

Kremeňovo-karbonátové žily s U-Mo-Cu mineralizáciou v permských intermediárnych až bázických vulkanitoch hronika na lokalite Kravany (Kozie chrby, východné Slovensko)

Quartz-carbonate veins containing U-Mo-Cu mineralization in the Permian intermediate to basic volcanic rocks of the Hronicum Unit at Kravany (Kozie Chrby Mts., eastern Slovakia)

ŠTEFAN FERENC^{1)*}, TOMÁŠ MIKUŠ²⁾, JÁN SPIŠIAK¹⁾, RICHARD KOPÁČIK¹⁾ A EVA HOPPANOVÁ¹⁾

¹⁾Katedra geografie a geológie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika; *e-mail: stefan.ferenc@umb.sk

²⁾Ústav vied o Zemi, Slovenská akadémia vied, Ďumbierska 1, 974 11 Banská Bystrica, Slovenská republika

FERENC Š, MIKUŠ T, SPIŠIAK J, KOPÁČIK R, HOPPANOVÁ E (2020) Kremeňovo-karbonátové žily s U-Mo-Cu mineralizáciou v permských intermediárnych až bázických vulkanitoch hronika na lokalite Kravany (Kozie chrby, východné Slovensko). Bull Mineral Petrolog 28(2): 364-384 ISSN 2570-7337

Abstract

Historical uranium ore deposit Kravany is located in the eastern part of Kozie Chrby Mts., approximately 9 km SW of the district town Poprad. Stratiform, infiltration U-Cu-Pb mineralization is bound to the Upper Permian clastic sediments (Kravany Beds, member of Malužiná Formation, Hronicum Unit), which are enriched in fragments of carbonized flora. Vein U-Mo-Cu mineralization was found in the Upper Permian intermediate to basic volcanics intersecting the sediments of the Kravany Beds (also ore lenses). Vein filling originated in the following development stages: I.) Quartz-pyrite (quartz, pyrite, marcasite), II.) Dolomite-pyrite (dolomite, pyrite, marcasite, galena), III.) Copper (tetrahedrite, tennantite, chalcopyrite), IV.) Uranium-molybdenum (uraninite, Pb-Mo-S phase, coffinite, quartz), and V.) Calcite (calcite, chalcopyrite). The formation of mineralization can be explained by the geological position: random emplacement of the diorite porphyrite, resp. basalt-andesite dikes, directly in the preexisting U,Mo-bearing sediments. Vein U-Mo-Cu mineralization could thus most likely have formed according to the following scenario: I.) sedimentation of Kravany Beds in the Permian riftogenic basin: formation of beds of arkoses and arkosic sandstones with abundant fragments of charred flora, II.) formation of infiltration U mineralization: reduction and accumulation of U in sediments rich in organic matter, III.) emplacement of dikes of intermediate to basic volcanics: intersection of sediments with organics and with high U and Mo content, mobilization of formation fluids, assimilation of U and Mo into intermediate-basic magma, IV.) cooling of volcanic bodies → their contraction (formation of contraction cracks) → filling of contraction cracks with quartz, carbonates and ore minerals (crystallization from residual magmatic solutions mixed with formation waters). From this point of view it is syngenetic volcanogenic vein U-Mo-Cu mineralization, originally of the Permian age, with subsequent Alpine (most probably Cretaceous) reworking (this is evidenced by the variable composition of uraninite). It belongs to the Neohercynian late- to postorogenic metallogenetic stage. The possible younger, post-Permian age of mineralization from alpine hydrothermal solutions must also be assumed, but this consideration has several inconsistencies.

Key words: uraninite, molybdenite, remobilization, volcanogenic deposit, volcanic rocks, Permian, Hronic Unit, Western Carpathians

Obdrženo 21. 10. 2020; prijato 7. 12. 2020

Úvod

Ložisko uránových (ďalej U) rúd Kravany je súčasťou pásma malých historických U ložísk a ložiskových, respektíve mineralogických výskytov vo východnej časti Kozích chrbtov - Dúbrave (predtým Vikartovský chrbát). Okrem Kravan ide najmä o lokality Vikartovce, Spišská Teplica - Vysová, Švábovce a Spišský Štiavnik. Stratiformná, infiltračná U, respektíve U-Cu-Pb mineralizácia, v minulosti ekonomického významu, je v Dúbrave via-

zaná na vrchnopermské klastické sedimenty (kravanské vrstvy), ktoré sú obohatené úlomkami zuhoľnatej flóry.

