i illitu jsou uvedeny v tabulce 10.

Světlá slída v horninách postižených *předrudní hydrotermální* alterací, tj. albitizací, hematitizací a desilicifikací, vzniká při zatlačování původních živců v hornině albitem a tvoří drobné lišty v albitových zrnech nebo se vyskytuje spolu se zděděným chloritem v až 0,0X mm mocných prožilcích subparalelních s původní metamorfní foliací. Méně často lze pozorovat vznik novotvořené světlé slídy podél okrajů zrn biotitu.

V klasifikačním diagramu dioktaedrických slíd (Rieder et al. 1998) se analýzy světlé slídy, která vznikala v horninách postižených předrudní hydrotermální alterací, promítají do pole muskovitu (obr. 11). Poměr dvojmocných a trojmocných iontů v oktaedrické síti slídy je nízký, ($\frac{{}^{vi}R^{II}}{{}^{vi}R^{II} + {}^{vi}R^{III}} < 0,05$) poměr atomů Al a Fe vysoký ($\frac{{}^{vi}Al}{{}^{vi}Al + {}^{vi}Fe^{III}} > 0,9$), mezivrstevní síť je téměř zcela obsazena kationty (1,7–2,0 v přepočtu na 20 atomů kyslíku). Mimo draslíku je pro slídy z hornin postižených albitizací a hematitizací charakteristická i přítomnost malého množství sodíku (Na = 0,1–0,4) a nízký stupeň hydratace struktury.

Chemické složení předrudní slídy (muskovitu), resp. $\Sigma \text{Mg}^{+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$, $\Sigma \text{VIAl} + \text{IVAl}$ a množství Si v jeho struktuře bylo použito k výpočtu parametru b (Å) základní cely jeho struktury a k výpočtu tlaku při jeho vzniku (Guidotti et al. 1989). Výsledky výpočtu a hodnoty parametru b naznačují, že předrudní muskovit vznikal (za předpokladu teploty cca 350 °C) při tlaku 2,3–3,5 kb (tab. 11) v závislosti na použité rovnici. Je třeba připomenout, že stanovení tlaku je pouze přibližné vzhledem k tomu, že se jedná o hydrotermální, nikoliv metamorfní slídu.

Illit analyzovaný v těsné blízkosti kalcit-uraninit-coffinitových prožilků (*rudní illit*) se od dříve vzniklého muskovitu odlišuje nízkými obsahy kationtů, zejména draslíku, v mezivrstevní síti (1,1–1,4 v přepočtu na 20 atomů kyslíku) a vyšším poměrem trojmocných a dvojmocných iontů v oktaedrické síti ($(\text{VI}^{\text{R}^{\text{II}}}/(\text{VI}^{\text{R}^{\text{II}} + \text{VI}^{\text{R}^{\text{III}}})) = 0,04\text{--}0,06$). Rudní illit rovněž obsahuje zvýšené množství Fe^{3+} ($(\text{VI}^{\text{Al}}/(\text{VI}^{\text{Al}} + \text{VI}^{\text{Fe}^{\text{III}}})) = 0,35\text{--}0,8$). Množství Fe_2O_3 se pohybuje v intervalu 4,5–10,5 hm. %. Vysoké obsahy Fe^{3+} ve struktuře illitu odpovídají jeho paragenetické asociaci s hydrooxidy železa a indikují silně oxidační charakter rudonosných roztoků. Podobně jako předrudní slída obsahuje „rudní“ illit variabilní množství sodíku.

Illit v argilitizovaných horninách, které doprovázejí *pouranovou*, křemen-karbonát-sulfidickou mineralizaci, se od „rudního“ illitu odlišuje nižšími obsahy Fe^{3+} ($(\text{VI}^{\text{Al}}/(\text{VI}^{\text{Al}} + \text{VI}^{\text{Fe}^{\text{III}}})) = 0,7\text{--}0,9$) a poněkud větším rozptylem obsahu draslíku v mezivrstevní síti (1,11–1,65, obr. 11). Na rozdíl od předrudního muskovitu a „rudního“ illitu sodík v jeho struktuře chybí. V argilitizovaných horninách se tento illit poměrně často vyskytuje v asociaci s kaolinitem (illit vždy převládá) a s pyritem.

GEOCHEMIE ALTERACÍ

Geochemie hlavních a vedlejších prvků v alterovaných horninách

Geochemie alterovaných hornin, které doprovázejí starší karbonát-sulfidickou mineralizaci („žily příbramského typu“) a vlastní uranovou mineralizaci, byla v minulosti studována Bajuškinem et al. (1981), Vilhelmem et al. (1984) a Andersonem et al. (1988). Autoři shodně uvádějí, že pro hydrotermálně alterované horniny v okolí karbonát-sulfidických žil předuranového stádia mineralizace je ve srovnání s okolními horninami bez alterace typickým fenoménem snížení koncentrací Na, Mg a Fe^{3+} a naopak přínos CO_2 . Ve vnitřní zóně alterací, tj. v bezprostředním okolí karbonátových žil navíc roste množství K (sericitizace), ve vnější zóně množství Fe^{2+} . Tento typ alterace byl ve starších pracích provedených na ložisku označován jako berezitizace.

Geochemická bilance prvků v alteracích, které doprovázejí uranovou mineralizaci je odlišná: ve srovnání s okolními horninami dochází ke zvyšování množství Na a CO_2 a naopak ke snižování obsahů Si (desilicifikace), Fe^{2+} (oxidace sulfidů) a Mg. V alterovaných horninách navíc dochází k výraznému růstu hodnot efektivní pórovitosti (z 0,4 až na 7,2 obj. %, Vilhelm et al. 1984). Tento typ alterací, které jsou typické přítomnosti albitu a chloritu byl ve starších pracích na ložisku označován jako eysitizace, podle podobného typu přeměn na kanadském ložisku Ace v oblasti Beaverlodge.

V uvedených pracích byly změny, které nastávají v geochemické bilanci hlavních i stopových prvků hodnoceny bez přihlídnutí ke změnám pórovitosti a specifické hmotnosti, které v průběhu alterací nastávají a které ovlivňují hmotnostní bilanci studovaných prvků v alterovaných a nealterovaných horninách. V této kapitole, která se zabývá geochemií předrudního a rudního stádia uranové mineralizace a alteracemi podél karbonát-křemen-sulfidických žil pouranového stádia mineralizace, byly změny v obsazích jednotlivých prvků posuzovány srovnáním poměrů studovaných prvků (případně jejich oxidů) a chemicky nepohyblivého prvku (jeho oxidu) v alterované a původní hornině. Alterace kolem žil karbonát-sulfidické mineralizace předuranového stádia studovány nebyly, vzhledem k nedostatku vhodných vzorků.

Z řady metod, používaných pro studium alterací byla použita metoda Brauna a Pagela (1990), která je založena na předpokladu nepohyblivosti hliníku v nízkoteplotních hydrotermálních procesech. Nízkou mobilitu hliníku v hydrotermálních procesech dokládají i jiní autoři (Gresens 1967, Grant 1986). Na ložisku Rožná ji svými pracemi potvrdili Vilhelm

et al. (1984) a Anderson et al. (1988). Obohacení či ochuzení alterované horniny prvky či jejich oxidy lze pak vyjádřit vztahem:

$$\text{změna koncentrace prvku (v \%)} = ((\chi/i)/(\chi_0/i_0)-1)*100,$$

kde χ = koncentrace n-tého prvku v alterované hornině,

χ_0 = koncentrace n-tého prvku v původní hornině,

i = koncentrace Al_2O_3 v alterované hornině,

i_0 = koncentrace Al_2O_3 v původní hornině.

Změny v obsazích chemických prvků v procesech hydrotermální alterace, za předpokladu konstantního množství hliníku v původní i alterované hornině lze graficky vyjádřit jako přírůstek nebo úbytek koncentrace studovaného prvku v alterované hornině, vyjádřené v procentech původní koncentrace v hornině nealterované. Jako reprezentant původní, nealterované horniny byla zvolena jemnozrnná biotitická rula, která tvoří hlavní složku horninového prostředí ložiska. Průměrný vzorek ruly byl připraven kvartováním 15 vzorků o celkové hmotnosti 11 kg odebíraných z 19. až 24. patra dolů Rožná I a II. Výsledek chemické analýzy ruly je uveden v tabulce 12 (analýza 1). Ve stejné tabulce jsou rovněž uvedeny chemické analýzy alterovaných hornin. Změny, tj. přírůstek či úbytek sledované komponenty normalizované obsahem Al_2O_3 jako nepohyblivé složky horniny jsou znázorněny na obrázcích 12 a 13. Přibližně stejných výsledků bylo dosaženo, byl-li jako nepohyblivý prvek zvolen Ti, což potvrzuje nízkou mobilitu jak hliníku, tak titanu v procesech hydrotermální alterace.

Problémem při studiu geochemie alterací na ložisku Rožná je jejich polyfázový charakter. Horniny byly alterovány v průběhu retrográdní metamorfózy ve facii zelených břidlic i v mladších předrudních a rudních i porudních stádiích uranové mineralizace i později, při vzniku křemen-karbonát-sulfidické mineralizace pouranového stádia. Proto je interpretace hmotové bilance jednotlivých prvků v procesech alterace zatížena značnou nejistotou. Navíc je chemické složení alterovaných hornin silně modifikováno přítomností několika generací karbonátů. Změny v chemickém složení biotitických pararul v průběhu alterace je proto možno interpretovat pouze na základě detailního petrografického studia vzorků. Pro interpretaci hmotové bilance alterací byly proto zvoleny vzorky postižené pouze jedním typem alterace nebo vzorky, u nichž bylo možno jednotlivé typy alterací a jejich posloupnost odlišit.

Hydrotermální alterace předrudního stádia uranové mineralizace

Procesy předrudní albitizace a hematitizace byly studovány na vzorku hrubozrnné biotitické ruly bez mineralizace (tabulka 12, analýza 2, vzorek ME-1) a na vzorku hematitizované a albitizované ruly, která byla postižena mladšími mineralizačními procesy (tabulka 12, analýza 3, vzorek ME-5). Mikroskopicky je vzorek horniny bez mineralizace tvořen téměř výhradně albitem pigmentovaným hematitem a chloritizovaným biotitem. Křemen je téměř úplně vyloučen za vzniku zejících pórů o velikosti až 0.X mm.

Ve srovnání s původní biotitickou rulou je hornina typická zvýšeným obsahem Na_2O (albitizace) a Fe_2O_3 (hematitizace). Mírně zvýšený obsah CO_2 indikuje přítomnost karbonátu. Obsahy většiny ostatních makroprvků jsou ve srovnání s původní biotitickou rulou nižší. Nižší obsah vázané vody zřejmě indikuje rozpouštění biotitu (obr. 12, 1A).

Tato hornina obsahuje ve srovnání s biotitickou pararulou snížené obsahy všech stopových prvků včetně uranu (obr. 12, 1B). Výjimkou je olovo, jehož obsah je lehce zvýšen. Nízký obsah uranu ve studované hornině podporuje domněnku, že v procesu předrudní alterace došlo k jeho mobilizaci.

Vzorek ruly alterovaný v předrudním stádiu který navíc obsahuje „naloženou“ uranovou mineralizaci (tab. 12, analýza 3, vzorek ME-5) je mikroskopicky rovněž tvořen převážně albitem, hematitem a chloritizovaným biotitem. Dutiny vzniklé rozpouštěním křemene jsou však vyplněny mladším kalcitem, který obsahuje inkluze uraninitu a coffinitu. Karbonatizaci vzorku odpovídají zvýšené obsahy CO_2 , CaO a SrO. Zvýšené obsahy BaO je velmi obtížné vysvětlit, podobně jako snížené obsahy Fe_2O_3 . Je možné, že se jedná o rozdíly způsobené primární litologickou růzností srovnávaných vzorků nebo nižší intenzitou procesu hematitizace a albitizace. Na rozdíl od nezrudnělé hematitizované a albitizované horniny (tab. 12, analýza 2, vzorek ME-1) obsahuje tento vzorek zvýšená množství mědi, olova, antimonu a uranu. Přírůstek množství uranu ve srovnání s nealterovanou rulou činí 4124 %.

Hydrotermální alterace rudního stádia uranové mineralizace

Změny, které nastávají v chemickém složení hornin v průběhu alterace, která doprovází vznik uranové mineralizace na rudních zónách, byly sledovány na vzorcích odebraných v jejich zrudnělých částech. Vzorek ZA33/4 (tabulka 12, analýza 4) je mikroskopicky tvořen silně argilitizovaným, chloritizovaným, limonitizovaným a albitizovaným kataklazitem biotitické ruly, který v základní hmotě obsahuje zvýšené množství grafitické substance. Zrudnění

(uraninit, méně coffinit) je vázáno na karbonátové prožilky nebo je rozptýleno spolu s kalcitem v základní hmotě horniny. Mikroskopickému charakteru horniny odpovídají změny, které v procesu alterace nastávají v jejím chemickém složení (obr 12, 3A, 3B). Karbonatizace horniny se projevuje silně zvýšenými obsahy CO_2 , CaO a SrO, přítomnost oxidů a hydrooxidů železa zvýšenými obsahy Fe_2O_3 . Vyšší obsahy FeO jsou zřejmě způsobeny přítomností předrudního pyritu a chloritu. Na rozdíl od hornin, které byly alterovány v předrudní etapě hematitizace a albitizace, obsahuje hornina alterovaná v rudním stádiu zvýšené množství volné i vázané vody, což odpovídá zvýšenému obsahu jílových minerálů i hydrooxidů železa. Rovněž zvýšené obsahy Li_2O lze zřejmě vysvětlit přítomností jílových minerálů. Ze stopových prvků obsahuje vzorek zvýšené množství Bi, Pb, Sb, U, V, Zn a Zr. Obsah uranu činí 2848 % ve srovnání s obsahem uranu v nealterované pararule.

Vzorek ZA-33/3, (tab. 12, analýza 5) je mikroskopicky podobný vzorku předcházejícímu, obsahuje však v základní hmotě větší množství oxidů a hydrooxidů železa, množství chloritů je nižší. Nižší množství chloritu se geochemicky projevuje snížením obsahů MgO a FeO. Vysoké obsahy CO_2 a CaO potvrzují přítomnost kalcitu. Distribuce stopových prvků je u tohoto vzorku podobná jako u vzorku předcházejícího. Hornina obsahuje ve srovnání s nealterovanou pararulou zvýšené množství As, Pb, Sb, U, V, Zn a Zr a naopak snížené množství Bi, Co, Cr., Cu, Nb a Ni (obr. 15, 4A, 4B). Ve srovnání s původní pararulou jsou oba vzorky postižené rudními hydrotermálními alteracemi typické sníženými obsahy Th.

Hydrotermální alterace spojené se vznikem pouranového křemen-kalcit-sulfidického zrudnění

Nejmladší sulfidická mineralizace na ložisku Rožná je spojena se silnou argilitizací, pyritizací a prokřemeněním okolních hornin. Studovaný vzorek alterované horniny doprovázející tento typ mineralizace (tabulka 12, analýza 6, vzorek ZA-38) byl odebrán z málo mocné kataklastické zóny, v blízkosti karbonát-křemen-sulfidické žíly s barytem. Mikroskopicky je vzorek tvořen kataklasticky postiženou, zcela argilitizovanou biotitickou rulou. Základní hmota horniny je tvořena jemnozrnnými agregáty jílových minerálů a křemenných zrn, běžně se vyskytují idiomorfnní krystaly pyritu o velikosti do 0,0X mm. Základní hmota je nepravidelně pigmentována jemně rozptýleným grafitem, uzavírá horninové klasy, obsahuje korodovaná zrna živců a slíd a je protínána drobnými karbonátovými žilkami.

Přítomnost karbonátů se v chemickém složení horniny projevuje zvýšenými obsahy CO_2 a CaO, pyritizace horniny mírně zvýšenými obsahy FeO a S_{tot} (obr. 13, 5A). Na rozdíl od alterací, které doprovázejí uranovou mineralizaci ($\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$) je tento vzorek typický

zvýšenými obsahy K_2O a sníženými obsahy Na_2O , což lze vysvětlit silnou illitizací plagioklasů a jejich rozpouštěním. Obsah SiO_2 je velmi blízký obsahu SiO_2 v nealterované rule. Znamená to, že na rozdíl od hornin postižených předrudními a rudními alteracemi spojenými se vznikem uranové mineralizace nedochází k podstatnému rozpouštění křemene nebo že je rozpouštění křemene kompenzováno silicifikací. Hornina obsahuje silně zvýšené obsahy As, Sb, V a Zn a naopak snížené obsahy Bi, Co, Cr, Ni a Th. Obsah uranu je blízký jeho koncentraci v nealterované biotitické rule (obr. 13, 5B).

Geochemie uranu, thoria a prvků vzácných zemin v alterovaných horninách

Pro vysvětlení vzniku a vývoje uranové mineralizace na ložisku Rožná má velký význam studium distribuce uranu, thoria a prvků vzácných zemin v horninovém komplexu ložiska a v hydrotermálně alterovaných horninách.

Průměrný obsah uranu a thoria v biotitických a sillimanit-biotitických pararulách centrální části moldanubika Českého masivu je $3,6 \pm 2,0$ ppm U a $11,1 \pm 4,3$ ppm Th (René 2001, 2002). Obsah obou prvků je tudíž vyšší nežli je jejich průměrný obsah ve svrchní kontinentální kůře (U 2,8 ppm, Th 10,7 ppm, Taylor a McLennan 1985). Ve srovnání s obsahem uranu a thoria v pararulách centrální části moldanubika je obsah U v nealterovaných biotitických a amfibolicko-biotitických rulách strážeckého moldanubika vyšší (5,2 ppm U), kdežto obsah thoria je nižší (8,4 ppm Th, aritmetický průměr 14 vzorků) (René 2002). V průběhu předrudní hematitizace a albitizace rul spojené s intenzivním rozpouštěním křemene se obsah obou prvků snižuje (0,6–5,8 ppm U, 0,5–6,0 ppm Th). Znamená to, že v předrudním stadiu alterací na ložisku Rožná byl uran z těchto hornin vyluhován. Pozdější vyplňování pórů vzniklých intenzivním rozpouštěním křemene v albitizovaných a hematizovaných horninách karbonáty a minerály uranu (uranitem a coffinitem) se projevuje růstem obsahů uranu (330–3340 ppm U) a mírným nabohacením thoria (4,2–13,3 ppm Th). Mírné nabohacení thoriem v průběhu této „naložené“ uranové mineralizace lze vysvětlit přítomností prokazatelně novotvořeného monazitu. Vznik novotvořeného monazitu společně s uranitem a coffinitem prokázalo stanovení jeho absolutního stáří (tato práce).

Celkový průměrný obsah prvků vzácných zemin (ΣREE) v biotitických a sillimanit-biotitických pararulách centrální části moldanubika Českého masivu je 209 ppm (René 2002). Obsah ΣREE v hydrotermálně nepřeměněných biotitických a amfibolicko-biotitických rulách

ložiska Rožná je nižší, pohybuje se v rozmezí 115–178 ppm, s aritmetickým průměrem 152 ppm.

V hydrotermálně přeměněných rulách ložiska se celkové množství prvků vzácných zemin výrazně mění. K jejich nejvýznamnějšímu úbytku dochází v grafitizovaných a chloritizovaných horninách kataklastických zón, kde ΣREE v mineralizovaných úsecích klesá na 69 – 98 ppm. V nezrudněných úsecích kataklastických zón byl zjištěn obsah ΣREE 130–167 ppm. Velmi variabilní je celkový obsah prvků vzácných zemin v hematitizovaných, albitizovaných a místy karbonatizovaných horninách mimo kataklastické zóny. V těchto horninách, místně označovaných staršími autory jako metasomatity nebo episyenity byl zjištěn obsah ΣREE mezi 44–329 ppm, aritmetický průměr 127 ppm. Nejvyšší celkový obsah prvků vzácných zemin byl v těchto horninách stanoven ve vzorku s nejvyšším obsahem uranu (U 3340 ppm, ΣREE 329 ppm). Obsah ΣREE v albitem a hematitem bohatých horninách bez kalcitu a bez uranové mineralizace je rovněž značně variabilní (64–263 ppm).

Mezi celkovým obsahem prvků vzácných zemin a obsahem uranu nebyla v albitizovaných a hematitizovaných horninách s nízkým obsahem karbonátu a bez uranové mineralizace nalezena statisticky významná korelace. Negativní korelace mezi obsahem uranu a poměrem La/Yb, která je uváděná z mineralizovaných střížných zón severoaustralských uranových ložisek (McLennan a Taylor 1979), byla zjištěna pouze u albitizovaných a hematitizovaných hornin, které obsahují karbonát, větší množství chloritu a uranovou mineralizaci.

Změny v distribuci prvků vzácných zemin, zejména poměr lehkých (LREE) a těžkých (HREE) vzácných zemin a charakter europiové anomálie vypovídají o chování prvků vzácných zemin v průběhu alterací více nežli změny v jejich celkovém obsahu. Poměr LREE/HREE v hydrotermálně nepostížených biotitických a amfibolicko-biotitických rulách ložiska Rožná se pohybuje v rozmezí 3,9–11,6 (obr. 14). Pro nealterované ruly je charakteristická přítomnost nevýrazné až středně veliké negativní europiové anomálie ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0,59\text{--}0,95$). Vyšší poměr LREE/HREE ve srovnání s nealterovanými rulami je charakteristický pro grafitizované a chloritizované kataklazity v nezrudnělých nebo jen velmi málo mineralizovaných partiích střížných zón (6,6–16,1, obr. 14), pro které je rovněž typická i negativní europiová anomálie ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0,63\text{--}0,91$), která zřejmě souvisí se selektivním rozpouštěním nositelů těžkých vzácných zemin ve střížných zónách.

V albitizovaných, hematitizovaných a desilicifikovaných horninách mimo zóny kataklázy (v episyenitech) je chování prvků vzácných zemin značně různorodé a je podmíněno zejména přítomností nebo nepřítomností uranové mineralizace. V nemineralizovaných, albitem bohatých horninách, které neobsahují karbonát je hodnota

poměru LREE/HREE (11,7) blízká hodnotám stejného poměru v nealterovaných rulách, což svědčí o tom, že v některých případech nebyla albitizace provázena výraznějším rozkladem monazitu.

Pro mineralizované albitizované a hematizované horniny s nízkým obsahem karbonátů je typický nízký poměr lehkých a těžkých prvků vzácných zemin (1,2–4,1), který zřejmě souvisí s akumulací těžkých vzácných zemin v minerálech uranu (obr. 15). K obohacení HREE dochází rovněž v mineralizovaných, silně karbonatizovaných a novotvořeným chloritem bohatých albitizovaných horninách, ve kterých byl zjištěn poměr LREE/HREE v rozmezí 2,0–8,7.

Podobné změny v poměru LREE/HREE byly rovněž zjištěny na uranových ložiscích v Austrálii (McLennan a Taylor 1979) a v oblasti Athabasca v Kanadě (Fayek a Kyser 1997). V obou případech bylo snižování obsahu LREE spojeno s rozkladem monazitu a nabožením HREE s jejich akumulací v uraninitu a coffinitu.

Pokud jde o chování europia, k jeho akumulaci v alterovaných horninách dochází zejména v průběhu albitizace, hematizace a desilicifikace původních biotitických a amfibol-biotitických rul. Nejvyšší hodnoty pozitivní europiové anomálie byly v těchto horninách zjištěny v případě, že neobsahovaly uranovou mineralizaci ($Eu/Eu^* = 2,21$, obr. 15). V mineralizovaných, albitem bohatých, desilicifikovaných horninách s malým podílem karbonátu byla zjištěna přítomnost jak pozitivní, tak i negativní europiové anomálie ($Eu/Eu^* = 0,34–1,53$). Obdobné chování europia bylo zjištěno i v mineralizovaných horninách, které obsahovaly zvýšené množství karbonátů ($Eu/Eu^* = 0,50–1,19$).