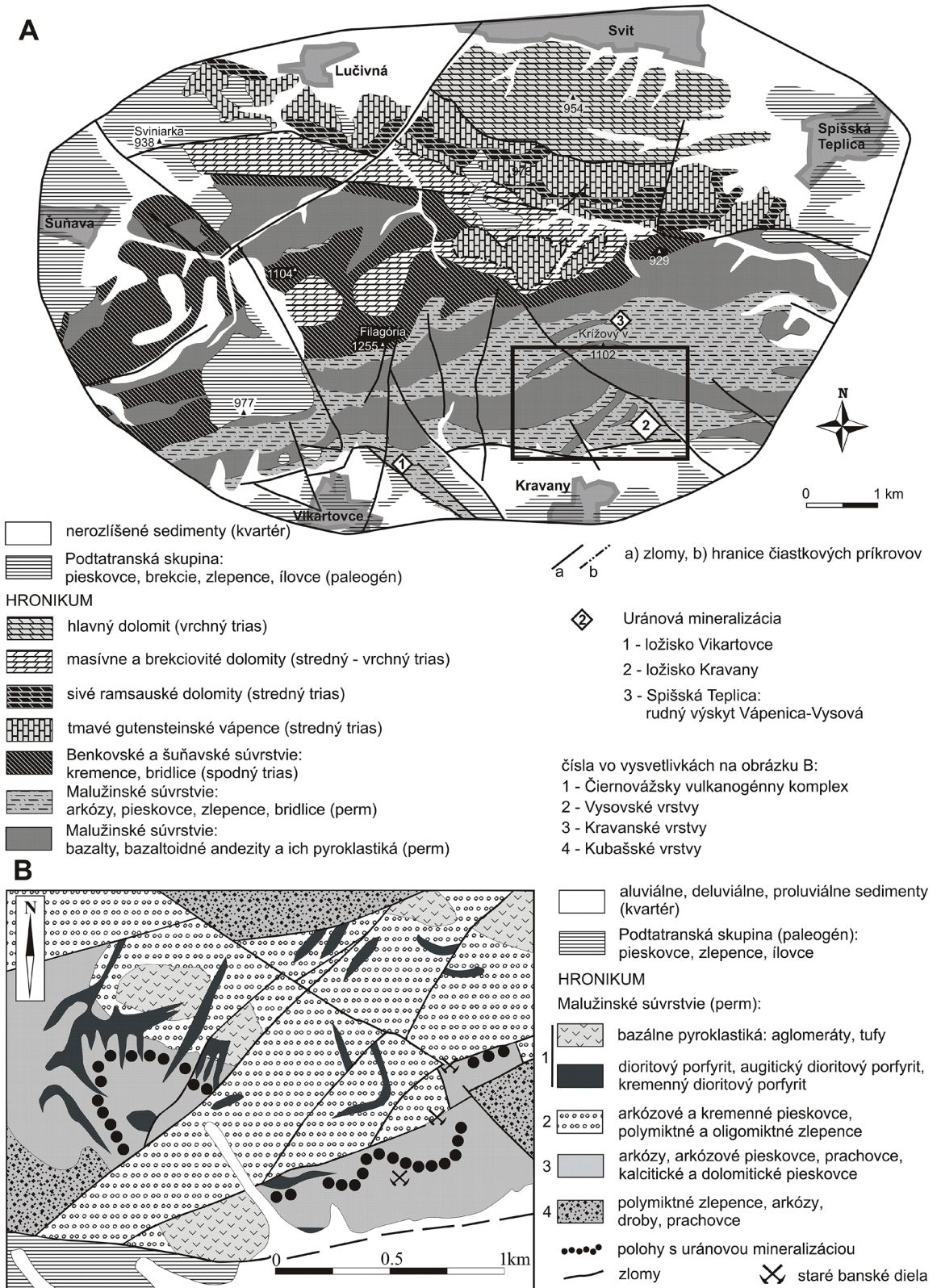
Mineralogickou a metalogenetickou zaujímavosťou lokality Kravany je neekonomická, žilná U-Mo-Cu mineralizácia, zistená vo vrchnopermských intermediárnych až bázických vulkanitoch pretínajúcich sedimenty kravanských vrstiev (Ferenc 2002). Predložený príspevok je venovaný detailnej mineralogickej charakteristike tohto zrudnenia a problematike jeho genézy.

Geologická stavba širšieho okolia

Východná časť Kozích chrbtov - Dúbrava tvorí výraznú morfológickú eleváciu V-Z smeru, zo S a J markantne zlomovo oddelenú od Podtatranskej a Hornádskej kotliny. Z hľadiska morfológie sú Dúbrava a príľahlá časť Hornádskej kotliny (Vikartovská priekopa) pomerne mladé celky,

ktoré sa vytvorili na rozhraní pliocénu a pleistocénu vertikálnymi pohybmi pozdĺž V-Z zlomov (Fusán et al. 1963; Maglay et al. 1999).