Výrazná mobilita některých prvků vzácných zemin v hydrotermálních roztocích vede někdy ke vzniku efektu, popisovaného jako tetrad-efekt (Bau 1996, Irber 1999). Takovéto změny v mobilitě prvků vzácných zemin byly popsány z albitizovaných granitů Sn-W ložisek (Irber 1999). S ohledem na tuto skutečnost byl sledován případný výskyt tetrad-efektu rovněž v albitizovaných rulách rožineckého ložiska. Pro výpočet hodnoty tetrad efektu byl použit postup navržený Irberem (1999), který umožňuje výpočet hodnoty prvního a třetího tetradu. V albitizovaných horninách ložiska Rožná byl zjištěn velmi omezený výskyt tohoto efektu, vyjádřený hodnotami $TE_{1,3} = 1,01–1,07$. Pouze ve dvou případech byla zjištěna mírně zvýšená hodnota tohoto efektu ($TE_{1,3} = 1,12–1,15$).

FLUIDNÍ INKLUZE

Fluidní inkluze jsou významným zdrojem informací o původu fluid v geologickém prostředí (Roedder 1984). Z tohoto důvodu byly studovány inkluze v křemeni, barytu a karbonátech (především v kalcitu) v horninách a rudách ložiska Rožná. Cílem studia bylo stanovení P–T–X parametrů inkludovaných paleofluid v pozdně metamorfních a hydrotermálních stádiích vývoje ložiska. Fluidní inkluze byly na ložisku studovány Vosteenem a Weinoldtem (1997), Dobešem et al. (2001) a Heinem et al. (2002).

Výsledky studia fluidních inkluzí na ložisku Rožná

V minerálech uranového ložiska Rožná byly nalezeny fluidní inkluze vodného roztoku i inkluze uzavírající plynné fáze, CO₂ a CH₄, případně směs vodného roztoku a plynu. Fázové změny v inkluzích byly zaznamenány pomocí následujících měřených teplot:

Th – teplota homogenizace inkluze,

Tm – teplota tání posledního krystalu ledu,

Tfm – teplota počátku tání vymraženého vodného roztoku (eutektická teplota),

TmCO₂ – teplota trojného bodu CO₂,

ThCO₂ – teplota homogenizace CO₂, na kapalinu (L), příp. na plyn (V),

Tm_{clat}CO₂ – teplota tání klatrátu CO₂,

ThCH₄ – teplota homogenizace CH₄, na kapalinu (L), příp. na plyn (V),

LVR – vyjadřuje poměr kapaliny k plynu v inkluzích ($LVR = L/L+V$).

Výsledky měření jsou shrnuty v tabulce 13 a přehledně vyjádřeny na obrázku 16.

Poměr kapalné a plynné fáze ve většině primárních inkluzí studovaných minerálů byl variabilní. Tento poměr může být výsledkem působení teplotně-tlakových podmínek hydrotermálního systému v průběhu uzavírání inkluzí (homogenní vs. heterogenní prostředí, délka zrání inkluzí), nebo může být způsoben sekundárně, po uzavření inkluzí, procesy, jakými jsou unikání kapaliny, difúze, rozpínání, dekrepitace a srážení fází (Barker a Goldstein 1990, Meunier 1989).

V případě koexistence inkluzí CO₂ nebo CH₄ a inkluzí vodného roztoku jde pravděpodobně o zachycení inkluzí v heterogenním prostředí, tj. v podmínkách nemísitelnosti obou fází.

U inkluzí vodného roztoku lze postupovat podle metodiky Bodnara et al. (1985), který uvádí, že tvar inkluze a hladkost či nerovnost jejího povrchu spolu s T_h a stupněm zaplnění inkluze (poměr kapalina/plyn) odrážejí teplotní závislost kinetiky rozpouštění a opětovné krystalizace minerálu během zachycení a "zrání" inkluzí. Autoři uvádějí ilustrativní příklady textur křemene a inkluzí z epitermálního prostředí. Primární inkluze zachycené při teplotě do 200 °C mají nepravidelný tvar i nepravidelné zaplnění, zatímco inkluze zachycené nad teplotou 230 °C mají zpravidla pravidelné zaplnění a tvar „negativního krystalu“.

Na základě analogie byl variabilní poměr fází v inkluzích vodného roztoku na studovaném ložisku považován za důsledek „zrání“ inkluzí za poměrně nízké teploty a ne za důsledek varu či nemísitelnosti. Rovněž vlivy následných procesů, především úniku fluid a dekrepitace inkluzí v kalcitu byly brány v úvahu.

Sekundární inkluze vodného roztoku, díky krátké době „zrání“ během vyhojování puklinek fluidy, měly zpravidla pravidelné zaplnění.

Inkluze s nepravidelným LVR homogenizovaly v širokém intervalu teplot, které většinou převyšovaly skutečnou teplotu zachycení inkluzí. Teploty homogenizace byly proto měřeny pouze v inkluzích s pravidelným poměrem L/V, a to jak v primárních, tak primárně-sekundárních nebo sekundárních inkluzích.

Fluida retrográdně-metamorfního stádia a fluida předuranové, karbonát-sulfidické mineralizace

Pravděpodobně nejstarší studované vzorky pocházejí z křemenných žilek kolmých k foliaci, které vznikaly v retrográdně-metamorfním stádiu vývoje horninového komplexu ložiska a velmi často obsahují novotvořený muskovit. V křemenných zrnech lze pozorovat poměrně složité vzájemné vztahy jednotlivých typů inkluzí, přičemž křemen uzavírá primární i sekundární inkluze H₂O, CO₂, CH₄ a jejich směsí.

V retrográdně-metamorfní křemenné žilce s vtroušenými zrny pyritu (vzorek KR 1), byly v zrnech křemene nalezeny jednak primární inkluze CH₄, jednak inkluze H₂O a CO₂-CH₄, příp. inkluze směsi těchto fází. Inkluze CH₄ měly T_h CH₄ (L) mezi -95,7 až -98,8 °C, což odpovídá hustotě CH₄ mezi 0,28 až 0,30 g.cm⁻³. Inkluze H₂O-CO₂-CH₄ se vyskytují v 3D distribuci a mají nepravidelné zaplnění. V plynných inkluzích CO₂-CH₄ byly měřeny T_m CO₂ mezi -58,1 až -59,4 °C, příměs CH₄ v plynné fázi pak byla zhruba 8 až 16 mol. %. T_h CO₂ (L) se pohybovaly od -1,8 do 22 °C, ($D = 0,750-0,940$ g.cm⁻³). CO₂ v inkluzích H₂O-CO₂-CH₄ homogenizoval na plyn v rozmezí 8,9 až 9,9 °C ($D = 0,130-0,134$ g.cm⁻³), T_m CO₂ = -59,4 °C,

($X_{CH_4} = 0,22$). $T_{m,clat}CO_2 = 9,8$ °C, což indikuje nízkou salinitu kolem 1 hm. % NaCl ekv. $L \gg V$ H_2O inkluze mají rovněž nízkou salinitu mezi 0,7 až 2,1 hm. % NaCl ekv. ($T_m = -0,4$ až $-1,2$ °C).

V křemeni retrográdně-metamorfní křemenné a karbonátové žilky v silně albitizovaných, chloritizovaných a karbonatizovaných rulách (vzorek KR 5) byly nalezeny pouze sekundární inkluze na výrazných plochách. První typ ploch je tvořen inkluzemi CO_2 , které homogenizují jak na kapalinu ($ThCO_2 (L) = 18,9-26,4$ °C, $D = 0,687-0,789$ g . cm^{-3}), tak na plyn ($ThCO_2 (V) = 27,4-29,6$ °C, $D = 0,280-0,327$ g . cm^{-3}). T_mCO_2 je $-58,4$ °C, příměs CH_4 v plynné fázi činí méně než 10 mol %. Druhý typ ploch tvoří inkluze H_2O a CH_4 a inkluze směsi těchto fází. Inkluze mají nepravidelný LVR, inkluze vodného roztoku homogenizovaly při 88 až 106 °C, salinita se pohybovala od 1,4 do 2,4 hm. % NaCl ekv. ($T_m = -0,8$ až $-1,4$ °C). Inkluze CH_4 homogenizovaly na plyn při teplotě -125 až $-128,6$ °C, což odpovídá hustotě CH_4 mezi 0,013 až 0,015 g . cm^{-3} . Tyto sekundární inkluze byly zřejmě zachyceny v křemeni v mladším, pometamorfním (hydrotermálním) stádiu vývoje ložiska, což naznačují velmi nízké hustoty CH_4 a silná hydrotermální alterace okolní horniny.

Vzorek předuranové, křemen-sulfidické mineralizace, který je tvořen křemenem dvou generací, z nichž mladší obsahuje zrna sfaleritu a chalkopyritu (vzorek SP-5), obsahuje sekundární $H_2O-CO_2-CH_4$ a CO_2-CH_4 inkluze ve starším křemeni a stejné typy inkluzí jako primární v mladším křemeni. Sekundární inkluze v rámci jedné plochy stejně jako primární inkluze v mladším křemeni mají nepravidelný poměr kapalné a plynné fáze, což naznačuje, že byly uzavřeny v podmínkách nemísitelnosti plynného CO_2 a kapalného H_2O fluida. T_mCO_2 sekundárních inkluzí = $-59,1$ °C (X_{CH_4} v plynné fázi = 0,14–0,15), $ThCO_2 (L) = 17,6-26,0$ °C ($D = 0,697-0,802$ g . cm^{-3}), a $T_{m,clat}CO_2 = 7,6$ až 9,2 °C. Salinita vodného roztoku v $H_2O-CO_2-CH_4$ inkluzích byla 1,5 až 4,5 hm. % NaCl ekv.). T_mCO_2 primárních inkluzí = $-59,3$ °C (X_{CH_4} v plynné fázi = 0,12–0,15) a $ThCO_2 (L) = 10,2$ až 22,4 °C ($D = 0,749-0,862$ g . cm^{-3}).

Jak bylo zmíněno, H_2O a CO_2-CH_4 inkluze byly zachyceny v heterogenním prostředí v podmínkách nemísitelnosti plynné a kapalné fáze. V případě nízké salinity vodného roztoku kolem 3 hm. % nastává úplná mísitelnost těchto fází při 300 °C (Hendel a Hollister 1981). Lze proto odhadnout, že studované inkluze byly zachyceny při teplotě blízké nebo nižší než 300 °C.

Fluida předrudního stádia uranové mineralizace

V předrudních karbonátech, v karbonátech na začátku rudního stádia (generace karbonátů K1–K3, viz. obr. 9) a v křemenu, který tyto karbonáty doprovází, byly nalezeny především inkluze vodného roztoku, ve dvou vzorcích též inkluze obsahující CO₂, resp. CH₄.

Inkluze H₂O v kalcitu i křemenu mají nepravidelné zaplnění, Th byly měřeny jen ve vzorku KARB 3-1, kde se pohybovaly mezi 119 až 146 °C. Salinita vodného roztoku je poměrně vysoká, od 5,9 do 23,1 hm. % NaCl ekv. (T_m = -3,6 až -21,0 °C). T_{fm} jsou -52 až -54 °C, odpovídající zvýšenému podílu CaCl₂ v soustavě solí v roztoku (CaCl₂–NaCl±MgCl₂–H₂O).

V křemenu vzorku KR 7 byly zachyceny primární inkluze vodného roztoku s LVR = 0,9 s Th 181 až 206 °C a salinitou 1,2 až 3,9 hm. % NaCl ekv. a sekundární inkluze CH₄, který homogenizoval na kapalinu při teplotě -119,8 až -129 °C (D = 0,35–0,37 g . cm⁻³). Inkluze nejsou syngenetické, ale uvažujeme-li, že teplota geologického prostředí byla kolem 200 °C, lze hrubě odhadnout tlakové podmínky během zachycení metanu. Izochory CH₄ o hustotě 0,35 až 0,37 g.cm⁻³ protínají izotermu 200 °C zhruba ve 1,9 až 2,4 kbar.

Ve vzorku ZA-10 byly kromě inkluzí vodného roztoku s vysokou salinitou 14,4 až 21,8 hm. % NaCl ekv. (T_m = -10,4 až -19,1 °C), v některých zrnech nalezeny inkluze CO₂–CH₄ a H₂O–CO₂–CH₄ s nepravidelným poměrem kapalné a plynné fáze. T_mCO₂ = -59,3 °C (podíl CH₄ v plynné fázi: XCH₄ = 0,33 až 0,35), CO₂ homogenizoval na plyn při teplotách -5,5 až -7,5 °C (D = 0,076–0,080 g.cm⁻³), T_mclatCO₂ = 5,4 °C, což odpovídá salinitě 7,5 hm. % NaCl ekv.

Fluida rudního stádia uranové mineralizace

V rudním kalcitu (generace karbonátu K4, viz obr. 9) se vyskytují primární H₂O inkluze s nepravidelným LVR. Th byly měřeny pouze ve vzorku KARB 4-1, ve skupině inkluzí s LVR = 0,9. Th dosahují hodnot 152 až 174 °C. Celková salinita vodného roztoku se pohybuje v poměrně širokém rozpětí, od 0,5 do 15,6 hm. % NaCl ekv. (T_m = -0,3 až -11,6 °C). T_{fm} = -52 °C a indikuje vyšší podíl CaCl₂ v roztoku. Sekundární inkluze s LVR = 0,95, které byly měřeny ve vzorku KARB 4-2, měly Th 96 – 118 °C a salinitu 6,2 až 13,3 hm. % NaCl ekv., resp. Th 63–72 °C a salinitu 0,5 až 0,9 hm. % NaCl ekv.

Fluida porudního stádia uranové mineralizace

V porudním kalcitu (generace kalcitu K5 a K6) i v křemeni, který se s ním vyskytuje v paragenezi, byly nalezeny primární inkluze vodného roztoku. Inkluze mají většinou nepravidelné zaplnění, Th byly měřeny v křemeni ve vzorku KR-8 a pohybovaly se mezi 84 až 128 °C. Salinita vodného roztoku je 0,5 až 12,4 hm. % NaCl ekv. ($T_m = -0,3$ až $-8,6$ °C). T_{fm} byly pozorovány mezi -35 až -41 °C. Tomuto rozmezí pravděpodobně odpovídá poměrně variabilní složení solí: $\text{NaCl} \pm \text{MgCl}_2 \pm \text{FeCl}_2 \pm \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$.

Vedle inkluzí vodného roztoku byly v křemeni vzorku KARB 6-9 nalezeny koexistující inkluze vodného roztoku a metanu, příp. inkluze směsi těchto fází. Z nepravidelného poměru kapalné a plynné fáze lze usuzovat, že inkluze byly zachyceny za podmínek nemísitelnosti CH_4 a H_2O . Th inkluzí vodného roztoku dosahuje 118 až 131 °C, salinita je 8 až 9 hm. % NaCl ekv. Metan homogenizoval na plyn při teplotách $-85,2$ až $-87,2$ °C, hustota metanu je pak 0,081 až 0,094 g . cm^{-3} . Z protnutí izochory CH_4 o dané hustotě s teplotou homogenizace H_2O inkluzí lze odhadnout tlak odpovídající zachycení obou typů inkluzí. Ten nepřesahuje 0,2 kbar. Ve vzorku ME-2 byly nalezeny sekundární inkluze CH_4 , který homogenizoval na plyn při teplotách $-116,2$ až $-118,5$ °C, což odpovídá hustotě 0,02 až 0,022 g . cm^{-3} .

Fluida pouranové křemen-karbonát-sulfidické mineralizace

Křemen-karbonát-sulfidická mineralizace tohoto stádia je zřetelně pozdější než-li vlastní uranová mineralizace. V mnoha křemenných zrnech se vyskytují pouze jednofázové kapalné inkluze vodného roztoku, které mají primární charakter a které ukazují na nízkou teplotu krystalizace minerálu, pod 100 °C. V kalcitu a barytu je poměr kapaliny a plynu nepravidelný. Salinita vodného roztoku v křemeni se pohybuje od 3,2 do 16,3 hmot. % NaCl ekv. ($T_m = -1,9$ až $-12,4$ °C), v kalcitu od 3,9 do 11,8 hm. % NaCl ekv. ($T_m = -2,3$ až $-8,1$ °C) a v barytu od 4,5 do 8,7 hm. % NaCl ekv. ($T_m = -2,7$ až $-5,6$ °C). $T_{fm} -56,2$ °C v inkluzích v barytu indikuje $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} \pm \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ soustavu solí v roztoku.

Výrazně odlišný od ostatních je vzorek SP 14, který je tvořen křemen-karbonátovou žilkou, ve které se vyskytují roztroušené, idiomorfnní krystaly galenitu. Křemen tohoto vzorku obsahuje primární inkluze vodného roztoku s LVR = 0,9 s Th 165 až 178 °C a salinitou kolem 25 hm. % NaCl ekv. ($T_m = -32,4$ až $-32,6$ °C). $T_{fm} = -56,0$ °C ($\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} \pm \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$).

Rozdílné hodnoty Th a velký rozsah hodnot salinity u jednotlivých vzorků indikují různé zdroje fluid a variabilní teplotu v tomto stádiu vývoje hydrotermálního systému.

P–T–X podmínky vzniku mineralizace

Studované fluidní inkluze v minerálech ložiska Rožná zahrnují dlouhé období vývoje ložiska počínaje retrográdně-metamorfními procesy a konče hydrotermálními procesy, které daly vzniknout pouranové, křemen-karbonát-sulfidické mineralizaci. Nepravidelný poměr kapalné a plynné fáze v inkluzích a variabilní ThCO₂ v inkluzích v pozdně metamorfních žilkách svědčí pro jejich uzavření v oblasti nemísitelnosti H₂O a CO₂ fáze, tj. v oblasti pod solvem soustavy H₂O–CO₂ za teploty nižší nebo blízké 300 °C.

Předrudní stádium a počáteční rudní stádium (generace karbonátů K1–K3, viz obr. 9) je charakterizováno přítomností CH₄ a vysoce salinních solanek. Na základě Th vodných inkluzí a VX parametrů CH₄ inkluzí lze odhadnout pro toto stádium teplotu kolem 200 °C a tlak 1,9 až 2,4 kbar.

Vývoj hydrotermálního systému v rudním a porudním stádiu pokračoval za snižující se teploty (150–180 °C pro rudní karbonáty K4 a do 130 °C pro porudní karbonáty generace K5 a K6). Přítomnost CH₄ s velmi nízkou hustotou v porudním křemeni indikuje výrazný pokles tlaku v době vzniku uranové mineralizace nebo krátce po ní (z 1,9 až 2,4 kbar na 0,2 kbar).

V řadě křemenných zrn z pozdní sulfidické mineralizace jsou primární inkluze, které jsou zaplněny pouze kapalným vodným roztokem. Velké rozdíly v hodnotách salinity a teplot homogenizace v křemenných zrnech pouranové, křemen-karbonát-sulfidické mineralizace ukazují na značné kolísání teplot v rozsahu od 180 °C do teplot nižších nežli 100 °C.

Vývoj plynné fáze

Inkluze s CO₂ a CH₄ se vyskytují především v raných stádiích vývoje mineralizace, tj. v retrográdně-metamorfních a v hydrotermálních předrudních fluidech. Inkluze CO₂ i CH₄ jsou v nížce až středně metamorfních horninách běžné (Roedder 1984). Přítomnost plynné fáze v inkluzích v křemeni pozdně metamorfního stádia tedy pravděpodobně odpovídá regionálnímu charakteru metamorfózy a fluidního toku v dané oblasti.

Vznik vlastní uranové mineralizace je spojován se založením stephanských a spodnopermských pánví Českého masivu a s oběhem pánevních vod (Kříbek et al. 2002, Žák

et al. 2002). Přítomnost CH_4 v předrudním stádiu vývoje hydrotermálního systému pravděpodobně souvisí s uvolněním a maturací organické hmoty z permských sedimentárních bazénů. Přítomnost CO_2 a CH_4 , příp. $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ inkluzí v předrudním hydrotermálním stádiu uvádí i Hein et al. (2002).

V porudním hydrotermálním stádiu byl CH_4 v inkluzích nalezen pouze sporadicky a výrazně klesá i jeho hustota. Tento jev pravděpodobně souvisí s nižšími teplotními i tlakovými podmínkami daného vývojového stádia, může se však jednat i o zbytkový metan uvolněný z dekrepitujících a rekrystalizujících inkluzí starších stadií.

CH_4 byl zaznamenán pouze v křemeni, ne však v karbonátech. Tento jev je obtížné vysvětlit. Jednou z možností je únik CH_4 podél štěpných puklin karbonátů, další možností je rozklad CH_4 během zrání inkluzí a vazba uhlíku ve stěnách inkluzí.

Vývoj salinity a složení vodných roztoků

Charakter vodného roztoku v inkluzích v jednotlivých stádiích mineralizací se mění v salinitě i ve složení roztoků.

Fluidní inkluze z pozdně metamorfního stádia mají salinitu nízkou, do 2,4 hm. % NaCl ekv. Naopak infiltrace a oběh pánevních vod v předrudním a na počátku rudního stádia (generace karbonátů K1–K3) s sebou přinesly vysoce salinní roztoky se salinitou až 23 hmot. % NaCl ekv. a s vysokým podílem CaCl_2 a pravděpodobně i MgCl_2 v roztoku. Roztoky stejného složení, ale s nižší salinitou (0,5 až 15,6 hm. % NaCl ekv.) se podílely na tvorbě rudních karbonátů (generace karbonátů K4). Porudní karbonáty vykazují opět sníženou salinitu, od 0,5 do 12,4 hm. % NaCl ekv., a především jiný typ solného systému: $\text{NaCl}\pm\text{MgCl}_2\pm\text{FeCl}_2\pm\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$. Nižší salinita v porudním stádiu pravděpodobně odráží ředění solanek povrchovými vodami v průběhu dlouhodobého vývoje hydrotermálního systému.

Uvedená data se liší od údajů Vosteena a Weinolda (1997) i Heina et al. (2002), kteří na ložisku Rožná uvádějí v podstatě opačný režim vývoje fluid, růst salinity i podílu CaCl_2 směrem k porudním karbonátům.

Pouranová, křemen-karbonát-sulfidická mineralizace, pravděpodobně vznikala postupně za různých teplot a z různých zdrojových roztoků. Tomu odpovídají i velmi rozdílné hodnoty salinity, které se pohybují od 3,2 do 25 hm. % NaCl ekv.

Srovnání s jinými uranovými ložisky

Z České republiky byly žilné hydrotermální uranové mineralizace zkoumány na ložiscích Příbram a Jáchymov. Na uranovém ložisku v Příbrami (Žák a Dobeš 1991) byly měřitelné inkluze nalezeny pouze v kalcitu generace K3 a K5. Th inkluzí vodného roztoku se pohybovaly mezi 62 až 131 °C. Salinita byla velmi nízká, nepřesahovala 5 hm. % NaCl ekv. V tom se toto ložisko zřetelně odlišuje od ložiska Rožná, které obsahuje inkluze o vysoké salinitě. Uran se rovněž vyskytuje v rámci pětiprvkové formace (Ni-Co-Bi-Ag-U) v Jáchymově (Ondruš et al. 2004). Benešová (in Čadek et al. 1981) studovala na jáchymovském ložisku tmavě fialový fluorit, který se nacházel v místech uranové mineralizace. Primární inkluze vodného roztoku homogenizovaly při teplotách 190 až 198 °C, primárně-sekundární a sekundární inkluze homogenizovaly při teplotách 105 až 158 °C. Fluidní inkluze v křemenu a karbonátech mladšího sulfidického a arsenidového stádia mají teploty homogenizace 110 až 144 °C, ve většině vzorků je pak výrazně vysoká salinita, převážně mezi 20 až 25 hm. %, s převažujícím CaCl_2 ve vodném roztoku (Ondruš et al. 2004).

U Zwickau na německé straně Krušných hor se nachází žilné uranové ložisko Schlemma (Hein et al. 2002). Autoři zde vyčlenili tři generace inkluzí vodného roztoku. Th nejstarší generace se pohybuje mezi 143 a 156 °C a postupně klesá na 48 až 90 °C. Salinita vodného roztoku je v nejstarších inkluzích nízká (kolem 1,2 hm. % NaCl ekv.) a stoupá až k 23 hm. % NaCl ekv. v pozdním stádiu vývoje. Rozdílné charakteristiky vývoje fluid na ložisku Schlemma a na ložisku Rožná zřejmě indikují rozdílný zdroj vody hydrotermálních systémů.

Uvedená teplotní rozmezí plně odpovídají údajům z práce Potyho a Pagela (1988), kteří uvádějí, že většina uranových mineralizací ve světě vznikla za teploty 90 až 250 °C.

GEOCHEMIE STABILNÍCH A RADIOGENNÍCH IZOTOPŮ

Izotopy síry v sulfidech a sulfátech

Izotopové složení síry sulfidů a sulfátů z uranového ložiska Rožná bylo v minulosti již vícekrát stanoveno. Pozornost přitom byla zaměřena na metamorfované akumulace sulfidů, barytu a anhydritu v horninách moldanubika, na stratiformní sulfidické zrudnění ve skarnech a erlanových rulách a na sulfidy a baryt v různých typech žilných mineralizací .

První rozsáhlý soubor stanovení izotopového složení síry V. Šmejkal a M. Kvačka z počátku 70. let zahrnoval 75 vzorků (rozptýlené sulfidy ze zrudnění v krystalických vápencích, erlanových rulách a masivní sulfidy v rulách, sulfidy Pb-Zn žilné mineralizace příbramského typu s karbonátovou žilovinou, sulfidy v mylonitech, sulfidy vázané na uran-selen-sulfidické zrudnění a sulfidy nejmladšího hydrotermálního žilného zrudnění s kalcit-baryt-křemennou žilovinou). Tento rozsáhlý soubor dat bohužel nebyl publikován a data se objevila pouze v nepublikovaných zprávách (Kvaček et al. 1973). Vzhledem k tomu, že jsme si u těchto vzorků nebyli ve všech případech jisti jejich zařazením k jednotlivým typům mineralizace a sukcesním stadiím, nejsou tato data zahrnuta v souhrnném obrázku (obr. 17).

Další etapa podrobného výzkumu sulfidické a barytové mineralizace na ložisku Rožná byla zahájena diplomovou prací Vencelidese (1991). Jeho práce obsahuje soubor 67 stanovení izotopového složení síry sulfidů a barytu v několika různých typech mineralizace. Během této etapy došlo na ložisku Rožná k reinterpetaci hornickými pracemi ověřených poloh baryt-sulfidických rud. Tyto polohy, dříve považované za žilné byly identifikovány jako metamorfované, baryt-sulfidické rudy submarině-exhalačního typu. Z hlediska izotopového složení síry sulfidů a barytu byla této mineralizaci v dalších letech věnována značná pozornost (Hladíková et al. 1993a, Kříbek et al. 1993, souhrnně Kříbek et al. 1996). V posledních letech byly zkoumány i akumulace anhydritu v metamorfované sérii moldanubika (Kříbek et al. 2002).

Vzhledem k těmto poměrně rozsáhlým výzkumům izotopové geochemie síry v prostoru uranového ložiska Rožná, byla v rámci této práce pozornost zaměřena pouze na sulfidy hydrotermálních žilných předuranových mineralizací a na sulfidy mladších pouranových mineralizačních stadií. Protože dosavadní soubory dat dostatečně charakterizovaly jednotlivá mineralizační stadia, bylo hlavním cílem nových prací ověřit použitelnost izotopových termometrů síry pro odhad teplot vzniku těchto mineralizačních stadií. Data izotopového složení síry ze sulfidů a sulfátů z prostoru uranového ložiska Rožná

jsou shrnuta v histogramu na obrázku 17. Vzorky, ve kterých bylo izotopové složení síry sulfidů a barytu stanoveno Vencelidesem (1991), byly revidovány, jejich zařazení do jednotlivých stadií mineralizace bylo znovu posouzeno a sada dat byla rozšířena. Data jsou uvedena v tabulce 14.

Celkový obraz izotopového složení síry sulfidů a sulfátů jednotlivých typů mineralizací nebo mineralizačních stadií získaný V. Šmejkalem a M. Kvačkem v 70. letech, vyplývající z práce Vencelidese (1991) a z prací Kříbka et al. (1996, 2002) se v hlavních rysech shoduje. Metamorfované stratiformní mineralizace submarinně-exhalačního typu v metamorfní sérii moldanubika se vyznačují vysokými hodnotami $\delta^{34}\text{S}$ sulfátů (baryt v rozmezí 18,7 až 28,6 ‰, anhydrit v rozmezí 30,6 až 32,3 ‰) i sulfidů (v rozmezí od 7,3 do 14,5 ‰). Tento vysoký poměr stabilních izotopů síry jednoznačně souvisí s rozpuštěným mořským sulfátem jako hlavním zdrojem síry. Na izotopové složení konkrétních typů mineralizace přitom měly vliv jak mechanismus redukce sulfátů (anorganický během submarinní hydrotermální cirkulace nebo biologický, spojený se sulfát-redukujícími bakteriemi), tak i míra otevřenosti systému vůči velkému rezervoáru sulfátu v mořské vodě. Anhydritové polohy byly nejprve interpretovány jako evapority (Kříbek et al. 1996), později na základě širších dat a doplnění stanovení $\delta^{18}\text{O}$ v sulfátech jako distální submarinní exhality (Kříbek et al. 2002).

Rozptýlené akcesorické sulfidy v pararulách, v krystalických vápencích, erlánových rulách a skarnech a drobné polohy masivních sulfidů v rulách vykazují také vysoké hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ v rozmezí mezi -2 a +25 ‰, nejčastěji mezi +7 a +25 ‰ (obr. 17). U mineralizací tohoto typu měla velký význam metamorfní redistribuce izotopů síry. Jednotlivé sulfidické páry zpravidla vykazují rozdíl v izotopovém složení koexistujících sulfidů, který odpovídá vysokým metamorfním teplotám (Vencelides 1991). I u těchto typů mineralizace však zůstávají zachovány převážně vysoké hodnoty $\delta^{34}\text{S}$, jako odraz izotopového složení síry rozpuštěného mořského sulfátu, který byl prapůvodním zdrojem síry těchto akumulací. Celou metamorfovanou horninovou sekvencí v prostoru uranového ložiska Rožná tedy můžeme hodnotit jako rezervoár s vysokými hodnotami $\delta^{34}\text{S}$.

Žilné hydrotermální mineralizaci byla na Rožné z hlediska izotopů síry věnována v literatuře dosud mnohem menší pozornost. Oproti stratiformním typům mineralizací skýtá zcela odlišný obraz hodnot izotopového složení síry sulfidů siderit-sulfidická žilná mineralizace příbramského typu (obr. 17). Data tohoto stadia žilné mineralizace jsou homogenní, v rozmezí od -3 do +3 ‰, což naznačuje relativně redukční podmínky (frakcionace síry mezi sulfáty a H_2S v roztocích se podstatněji neuplatnila). V těchto

podmínkách jsou data izotopového složení sulfidů blízká izotopovému složení zdrojové síry. Zdrojem síry proto nejspíše nebyly akumulace sulfidů v okolní horninové parasérii, zdroj síry tohoto typu mineralizace je třeba hledat hlouběji v kůře.

V rudním stádiu, ve kterém vznikala uranová mineralizace se sulfidy vzhledem k panujícím redox podmínkám v podstatě nevyskytují, hojnější zastoupení sulfidů je až v pouranovém stádiu, kdy vznikala mladší křemen-karbonát-sulfidická mineralizace s barytem. Sulfidy tohoto stádia mineralizace jsou charakterizovány extrémním rozsahem izotopového složení síry zhruba od -10 do +30 ‰, což je pro mladší pouranové sulfidické mineralizace Českého masivu typické (Žák a Dobeš 1991). Příčin může být několik. Za vysoké hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ může být odpovědná jak mobilizace sulfidů nebo sulfátů s vysokými hodnotami z okolních hornin, tak i frakcionace mezi redukovanými a oxidovanými složkami síry v roztocích. Důsledkem této frakcionace jsou pravděpodobně zjištěné sulfidy s negativními hodnotami $\delta^{34}\text{S}$ (obr. 17). Vzhledem k nízkým teplotám mineralizace nelze vyloučit ani vliv sulfát-redukujících bakterií v nízkoteplotních částech hydrotermálních systémů, nebo redukci sulfátů organickými látkami.

Jak v siderit-sulfidické mineralizaci, jejíž vznik předchází uranovou mineralizací, tak v pouranové křemen-karbonát-sulfidické mineralizaci lze nalézt sulfidické páry, u kterých lze rozdílu v izotopovém složení síry jednotlivých sulfidů využít k odhadu mineralizačních teplot. Aby izotopovou termometrií síry bylo možné aplikovat, musí být splněno několik předpokladů, jako například současné ukládání sulfidů, dostatečná fugacita síry v systému a podobně. Pro aplikaci byl zvolen pár sfalerit-galenit, který je obvykle nejvhodnější (Ohmoto a Rye 1979). Na obrázku 18 jsou znázorněna data celkem 10 párů analyzovaných Vencelidesem (1991) a v rámci jeho diplomové práce. Páry sfalerit-galenit z předuranových sulfidickým mineralizací se obecně nacházejí nad izotermou 300 °C. Charakteristické přitom je, že dva páry ze siderit-sulfidického typu mineralizace jsou blíže k izotermě 300 °C, zatímco páry starších metamorfických typů mineralizace, které jsou na obrázku uvedeny pro srovnání, jsou v okolí izotermy 400 °C. Na rozdíl od toho páry sfalerit-galenit z pouranového stádia mineralizace jsou v poměrně širokém poli teplot mezi 100 a 200 °C. Opakovanými analýzami nově separovaných částí téhož vzorku bylo zjištěno, že distribuce izotopů síry v galenitu a sfaleritu tohoto pozdního stádia je nehomogenní a že vzorky tedy nejsou pro aplikaci izotopové termometrie příliš vhodné. Teploty mineralizace při vzniku sulfidů pouranového stádia se však nepochybně pohybují uvnitř výše zmíněného intervalu od 100 do 200 °C.

Izotopy uhlíku a kyslíku v karbonátech

Izotopové složení uhlíku a kyslíku různých typů hydrotermálních karbonátů z uranového ložiska Rožná bylo v minulosti již mnohokrát stanoveno. Izotopová data hydrotermálních karbonátů z tohoto ložiska jako první studovali Kvaček (in Kvaček et al. 1973). Izotopová data uhlíku a kyslíku pro krystalické vápence a hydrotermální karbonáty různých mineralizačních stadií uvádějí také Kříbek a Uhlík (1987, celkem 17 vzorků) a Vencelides (1991, 29 vzorků). Žák et al. (1991) vypočetli na základě izotopových dat hydrotermálních kalcitů a dat z fluidních inkluzí izotopové složení kyslíku roztoků. Izotopové složení uhlíku a kyslíku karbonátu v krystalických vápencích, erlánech a dalších typech Ca-Si hornin bylo stanoveno také Kříbkem et al. (1996). Izotopová data C a O karbonátů byla využita i v pracích Žáka et al. (2001, 2002). Izotopová data C a O pro kalcit spjatý s anhydritovými polohami uvádí Kříbek et al. (2002). Všechna data v této rozsáhlé sadě stanovení (celkem téměř 200 stanovení) skýtají v zásadě shodný obraz distribuce dat $\delta^{13}\text{C}$ a $\delta^{18}\text{O}$ v jednotlivých typech karbonátů. Pro znázornění na obrázku 19 byla zvolena pouze data z posledního období, které bylo možno zcela jednoznačně přiřadit k jednotlivým mineralizačním stadiím (tab. 15).

Na obrázku 19 je podél osy izotopového složení kyslíku znázorněno také izotopové složení kyslíku křemene a živce metamorfních hornin a hornin alterovaných v předrudním stádiu vývoje uranové mineralizace, nehojného křemene předuranové karbonát-sulfidické mineralizace a z křemene pouranové karbonát-křemen-sulfidické mineralizace s barytem. Uvedeno je i vypočtené izotopové složení uhlíku a kyslíku hydrotermálních roztoků během ukládání sideritu předuranové karbonát-sulfidické mineralizace (pro výpočet byla použita teplota 300 °C, stanovená na základě studia fluidních inkluzí, izotopického složení síry v koexistujících párech sfalerit-galenit a na základě chloritových termometrů). U kalcitu K4, zhruba synchronního se vznikem uranové mineralizace byla pro výpočet použita teplota 150 °C, stanovená na základě studia fluidních inkluzí a chloritových termometrů.

Karbonáty Fe-Mg-Mn chemismu z předuranové karbonát-sulfidické mineralizace jsou charakterizovány hodnotami $\delta^{13}\text{C}$ v rozmezí mezi -10,0 a -6,3 ‰ (PDB), tedy mnohem nižšími než u pozdějších typů hydrotermálních kalcitů. Vypočtené izotopové složení CO_2 (nebo H_2CO_3) je ještě mírně nižší, přibližně -7 až -11 ‰. Uhlík s izotopovým složením v tomto rozmezí nemůže mít původ v rozpouštění karbonátů krystalických vápenců: ty mají hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ zřetelně vyšší. Nemůže to také být uhlík hlubinného původu, který má hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ -5 ± 2 ‰. Nejspíše se jedná o směs uhlíku z více zdrojů s podílem uhlíku mobilizovaného z grafitu. Roztoky, které ukládaly siderit v předuranové karbonát-sulfidické mineralizaci, mají

na většině studovaných hydrotermálních ložisek variské Evropy poměrně úzký rozsah izotopového složení uhlíku zdrojového CO₂. Při vysokých teplotách ve zdrojové oblasti roztoků může být příčinou izotopová výměna mezi oxidovaným (CO₂) a redukováným (CH₄) uhlíkem, které může za teplot okolo 500 °C a výše pufovat výslednou hodnotu $\delta^{13}\text{C}$ CO₂ v poměrně úzké oblasti (viz např. Radvanec et al. 2004).

Kalcity K1 až K4 (viz obr. 7), tedy kalcity buď předcházející uranové mineralizaci nebo s uranovou mineralizací zhruba synchronní, vytvářejí na obrázku 19 poměrně ostře omezené pole. Vypočtené izotopové složení CO₂ roztoků se v tomto případě z větší části překrývá s oblastí typickou pro tzv. hlubinný uhlík, tedy buď uhlík podkorového původu nebo původu ve spodní, izotopově homogenizované části kůry. Do stejné oblasti izotopového složení se však lze dostat i míšením uhlíku z více zdrojů. Tuto možnost však lze považovat vzhledem k homogenitě dat za méně pravděpodobnou.

Kalcity porudního stádia uranové mineralizace (karbonát K5 a K6, viz obr. 7) i kalcity pouranové, křemen-karbonát-sulfidické mineralizace (karbonát K7) se vyznačují mnohem větší variabilitou izotopového složení uhlíku i kyslíku. Na jejich vzniku se podílely různé lokální zdroje, včetně mobilizace karbonátů z krystalických vápenců a Ca-Si hornin v případě dat s vysokými hodnotami $\delta^{13}\text{C}$.

Na základě dat izotopového složení kyslíku hydrotermálních karbonátů lze s využitím teplot odvozených z jiných metod vypočítat i izotopové složení kyslíku roztoků. Pokud vyjdeme z teplot homogenizace plynokapalných uzavření, byly karbonáty předuranové karbonát-sulfidické mineralizace vytvářeny roztoky s vysokými hodnotami $\delta^{18}\text{O}$ v rozmezí mezi 5 a 8 ‰ (SMOW), zatímco kalcity časově blízké uranové mineralizaci z roztoků s mnohem nižší hodnotou $\delta^{18}\text{O}$ v rozmezí mezi 1 a 7 ‰. Tato kalkulace je však jen orientační, protože plynokapalné uzavření poskytl z kalcitů časově blízkých uranové mineralizaci do jisté míry kontroverzní data (viz též Žák et al. 2002).

Kalcity porudního stádia uranové mineralizace (K5 a K6) i kalcity pouranové, křemen-karbonát-sulfidické mineralizace (K7) mají hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ extrémně variabilní a i vypočtené izotopové složení kyslíku roztoků je proto velmi proměnlivé, s častými hodnotami $\delta^{18}\text{O}$ roztoků i v negativní oblasti (pod 0 ‰ SMOW). Je proto zřejmé, že při vzniku těchto typů kalcitu se uplatnily různé typy vod, s častým vysokým podílem cirkulující vody meteorického (srážkového) původu.

Izotopy uhlíku grafitu

Izotopové složení uhlíku grafitu v rulách ložiska Rožná a ve zrudnělých i nezrudnělých kataklazitech bylo studováno Kříbkem a Uhlíkem (1987). Výsledky izotopových analýz i nová data jsou uvedena v tabulce 16. Vyplývá z ní, že se izotopové složení uhlíku v rulách i v kataklazitech rudních zón pohybuje ve velmi úzkém rozsahu mezi -24,2 až -22,0 ‰ (PDB). Tyto hodnoty jsou typické pro většinu grafitů analyzovaných z rul moldanubika (-21,0 až -24,4 ‰, Kříbek 1997).

Izotopy vodíku a kyslíku v silikátech a křemeni

Celkem bylo během výzkumu hornin a rud uranového ložiska Rožná v několika etapách stanoveno izotopové složení kyslíku ve 45 vzorcích silikátů a křemene (separované silikátové minerály a křemen z nealterovaných magmatických a metamorfovaných hornin, z alterovaných hornin a vzorky žilného křemene). Dále bylo v 11 vzorcích stanoveno izotopové složení vodíku (biotit a muskovit nealterovaných hornin, chlorit různých typů a generací). Všechna získaná data jsou shrnuta v tabulce 17. Data izotopového složení kyslíku silikátů a křemene jsou znázorněna v histogramu na obrázku 20.

Izotopové složení kyslíku a vodíku nealterovaných nebo jen slabě alterovaných magmatických a metamorfovaných hornin z prostoru ložiska Rožná je v oblasti obvyklých hodnot $\delta^{18}\text{O}$ a δD pro tyto typy hornin (obr. 20). Izotopové vztahy mezi minerály v rámci jednoho vzorku jsou však často narušeny, takže rozdílů mezi hodnotami $\delta^{18}\text{O}$ minerálů separovaných z téže horniny nelze využít pro výpočet teplot magmatických a metamorfních procesů. Je to důsledek rozsáhlé cirkulace fluid v průběhu hydrotermálních procesů.

Izotopové složení vodíku sericitu, izolovaného z bezprostředního okolí karbonát-sulfidické žíly předuranového stádia ($\delta\text{D} = -83$) je podobné jako izotopické složení vodíku slabě alterovaných metamorfních hornin.

Během intenzivních alterací předrudního stádia uranové mineralizace bylo izotopové složení vodíku i kyslíku v podstatě u všech minerálů alterovaných hornin výrazně pozměněno. Obecně bývá obvyklé, že výše teplotní alterace způsobené cirkulujícími vodami meteorického původu snižují hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ minerálů, zejména živců (Criss a Taylor 1986). V případě ložiska Rožná je situace zcela opačná, rozsáhlé předrudní alterace posouvají hodnoty izotopového složení kyslíku (i vodíku) alterovaných minerálů k vyšším hodnotám. Živce, které mají v původních nealterovaných magmatických a metamorfovaných horninách hodnoty

mezi +5 a +10 ‰ (SMOW) se během této alterace posouvají do rozmezí +10 až +16 ‰ (SMOW), což je zcela neobvyklé. Rovněž novotvořený křemen posouvá své $\delta^{18}\text{O}$ směrem k vyšším hodnotám. Podobná je tendence i u izotopů vodíku, kdy se hodnoty δD posouvají z rozmezí mezi -78 a -64 ‰ (SMOW), typických pro slídy nealterovaných magmatických a metamorfovaných hornin, do rozmezí -58 až -39 ‰ (SMOW), v částečně chloritizovaných biotitech nebo v novotvořených předrudních chloritech. Je zcela nepochybné, že prostorově rozsáhlé předrudní alterace způsobily nikoli vody meteorického původu, ale vody s vysokými hodnotami $\delta^{18}\text{O}$ a δD .

Pro výpočet konkrétních hodnot izotopového složení vodíku a kyslíku vod předrudního hydrotermálního stádia uranové mineralizace na základě naměřených dat δD a $\delta^{18}\text{O}$ minerálů je třeba znát teploty jejich vzniku. Bohužel v naprosté většině případů byly zaznamenány nerovnovážné izotopové vztahy, kdy každý z minerálů odrážel jiné stadium alteračních procesů, nebo kdy křemen byl reliktní, z původní magmatické nebo metamorfované horniny, a neodrážel nové izotopové vztahy. V několika případech odpovídaly rozdíly mezi minerály z téže horniny teplotám v rozmezí 300 a 380 °C (viz též Žák et al. 2001). Pro výpočet parametrů těchto roztoků byla zvolena teplota v rozmezí 300 až 350 °C, která odpovídá i teplotám získaným při použití chloritových termometrů. V tomto teplotním intervalu lze roztoky, které daly vznik karbonát-sulfidické mineralizaci předuranového stádia charakterizovat hodnotami δD mezi -35 a -45, což odpovídá hodnotám typickým pro metamorfní vody. Hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ roztoků tohoto stádia nebyly stanoveny, neboť se nepodařilo analyzovaný sericit/muskovit oddělit od křemene. Roztoky, které daly vzniknout alteracím předrudního stádia uranové mineralizace lze charakterizovat hodnotami $\delta^{18}\text{O}$ mezi +6 a +10 ‰ SMOW a hodnotami δD mezi 0 a -30 ‰ SMOW. Přitom hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ těchto roztoků nemusejí přímo odrážet jejich původ. Během vysokoteplotních interakcí mezi roztoky a horninami se může v závislosti na poměru voda/hornina a teplotě procesu měnit izotopové složení kyslíku jak těchto roztoků, tak i hornin. Větší význam pro odhad původu roztoků mají proto hodnoty δD . Vzhledem k všeobecně malému obsahu vodíku v horninách a vysokému obsahu v roztocích se hodnoty δD roztoků předrudního stádia uranové mineralizace chovají při interakcích s horninami mnohem konzervativněji. Je nepochybné, že předrudní alterace způsobily roztoky s vysokou hodnotou δD . Diskuze možného původu takových roztoků je uvedena v závěrečných kapitolách této práce.

Z vlastního rudního stádia uranové mineralizace, ve kterém vznikla uranová mineralizace, není dostatek dat, navíc je velmi obtížné separovat minerály, které reprezentují pouze toto mineralizační stadium. Chlorit z rudního stádia uranové mineralizace, který je na

rozdíl od předrudních chloritů typický vysokým obsahem železa, vykázal hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ i δD odchylné od chloritů předuranových alterací. Vypočtené parametry roztoků, s použitím teplot odvozených z chloritové termometrie a studia fluidních inkluzí (cca 150 °C), naznačují značnou odlišnost tohoto mineralizačního stadia: $\delta^{18}\text{O}$ roztoku +2 až +7 ‰, δD roztoků -40 až -50 ‰. Pro definitivní závěry by však bylo zapotřebí získat mnohem více dat přímo z uranového stadia.

Vypočtené rozsahy izotopového složení kyslíku a vodíku roztoků, které vytvořily jednotlivé typy alterací na uranovém ložisku Rožná, jsou znázorněny na obrázku 21. Diskuse možného původu roztoků s tímto izotopovým složením je opět uvedena v závěrečných kapitolách této práce.

Izotopy stroncia v karbonátech

Izotopové složení (poměr $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) bylo nově stanoveno celkem v 6 vzorcích hydrotermálních karbonátů, včetně sideritu z předuranové karbonát-sulfidické mineralizace, zněkolika generací kalcitu, zhruba synchronních s uranovou mineralizací a kalcitů mladších. Ve vzorcích byly stanoveny i obsahy Sr a Rb. Získaná data jsou uvedena v tabulce 18.

Všechny hydrotermální karbonáty z uranového ložiska Rožná mají poměry $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ v poměrně úzkém rozmezí mezi 0,709414 a 0,711561. Vzhledem k nízkým obsahům rubidia a poměrně nízkým obsahům stroncia (tab. 18) se v nich poměr $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ od jejich vzniku příliš neměnil.

Vývoj poměru $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ve studovaných vzorcích hydrotermálních karbonátů během doby od jejich vzniku je znázorněn na obrázku 22 slabými plnými čarami. Jednotlivé generace hydrotermálních karbonátů, tj siderit předuranové karbonát-sulfidické mineralizace, „rudní“ kalcity i „porudní“ kalcity jsou v obrázku formálně rozlišeny podle délky čar. Nejdelší čára přísluší sideritu, kratší čáry začínající u 300 mil. let karbonátům zhruba synchronním s uranovou mineralizací a čáry začínající u 250 mil. let mladším kalcitům pouranové, křemen-karbonát-sulfidické mineralizace. Na obrázku je také šedou linií ohraničeno pole, ve kterém se vyvíjí izotopové složení pararul a migmatitů moldanubika, podle dat Janouška et al. (1995) a Scharbertové a Veselé (1990). Na obrázku je přerušovanými čarami také znázorněn izotopový vývoj Sr v masivní stratiformní barytové mineralizaci a v anhydritových polohách, podle dat Kříbka et al. (1996, 2002). Pole krystalických vápenců není znázorněno, izotopový vývoj těchto hornin by se ale nacházel v

oblasti mezi daty pro baryt a anhydrit a má zhruba hodnotou 0,710, erlanové ruly zaujímají zhruba pole mezi 0,710 a 0,715.

Z obrázku vyplývá, že zdrojem Sr hydrotermálních karbonátů nemohly být stratiformní polohy barytu, anhydritu nebo krystalických vápenců, protože tyto zdroje mají poměry $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ příliš nízké. Nemohly to s největší pravděpodobností být ani pararuly moldanubika protože ty mají naopak ve své většině poměry $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mnohem vyšší. S největší pravděpodobností se tedy jedná o směsný zdroj, na kterém se uplatnily různé horninové typy. O poměrech $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ v granitech z prostoru ložiska Rožná není dostatek informací. Obecně jsou však poměry $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ v granitech moldanubika, tak variabilní, že nelze vyloučit jejich podíl na formování izotopového složení stroncia v hydrotermálním systému. Vyloučit nelze ani možnost, že byl z hornin krystalinika vyluhován přednostně jen některý minerál a že tedy poměr v roztocích neodráží průměrnou hodnotu pro celou horninu.

Rozdíly mezi jednotlivými generacemi jsou malé a nelze je nijak využít k odhadu časových intervalů mezi jejich vznikem. Navíc je pravděpodobné, že mladší generace hydrotermálních karbonátů byly podstatně ovlivněny rozpouštěním starších generací karbonátů nebo vyluhováním karbonátů starších generací z rozsáhlých alterovaných zón.

GEOCHRONOLOGICKÉ METODY

K/Ar a Ar/Ar datování illitu, slíd a draselných živců

Pro časové zařazení jednotlivých etap mineralizace na ložisku Rožná byly metodou K-Ar datovány separované koncentráty muskovitu z retrográdně-metamorfních křemen-muskovitických žilek, koncentráty K-živce a různé granulometrické frakce illitu z alterovaných hornin. Metodě K-Ar byla pro jemnozrné vzorky dána přednost, protože metoda $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ není pro stanovení jemných frakcí vhodná. Metodou $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (jednostupňové tavení) byl datován pouze vzorek biotitu separovaný z anatektického granitu. Výsledky radiometrického datování jsou uvedeny v tabulkách 19 a 20.

Biotit

Analyzovaný vzorek biotitu byl separován z anatektického granitu tvořeného převážně plagioklasem, K-živcem, a křemenem. Biotit tvoří v hornině nepravidelně rozmístěné šupiny o velikosti až 0,2 mm. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ stáří biotitu stanovené běžnou metodikou s jednostupňovým tavením vzorku ($350,6 \pm 5,1$ mil. let) je poněkud vyšší nežli $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ stáří udávaná pro amfiboly a slídy z moldanubických hornin jinými autory (345–326 mil. let, Petrakakis 1997). Uvedený časový interval je interpretován jako období exhumace spodněkorových hornin do úrovně střední kůry v podmínkách velmi rychlé, téměř izotermální dekomprese (Schulmann et al. 2003). Poněkud vyšší stáří analyzovaného vzorku biotitu je zřejmě způsobeno buď tím, že argon byl uvolněn jen jednostupňovým tavením, nebo částečnou alterací vzorku a odnosem draslíku.

Muskovit

Muskovit byl separován jednak z muskovit-křemenné žilky o mocnosti 2 cm, tvořící retrográdně-metamorfní segregaci v biotitických pararulách, jednak ze sericitizovaných a karbonatizovaných hornin, odebraných z těsné blízkosti siderit-sulfidické žíly o mocnosti 20 cm. Stanovená stáří pro muskovit z této retrográdně-metamorfní segregace ($307,6 \pm 8,7$ mil. let) i jemnozrný muskovit (sericit) z okolí sideritové žíly ($307,0 \pm 6,0$ mil. let) jsou si velmi blízká, což podporuje představu o pozdně metamorfním původu předuranové siderit-sulfidické mineralizace na ložisku Rožná. Vzhledem k teplotnímu intervalu uzavření

izotopového systému K-Ar ve světlých slídách (350 ± 50 °C, Dickin 1995) lze výsledky datování interpretovat jako dobu ochlazení muskovitu pod uvedenou hodnotu. To odpovídá i teplotě vzniku siderit-sulfidické mineralizace, stanovené na základě sulfidových izotopových termometrů (cca 300 °C, Žák et al. 2002).

K-živec

Analyzované vzorky K-živců byly odebrány z albitizovaných, adularizovaných, hematitizovaných a desilicifikovaných hornin ložiska. Interpretace dat získaných z živců je velmi obtížná, vzhledem k velmi širokému rozsahu uzavíracích teplot (330–180 °C), a vzhledem k rozdílné rychlosti difuze argonu z jednotlivých strukturních domén živců (Dickin 1995). K/Ar stáří analyzovaných živců se pohybuje v širokém rozmezí 312 až 281 mil. let. Je pravděpodobné, že větší stáří hrubozrnných živců ($312,0 \pm 6,2$; $308,0 \pm 7$ mil. let) je průměrnou hodnotou, která reprezentuje jak stáří chladnutí původních metamorfních či magmatických živců, tak i zmlazení K-Ar systému při jejich následné alteraci. Nižší stáří jemnozrnných, prokazatelně novotvořených živců ($296,3 \pm 7,5$; $281,0 \pm 7,0$ mil. let) zřejmě odpovídá uzavírací teplotě K-Ar systému těsně po jejich vzniku v předrudním stádiu alterace hornin.

Illit

Vzorky illitu byly z alterovaných hornin separovány po jejich rozdrvení centrifugací, radiometrické stáří bylo stanoveno pro granulometrické frakce <5 μm , <3 μm a <1 μm . Výsledky stanovení jsou uvedeny v tab. 20 a graficky znázorněny na obrázku 23.

Radiometrické stáří illitu separovaného z drcených a silně argilitizovaných hornin zón s uranovou mineralizací se pohybuje v intervalu $277,2 \pm 5,5$ až $264,1 \pm 4,3$ mil. let, což odpovídá výsledkům U/Pb datování hlavní fáze tvorby uraninitu na ložisku Rožná (280–260 mil. let, Anderson et al. 1988). Stanovené stáří u vzorku ZA-21 je u všech analyzovaných granulometrických frakcí přibližně stejné, rozdíly se pohybují v rozsahu chyby měření. Znamená to, že stáří vzorku zhruba odpovídá době vzniku illitu. U vzorku ZA-13 se výsledky stanovení stáří u jemnozrnné frakce statisticky významně liší od stáří hrubozrnnějších frakcí. Znamená to, že jemnozrnná frakce illitu byla postižena rekrystalizací v průběhu rudonosného procesu, nebo že byla postižena mladší, mezozoickou rekrystalizací.

Illit ze vzorku ZA-38 byl separován z argilitizovaných hornin, které doprovázejí „pouranovou“, karbonát-křemen sulfidickou mineralizací. Stáří illitu se pohybuje (v závislosti na granulometrické frakci) v intervalu $233,7 \pm 4,7$ až $227,5 \pm 4,6$ mil. let. Značně odlišné hodnoty K/Ar stáří hrubozrnných frakcí ve srovnání s „rudními“ illity naznačují, že se nejspíše nejedná o nové nastavení (re-setting) K-Ar systému v illitu, který doprovází uranovou mineralizací, ale o vznik nové generace illitu v mladších hydrotermálních procesech, které lze zřejmě spojovat s mezozoickou (předkřídovou) tektonickou a termální reaktivací ložiskových struktur.

Datování apatitu a stanovení časově-teplotního vývoje metodou štěpných stop

Apatit byl ze vzorků hornin ložiska Rožná získán separací v těžkých kapalinách. Ze čtyř apatitových koncentrátů byly k dalšímu zpracování vhodné pouze koncentráty z jemnozrné biotitické pararuly (vzorek ZA-28/4) a z hydrotermálně alterované a argilitizované jemnozrné biotitické pararuly (vzorek ZA-28/2). Další dva vzorky koncentrátů byly pro měření štěpných stop nevhodné, vzhledem ke značnému množství inkluzí a poruch ve vnitřní struktuře apatitu (vzorek ZA-27/3, hrubozrnná biotitická pararula) nebo vzhledem k posunu vnějšího detektoru v průběhu ozařování (vzorek ZA-27/2, alterovaná jemnozrná pararula). Apatit v rulách tvoří ostře omezená, izometrická nebo mírně protažená zrna nebo jejich úlomky. Apatitová zrna v hydrotermálně alterovaných horninách jsou silně korodovaná a velmi často zatlačovaná sulfidickou mineralizací. Novotvořený (hydrotermální) apatit nebyl v koncentrátech nalezen.

Počet měřených apatitových zrn, celkový počet měřených spontánních a indukovaných stop, hustota spontánních a indukovaných stop, střední délka štěpných stop, plošná hustota stop ve skleněném detektoru a průměrné obsahy chlóru v apatitech v obou měřených vzorcích apatitových koncentrátů jsou uvedeny v tabulce 21. Vzhledem k tomu, že na každém vzorku bylo změřeno více než 1 500 štěpných stop a více než 100 uzavřených štěpných stop, jsou výsledky měření reprezentativní a statisticky dobře vyhodnotitelné. Vysoká homogenita měření byla potvrzena kladným výsledkem χ^2 -testu. Bylo potvrzeno, že distribuce dat odpovídá Poissonovu rozdělení.

U vzorku apatitů separovaných z biotitické ruly (vzorek ZA-28/4) je střední délka štěpných stop vzhledem k původní délce štěpných ploch v okamžiku vzniku ($16,3 \mu\text{m}$) zkrácena na $11,1 \pm 1,6 \mu\text{m}$. Délkové rozdělení stop je uvedeno na obrázku 24 A. Průměrné stáří, zjištěné na základě studia hustoty a zkrácení délky uzavřených štěpných ploch

(„apatitové stáří“) odpovídá spodní juře (182 ± 9 mil. let). U vzorku hydrotermálně alterované biotitické ruly (vzorek ZA-28/2) je střední délka štěpných stop zkrácena proti původní délce v okamžiku vzniku na $12,2 \pm 1,7$ μm . Délkové rozdělení stop je uvedeno na obrázku 25 A. Průměrné stáří vzorku ZA-28/2 odpovídá nejspodnější střední juře (171 ± 8 mil.let). Zjištěné průměrné „apatitové“ stáří obou vzorků odpovídá výsledkům datování apatitů ze západního okraje moldanubika, z oblasti jižně od hlubinného vrtu KTB (200–125 mil. let, Wagner et al. 1997).

Modelování časově-teplotních cest bylo pro oba vzorky provedeno programem AFTSolve (Ketcham et al. 2000). Tento program zahrnuje žíhací funkci, která vyjadřuje relativní zkrácení délky uzavřených štěpných ploch v závislosti na čase, teplotě a na koncentraci chlóru v apatitu (Carlson et al. 1999, Donelick et al. 1999, Ketcham et al. 2000). Cílem modelování bylo určit časově-teplotní cestu pro oba vzorky tak, aby modelované rozdělení délek štěpných stop a stáří vzorku odpovídalo co nejvíce skutečně naměřeným hodnotám. Shoda mezi experimentálními výsledky a výsledky modelování byla hodnocena Kolmogorov-Smirnovovým testem (Ketcham et al. 2000). Výsledky hodnocení jsou vyjádřeny koeficientem správnosti fitu vzhledem k distribuci délek štěpných stop a koeficientem správnosti fitu vzhledem k průměrnému „apatitovému“ stáří. Oba koeficienty nabývají hodnot od 0,00 do 1,00, přičemž hodnoty vyšší než 0,05 jsou považovány za přijatelný fit, hodnota vyšší než 0,5 za dobrý fit. Podrobný popis modelování a testování shody změřených dat a modelu časově-teplotního vývoje apatitových zrn je uveden v práci Ketchama et al. (2000). Hlavním cílem bylo nalezení časového intervalu, ve kterém došlo k vynoření apatitu ze zóny úplného vyhojení štěpných stop, tj. z teplotního intervalu 100 – 120 °C (Dickin 1995).

V prvním kroku modelování byly jako výchozí časové a teplotní souřadnice modelu zvolen dvojnásobek hodnot „apatitového stáří“ a teplota 200 °C. Bylo předpokládáno, že po vynoření vzorku ze zóny úplného vyhojení docházelo k rovnoměrnému poklesu teplot až do současné doby. Maximální rychlost chladnutí horninového komplexu byla stanovena na základě doporučení autorů programu (Ketcham et al. 2000) a s přihlédnutím k výsledkům modelování chladnutí variské kůry (Kreuzer et al. 1989) na 10 °C/1 mil. let. Zvoleno bylo 10 000 iterací a metoda CRS (Constrained Random Search, Ketcham et al. 2000). Při těchto podmínkách nebylo dosaženo hodnot koeficientů pro dobrý fit, tj. hodnot vyšších než 0,5 ani po 10 000 iteracích. Nesoulad mezi experimentálními daty a modelem založeném na rovnoměrném poklesu teplot od doby vynoření vzorku ze zóny úplného vyžihání až po současnou dobu byl způsoben především menší délkou (větším zkrácením) měřených

štěpných stop ve srovnání s délkou teoretickou. Zkrácení délek štěpných stop naznačuje teplotní omlazení (zahřátí) apatitů v časovém intervalu mezi 182 ± 9 mil. let (vzorek ZA-28/4) a 171 ± 8 mil. let (vzorek ZA-28/2) a recentem. V druhém kroku modelování bylo proto jako okrajová podmínka zadáno opětne jednorázové zahřátí vzorku v různých obdobích mezi 182 – 0 mil. let. Maximální shody mezi experimentálními daty a modelem časově-teplotní historie, tj. téměř úplné shody experimentálních dat a modelu (koeficienty správnosti fitu blízké nebo rovné 1) bylo dosaženo již během prvních několika stovek iterací za předpokladu zahřátí obou vzorků v miocénu (obr. 24 B a 25 B).

Výsledky provedeného modelování časově-teplotního vývoje obou vzorků ukazují na jejich podobnou teplotní historii. Vzorek apatitu z nealterované jemnozrné biotitické pararuly (vzorek ZA-28/4) vystoupil ze zóny úplného vyhojení v časovém intervalu 260–240 mil. let (obr. 24 B), vzorek hydrotermálně alterované ruly (vzorek ZA-28/2) mezi 240 – 220 mil. let (obr. 25 B). Rozdíl v datování doby výstupu obou vzorků ze zóny úplného vyhojení (svrchní perm až střední trias) se pohybuje v rámci statistické chyby modelu. Je však třeba upozornit, že K/Ar stáří nejjemnějších frakcí nejmladších (porudních) illitů na ložisku Rožná se pohybuje v intervalu 240–230 mil. let (tato práce). Nelze proto vyloučit, že poněkud nižší stáří výstupu hydrotermálně alterované ruly ze zóny úplného vyhojení a nižší průměrné stáří apatitu odráží prohřátí vzorku v průběhu povariských hydrotermálních procesů. Vzhledem ke zjištění doby výstupu hornin ze zóny vyžihání (svrchní perm až střední trias) lze předpokládat, že studované horniny dosáhly současné hloubkové úrovně 900 m pod povrchem (teplota 25 °C) po erozi nejméně dvou kilometrů nadloží. Rychlost výzdvihu, eroze a ochlazování hornin ložiska Rožná zřejmě nebyla konstantní. Průběh modelových křivek časově-teplotního vývoje obou vzorků ukazuje na (1) rychlý výstup se zóny úplného vyžihání v období 260–240, resp. 240–220 mil. let, (2) pomalejší výzdvih a snižování teploty v období střední jury až spodní křídly (cca 200–100 mil. let), (3) mírné zrychlení výstupu a ochlazování kůry ve svrchní křídě (100–60 mil. let) a na (4) silné zanoření/prohřátí kůry v neogénu (20–10 mil. let) na teplotu max. 90 °C s následným rychlým poklesem teploty až do recentu.

Rychlý výstup moldanubické kůry v období svrchního permu (thuringu) a spodního triasu může být zřejmě spojován s periodou povariské transkurentní tektoniky, která se projevuje rozsáhlou reorganizací (výzdvihem, poklesem a posunem) korových bloků (Ziegler 1990). Projevem této tektonické fáze je v oblasti Českého masivu mimo jiné i ukončení sedimentace v převážné většině pozdně karbonských a permských pánví. V období střední jury až spodní křídly docházelo zřejmě pouze k pomalému zdvihu a ochlazování kůry moldanubika. Mírné zrychlení exhumace a chlazení ve svrchní křídě lze snad spojit

s výzdvihem bloků moldanubické kůry v tomto období. Zahřátí hornin moldanubika v oblasti ložiska Rožné v období neogénu lze velmi obtížně interpretovat. Je možné, že se jedná o artefakt použitého teplotně-časového modelu (Carlson et al. 1999), který nemá geologický význam. Další možností je zanoření a prohřátí korových bloků východního okraje moldanubika při vzniku miocénní karpatské předhlubně nebo při vzniku vnějších flyšových příkrovů.

Z hlediska vzniku mineralizace na ložisku Rožná spočívá přínos modelování teplotní historie apatitu v horninách moldanubika zejména ve stanovení doby vynoření horninového komplexu ze zóny vyhojení štěpných stop v apatitu. Vzhledem k tomu, že teplota hydrotermálních roztoků nemůže být nižší nežli teplota okolních hornin a vzhledem ke stanovení doby vynoření (thuring až spodní trias) je nutno předpokládat, že teplota vzniku uranové mineralizace datované mezi 280–260 mil. let (autun – saxon) nebyla nižší než teplota zóny vynoření, tj. nižší než 100–120 °C.

U/Pb-datování monazitu

U/Pb datování monazitu bylo provedeno jak v nealterovaných, tak v alterovaných horninách ložiska Rožná. Pro výpočet absolutního stáří, které se opírá o stanovení U, Th a Pb v monazitu, byl použit postup podle Montela et al. (1996) a výpočetní program podle Ludwiga (1980). Výsledky jednotlivých analýz jsou uvedeny v tabulce 22. Monazity v nealterovaných metamorfovaných horninách (biotitických a amfibol-biotitických rulách) obsahují mezi 2,1 až 6,0 hm. % ThO₂ a poměrně vysoké obsahy uranu (0,44–0,70 hm. % UO₂, tab. 22). Leichmann et al. (2002) udávají až 6,2 hm. % ThO₂ a 1,0 hm. % UO₂.

Radiometrické stáří monazitu v metamorfovaných horninách ložiska se pohybuje v širokém rozmezí od 480 ± 57 mil. let až do 324 ± 39 mil. let. Monazity datované v rozmezí cca 350–320 mil. let zřejmě indikují stáří hlavní fáze metamorfózy v podmínkách amfibolitové facie a jsou v dobré shodě s údaji řady jiných autorů. Starší data buď odrážejí stáří proterozoického nebo spodnopaleozoického protolitu nebo stáří starších metamorfních procesů.

Mimo monazitů v nealterovaných horninách se v alterovaných, tj. albitizovaných, chloritizovaných a hematitizovaných horninách ložiska Rožná vzácně vyskytuje i novotvořený monazit, který tvoří allotriomorfně omezená, velmi nepravidelná zrna, nejčastěji uzavíraná v jemnozrnných agregátech chloritu a albitu. Velikost těchto zrn se pohybuje v rozmezí 5–10 μm. Čtyři největší zrna monazitu byla vybrána pro datování metodou U-Pb

elektronovým mikroanalyzátozem. Pro analyzované monazity je ve srovnání s monazity v nealterovaných horninách charakteristický poněkud nižší obsah thoria (0,1–4,3 hm. % ThO₂) a nižší obsah uranu (0,1–0,4 hm. % UO₂). Nízký je v hydrotermálních monazitech i obsah yttria (0,21–0,28 hm. % Y₂O₃, tab. 23). Ve srovnání s vyššími obsahy uranu a yttria v metamorfních monazitech to znamená, že v průběhu hydrotermálních alterací zřejmě došlo k přesunu části U a Y do coffinitu, který tvoří na ložisku velmi významnou rudní fázi. Radiometrické stáří novotvořeného, hydrotermálního monazitu se pohybuje od 286 ± 66 mil. let do 260 ± 48 mil. let. Hodnota 286 ± 66 mil. let odpovídá stáří novotvořených draselných živců v předrudním stádiu vývoje uranové mineralizace (296–281 mil. let, tato práce).

Ostatní data získaná z hydrotermálních monazitů korespondují s intervalem hlavní fáze vzniku uranového zrudnění v období v období 270 ± 15 mil. let (konkordantní U-Pb datování uraninitu, Arapov et al. 1984) i s novějším datováním podle Andersona et al. (1988, 286–261 mil. let).

Výsledky studia hydrotermálního monazitu elektronovým mikroanalyzátozem jsou tedy v dobré shodě s výsledky dosaženými přesnějšími geochronologickými metodami a dokládají, že tato metoda může být použita i pro zjištění stáří hydrotermální mineralizace.

GRAFIT A ORGANICKÁ GEOCHEMIE BITUMENŮ

Grafit

Uhlíkaté látky biogenního charakteru jsou běžnou součástí mnohých sedimentárních a metasedimentárních hornin. V podmínkách regionální metamorfózy dochází k jejich grafitizaci, tj. ke změně struktury od více méně turbostratické, amorfní ke krystalické, hexagonální, grafitické. Tento proces byl studován v rámci různých metamorfních systémů metodami rentgenové difrakce (Landis 1971, Grew 1974, Itaya 1981), transmisní elektronové mikroskopie (Oberlin 1984, Duerbergue et al. 1987, Jehlička a Rouzaud 1990, Large et al. 1994) a Ramanovy mikrospektrometrie (Jehlička a Beny 1992, Kříbek et al. 1994, Spotl et al. 1998). Proces grafitizace je řízen chemickým složením organických prekursorů a teplotně-tlakovými podmínkami metamorfózy.

Uhlíkaté látky lze rozdělit do dvou základních skupin, na látky grafitizující a negrafitizující (Franklin, 1951). Toto dělení vychází z průběhu přeměny struktury organické hmoty při laboratorní pyrolýze za atmosférického tlaku. Rozdíl mezi těmito skupinami je závislý na chemické povaze prekursoru a později po dosažení teploty 1000 °C na preorientaci základních strukturních jednotek (ZSJ) (Oberlin 1992). Ve slabě metamorfovaných horninách mají grafitizující látky vzájemné uspořádání ZSJ více méně turbostratické. Při progresivní metamorfóze dochází k preferenční planární orientaci aromatických vrstev a později k růstu krystalitů. V regionálně metamorfovaných horninách byla zaznamenána přítomnost grafitu již v podmínkách facie zelených břidlic (Grew 1974, Buseck a Huang 1985, Oh et al. 1991).

Proces metamorfní grafitizace z oblastí různého typu metamorfózy byl poměrně široce studován. Naproti tomu možná alterace struktury grafitu v průběhu retrográdní metamorfózy nebo vlivem cirkulace hydrotermálních fluid je stále nedostatečně známým procesem. Řada autorů charakterizuje grafit jako chemicky a teplotně inertní, s neměnným strukturním uspořádáním do teplot přibližně 400 °C (French 1966, Frost 1979, Connoly a Cesare 1993). Některé novější studie naopak popisují alteraci grafitu za teplot značně nižších. Wang et al. (1989) například uvádí, že grafit může reagovat s hydrotermálními roztoky i za teplot kolem 250 °C. Obecně se předpokládá, že na alteraci grafitu může mít významný vliv uranová mineralizace, která způsobuje radiolýzu vody, a rovněž cirkulace hydrotermálních roztoků (Dubessy et al. 1988, Savary a Pagel 1997).

Studium uhlíkatých látek na lokalitě Rožná bylo zaměřeno na tento „zpětný“ proces grafitizace, na proces degradace grafitické struktury vlivem retrográdně-metamorfních přeměn.

Morfologie grafitu v okolních horninách ložiska a v zónách kataklazitů

Horniny ložiska Rožná, zejména biotitické pararuly, obsahují akcesorické množství grafitu (do 0,4 hm. % C), který tvoří typické lamely o velikosti až 0,2 mm. Vysoká maximální odraznost jednotlivých lamel ($R_{\max} = 10,5\text{--}13\%$, Kříbek a Uhlík 1987) a jejich silná anizotropie ($R_{\min} = 1,5\text{--}2,0\%$) svědčí o vysokém strukturním uspořádání grafitové struktury. Grafit se často vyskytuje v těch horninách, které obsahují vyšší množství pyrotinu nebo pyritu (příloha XI, obr. A.). Izotopové složení grafitu (-25 až -22 ‰, obr. 26) je stejné jako v ostatních biotitických pararulách moldanubika (Kříbek 1997) a indikuje organický původ uhlíku. Množství grafitu v zónách mylonitů a kataklazitů, na které je vázána uranová mineralizace je ve srovnání s okolními horninami daleko vyšší (1,0–3,5 hm. % C, Kříbek a Uhlík 1987). Grafitové lamely v málo tektonicky postižených partiích kataklazitů nesou často znaky mechanické deformace (příloha XI, obr. B).

Se stupňující se intenzitou plastické i křehké deformace dochází k mechanickému rozetření původních krystalů grafitu na černé, málo odrazné, submikroskopické částice bez zřejmého omezení, které tvoří shluky a pásy ve hmotě mylonitů a kataklazitů (příloha XI, obr. C, D). Náznaky rekrystalizace nebo novotvoření grafitu v mylonitizovaných či kataklazovaných horninách nebyly pozorovány. Mechanismus koncentrace grafitu v zónách mylonitů a kataklazitů lze sledovat na obrázcích C a D (příloha XI). V procesech plastické nebo křehce-plastické deformace je grafit spolu s jemnozrnnou světlou slídou koncentrován v plochách intenzivního stříhu a velmi často lemuje klasty o rozměrech až několik milimetrů, které jsou tvořeny slaběji tektonicky postiženými doménami horniny (příloha XI C). K této akumulaci grafitu a fylosilikátů do ploch intenzivního stříhu dochází mechanismem tlakového rozpouštění, ve kterém je přednostně rozpouštěn křemen (Passchier a Trouw 1996). Remobilizovaný křemen pak v těchto horninách velmi často tvoří drobné, až 0,0X mm mocné pásy paralelní s plochami C mylonitů. V pozdějším, křehkém stádiu deformace je grafit znovu mechanicky rekoncentrován a akumulován ve formě mocnějších pásků v základní matrix kohezních kataklazitů (příloha XI, obr. D).

Výsledky Ramanovy mikrospektrometrie

Uhlíkaté látky z kataklastických zón byly detailně studovány metodami Ramanovy mikrospektrometrie, práškové rentgenové difrakce i metodami transmisní elektronové mikroskopie. Ramanovou mikrospektroskopií byly studovány čtyři vzorky uhlíkatého materiálu (DR-1 až DR-4), které se výrazně liší charakterem Ramanových spekter (obr. 27). Velmi vysoký stupeň strukturního uspořádání byl zjištěn u vzorku DR-1, který byl odebrán z prakticky nealterovaného kataklazitu na zóně R1. Charakteristický poměr D1/G ploch pásů je 1,011 a poměr intenzit stejných pásů 0,427. Přítomnost pásů defektů D3 a D4 ve spektru vzorku DR-1 zjištěna nebyla, ale naopak je přítomen pás D2 o vlnočtu 1614 cm^{-1} . Ve spektru druhého řádu je nejintenzivnější dvojitý pás s vlnočty 2695 a 2730 cm^{-1} .

Další dva studované vzorky DR-2 a DR-3, odebrané rovněž z nealterovaných nebo málo alterovaných částí zóny R4 mají podobná Ramanova spektra. Poměr ploch pásů D1/G je 1,875 pro DR-2 a 1,994 pro DR-3, rovněž i poměry intenzit těchto pásů jsou přibližně stejné. Spektra uhlíkatých látek obsahují rovněž pás D2, ostatní pásy defektů D3 a D4 zjištěny nebyly. Charakter spekter všech tří vzorků odpovídá strukturně velmi dobře uspořádané grafitové struktuře, jak je to běžné v horninách amfibolitové a vyšší facie.

Na rozdíl od předcházejících vzorků byl vzorek DR-4 odebrán ze zóny z kataklazitů zóny R1 silně alterovaných hydrotermálními roztoky. Pro tento vzorek uhlíkaté hmoty je naopak charakteristický velmi nízký stupeň strukturního uspořádání. Ve spektru jsou přítomné velmi široké pásy defektů D1, D3 a D4. Pás D2, typický pro látky středního stupně strukturního uspořádání, naopak přítomen není. Toto spektrum je velmi podobné spektrům málo uspořádaných uhlíkatých substancí a připomíná Ramanova spektra příbramských anthraxolitů (Jehlička et al. 1997; Kříbek et al. 1999). Pološířka hlavního pásu defektů D1 je 157 cm^{-1} a charakteristický poměr ploch pásů D1/G je 1,398. Rovněž spektrum druhého řádu je značné „nevyvinuté“ a jednotlivé pásy se navzájem překrývají.

Výsledky práškové rentgenové difrakce

Stejně vzorky, které byly studovány metodou Ramanovy mikrospektrometrie byly studovány práškovou rentgenovou difrakcí. RTG difraktogram velmi dobře uspořádané grafitové struktury je charakteristický intenzivní reflexí plochy (002) v oblasti $26,5^\circ 2\theta$, která odpovídá hodnotě $d = 3,353\text{ nm}$. Při snižování stupně strukturního uspořádání grafitu (nebo při snižování velikosti grafitických částic třením, Landis 1971) se hodnoty reflexe plochy (002)

posouvají k vyšším hodnotám 2θ (28–29°, $d = 3,38\text{--}3,39$ nm). Na obrázku 28 je znázorněn rtg. difraktogram vzorku DR-1 a vzorku DR-4 z ložiska Rožná. Pro srovnání je na stejném obrázku znázorněn i difraktogram referenčního, dobře uspořádaného grafitu z grafitového ložiska Městský Vrch u Českého Krumlova. Z obrázku vyplývá, že poloha reflexe plochy (002) grafitu ze vzorku DR-1, odebraného v málo alterované části kataklastické zóny, je téměř stejná jako poloha stejné plochy referenčního, dobře uspořádaného grafitu. Naproti tomu poloha reflexe plochy (002) uhlíkaté hmoty vzorku DR-4, odebraného z hydrotermálně alterované části zóny, indikuje pokles stupně strukturního uspořádání. Výsledky rentgenové difrakční analýzy tak plně podporují výsledky dosažené při studiu krystalinity grafitu na ložisku Rožná Kříbkem (1981) i výsledky, kterých bylo dosaženo Ramanovou mikrospektrometrií.

Výsledky transmisní elektronové mikroskopie (TEM)

Metodou TEM byly studovány dva vzorky, a to vzorek grafitu z nealterované části zóny 1-20-63 (DR-1) a vzorek ze stejné zóny, ovšem z její alterované části (DR-4). Pro vzorek DR-1 jsou z výsledků studia metodou transmisní elektronové mikroskopie technikou vysokého rozlišení (TEMVR) charakterické dokonalé, planárně uspořádané uhlíkaté vrstvy (příloha XII, obr. A). Stupeň strukturního uspořádání odpovídá takřka dokonalé struktuře grafitu, naměřenému Ramanovu spektru i rtg difraktogramu. Rovněž výsledky strukturní analýzy metodou elektronové difrakce (SAED) potvrzují vysoký stupeň strukturního uspořádání. Na difraktogramu jsou pozorovatelné více méně bodové reflexe 100, 101, 110 a 112.

Oproti tomu je vzorek DR-4 značně strukturně i mikrotexturně heterogenní. Dle předchozího studia Ramanovou mikrospektroskopií jsme očekávali strukturu výrazně neuspořádanou, přítomnost izolovaných, navzájem neorientovaných základních strukturních jednotek (ZSJ) nebo omezených domén molekulární orientace. Studium TEMVR byla ovšem zjištěna přítomnost lamelárních zón s více méně grafitickou strukturou, blízko vzorku DR-1 a zón naopak s nízkým stupněm strukturního uspořádání, kde se jednotlivé ZSJ propojily v domény molekulární orientace (příloha XII, obr. B). Polyaromatické roviny jsou paralelní, ale zprohýbané. Difraktogram obsahuje modulace pásů 11, reflexe 110 a 112.

Řada autorů uvažuje o úloze oxidace grafitu v procesech vzniku uranového zrudnění typu „unconformity“ (Kyser et al. 1989, Kotzer a Kyser 1990). Uvedení autoři předpokládají, že v procesu oxidace grafitu dochází k postupnému snižování stupně uspořádání jeho krystalové struktury za vzniku amorfnní uhlíkaté fáze. Komninou a Sverjensky (1996) však prokázali, že přítomnost grafitu jako redukčního činidla není pro vznik uranové mineralizace na těchto ložiscích nezbytná. Navíc, reakce grafitu s vodou je při nízkých teplotách, při kterých vznikala uranová mineralizace na ložisku Rožná (100–150 °C) extrémně pomalá, vzhledem k vysoké aktivační energii hydrolýzy (Ziegenbein a Johannes 1980, Dubesy et al. 1989).

Je proto pravděpodobné, že ke snížení krystalinity grafitu v kataklastických zónách došlo již dříve, v hydrotermálních procesech spojených s retrográdním stádiem metamorfního vývoje (350–450 °C, tato práce), nebo ve stádiu předrudních alterací, tj. v průběhu předrudní albitizace a hematitizace, ve kterém lze teploty hydrotermálních roztoků odhadnout na základě chloritových termometrů a studia fluidních inkluzí, na 250–350 °C (tato práce).

Tomuto závěru odpovídá i zjištění, že mezi stupněm strukturního uspořádání grafitu a koncentrací uranu nebyl na ložisku nalezen žádný vztah (tab. 25).

Bitumeny

Uranová ložiska velmi často obsahují pevné bitumeny, jejichž vznik je většinou spojován s radiační polymerizací plyných nebo kapalných organických látek v hydrotermálních fluidech (Kříbek et al. 1999). Množství pevných bitumenů na ložisku Rožná je ve srovnání s jinými uranovými ložisky malé (< 0,1 obj. % zrudnělých kataklazitů, Kříbek 1995). Vzhledem k velmi malým rozměrům akumulací bitumenů i vzhledem k jejich těsné asociaci s převládajícím grafitem nebylo pro jejich studium možné použít celé škály metod organické geochemie. Předmětem studia byly proto pouze morfologické a optické vlastnosti pevných bitumenů a organické látky, které bylo z těchto bitumenů možno extrahovat chloroformem a identifikovat metodami plynové chromatografie a hmotové spektrometrie.

Morfologie pevných bitumenů v zónách kataklazitů

Pevné bitumeny tvoří na ložisku Rožná až 1 mm velké, globulární, nepravidelně omezené nebo nitkovité útvary v silně zrudnělých polohách. Vyskytují se nejčastěji v bezprostřední

blízkosti (na povrchu) akumulací uraninitu (příloha XI, obr. E a F), nebo tvoří v karbonátové žilovině samostatné útvary, které uzavírají úlomky uraninitu, coffinitu a (Zr,U)-silikátů (příloha VII, obr. E a F). V odraženém světle mají tyto útvary střední odraznost ($R_{\max} = 7-9\%$) a na rozdíl od grafitu nevykazují optickou anizotropii. Na základě studia rudních paragenezí se lze domnívat, že tyto pevné bitumeny vznikaly těsně po vzniku hlavní části uranové mineralizace.

Extrahovatelné bitumeny v horninách ložiska

Extrahovatelné organické látky byly na ložisku Rožná získány ze vzorku silně grafitizovaného, chloritizovaného a zrudnělého kohezního kataklazitu. Pro extrakci bylo použito 800 g horniny, která byla před vlastní extrakcí rozdrovena na velikost pod 2 mm, promývána chloroformem na fritách k odstranění povrchové kontaminace, následně homogenizovaná v achátovém mlýnu na analytickou jemnost ($< 0,063$ mm) a po částech extrahovaná v Soxhletově přístroji po dobu 24 hodin. Celkové množství extrahovaných organických látek bylo extrémně malé ($40 \mu\text{g} \cdot 100^{-1}$ g horniny). Záznam celkového iontového proudu extrahovatelných organických látek (rekonstruovaný chromatogram) je uveden na obrázku 29 A. Spektrum je typické přítomností značného množství alkylderivátů benzenu, indanu, naftalenu a malým množstvím alkylderivátů antracenu. Mimo to byly ve spektru identifikovány alifatické uhlovodíky v rozsahu $n\text{-C}_9$ až $n\text{-C}_{27}$ a izoprenoidní uhlovodíky (markery) fytan a pristan, které vznikají rozpadem molekuly chlorofylu a jiných rostlinných barviv a jsou považovány za indikátory organického původu uhlovodíků. Typickým rysem chromatogramu je chromatografická obálka, tj velké množství nerozlišených alicyklických a aromatických molekul v oblasti $n\text{-alkanů}$ C_{16} až C_{21} a výrazný pík oktaedrické síry.

Spektrum extrahovatelných látek z hornin ložiska Rožná je velmi podobné spektru extrahovatelných organických látek z uranového ložiska Příbram (Kříbek et al. 1999). Spektra tohoto typu, charakteristická zvýšeným množstvím alkylderivátů aromatických uhlovodíků, alkylderivátů indanů a zejména chromatografickou obálkou v rozmezí $n\text{-C}_{16}$ až $n\text{-C}_{21}$ jsou na hydrotermálních ložiscích uranu, olova a zinku, zlata, cínu a wolframu považována za výsledek hydrolytické disproportionální reakce organické hmoty, při které dochází k vzájemné výměně vodíku a kyslíku mezi hydrotermálním roztokem a organickými molekulami (Price a DeWitt 2001). Častou přítomnost pevných bitumenů na ložiscích uranu je pak možno vysvětlit radiační polymerizací těchto produktů (Kříbek et al. 1999).

Vzhledem k přítomnosti biomarkerů, fytanu a pristanu, je možno předpokládat, že zdrojem organických molekul na ložisku Rožná byly produkty organické diagenézy svrchně karbonských a permských limnických formací Českého masivu. Pro srovnání je na obrázku 29 B uvedeno spektrum organických látek, extrahovaných z nodule uranonosného bitumenu z permských hornin rudnického horizontu podkrkonošského pánve. Chromatografické spektrum extrahovatelné části tohoto pevného bitumenu je stejně jako spektrum extrahovatelných látek z hornin ložiska Rožná typické zvýšeným množstvím alkylderivátů aromatických uhlovodíků přesto, že matečné horniny rudnického horizontu obsahují převážně alifatické uhlovodíky (obr. 29 C). Podobá změna, tj. cyklizace, aromatizace a alkylace původně alifatických látek byla popsána na uranovém ložisku Hamr Kříbkem (1981, 1997).

Izotopové složení uhlíku organické hmoty karbonských a permských limnických sedimentů Českého masivu se pohybuje v přibližně stejném rozsahu jako izotopové složení grafitu v horninách moldanubika (obr. 26). Izotopického složení obou typů materiálů proto nelze použít k rozlišení degradačních produktů grafitu a produktů radiační polymerizace organických molekul v hydrotermálním systému.

KATODOVÁ LUMINISCENCE KARBONÁTŮ

Na ložisku Rožná bylo staršími autory rozlišeno několik generací karbonátů, které tvoří součást starší (předuranové) karbonát-sulfidické mineralizace, předrudního, rudního a porudního uranonosného stádia (karbonáty K1–K6, viz obr. 7) i součást mladší, křemen-karbonát-sulfidické mineralizace (karbonát K7, viz obr. 7). Makroskopické rozlišení jednotlivých generací karbonátů je velmi obtížné a v řadě případů téměř nemožné. Chemické složení karbonátů je pro jejich zařazení v paragenetických schématech pouze přibližným vodítkem. Předuranová, karbonát-sulfidická mineralizace je typická výskytem sideritu, ankeritu, a méně i kalcitu. Karbonáty předrudního, rudního i porudního stádia uranové mineralizace jsou dolomity nebo kalcity, karbonáty mladšího, křemen-karbonát-sulfidického zrudnění jsou kalcity (tab. 26).

Vzhledem k obtížnosti rozlišit jednotlivé generace karbonátů na ložisku Rožná bylo pro studium paragenetických vztahů a pro výběr vzorků k izotopickým analýzám použito metod katodové luminiscence (CL). Touto metodou byly sledovány luminiscenční vlastnosti karbonátů předuranové karbonát-sulfidické, uranové mineralizace i pouranové, křemen-karbonát-sulfidické mineralizace.

Karbonáty karbonát-sulfidické mineralizace

Karbonáty této mineralizace jsou tvořeny nejméně třemi různými generacemi s rozdílnou intenzitou luminiscence. Vzájemný vztah jednotlivých generací karbonátů je zachycen v příloze XIII (obr. A). Jádru krystalu je tvořeno nejstarším sideritem, který nevykazuje luminiscenci, je proto tmavý (1). Toto tmavé jádro je obrůstáno poměrně úzkou zónou karbonátu s červenou luminiscencí (2). V rámci této zóny je rovněž patrná oscilační zonálnost. Vnější zóna je pak tvořena karbonátem s intenzivní oranžovou luminiscencí (3). Z genetického hlediska je důležitý vzájemný vztah jednotlivých zón. Vztah centrální zóny bez luminiscence (1) a červené zóny, která ji lemují (2), je možno dobře pozorovat v levé polovině snímku. Ve spodní části snímku je hranice mezi oběma zónami poměrně ostrá. Ve svrchní části je jejich kontakt difúzní, karbonát s červenou luminiscencí proniká podél krystalografických ploch do původního sideritu. Na křížení jednotlivých štěpných trhlin vytváří nepravidelná hnízda a částečně siderit nahrazuje. Kontakt mezi karbonátem 2 a 3 je zřetelně korozivní. Nejmladší karbonát s oranžovou luminiscencí (karbonát 3) rozpouští a koroduje starší červený karbonát 2. Relikty karbonátu 2 jsou místy patrné jako tzv. „ghost“

struktury v mladším karbonátu 3. Rovněž tento nejmladší karbonát proniká podél štěpných ploch do obou starších generací. Tato struktura dokumentuje, že jednotlivé mladší generace karbonátu reagovaly se staršími generacemi, rozpouštěly je a zatlačovaly. Fotografie zastihuje tento proces v poměrně ranném stádiu, kdy vztahy mezi jednotlivými generacemi jsou ještě poměrně dobře patrné.

Karbonáty uranové mineralizace

Poměrně komplikovanou stavbu karbonátů, které tvoří součást předrudního, rudního i porudního stádia uranové mineralizace, dokumentují obrázky B a C v příloze XIII. Na obrázku B jsou zachyceny nejméně dvě generace karbonátů. Starší, předrudní karbonát (1) je na některých místech zcela zatlačován mladým, porudním karbonátem. V mladším, porudním karbonátu (2) je často zachována „ghost“ struktura staršího karbonátu, která je tvořená drobnými inkluzemi silikátů a hematitu. Nejstarším karbonátem na snímku C (příloha XIII) je pravděpodobně velmi tenká zóna těsně porudního karbonátu s červenou CL (1) lemující zrna uraninitu (černá oblast v pravé části fotografie). Na tuto zónu narůstá mladší (porudní) kalcit 2 s jasně oranžovou CL. Morfologie vnějšího okraje této zóny ukazuje, že pravděpodobně krystalizovala do volného prostoru, což ukazuje na hydrostatické podmínky vzniku uranové mineralizace. Následující ještě mladší karbonát (3) vykazuje červenou CL (v pravé horní části snímku). Tato generace karbonátů je typická nezřetelnou zonální stavbou. Z morfologie tohoto typu karbonátu vyplývá, že i tato generace krystalovala do otevřeného prostoru. Nejmladší, špinavě oranžové karbonáty poslední zóny (4) pravděpodobně vyplnily volný prostor zbývající po krystalizaci karbonátů 2 a 3. Ve druhé a třetí generaci karbonátů se často jako uzavřeniny vyskytují polygonální, místy hexagonální útvary tvořené rovněž karbonátem. Na snímku jsou označeny indexem Ps. Tyto útvary mají výrazně vyvinutou zonální stavbu se středem vykazujícím oranžovou CL a lemem s jasně oranžovou CL. Hexagonální průřezy a tvary dalších zrn pozorovaných na jiných místech tohoto vzorku naznačují, že se pravděpodobně jedná o pseudomorfózy karbonátu po křemenu.

Karbonáty křemen-karbonát-sulfidické mineralizace

Tyto karbonáty se od karbonátů uranonosného hydrotermálního stádia liší především svojí intenzivnější, jasně oranžovou luminiscencí. V některých případech byla pozorována jejich charakteristická zonální stavba (příloha XIII, obr. D). Zonální stavba, kterou je možno označit

jako oscilační, je podmíněna opakovaným střídáním velmi tenkých zón s proměnlivou intenzitou luminiscence a dokumentuje velmi rychlé střídání podmínek, za kterých karbonáty vznikaly. Oscilační stavbu křemene v porudní, křemen-karbonát-sulfidické mineralizaci popisují i Vosteen a Weinold (1997). V levém horním rohu fotografie je patrné další zonální zrno s poněkud odlišnou, světlejší luminiscencí. Hranice jednotlivých zón jsou ostré bez stop rozpouštění nebo koroze. Tmavé drobné objekty ve spodní pravé části fotografie jsou drobné uzavřeniny sulfidů. Pro srovnání je stejné zrno vyfotografováno v polarizačním mikroskopu ve zkřížených nikolech (příloha XIII obr. E). Ze srovnání obou snímků je zřejmé, že zonální stavba je patrná pouze na CL snímku.

Vztahy mezi jednotlivými generacemi karbonátů

Zřetelně definované struktury jednotlivých generací karbonátů jsou v dnes přístupných částech ložiska Rožná velmi vzácné. Daleko častěji dochází k několikanásobnému zatlačování a korozi starších generací generacemi mladšími, takže rozlišení jednotlivých generací karbonátů pro účely geochemického nebo izotopového studia je bez jejich studia CL nemožné. Příkladem může být katodoluminiscenční profil vzorku výplně mineralizované karbonátové žíly dokumentované na 24. patře dolu Rožná I, která je tvořena řadou přibližně paralelních, poměrně jasně ohraničených zón karbonátů různých generací (příloha XIV, A, B). Jedná se o žílu předuranové, siderit-sulfidické mineralizace, která byla znovu otevřena v průběhu vzniku následného uranonosného stádia a pravděpodobně znovu reaktivována v pouranovém, pozdním křemen-karbonát sulfidickém stádiu, jak o tom svědčí přítomnost velmi mladého barytu a chalcedonového křemene. Katodoluminiscenční profil částí žilné struktury je uveden v příloze XIV B. Profil začíná zónou 1, která je tvořena relativně homogenním oranžovým kalcitem (kalcitem 2), který v sobě uzavírá inkluze staršího karbonátu 1 (siderit? ankerit?) téměř bez luminiscence. Dále pokračují jednotlivé fotografie CL profilu do zóny 2 s reliktní zonální stavbou, kde světle oranžový karbonát 2 postupně proniká a zatlačuje starší karbonát bez luminiscence. Na této stavbě jsou patrné výrazné známky koroze. Na relikty zonální stavby navazuje zóna 3, která je tvořena nehomogenním skvrnitým karbonátem s variabilní luminiscencí. Dále následuje zóna 4, která je tvořena kalcitem se světle oranžovou luminiscencí (karbonát 3), který postupně proniká a nahrazuje okolní starší fáze. Hranice mezi oranžovým kalcitem a nehomogenním karbonátem je difúzní, což dokumentuje nahrazování okolních fází. První řádek fotografií končí výskytem karbonátu bez luminiscence (karbonát 1, zóna 5). Tato zóna je intenzivně rozrušována žilkami světlého

kalcitu, které pronikají podél štěpných ploch a postupně přechází do zóny 6, která je tvořena tmavým karbonátem s hojnými žilkami mladšího světle oranžového kalcitu 3, který v další části profilu vytváří relativně masivní akumulace. Celou tuto stavbu protíná mladší velmi světlá žila kalcitu (kalcit 4). Sled fotografií dále pokračuje hojným výskytem světlých kalcitových žilek, které opět pronikají karbonátem bez luminiscence (zóna 7). Tato stavba pokračuje i na počátku třetího řádku fotografií, kde na ni navazuje zóna tvořená světle oranžovým kalcitem 3 (zóna 8), která obsahuje i malé útvary červeného karbonátu. Hranice mezi zónou 8 a následující zónou 9 je relativně ostrá, zatímco hranice mezi zónou 7 a 8 je nezřetelná, difúzní. Zóna 9 je tvořena tmavým karbonátem, který je zatlačován tenkými žilami mladšího karbonátu 3. Na pravém okraji této zóny se objevují obláčkové akumulace světle žlutého kalcitu 4(?). Na tuto zónu opět navazuje karbonát bez luminiscence (karbonát 1), protkaný žilkami karbonátů 2 a 3.

Ze srovnání makrofotografie (příloha XIV obr. A) a CL-profilu (příloha XIV, obr. B) vyplývá poměrně značný nesoulad v pozorovaných makroskopických strukturách a CL charakterem vzorku, který je způsoben postupným rozpouštěním a zatlačováním staršího karbonátu (sideritu? ankeritu?) bez luminiscence nebo s velmi slabou luminiscencí, mladšími generacemi kalcitu. Tyto výsledky nabádají k opatrnosti při zařazení jednotlivých druhů karbonátů v paragenetických schématech i při interpretaci izotopového složení uhlíku, kyslíku a stroncia karbonátů. Mnohonásobné zatlačování jednotlivých generací karbonátů a v řadě případů i jejich oscilační stavba dokládají velmi složitý vývoj hydrotermálního systému na ložisku Rožná, ve které docházelo k několikanásobnému rozpouštění a krystalizaci karbonátů a zřejmě i křemene.

DRUHOTNÉ MINERÁLY NA LOŽISKU ROŽNÁ

V letech 2000–2002 bylo na patrech 18 až 24 uranového ložiska Rožná provedeno studium druhotných minerálů. Cílem studia byl popis pozorovaných asociací recentních i subrecentních druhotných minerálů a v neposlední řadě i objasnění jejich vzniku. Tento výzkum měl přispět k prognóze reakcí v systému voda-hornina po zatopení důlních prostor. Vzhledem k možným environmentálním rizikům byla hlavní pozornost zaměřena především na druhotné nerosty obsahující uran.

Navštívené partie ložiska byly dobývány relativně nedávno, což je pro vznik druhotných nerostů nepříznivé. Primární mineralizace se zde vyskytuje především v rozptýlené formě. Množství sulfidů i karbonátů v surovině i v okolních horninách je malé a tomu odpovídá i řídký výskyt druhotných nerostů. Dříve vydobyté prostory nebylo možné navštívit z bezpečnostních důvodů. Druhým důvodem, který rovněž omezil zvětrávání sulfidů, je poměrně suché prostředí navštívených důlních prostor.

Seznam do té doby známých druhotných nerostů uranu z ložiska Rožná uvádí Sejkora (1994). Patří mezi ně andersonit, autunit, curit, fosfuranylit, liebigit, metaautunit, schröckingerit, sodium-zippeit, torbernit, uranophan a uranopilit. Pauliš (1993) uvádí další sekundární minerál, volborthit, vzniklý na puklinách karbonátové žiloviny, která obsahovala masivní berzelianit. Z tohoto výčtu je jasné, že pozornost upoutaly především vzácnější minerály uranu, nápadné svou barevností. Nicméně studium jmenovaných minerálů nebylo nikdy provedeno detailně, a rovněž nebyla provedena žádná studie týkající se genetických vazeb sekundární mineralizace.

Druhotné minerály, které byly nalezeny a studovány během tohoto výzkumu, jsou uvedeny v tabulce 27. Minerály jsou rozděleny do tří paragenetických skupin: (1) jarositové minerály, (2) minerály uranu a (3) snadno rozpustné sulfáty.

Podmínky zvětrávání

Druhotné minerály potřebují pro svůj vznik potřebné prvky a vhodné podmínky. Vhodnými podmínkami jsou především přítomnost kyslíku, dostatečná vlhkost, teplota, určité pH (většinou nízké) a čas. Nezbytná je i přítomnost speciálních iontů, které katalyzují či stabilizují vznik (příp. rekrystalizaci) té či oné krystalové struktury. Z důvodů uvedených výše není ložisko Rožná ideální pro výskyt široké škály druhotných nerostů, tak jako např. uranová ložiska jáchymovského rudního revíru (Ondruš et. al 1997a, b).

Mechanismy, kterými se vytvářejí sekundární minerály jsou často komplikované, mnohastupňové a ve většině případů je nutný i určitý startovací proces. Obvykle, stejně jako na ložisku Rožná, to bývá větrání markazitu nebo pyritu.

Markazit větrá podstatně snadněji a rychleji než pyrit a katalytická reakce (katalyzátorem je kyselina sírová) způsobí, že i malé množství markazitu urychlí větrání pyritu. Takto jednou spuštěný rozkladný proces už nelze nikdy úplně zastavit, pouze zpomalit. Na začátku rozkladného procesu markazitu (pyritu), při nepřítomnosti dalších látek, probíhá oxidace FeS_2 vzdušným kyslíkem za přítomnosti vody (i ve formě vzdušné vlhkosti). Síra postupně mění svůj oxidační stav. Pokud není reakce příliš spontánní, lze zaznamenat výskyt přírodní elementární síry na silně korodovaných partiích sulfidů. V případě rychlejších reakcí je množství tohoto oxidačního stupně síry malé a síra přechází prakticky kvantitativně do oxidačního stupně VI. Takový proces se projeví zvětšováním objemu agregátů zrn větrajících sulfidů, jejich popraskáním a rezavými povlaky amorfních hydroxo-sulfátů Fe^{3+} . Tyto povlaky vznikají následkem postupné oxidace iontů Fe^{2+} na Fe^{3+} , kompenzované změnou oxidačního stavu síry. V slabě kyselém a neutrálním prostředí (pH = 4,5–7,0) jsou ionty Fe^{3+} v roztoku nestabilní a železo se sráží ve formě složitých hydroxo-sulfátů. Hydrolyzou se uvolní kyselina sírová, která zůstává v roztoku a urychluje další větrání FeS_2 , dalších přítomných sulfidů nebo i rozklad karbonátů, případně i silikátů a oxidů. Tak se do roztoku dostávají i další ionty, které umožňují vznik dalších druhotných minerálů. Oxidace síry vede ke vzniku širokého spektra rozpustných i málo rozpustných sulfátů. Běžně se vyskytuje například sádrovec, který na ložisku Rožná tvoří izolované drobné krystalky nebo shluky krystalů, pro které Ca^{2+} poskytly svým rozkladem karbonáty (příloha XV, obr. G). Ve srovnání se sádrovcem se na ložisku v daleko větší míře vyskytují mirabilit a epsomit.

Popis druhotných fází

Minerály skupiny jarositu

Na ložisku Rožná se na stěnách chodeb v místě výskytu markazitu a pyritu objevují nejprve rezavé povlaky. Jejich mocnost na důlních chodbách časem postupně roste. Mohou se tak vytvářet až práškovité nebo hrudkovité agregáty světle rezavé až rezavé barvy. Jedná se o rtg amorfní fáze, která pravidelně vykazují v rtg. difrakčních práškových záznamech nízké neostře difrakce v oblastech 7,7 až 8,0 nm, 7,2 až 7,3 nm a 3,15 nm. Obsahují vždy jako hlavní prvky S, Fe a Al a dále malé množství U a Mg. Podle kvalitativní analýzy je poměr

těchto prvků přibližně stejný. Jedná se pravděpodobně o gely amorfních hydroxo-sulfátů Fe^{3+} a Al^{3+} s uranem a hořčíkem, které obsahují krystalizační jádra, jejichž odrazem jsou výše zmíněné rtg. difrakce. Tyto gely jsou zárodečnou hmotou pro vznik alunitu nebo jarositu a na ložisku Rožná z nich jarositové minerály skutečně postupně rekrystalizují na zemitou hmotu za přínosu Na a K uvolněných rozkladem živců. Všechny gely obsahují současně Na a K, i když v různých poměrech. Kvalitativní rtg. fázová analýza potvrdila, že se jedná většinou o natrojarosit, nicméně byla potvrzena i přítomnost jarositu. Z porovnání jejich rtg. práškových difrakčních záznamů vyplývá značná neuspořádanost jejich krystalových struktur. Typy nejhůře uspořádané vykazují i nízké difrakce 7,9 nm a 7,3 nm. Difrakce 3,15 nm dokonce koinciduje s difrakcí jarositových minerálů. Rekrystalizací těchto minerálů muselo dojít k uvolnění a možná i odnosu Al, U a Mg, které ve více uspořádaných typech už detekovány nebyly.

Minerály uranu

Hydroxo-sulfáty

Pokud jsou v dosahu zvětrávacích procesů žilky nebo pukliny s uranovým zrudněním, mohou být makroskopickým indikátorem zrudnění žluté výkvěty na stěnách chodeb, přísně vázané na zrudněnou puklinu (Příloha XIII, obr. F). Tyto výkvěty jsou většinou zemité nebo jemně krystalické. Mají různé tóny žluté od světle sírové přes sytě žlutou až po oranžově žlutou. Světlejší barva obvykle indikuje jemnozrnnější agregát. Zabarvení do hněda nebo rezava je způsobeno mechanickou příměsí hydratovaných sloučenin trojmocného Fe. Výkvěty bývají pravidelně doprovázeny sádrovcem, se kterým mohou i srůstat.

Popisované výkvěty převážně reprezentují minerály ze skupiny zippeitu. Ve starší literatuře byly takové výskyty interpretovány jako minerál zippeit. Teprve v nedávných studiích Ondruše et al. (1997a, b) bylo zjištěno, že se jedná o tři až čtyři samostatné minerály. V současnosti se zdá, že jde o ještě větší strukturně i chemicky velmi komplikovanou skupinu minerálů stejného vzhledu, navíc patrně i s možností přechodů v chemickém složení.

Na ložisku Rožná byl pozorován především sodium-zippeit, většinou obsahující vedle Na současně také K nebo Mg (příloha XV, obr. B, D a E). Byl zde nalezen i rabejacit, který je vlastně Ca analogem zippeitu (příloha XV, obr. C). I v případě rabejacitu byla potvrzena přítomnost malého obsahu Mg. Dalším minerálem, patřícím do této skupiny je nedávno popsán minerál marecottit (příloha XV, obr. F), tvořící Mg obdobu zippeitu, ale strukturně

odlišnou od magnesium-zippeitu. Tato fáze byla již dříve nalezena v Jáchymově při výzkumu druhotných minerálů a předběžně popsána Ondrušem et al. (1997a) pod pracovním názvem "pseudo-zippeit(Mg)". Zdaleka nejvýznamnějším zástupcem této skupiny je na ložisku Rožná klasický zippeit, který byl potvrzen jen na jednom vzorku, zato čistý a neobsahující nic mimo K a malého množství Mn. Poměrně často se vyskytují i mechanické směsi těchto minerálů, a to vždy sodium-zippeit buď s rabejacitem nebo s marcottitem. Také často srůstají se sádrovcem.

Karbonáty uranu

Další skupinou druhotných minerálů uranu na ložisku Rožná jsou hydratované uranyl-karbonáty (schröckingerit a andersonit). Vyskytují se vedle sebe i společně ve směších. Schröckingerit vytváří nápadné charakteristické jemně šupinkaté, měkké až rozpadavé zemité agregáty světle žluté barvy, často mírně nazelenalé, složené z malých šestibokých tenkých tabulek (příloha XV, obr. A). Typický je pro něj silný hedvábný lesk na bazálních plochách jednotlivých tabulek. Pokud je srůstlý s andersonitem, tak tento výrazný lesk mizí a agregáty se stávají kompaktnějšími. Čistý andersonit je také zelenavě žlutý, má však skelný lesk a sklovitý vzhled. Oba se vyskytují běžně poblíž minerálů zippeitové skupiny, které slouží jako zdrojový materiál pro jejich vznik. Tyto dva typy však spolu nikdy nesrůstají. Schröckingerit a andersonit se nacházejí na počvách důlních chodeb pod místy, na nichž zippeity vykvétají a ze kterých výkvěty opadávají. Působením důlních vod obsahujících $(\text{HCO}_3)^-$ a Ca^{2+} ionty pak tyto výkvěty na počvách hydrolyzovaly a uvolněné ionty $(\text{UO}_2)^{2+}$ se vážaly do stabilnějších a snadno mobilních komplexů sodno-vápenatých uranyl-karbonátů. Z krystalizačních roztoků těchto komplexních karbonátů, v silně větraných částech důlních chodeb, se okamžitě vytvářely schröckingerit i andersonit. Pro vznik těchto minerálů je tedy nezbytná přítomnost alespoň malého množství karbonátů. Schröckingerit navíc obsahuje i sulfátový iont, což přesně odpovídá tomu, že se často vyskytuje blíže zippeitům než andersonit.

Snadno rozpustné sulfáty

Poslední skupinou druhotných minerálů jsou snadno rozpustné sulfáty Na, Mg, Fe, (Ca, K). Nejhojnější z nich je mirabilit (příloha XV, obr. H). Vytváří čiré, zprohýbané kostrovité jehlicovité krystaly, které jsou už v podzemí nápadné svým silným skelným až hedvábným leskem. Vzniká v místech snadnějšího odparu vody, kde dojde k lokálnímu zvýšení

koncentrace solí v roztoku, tj. hlavně na chodbách s průvanem a v nich především na počvě nebo podél odvodňovacích stružek. Na stěnách chodeb se vyskytuje o něco řidčeji a to v místech s hojnějším výskytem puklin a prasklin. Přesto na některých místech vytváří plísním podobné potahy až 10 cm mocné, tvořené nepravidelnými jehlicemi subparalelně orientovanými kolmo ke stěně, tj. k povrchu, na kterém dochází k odpařování a kde silně lokálně stoupá koncentrace roztoku. Mirabilit i celá tato skupina minerálů tak dokládá relativní deficit karbonátů oproti sodíkovým iontům, které jsou poměrně bohatě přítomny ve skalní vlhkosti.

Druhým nejhojnějším zástupcem této skupiny je epsomit. Vytváří buď tenké bílé jehlice nebo i kůry. Nikdy nevytváří směsi s mirabilitem, ale v jednom případě byl ve směsi s pentahydritem a wattevillitem, což je dosud nedostatečně popsáný minerál. Další zástupce těchto síranů, polyhalit, byl určen jen v jednom vzorku, ve směsi se sádrovcem jako bělavé kuličky na puklině. Ve směsích se všemi těmito sulfáty se může vyskytovat i sádrovec. Thenardit, který zde byl také určen, a vytváří mléčně bílé jehlice, ale nemusel vzniknout v podzemí dolu. Mohl vzniknout až v laboratoři z mirabilitu, který velice snadno ztrácí veškerou svou vodu pouze účinkem nižší vzdušné vlhkosti. Izotopové složení sulfátové síry rozpustných sulfátů ($\delta^{34}\text{S} = -1,4$ až $-3,5$ ‰, CDT) dokládá, že zdrojem sulfátu byl rozklad sulfidů žilných typů mineralizací, jejichž izotopové složení se pohybuje v intervalu -10 až 10 ‰ (CDT).

Ostatní druhotné minerály

Mimo druhotné minerály nalezené při výzkumu prováděném v rámci této práce mohou mít obdobný subrecentní vznik i Sejkorou (1994) popisovaný liebigit a uranopilit. Oba svou genezí mohou zapadat do skupin zde popsáných minerálů – liebigit ke karbonátům uranuly a uranopilit k zippeitům. Další minerály popsané Sejkorou (1994) – autunit, curit, fosfuranylit, metaautunit, torbernit, uranophan, a Paulišem (1993) popsáný volborthit nejspíš vznikly při pomalém přípovrchovém větrání ložiska v gosanu.

Prognóza reakcí v systému voda-hornina po zatopení dolu

Zvětrávání hornin na ložisku Rožná způsobené přirozenými procesy v jeho přípovrchové části a těžbou v jeho hlubších částech budou samozřejmě pokračovat i po ukončení hornické činnosti. V počátečním stádiu zatopení (stadium 1, obr. 30) bude celková koncentrace

rozpuštěných látek (TDS) i koncentrace SO_4^{2-} (a Na^+) ve vodě vytékající z ložiska poměrně vysoká, vzhledem k přítomnosti snadno rozpustných sodných síranů (zejména epsomitu a mirabilitu) ve zvětralých částech dolu. Zvýšené budou i obsahy dalších kovů včetně uranu, který tvoří celou řadu snadno rozpustných druhotných minerálů. Je možno předpokládat, že vysoké koncentrace uranu a dalších toxických kovů budou v tomto počátečním stádiu zatopení důlních prostor alespoň zčásti limitovány sorpčními procesy na dřevě, kterým jsou vyplněny zavalené vydobyté prostory. Ke konci prvního stádia dojde k poklesu koncentrací všech jmenovaných složek, vzhledem k úplnému rozpuštění všech snadno rozpustných druhotných minerálů.

Na začátku druhého stádia interakce mezi horninovým prostředím a vodou (stadium 2, obr. 30) dojde k postupnému snižování aktivity kyslíku ve vodách, zejména v důsledku oxidace železa (zanechaných železných předmětů, tj. kolejnic, nosné i nenosné výztuže) v důlních prostorách. Katalytické působení kyseliny sírové při oxidaci horninových sulfidů bude omezeno, vzhledem k jejímu silnému zředění. Ve vzniklém redukčním prostředí dojde k redukci Fe^{3+} na Fe^{2+} . To povede mimo jiné i k rozkladu amorfních hydratovaných hydroxosulfátů Fe^{3+} a ve vytékajících vodách tak dojde znovu k dočasnému zvýšení koncentrací železa, síranů a řady dalších stopových prvků, které jsou na tyto amorfní gely sorpčně vázány. Podobně je nutno ve vodách očekávat i dočasné zvýšení koncentrace Mn^{2+} , neboť rozpustnost sekundárních fází Mn^{3+} a Mn^{4+} se v redukčním prostředí zatopených důlních prostor bude rovněž zvyšovat. Vzhledem k pomalejší redukci manganu ve srovnání s trojmocným železem bude ke zvyšování množství Mn^{2+} ve vytékajících vodách docházet poněkud později nežli ke zvyšování obsahů Fe^{2+} .

Po ukončení rozkladu a rozpuštění rtg. amorfních Fe- a Mn gelů budou ve třetím stádiu interakce mezi vodou a horninovým prostředím koncentrace prvků ve vytékajících vodách určovány rozpustností primárních minerálů hornin za daných fyzikálně-chemických podmínek (stadium 3, obr. 30). Vzhledem k nízké rozpustnosti horninotvorných minerálů se budou koncentrace prvků ve vodách dlouhodobě pomalu snižovat až do ustálení rovnováhy. To se týká i uranu, jehož rozpustnost bude omezena redukčním charakterem vodního prostředí a neutrálním charakterem vody, jejíž pH bude do značné míry pufováno karbonáty, které tvoří běžnou součást horninového prostředí ložiska. V těchto podmínkách se bude uran v roztoku vyskytovat ve formě málo rozpustných komplexních U-oxid-hydroxidů např: $\text{U}(\text{OH})^{3+}$, $\text{U}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{U}(\text{OH})_5^-$ (Čadek a Majer 1979, 1980).

Graficky je prognóza vývoje chemického složení vod po zatopení graficky vyjádřena na obr 30. Tato prognóza vychází jak z provedeného výzkumu sekundárních minerálů na

ložisku Rožná, tak z experimentálního modelování kinetiky rozpouštění jednotlivých prvků při reakci zvětralých hornin ložiska s důlní vodou (Kříbek 1997) i ze zkušeností z již zatopeného uranového ložiska Olší, kde se po několika letech po zatopení začaly ve vytékajících vodách zvyšovat hodnoty síranů, železa, manganu, uranu a rádia (Zeman 2002).

MODEL POZDNĚ VARISKÝCH A POVARISKÝCH MINERALIZACÍ NA URANOVÉM LOŽISKU ROŽNÁ

Množství prací, které bylo na ložisku Rožná vykonáno desítkami autorů v minulosti a výsledky uvedené v předcházejících kapitolách dovolují sestavit genetický model vývoje různých typů mineralizace na tomto ložisku a posoudit vztah vzniku mineralizací a geotektonického vývoje Českého masivu v pozdně variském a povariském období jeho vývoje. Model vývoje pozdě variských a povariských mineralizací na uranovém ložisku Rožná je uveden v následujícím textu. Časové zařazení jednotlivých typů mineralizací je uvedeno na obrázku 31, model vývoje jednotlivých typů mineralizací v příloze XVI. Jednotlivé typy a stádia mineralizací jsou popisovány od nejstarších k nejmladším, podle schématu uvedeného na obrázku 7.

Křemen-sulfidická a karbonát-sulfidická mineralizace předuranového stádia

Ložisko Rožná je vázáno na původně duktilní a později křehké zóny poklesového i posunového charakteru v horninách moldanubika, které byly silně postiženy retrográdně-metamorfními přeměnami.

Pro rané (duktilní) stadium retrográdně-metamorfního vývoje střížných zón (přechod od facie amfibolitové do facie zelených břidlic) je charakteristický vznik muskovitu (zejména na plochách stříhu), a částečná chloritizace biotitu. V pozdějším stádiu, ve facii zelených břidlic, v křehce-plastickém stádiu deformace, vzniká v biotitických rulách asociace $Ms+Chl+Ab+Qtz$. Dochází ke snížení bazicity plagioklasů, vzniká novotvořený albit a vzácně i K-živce. Běžná je sericitizace živců. Biotit postupně ztrácí svoji původní morfologii, vznikají fluidálně uspořádané agregáty „matrix chloritů“, které v některých případech tvoří až 70 % objemu horniny. Světlá slída je spolu s alterovaným biotitem, chloritem a grafitem koncentrována v plochách intenzivního stříhu za současného tlakového rozpouštění křemene. Vznikají tak plasticky a později křehce deformované, grafitem a fylosilikáty bohaté zóny mylonitů, jejichž mocnost se pohybuje od 0,1 mm do několika centimetrů. Grafit těchto mylonitů se stal „tektonickým mazadlem“, které později umožnilo vznik až několika desítek metrů mocných zón kataklazitů. Retrográdně-metamorfní hydratace moldanubické kůry v období postorogenní extenze byla na střížných zónách spjatá s rozsáhlou pyritizací a se vznikem křemen-sulfidického a karbonát-sulfidického zrudnění.

Předuranová křemen-sulfidická mineralizace a na ní navazující karbonát-sulfidická mineralizace tvořená sideritem, karbonáty dolomit-ankeritového chemismu, galenitem, sfaleritem, chalkopyritem a dalšími sulfidy tvoří buď samostatné žíly v horninách ložiska nebo se vyskytují ve formě rudních prožilků a klastů ve výplni střížných zón. Žíly s těmito typy mineralizací jsou doprovázeny hydrotermálně alterovanými horninami, které jsou typické vznikem pyritu, sericitu, albitu, ankeritu a v menší míře i chloritu.

P-T-X-podmínky mineralizace

Křemen křemen-sulfidické mineralizace uzavírá primární i sekundární inkluze H₂O, CO₂, CH₄ a jejich směsí. Salinita vodního roztoku v inkluzích je nízká (1,4–7,5 hm. % NaCl ekv., rozpuštěné soli jsou tvořeny převážně NaCl. Nízkou až střední salinitu (2–12 hm. % NaCl ekv.) a Na – Cl složení vodní fáze udávají z ložiska Rožná i Vosteen a Weinoldt (1997). Nepravidelný poměr kapalně a plynně fáze v inkluzích a variabilní Th CO₂ v inkluzích svědčí pro jejich uzavírání v oblasti nemísitelnosti H₂O a CO₂ fáze, tj. v oblasti pod solvem soustavy H₂O-CO₂, za teploty nižší nežli 300 °C. To odpovídá hodnotám teploty homogenizace inkluzí H₂O (Th = 200–300 °C), které ze sideritu předuranové karbonát-sulfidické mineralizace na ložisku Rožná udává Hein et al. (2002). Hustota sekundárních inkluzí CH₄ (0,35–0,37 g . cm⁻³) odpovídá tlakům v intervalu 1,9 až 2,2 kbar. Výsledky izotopové termometrie (pár sfalerit-galenit) dovolují odhadnout teplotu předuranových mineralizací kolem 300 °C.

Fe-Mg-Mn karbonáty předuranových mineralizací jsou charakteristické hodnotami $\delta^{13}\text{C}$ v rozmezí -10 až -6,3 ‰ (PDB), vypočtené izotopové složení CO₂ (nebo H₂CO₃) je ještě nižší (-7 až -11 ‰). Jedná se zřejmě o směs uhlíku z více zdrojů s podílem uhlíku mobilizovaného ve zdrojové oblasti fluid při hydrolyze grafitu. Karbonáty vznikaly z fluid s vysokými hodnotami $\delta^{18}\text{O}$ (+5 až +8 ‰, SMOW).

Složení inkluzí a jejich nízká salinita odpovídá pozdně metamorfním fluidům v retrogradně-metamorfních horninách moldanubika (Fritz 1996, Jawecki 1996) i složení fluid na většině variských sideritových ložisek, jejichž vznik je spojován s pozdně-metamorfním vývojem variského orogenu (Hein 1993, Radvanec et al. 2004). Hodnota δD sericitu, separovaného z hydrotermálně alterovaných hornin v okolí siderit-sulfidické žíly (-83 ‰) odpovídá hodnotám obvyklým pro metamorfní vody. Znamená to, že zdrojem fluid byly zřejmě procesy hydratace korových hornin v průběhu retrogradně metamorfního vývoje hornin moldanubika.

Nízký parciální tlak kyslíku a zvýšený parciální tlak síry v tomto stádiu retrográdní metamorfózy a s ní související hydrotermální mineralizace dokládá i rozsáhlá pyritizace grafit-sericit-chloritických fylonitů a kataklazitů a vznik předuranové siderit-sulfidické hydrotermální mineralizace.

Datování předuranové, křemen-sulfidické a karbonát sulfidické mineralizace

Muskovit byl separován jednak z muskovit-křemenné žilky o mocnosti 2 cm tvořící retrográdně-metamorfní segregaci v biotitických pararulách, jednak ze sericitizovaných a karbonatizovaných hornin odebraných z těsné blízkosti siderit-sulfidické žíly o mocnosti 20 cm. Stanovená stáří u muskovitu z této retrográdně-metamorfní segregace ($307,6 \pm 8,7$ mil. let) i jemnozrnného muskovitu (sericitu) z okolí sideritové žíly ($312,0 \pm 7,7$ mil. let, $307,0 \pm 6,0$ mil let) jsou si velmi blízká, což podporuje představu těsné časové vazby mezi procesy retrográdní metamorfózy a hydrotermálním, křemen-sulfidickým a karbonát-sulfidickým zrudněním. Časový interval mezi vznikem žilného, křemen-sulfidického a mladšího karbonát-sulfidického zrudnění zůstává otázkou.

Uranová mineralizace

V rámci jednoho procesu, který dal vzniknout uranové mineralizaci na ložisku Rožná lze schematicky rozlišit stadium předrudní, které je spojeno s extrakcí uranu z hornin moldanubika, stadium rudní, ve kterém vznikala vlastní uranová (a selenidová) mineralizace a stadium porudní, které již nemělo rudonosný charakter (obr. 7). Nová data, uvedená v této práci ukazují, že uranová mineralizace na ložisku Rožná vznikala daleko později než-li předuranová křemen-sulfidická a karbonát-sulfidická mineralizace a je synchronní se založením a vyplňováním stephanských a spodnopermských pánví. Typickým rysem uranonosných fluid, zejména v počátečním stádiu jejich cirkulace, je jejich silně oxidační charakter, který se projevuje silnou hematitizací a limonitizací hornin ložiska.

Předrudní stadium uranové mineralizace

Průnik vod oxidačního charakteru do hornin krystalinika lze na nejhlubších patrech ložiska Rožná dokumentovat přítomností silně hematitizovaných a albitizovaných hornin s vysokou porozitou. Staršími autory byly tyto horniny označovány jako metasomaty, nebo vzhledem

k podobnosti s albitizovanými, desilicifikovanými a hematizovanými granity, na které je vázaná část uranové mineralizace ve Francii, jako „episyenity“. Plagioklas v těchto horninách je albitizován, vzniká rovněž malé množství novotvořeného albitu a K-živce (adularu). Křemen je téměř zcela rozpuštěn. Ve srovnání s původním biotitem nebo retrográdně-metamorfním chloritem, který obsahuje 4 % Fe^{3+} (z celkového množství železa), stoupá množství trojmocného železa ve struktuře chloritu na 9–10 %. Typická je silná hematizace živců i fylosilikátové matrix, což dává horninám rudohnědou barvu. Nejčastěji jsou hematizovány a alterovány hrubozrnné horniny s vyšší primární porozitou (leukosom migmatitů, hrubozrnné pararuly, hrubozrnné ortoruly, ale i pegmatitové žíly). Vysoká porozita alterovaných hornin dokládá jejich vznik v podmínkách hydrostatického tlaku. Vzhledem ke zvýšenému parciálnímu tlaku kyslíku (a nedostatku rozpuštěného železa ve fluidech) vznikají v tomto předrudním stadiu novotvořené, „předrudní“ modrozelené Mg-chlority, které obsahují minimální množství železa. Tyto vějířovité chlority, doprovázené malým množstvím karbonátů krystalizují nejčastěji v dutinách po vylouženém křemenu. Objevuje se světlá slída (jemnozrnný muskovit), běžně vzniká novotvořený apatit a monazit. Srovnání chemického složení takto alterovaných hornin s původními rulami ukazuje, že se v nich snižuje množství uranu.

P-T-X-charakteristika fluid předrudního stádia uranové mineralizace

Vzácný novotvořený křemen a karbonát předrudního stádia uranové mineralizace je typický inkluzemi s vysokou salinitou (až 23 hm. % NaCl ekv.) a přítomností CH_4 . Na rozdíl od převážně Na – Cl roztoků, které daly vzniknout předuranovým sulfidickým mineralizacím, jsou roztoky předrudního stádia uranové mineralizace typické vysokým podílem CaCl_2 a pravděpodobně i MgCl_2 . Na základě Th vodných inkluzí a VX parametrů CH_4 inkluzí lze odhadnout teplotu hydrotermálních fluid na 200 °C a tlak na 1,9 až 2,4 kb. Hein et al. (2002) udávají pro karbonáty tohoto stádia teploty poněkud vyšší (Th = 194–236 °C). Teploty vypočtené na základě chloritových termometrů pro předrudní chlority v hematizovaných a albitizovaných horninách se pohybují v rozmezí 250–330 °C. V závislosti na použité metodě výpočtu zhruba odpovídají teplotám cca. 300 °C, stanoveným na základě frakcionace mezi kyslíkem křemene a albitu ve stejných horninách (Žák et al. 2002). Hodnoty parametru *b* světlé slídy (muskovitu), která vznikala v tomto stádiu, odpovídají tlaku v rozmezí 2,3–3,5 kb. Tyto hodnoty jsou tedy vyšší, než-li tlak odvozený na základě studia fluidních inkluzí. Rozdíly v teplotních a tlakových podmínkách předrudního stádia uranové mineralizace lze

vysvětlit velmi nesnadnou časovou korelací mezi procesy albitizace a hematitizace hornin a procesy ukládání raných (předrudních) generací karbonátů na grafitem bohatých rudních zónách. Je možné, že ukládání předrudních karbonátů na rudních zónách probíhalo sice synchronně se vznikem albitizovaných a hematitizovaných hornin, ale za podmínek nižších teplot a nižších tlaků a ve vyšších korových úrovních. Značné rozdíly ve stanovených teplotách a tlacích mohou rovněž vypovídat o velmi rychlé exhumaci a tektonické denudaci v tomto období, kdy se předpokládá i vznik episyenitů na francouzských ložiscích uranu v období cca 310–300 mil. let (Cuney 2002).

Ve srovnání s nealterovanými nebo málo alterovanými horninami bylo v průběhu předrudního stádia uranové mineralizace izotopové složení vodíku a kyslíku silikátů a křemene podstatně změněno. Izotopové složení kyslíku živeců, které mají v nealterovaných horninách hodnoty mezi +5 a +10 ‰ (SMOW) se během alterace posouvá do rozmezí +10 až +16 ‰ (SMOW), zatímco běžné meteoricko-hydrotermální alterace mají obvykle opačný efekt (Criss a Taylor 1986). Podobná je tendence i u izotopů vodíku, kdy se hodnoty δD z rozmezí -76 až -64 ‰ (SMOW) pro slídy v nealterovaných horninách posouvají do rozmezí -58 až -39 ‰ (SMOW) pro částečně chloritizované biotity a novotvořených chlority v alterovaných horninách. Tento posun lze nejspíše vysvětlit procesy infiltrací permských vod (silně mineralizovaných vod permských jezer nebo pánevních solanek), jejichž izotopové složení bylo nejspíše významně modifikováno odparem v tropickém permském klimatu (Sheppard 1986). Výskyty anhydritu a sádrovce v permských sedimentech, které svědčí o salinním charakteru alespoň některých období permokarbonské sedimentace popisují například v podkrkonošské pánvi Skoček et al. (1977). Izotopové složení hydrotermálních roztoků v prostoru ložiska v lze tomto období odhadnout na základě naměřených dat δD a $\delta^{18}O$ minerálů na $\delta^{18}O$ mezi +6 a +10 ‰ (SMOW) a δD mezi 0 a -30 ‰ (SMOW). Vysoké hodnoty $\delta^{18}O$ a zejména vysoké hodnoty δD jsou uváděny pro vody horkého klimatického pásma (Shepard 1986). Pro lokální permotriasové vody variské Evropy uvádí Wilkinson et al. (1995) hodnotu δD mezi -14 až -3 ‰. Turpin et al. (1990) uvádějí hodnotu δD až -5‰ pro vody, které daly vzniknout pozdně variské žilné mineralizaci v Portugalsku. Při evaporaci mohou tyto vody dát vzniknout pánevním solankám s ještě vyššími hodnotami δD a $\delta^{18}O$ (Sheppard 1986). Vody permských bazénů se zvýšenou salinitou jsou považovány za jeden ze zdrojů uranonosných fluid uranových ložisek v oblasti Limousin ve Francii (Turpin et al. 1990, Cuney 2002). Tyto vody mohou být silně oxidačního charakteru vzhledem k vysokým koncentracím rozpuštěného atmosférického kyslíku (Kojima et al 1994) a vzhledem k jejich

reakci s pánevními sedimenty které obsahují anhydrit, hematit a křemen („red beds“, Sverjensky 1987).

Procesy mobilizace uranu v předrudním stádiu

Vysoká salinita a oxidační charakter roztoků předrudního stádia uranové mineralizace umožnily mobilizovat uran (a vzácné zeminy) z hornin krystalinika. Ve srovnání s obsahem uranu v pararulách centrální části moldanubika ($3,6 \pm 2,0$ ppm) jsou obsahy uranu v nealterovaných biotitických a amfibolicko-biotitických rulách strážeckého moldanubika vyšší (v průměru 5,2 ppm U, René 2002). To je daleko více, nežli je průměrný obsah uranu ve svrchní kontinentální kůře (2,8 ppm, Taylor a McLennan 1985). Příčina nabohacení těchto hornin uranem není známa. Cuney (2002) například předpokládá rekoncentraci uranu v průběhu kaledonských procesů. Řada dalších autorů uvažuje o úloze uhlíkem bohatých formací jako protolitu uranové mineralizace (Cuney et al. 1990, Mineeva a Klotchkov 2002). Problémem při extrakci uranu z metamorfních ekvivalentů pelitů (z rul) je jejich velmi nízká efektivní pórovitost. Vilhelm et al. (1984) například pro jemnozrnné pararuly ložiska Rožná uvádějí efektivní pórovitost nižší než-li 0,04 obj. %. Hrubozrnné pararuly a migmatity však dosahují hodnot efektivní pórovitosti značně vyšších (až 2 obj. %). Proto řada autorů předpokládá nutnost rekoncentrace uranu z původních pelitů procesy parciálního tavení a granitizace. Tendenci uranu koncentrovat se v tavenině a naopak thoria v restitu zmiňuje Kriegsman (2001). Zdá se pravděpodobné, že procesy parciální anatexe a vznik anatektických granitů na ložisku Rožná mohly být efektivním mechanismem, kterým vznikly relativně propustné horniny s vyšší efektivní porozitou, ze kterých mohl být uran mobilizován v průběhu pozdějších hydrotermálních procesů. Hlavním nositelem U a Th v metamorfitech ložiska Rožná je monazit, obsahující průměrně 6,2 hm. % ThO_2 a 1 hm. % UO_2 . V průběhu alterace monazitu vzniká allanit, ve kterém je množství UO_2 nízké (0,2 hm. %) a převážná část uranu se tak zřejmě stává součástí hydrotermálních fluid. Stejný mechanismus uvolnění uranu při rozkladu monazitu na ložiscích typu unconformity uvádějí Hecht a Cuney (2002).

Uranonosné akcesorie jsou v horninách krystalinika nanejvýš pravděpodobným zdrojem uranu při vzniku ložiska, jak o tom svědčí velmi nízké obsahy uranu v silně desilicifikovaných, albitizovaných a hematitizovaných horninách na hlubších patrech ložiska Rožná (minimální obsahy U se pohybují kolem 0,6 ppm). Nelze ani vyloučit, že část uranu byla slanými, oxidačními vodami extrahována přímo z permských zvětralin, vulkanitů, nebo z permských sedimentů. Permské sedimenty boskovické brázdy například obsahují v průměru

5,9 až 7,1 ppm U (Jelínek 2001). Zvýšené množství uranu v sedimentech svrchnokarbonských i permských pánví udávají i Čadková (1981) a Čadková a Mrázek (1987).

Datování předrudního stádia uranové mineralizace

Provedené radiometrické datování prokazatelně novotvořeného K-živce v albitizovaných a hematitizovaných horninách předrudního stádia vývoje uranové mineralizace ($296,3 \pm 7,5$; $281,0 \pm 7,0$ mil. let) i monazitu ($286,0 \pm 66$ mil. let), odpovídá stephanu C až spodnímu autunu. Znamená to, že časové období mezi vznikem předrudní křemen-sulfidické a karbonát-sulfidické mineralizace a infiltrace oxidačních vod do hornin krystalinika činí přibližně 20 mil. let.

Rudní stadium uranové mineralizace

Vznik vlastního uranového zrudnění následuje, nebo se zčásti časově překrývá, s předcházejícím stádiem vyluhování uranu z hornin moldanubika ve větších hloubkách. Docházelo zřejmě k usměrnění toku rudonosných fluid tektonickým pumpováním do zón s vyšší permeabilitou, ve směru teplotního a tlakového gradientu. Strukturně je mineralizace kontrolována zónami křehké deformace (polohami kataklazitů) nebo zónami silně porézních albitizovaných a hematitizovaných hornin mimo kataklastické zóny, které vznikly ve stádiu vyluhování hornin hydrotermálními roztoky oxidačního charakteru v předrudním stádiu mineralizace. Několik generací zrudnělých i nezrudnělých horninových brekcií a struktury drčení a vyhojování dokumentují mnohonásobné otevírání a uzavírání (hydrotermální cementace) rudonosných struktur. Tmel brekcií má především karbonátový, daleko méně i křemenný charakter. V porézních horninách albitizovaných a hematitizovaných v předrudní etapě je "naložená" uranová mineralizace vázána na štěpné plochy chloritizovaného biotitu a chloritu nebo spolu s karbonátem vyplňuje póry horniny. Překrývání předrudního a rudního stádia uranové mineralizace tak činí studium alterací a paragenetických vztahů mezi minerály v těchto horninách i na rudních zónách zvláště obtížným. otázkou zůstává zdroj karbonátového uhlíku, kterého je v tomto období uloženo značné množství. Izotopová homogenita karbonátového uhlíku na ložisku naznačuje otevření křehkých struktur do značných hloubek.

Uranová mineralizace na ložisku je hlavně tvořena několika generacemi uraninitu a coffinitu (poměrně často s příměsí zirkonia), podstatně méně zastoupeným minerálem je brannerit.

Vedle coffinitu s příměsí zirkonia a novotvořeného zirkonu s příměsí uranu se na ložisku Rožná nacházejí také silikáty uranu a zirkonia, (U, Zr)-silikáty (při $U > Zr$ i $Zr > U$). Oba tyto prvky jsou výrazně dominantní a svým chemickým složením spadají v některých případech až do střední části pole mezi zirkonem a coffinitem. Poněkud zvláštní formy uranové mineralizace představují minerální substance, zpravidla mikroheterogenní povahy, obsahující ve variabilních poměrech zastoupené U, Ti, Si, příp. další prvky (Ca, Fe, Zr). Vysoké zastoupení Zr je možno vysvětlit buď rozpouštěním zirkonu v silně salinních hydrotermálních fluidech bohatých CO_2 (Hynes 1980) nebo naopak obohacením periferních partií zrn zirkonu uranem jak uvádí Hecht a Cuney (2002).

Vzhledem k tomu, že uraninit je v některých částech ložiska Rožná zatlačován selenidy, je možné předpokládat, že vznik selenidové mineralizace následoval až po hlavní části mineralizace uranové. To pravděpodobně souvisí s relativně snadnou redukcí oxidovaných složek selenu v roztocích a s nesnadnou redukcí sulfátu v nízkoteplotní oblasti. Tento rozdíl v chování obou prvků může vést k oddělení cyklu selenu a síry (Drábek et al. 1990).

Na rozdíl od předcházejícího, výše temperovaného předrudního stádia, kdy docházelo ke vzniku hematitu a muskovitu, je typickým znakem alterací rudního stádia rozklad minerálů dvojmocného železa za vzniku hydrooxidů železa (limonitu) a železitého illitu. Dochází i k další hydrotermální alteraci biotitu a předrudních chloritů za vzniku silně železnatých zděděných chloritů. Přítomnost minerálů Fe^{3+} (limonitu, amorfních hydrooxidů železa a silně železnatého illitu) indikuje výrazně oxidační charakter těchto alterací.

P-T-X podmínky rudního stádia uranové mineralizace

Uranová mineralizace je na ložisku zpravidla doprovázena karbonáty. Předrudní karbonáty jsou velmi často podél okrajů zrn zatlačovány uraninitem, naopak, uraninit je často lemován porudními karbonáty. S použitím katodové luminiscence lze pozorovat velmi složitý vztah mezi jednotlivými generacemi karbonátů. Velmi často dochází k metasomatickému zatlačování starších generací karbonátů generacemi mladšími. Kalcity, které jsou zhruba synchronní s uranovou mineralizací, jsou izotopově velmi homogenní ($\delta^{13}C = -3$ až -7% , PDB, $\delta^{18}O = 12$ – 20% , SMOW). Vypočtené izotopové složení CO_2 roztoků se v tomto

případě z větší části překrývá s oblastí typickou pro tzv. hlubinný uhlík, tedy buď uhlík podkorového původu nebo původu ve spodní, izotopově homogenizované části kůry. Izotopové složení stroncia ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,709414\text{--}0,711055$) naznačuje, že zdrojem stroncia zřejmě byly různé horniny moldanubického krystalinika.

Teplotu vzniku uranové mineralizace lze na základě chloritového teploměru odhadnout mezi 140–160 °C, v závislosti na použité metodě výpočtu. Karbonáty rudního stádia obsahují primární inkluze H₂O s nepravidelným LVR. Teploty homogenizace se pohybují mezi 152–147 °C a velmi dobře korespondují s výsledky chloritové termometrie. Celková salinita primárních inkluzí se pohybuje v poměrně širokém rozsahu od 0,5 do 15,6 hm. % NaCl ekv., hodnota T_{fm} = -4,53 °C indikuje vyšší podíl CaCl₂ v roztoku. Podobně Hein et al. (2002) udávají pro rudní karbonáty Th v rozsahu 130–166 °C, salinitu však poněkud nižší (3,1–7,7 hm.% NaCl ekv.).

Chlorit z rudního stadia, který je na rozdíl od předrudních chloritů typický extrémně vysokým obsahem železa, vykázal hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ i δD odchylné od chloritů předuranových alterací. Parametry roztoků vypočtené na základě izotopového složení kyslíku a vodíku rudního chloritu ($\delta\text{D} = -40$ až -50 ‰), naznačují značnou odlišnost tohoto období s obdobím předrudních alterací. Fayek a Kysler (1997) a Percival et al. (1993) uvádějí stejný trend u předrudních a rudních chloritů na uranových ložiscích bazénu Athabasca v Kanadě a vysvětlují jej rozdíly v chemickém složení různých generací chloritů. Je však možné, že nízké hodnoty δD i $\delta^{18}\text{O}$ odrážejí oxidaci organických látek v hydrotermálním systému, přičemž původ organických molekul lze hledat v procesech diagenese a katagenese organické hmoty permských sedimentů (organické vody, Sheppard 1986). Přítomnost organických látek biogenního původu v rudonosných hydrotermálních fluidech dokládá malé množství biogenních uhlovodíků (fytanu a pristanu) ve zrudnělých partiích ložiska Rožná a přítomnost pevných bitumenů v uranové rudě.

Mechanismy transportu uranu a vznik uranové mineralizace

Teploty vzniku uranové mineralizace i hodnoty salinity na ložisku Rožná odpovídají podmínkám, za kterých docházelo ke vzniku mineralizace na mnohých ložiscích uranu, která jsou vázána na paleoreliéf (ložiska typu unconformity). Teploty vzniku mineralizace se na těchto ložiscích pohybují od 140 do 160 °C při tlaku cca 0,6 kbar, salinita rudonosných roztoků se pohybuje od 20 do 30 hm. % NaCl ekv. (Pagel et al. 1980, Cuney et al. 2003). Za těchto podmínek je možno předpokládat, že je uran v rudonosných fluidech přítomen ve

formě karbonátových, chloridových nebo hydroxylových komplexů (Naumov 1978). K jeho srážení může dojít řadou mechanismů, z nichž nejdůležitější jsou pokles teploty, var a odplynění roztoků, míšení roztoků, snížení hodnot pH a pokles fugacity kyslíku. Spolu s redukcí uranu se na vzniku zrudnění mohou podílet i sorpční procesy na fylosilikátech a Fe-amorfních fázích (Hudson et al. 1999).

Na ložisku Rožná nebyly při studiu fluidních inkluzí v minerálech uranonosného stádia nalezeny důkazy o varu hydrotermálních roztoků, ani o míšení různých typů fluid. Několikanásobné rozpouštění a metasomatické zatlačování karbonátu a silná desilicifikace hornin naznačuje, že se pH uranonosných roztoků pohybovalo spíše v alkalické oblasti, v blízkosti pole stability kalcitu (obr. 32). Hodnoty pH v silikátových horninách byly zřejmě (do značné míry) pufovány rovnováhou mezi illitem a K-živcem. Přítomnost rozsáhlých zón alterace na ložisku, zejména přítomnost minerálů trojmocného železa (Fe-illitu, limonitu a amorfních hydrooxidů železa) naznačuje, že hlavním mechanismem kontrolujícím vznik *rozptýlené uranové mineralizace v silikátových horninách* mohly být procesy oxidace minerálů dvojmocného železa, tj. biotitu, hydrobiotitu, chloritů a pyritu, které způsobily pokles aktivity kyslíku ve vlastních roztocích.

Oxidaci dvojmocného železa biotitu a hydrobiotitu dokládá zvýšené množství Fe^{3+} v jejich struktuře, v hydrotermálně alterovaných rudních zónách a distribuce coffinitu, který se velmi často vyskytuje na štěpných plochách alterovaného biotitu.

Oxidaci dvojmocného železa chloritů dokládá jejich téměř úplný rozklad na směs železem bohatého illitu a amorfních hydrooxidů železa na kontaktu s bohatými uranovými rudami. Množství Fe_2O_3 v rudních illitech dosahuje až 9 hm. %. Vzhledem k velmi silné předrudní chloritizaci kataklazitových zón je možno předpokládat, že právě oxidace dvojmocného železa chloritů za vzniku minerálů trojmocného železa byla hlavním puфраčným mechanismem, který určoval snížení hodnot a_{O_2} hydrotermálních fluid a vznik uranové mineralizace (obr. 32).

Mimo fylosilikátů se na redukcí hydrotermálních fluid podílel i předrudní pyrit, který se v rudních zónách vyskytuje velmi často silně korodovaný a který je často lemován uraninitem a coffinitem.

Mimo oxidačně-redukčních procesů se na vzniku rozptýlené uranové mineralizace zřejmě podílely i sorpční procesy na jílové minerály, vznikající hydroxidy železa a titanu. To dokládá i výskyt minerálních substancí, které obsahují ve variabilních poměrech zastoupené U, Ti, Si, příp. další prvky (Ca, Fe, Zr). Je pravděpodobné, že se tvořily adsorpcí uranylových

iontů (následovanou redukcí U^{6+} na U^{4+}) a poté minerální nukleací na metastabilní Ti-bohaté substance, vzniklé alterací minerálů obsahujících titan.

V *karbonátových uranonosných žilách*, ve kterých nebylo pH fluid pufrováno rovnováhou illit-K-živec, mohlo být hlavní příčinou vysrážení uranu snížení pH hydrotermálního systému v důsledku oxidace pyritu v okolních horninách. Acidobazické rovnováhy fluid mohly ovlivnit i jiné faktory (aCO_2 , tlak, teplota). Oscilace pH hydrotermálního systému podél hranice rozpustnosti kalcitu zřejmě umožnila mnohonásobné rozpouštění a znovusrážení karbonátů na rudních strukturách ložiska.

Otázkou zůstává, jakou roli při vzniku uranového zrudnění a s ním spjatých alterací měly procesy spojené s radiolýzou vody. Produkty radiolýzy, například atomární vodík, tzv. hydratovaný elektron, hydroxylové radikály, molekulární vodík či peroxid vodíku, mohou reakcí s horninami a látkami rozpuštěnými v hydrotermálních fluidech vyvolávat různé radiačně-chemické procesy, včetně těch, které by jinak byly v systému voda-hornina termodynamicky nemožné (Dubessy et al. 1988, Savary a Pagel 1997).

Datování rudního stádia uranové mineralizace

Vznik hlavní části uranové mineralizace na ložisku Rožná lze poměrně přesně datovat. Anderson et al. (1988) uvádějí na základě radiometrického datování stáří uranové mineralizace v období 280–260 mil. let (U/Pb, uraninit). Tomuto časovému intervalu odpovídá i radiometrické datování různých granulometrických frakcí „těsně předrudních“ a „těsně porudních“ illitů ($277,2 \pm 5,7$ až $264,1 \pm 5,5$ mil. let) a stáří novotvořeného monazitu (264 ± 48 až 260 ± 57 mil.let). Tyto údaje dovolují vznik uranové mineralizace zařadit do autunu až sp. saxonu.

Porudní stadium uranové mineralizace

Postupná redukce rudonosných roztoků se v porudním stádiu uranové mineralizace projevila vznikem nové generace autigenních chloritů, které v karbonátových žilkách obrůstají vzniklou uranovou mineralizací nebo spolu s porudním kalcitem vytvářejí samostatné prožilky v dříve hematitizovaných, limonitizovaných a argilitizovaných horninách. Dochází rovněž i ke vzniku malého množství porudního pyritu a dalších sulfidů (chalkopyritu, galenitu a sfaleritu).

P-T-X podmínky porudního stádia uranové mineralizace

Teplota homogenizace vodných fluidních inkluzí v karbonátech porudního stádia vývoje uranové mineralizace se pohybuje v rozmezí 75 až 130 °C, salinita mezi 0,5 a 13 hm. % NaCl ekv., což je poněkud méně než-li salinita rudního stádia mineralizace. Vzhledem k postupnému snižování salinity hydrotermálních roztoků nelze vyloučit vzrůstající podíl povrchových vod v hydrotermálním systému v závěrečném stádiu uranové mineralizace. Hein et al. (2002) udávají pro fluidní inkluze z karbonátů porudního stádia téměř identické teploty homogenizace (80–130 °C) avšak vyšší salinitu (10,5–18,6 hm. % NaCl ekv.). Přítomnost inkluzí CH₄ s velmi nízkou hustotou v porudním křemenu indikuje výrazný pokles tlaku na hranici rudního a porudního stádia vývoje uranové mineralizace z 1,9 až 2,4 kbar na 0,2 kbar, což zřejmě svědčí o velmi rychlé exhumaci kůry a tektonické erozi v tomto období, nebo o diferenciálních pohybech (výzdvihy a poklesy) korových bloků.

Datování porudního stádia uranové mineralizace

Datování porudního stádia uranové mineralizace je obtížné. Je nepochybné že tato perioda bezprostředně následuje po vlastním rudonosném stádiu mineralizace. Její ukončení lze snad spojovat s ukončením sedimentace většiny permských pánví a s jejich inverzí (vliv „sálské fáze“ v období 270–265mil. let).

Křemen-karbonát-sulfidická mineralizace pouranového stádia

Křemen-karbonát-sulfidická mineralizace s barytem a se vzácným fluoritem se na ložisku Rožná vyskytuje na křížení grafitem bohatých zón ssz.-jv. směru s uranovou mineralizací a mladších struktur sz.-jv. směru (struktury směru železnohorského zlomu). Na křížení struktur dochází velmi často k lokální remobilizaci staršího uranového zrudnění, a minerály uranu pak tvoří součást křemen-karbonát-sulfidických brekcí. Sulfidy jsou zastoupeny galenitem, sfaleritem, pyritem, méně se vyskytuje chalkozín, bournonit, tetradrit-freibergit, chalkopyrit, cubanit, arsenopyrit, dyskrazit a ryzí antimon. Běžný je monoklinický pyrotin, který tvoří drobná idiomorfnní lištovitá zrna v kalcitu i barytu (Doležalová 2003). Minerální asociace sulfidů ukazuje na extrémně velké kolísání aktivity síry (chalkosin – pyrotin – pyrit) i na velké kolísání aktivity kyslíku (pyrotin – baryt) v hydrotermálních fluidech. Značné kolísání fyzikálně-chemických vlastností fluid v tomto období prokazuje i výrazná oscilační CL-

stavba kalcitu i oscilační CL-stavba křemene. Mineralizace je doprovázená silnou argilitizací okolních hornin, jejich silicifikací, pyritizací a vznikem malého množství autigenních chloritů. Jílové minerály jsou zastoupeny illitem i kaolinitem. Přítomnost montmorillonitu a smíšených struktur nebyla detekována.

P-T-X podmínky pouranové, křemen-karbonát-sulfidické mineralizace.

Sulfidy tohoto stádia mineralizace jsou charakterizovány extrémním rozsahem izotopového složení síry ($\delta^{34}\text{S} = -10$ až $+30$ ‰). Vysoké hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ mohou odrážet buď procesy remobilizace starších typů mineralizací nebo pravděpodobněji různě intenzivní frakcionaci mezi redukovanými a oxidovanými složkami síry v roztocích v důsledku kolísání aktivity kyslíku a síry ve fluidech. Nelze však vyloučit ani míšení různých zdrojů síry ze starších typů mineralizací. Přes silnou nehomogenitu distribuce izotopů síry, která rovněž dokládá fyzikálně-chemickou proměnlivost hydrotermálního systému, indikují výsledky izotopové termometrie teploty mezi 100 a 200 °C. Tyto teploty odpovídají výsledkům, dosaženým při aplikaci chloritových termometrů (160–200 °C). Podobně jako v případě sulfidů, karbonáty tohoto období mají hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ extrémně variabilní a i vypočtené izotopové složení kyslíku roztoků je proto velmi proměnlivé, s častými hodnotami $\delta^{18}\text{O}$ roztoků i v negativní oblasti (pod 0 ‰ SMOW). Je proto zřejmé, že se při vzniku těchto typů kalcitu uplatnily různé typy vod, často s vysokým podílem cirkulující vody meteorického (srážkového) původu.

Variabilní podmínky vzniku tohoto typu mineralizace se projevují i velkým rozptylem měřených teplot homogenizací inkluzí, které se pohybují od 178 °C (v křemeni) do teplot nižších nežli 100 °C (v karbonátech a v barytu). Salinita fluidních inkluzí, která se v karbonátech a barytu pohybuje od 3,2 do 16,3 hmot. % NaCl ekv. a v křemeni dosahuje až 25 % potvrzuje, stejně jako výsledky izotopového studia karbonátů, míšení roztoků derivovaných z různých zdrojů (meteorické vody, zbytkové solanky) nebo kolísání teploty v tomto stádiu mineralizace. Přítomnost kaolinitu v hydrotermálně alterovaných okolních horninách dokládá (na rozdíl od alterací spojených s uranovou mineralizací) alespoň lokálně mírně kyselý charakter hydrotermálních roztoků.

Datování pouranové, křemen-karbonát-sulfidické mineralizace

Radiometrické datování illitu z hydrotermálně-alterovaných hornin v okolí křemen-karbonát-sulfidického zrudnění se pohybuje v intervalu $233,7 \pm 4,7$ až $227,5 \pm 4,6$ mil. let. Značně

odlišné hodnoty K/Ar stáří hrubozrnných frakcí illitu ve srovnání s „rudními“ illity naznačují, že se nejspíše nejedná o "nové nastavení" (re-setting) K-Ar systému v illitu, který doprovází uranovou mineralizaci, ale o vznik nové generace illitu v mladších hydrotermálních procesech, které lze zřejmě spojovat s mezozoickou (předkřídovou) tektonickou a termální reaktivací ložiskových struktur, ve kterých došlo i k lokální remobilizaci uranové mineralizace. Stanovené hodnoty odpovídají střednímu a svrchnímu triasu. Tato remobilizace se na ložisku Rožná projevuje diskordancí izotopového stáří uraninitu (poměrů $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$, $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$ a $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) vzhledem k remobilizaci radiogenního olova (Anderson et al. 1988).

Supergenní alterace na ložisku

V procesech zvětrávání i při vlastní těžbě došlo na ložisku ke vzniku sekundární mineralizace. Běžně se vyskytují minerály skupiny jarositu (natrojarosit, jarosit, sádrovec), rozpustné sulfáty (mirabillit, thenardit, epsomit, pentahydrit, watevillit a polyhalit) a sekundární minerály (karbonáty a sírany) uranu (andersonit, autunit, curit, fosfuranylit, liebigit, metaautunit, rabejacit, schröckingerit, torbernit, uranofan, uranopilit, volborthit, zippeit, Na-zippeit a Mg-pseudozippeit).

Typickým jevem je přítomnost velkého množství Na-minerálů (sulfátů), což dokládá vysoké obsahy sodíku v důlních vodách. Mirabillit například převládá nad sádrovcem, andersonit nad liebigitem.

Vztah pozdně variských a povariských mineralizací na ložisku Rožná a geodynamického vývoje Českého masivu.

Vývoj žilných pozdně variských a povariských mineralizací probíhal ve značně dlouhém časovém období od svrchního karbonu do mezozoika a lze jej paralelizovat s obdobím postorogenní extenze, rychlé exhumace variské kůry, s její tektonickou denudací a s pozdně variskými a raně alpinskými transkurentními pohyby spojenými s výškovou diferenciací jednotlivých bloků. Jednotlivá období jsou na základě zjištěných skutečností při studiu ložiska Rožná a literárních dat uvedena v následujícím přehledu. Schematicky je vztah jednotlivých typů mineralizací a geotektonického vývoje vyjádřen na obrázku 31 a v příloze XVI.

Období postorogenní extenze (335–300 mil. let)

Ložisko Rožná je vázáno na původně duktilní deformace poklesového i posunového charakteru, které byly lokálně založeny v období synorogenní extenze, při nasouvání vnitřních moldanubických příkrovů a při traspresním nasouvání moldanubických příkrovů přes příkrovy moravika v období 340 až 335 mil. let (Schulmann et al. 1991, Štípská a Schulmann 1995, Kolaříková et al. 1997). Po ukončení tvorby příkrovů, v období postorogenní extenze a exhumace variské kůry (335–300 mil. let), byl vývoj těchto zón spojen s retrográdně-metamorfními přeměnami hornin moldanubika v podmínkách spodní části amfibolitové facie a zejména v podmínkách facie zelených břidlic. S retrográdně-metamorfními procesy a postorogenní extenzí byl spjat vznik žilné, křemen-sulfidické a karbonát-sulfidické mineralizace, ve které jsou karbonáty zastoupeny zejména sideritem a ankeritem. S procesy postorogenní extenze a retrográdně-metamorfní hydratace svrchní kůry v tomto období je spojován vznik většiny sideritových mineralizací variské Evropy (Hein 1993). Geochronologická data dovolují zařadit tento typ mineralizace do westfalu C, na hranici se stephanem. Zdroj vody v procesech retrográdní metamorfózy je nejasný. Kolaříková et al. (1997) například uvažují o hydrataci hornin moldanubika východního okraje Českého masivu jako důsledku prográdní metamorfózy podsunovaných segmentů brunovistulika. Je možné rovněž uvažovat o magmatických zbytkových vodách uvolňovaných v průběhu chladnutí granitoidních plutonů a jejich žilného doprovodu.

Období exhumace variské kůry, založení vyplňování a inverze stephanských a spodnopermských pánví (30–260 mil. let)

Pro vznik vlastní uranové mineralizace mělo rozhodující význam následující období 300–280 mil. let, které je synchronní s rychlou exhumací variské kůry, současnou se založením a vyplňováním stephanských a spodnopermských pánví (blanická brázda, boskovická brázda, jihlavská brázda). Tyto pánve byly založeny v interstephanské fázi transkurentní tektoniky (mezi stephanem B a C), která je charakteristická horizontálními posuny v transpresivním i v transtenzním režimu (Ziegler 1996).

Počáteční stadium tohoto období (cca 300–290 mil. let) je v celém variském pásmu typické rychlou exhumací kůry a otevřením hlubokých struktur, sahajících až do svrchního pláště (Burg et al. 1994). Propagaci těchto struktur do hlubší korové úrovně lze na ložisku Rožná doložit izotopově homogenním složením uhlíku i kyslíku karbonátů předrudních i

rudních karbonátů. Cuney (2002) spojuje toto období s hlubokou infiltrací povrchových vod a se vznikem silně poréznych, hematitizovaných, albitizovaných a desilicifikovaných hornin (episyenitů), které se později staly hostujícím prostředím pro uranovou mineralizaci. Izotopové charakteristiky stejně alterovaných hornin na ložisku Rožná tuto interpretaci neumožňují. Složení jejich kyslíku a vodíku odpovídá vodám, jejichž složení bylo silně ovlivněno procesy evaporace (pánevní vody aridních oblastí, pánevní solanky). Je proto nanejvýš pravděpodobné, že zdrojem vod, které pronikaly v tomto období do hornin moldanubika byly vody vznikajících stephanských a spodnopermských pánví. Zvýšená salinita těchto vod se zdá být potvrzena výskytem sádrovce a anhydritu v různých stratigrafických úrovních permské sedimentace (Skoček et al. 1977). Rozsah svrchnokarbonské a permské sedimentace v Českém masivu a mocnost sedimentů byly zřejmě daleko větší nežli plochy dnešních zaklesnutých reliktních (Pešek et al. 2001). Franců et al. (1998) například uvádějí na základě odraznosti vitrinitu a bazénového modelování, že známé sedimenty boskovické brázdy byly s největší pravděpodobností překryty nejméně 2 800 m autunských a mladších sedimentů, které byly erodovány před začátkem spodní křídly. Je proto možné, že sedimentace v období stephanu a spodního permu zasahovala hluboce na území dnešního moldanubika. Vody svrchnostephanských a permských bazénů pak byly schopny efektivně mobilizovat uran z hornin krystalinika, přičemž nejpravděpodobnějším zdrojem uranu (a prvků vzácných zemin) byl zřejmě rozklad monazitu a dalších akcesorií (alanitu, zirkonu, titanitu). Mobilizaci uranu z moldanubických hornin dokládají velmi nízké obsahy uranu v nemineralizovaných, silně alterovaných, albitizovaných a hematitizovaných horninách na spodních patrech ložiska Rožná, které ve srovnání s okolními nealterovanými horninami vykazují velmi nízké obsahy uranu.

Vlastní uranová mineralizace vznikla poněkud později než tyto horniny, v období 280–260 milionů let a lze ji spojovat s blokovými pohyby (poklesy a výzdvihy korových bloků), při kterých se na zlomových strukturách a kataklastických zónách uplatnil mechanismus tektonického pumpování a pohyb hydrotermálních fluid se řídil ve směru teplotního a tlakového gradientu. Mnohonásobné otevírání a uzavírání struktur lze na ložisku Rožná doložit výskytem několika generací zrudnělých brekcí, cementovaných karbonátů a v menší míře i křemenem. Ukončení rudonosných procesů je synchronní s ukončením sedimentace a s inverzí bazénů na rozhraní autunu a saxonu („sálská fáze“, 270–260 Ma), podobně jako u většiny podobných struktur v Evropě.

Období předkřídové mezozoické reaktivace

Radiometrické datování illitu v alterovaných horninách pouranové, křemen-karbonát sulfidické mineralizace odpovídá střednímu a svrchnímu triasu (233–227 mil. let). Tato perioda povariské transkurentní tektoniky, která se projevila rozsáhlou reorganizací (výzdvihem, poklesem a posunem) korových bloků je v západní části variského pásu spojována s otevíráním Atlantického oceánu, v jeho východní části s extenzí v oblasti Paleotethydy. (Ziegler 1996). Tektonická a teplotní reaktivace se na ložisku Rožná projevuje lokální remobilizací starší uranové mineralizace a vznikem pouranové sulfidické mineralizace za extrémně variabilních teplotních a tlakových podmínek, které ukazují na poměrně malý rozsah mineralizačních procesů a na rychlé chlazení fluid okolními horninami. Zdrojem hydrotermálních roztoků v tomto období byly zřejmě srážkové vody.

Mimo této periody triasové reaktivace nelze na ložisku vyloučit ani pozdější (křídové a pokřídové) pohyby jak o tom svědčí výsledky datování apatitu a modelování jeho časově-teplotního vývoje metodou štěpných stop i přítomnost často zcela nezpevněných, rozpadavých brekcií na rudních zónách.

ZÁVĚR

Výsledky dosažené při studiu různých typů pozdně variských a povariských mineralizací na ložisku Rožná umožnily sestavení genetického modelu vývoje zrudnění v závislosti na geotektonickém vývoji Českého masivu v období od svrchního karbonu do mezozoika.

Tyto výsledky ukázaly, že vznik předuranové, křemen-sulfidické a karbonát-sulfidické mineralizace je možno paralelizovat s obdobím postorogenní extenze a retrográdně-metamorfního vývoje hornin moldanubika, vznik uranové mineralizace s obdobím pozdně variské transkurentní tektoniky v nejsvrchnějším stephanu a ve spodním permu a vznik pouranové, křemen-karbonát-sulfidické mineralizace s novou, mezozoickou (předkřídovou) reaktivací pozdně variských struktur.

Vznik vlastní uranové mineralizace je pak možno spojovat s infiltrací bazénových vod svrchněstephanských a autunských pánví do hornin krystalinického fundamentu v podmínkách rychlého výstupu či poklesu jednotlivých korových bloků a propagace dříve založených zlomových struktur do spodnějších částí kůry. V těchto podmínkách hluboce pronikající pánevní vody extrahovaly uran z akcesorických minerálů hornin moldanubika. Hlavním zdrojem uranu byl zřejmě nejen monazit, ale i ostatní minerály se zvýšenými obsahy uranu, například allanit, titanit nebo zirkon.

Rudonosná fluida se pohybovala ve směru teplotního a tlakového gradientu do vyšších korových úrovní, přičemž významnou úlohu zřejmě hrály procesy tektonického pumpování. Tomu odpovídá přítomnost několika generací zrudnělých i nezrudnělých brekcí cementovaných karbonáty na ložiskových strukturách.

Na rozdíl od řady autorů, kteří za hlavní příčinu vzniku uranové mineralizace v evropském varisciku i na ložiscích typu unconformity pokládají míšení oxidačních a redukčních typů roztoků (Cuney 2002, Cuney et al. 2003), rozsáhlé zóny alterace, tj. albitizace, chloritizace, hematitizace, argilitizace na ložisku Rožná dokládají, že hlavní příčinou vzniku rozptýlené uranové mineralizace na tomto ložisku byla reakce oxidačních, mírně alkalických rudonosných fluid s horninotvornými silikáty, které obsahují dvojmocné železo (biotit, chlorit) a s pyritem.

Silná retrográdně-metamorfni chloritizace biotitu a rozsáhlá pyritizace grafitizovaných zón kataklazitů v období retrográdně-metamorfni procesů na ložisku Rožná totiž vytvořila vhodné podmínky k efektivní redukci rudonosných fluid za současné oxidace minerálů dvojmocného železa na směs amorfni i krystalických hydrooxidů železa a železem bohatého illitu. Tento hlavní mechanismus, který kontroloval zejména vznik velké části

rozptýlené mineralizace nevyklučuje, že se na vzniku mineralizace v karbonátových žilách podílely i ostatní možné mechanismy vysrážení uranu, jakými jsou například pokles teploty a tlaku či snížení pH a tedy i $a\text{CO}_2$ rudonosných fluid. Naopak, úloha grafitu jako redukčního činidla byla zřejmě zanedbatelná, vzhledem k extrémně pomalé kinetice jeho hydrolyzy v teplotním intervalu, ve kterém vznikala uranová mineralizace ($< 200\text{ }^\circ\text{C}$).

Určující úloha oxidačních vod svrchněstephanských a autunských pánví při vzniku uranové mineralizace na ložisku Rožná dovoluje vyslovit domněnku, že toto ložisko vzniklo podobným způsobem jako ložiska typu unconformity, která jsou vázána na mnohdy grafitizované a silně chloritizované střížné zóny v horninách archaického či paleoproterozoického fundamentu a na nadložní, nemetamorfované nebo velmi slabě metamorfované sedimenty paleo- či mezoproterozoika. Tomu nasvědčují jak teploty vzniku mineralizace, které jsou srovnatelné s ložiskem Rožná, tak vysoká salinita a složení hydrotermálních roztoků a podobné izotopové složení kyslíku a vodíku hydrotermálních fluid. Rovněž minerální parageneze předrudních a rudních alterací na ložiscích typu unconformity, ve kterých dominuje několik generací světlých slíd a chloritů spolu s albitem a minerály trojmocného železa, lze srovnat s charakterem předrudních a rudních alterací na ložisku Rožná. Stejně jako na ložisku Rožná jsou i na ložiskách typu unconformity přítomny bitumeny, jejichž původ lze v obou případech hledat v radiolytické polymerizaci organických molekul, které vznikaly při diagenézi a kategenézi organické hmoty pánevních sedimentů. Rozsah sedimentace i mocnost permokarbonské sedimentace v oblasti Českého masivu byla s velkou pravděpodobností větší nežli je rozsah dnešních zachovalých fragmentů. Je tedy možné, že horniny okrajových částí moldanubika (včetně oblasti dnešního strážeckého moldanubika) byly překryty permskými sedimenty. Tomu ostatně nasvědčují relikty svrchního paleozoika zaklesnuté například v jihlavské brázdě. Rozdíl mezi ložisky typu unconformity a ložiskem Rožná v tom případě spočívá pouze v erozi podstatné části permokarbonských sedimentů na území Českého masivu v období svrchního permu a v předkřídovém období mezozoika.