Horský chrbát Dúbravy je budovaný mladopaleozoickými až vrchnotriasovými horninami tektonickej jednotky hronika (obr. 1). V oblasti hlavného hrebeňa, severne



Obr. 1A) Geologická stavba východnej časti Kozích chrbtov - Dúbravy v území medzi Svitom a Vikartovcami (podľa: Biely et al. 1992) s vyznačením výskytov U-Cu mineralizácie. B) Detailná schéma geologickej stavby ložiska Kravany (podľa: Badár, Novotný 1970 in Tulis, Novotný 1998).

od Vikartoviec a Kravan vystupuje vulkanosedimentárny komplex vrchnopermského maluzinského súvrstvia (Vozárová, Vozár 1988). Klastické sedimenty sú reprezentované najmä pestrými (červené, fialové, sivé, zelenosivé) pieskovecami s polohami červených bridlíc a prachovcov. Na zlomoch smeru SV-JZ sú lokálne v pieskovecoch vyvinuté kremenné (\pm karbonáty, \pm baryt) žily s Cu mineralizáciou (Ferenc, Kuruc 2015). Výraznou črtou tejto oblasti sú mohutné telesá a dajky bázických až intermediárnych vulkanitov (bazaltoidné andezity, bazalty a ich pyroklastiká). Vulkanity predstavujú súčasť rozsiahlejšieho kontinentálneho riftu v pôvodnej vrchnokarbónsko - permskej panve a majú tholeiitický trend (napr. Vozár 1977; Dostal et al. 2003; Vozár et al. 2015). Známe sú predovšetkým kvôli výskytu SiO_2 mineralizácie. Na mnohých miestach sa v bazaltoch vyskytuje tiež impregnačná Cu mineralizácia, alebo barytové (\pm karbonáty, \pm kremeň) žily s Cu zrudnením (Ferenc, Rojkovič 2001; Olšavský, Ferenc 2002).

Priame nadložie permského vulkanosedimentárneho komplexu tvoria kremence a kremenné arkózy spodnotriasového benkovského súvrstvia (sp. trias - skýt), nad ktorými sa nachádza šuňavské súvrstvie (sp. trias - spat) tvorené prevažne ílovitými bridlicami, menej vápnitými pieskovecami a vápencami (obr. 1A). Stredný až vrchný trias je zastúpený karbonátovým vývojom (rôzne typy dolomitov a vápencov). Vrchný trias reprezentujú najmä hlavné dolomity s polohami ílovcov a bridlíc lunzského súvrstvia, ktoré budujú masív Baby a Smolníka pri Svite (Biely et al. 1992).

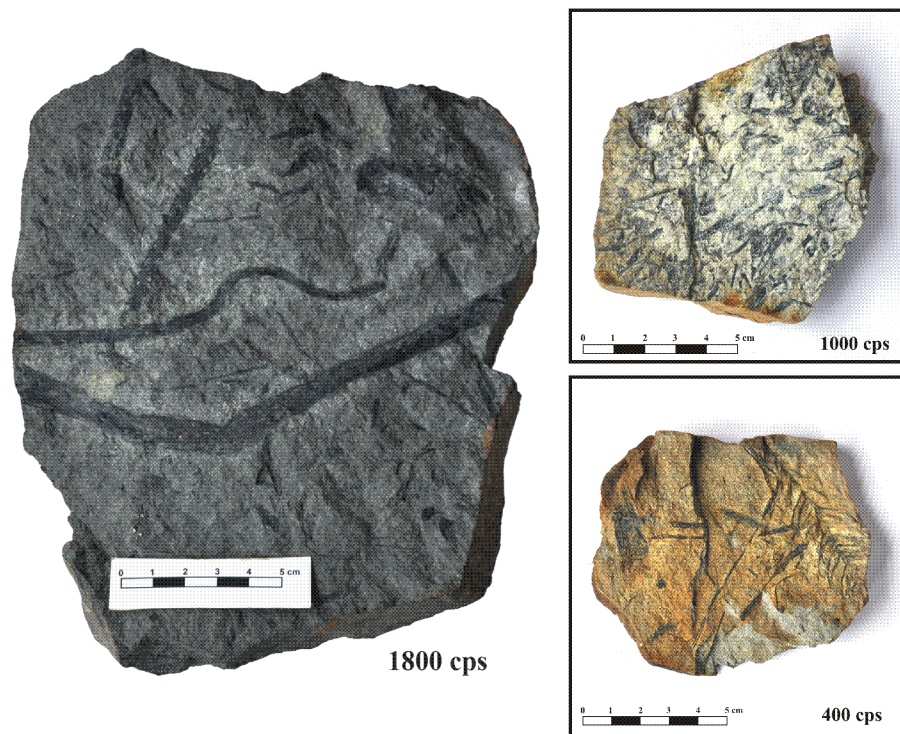
Paleogénne formácie podtatranskej skupiny (Biely et al. 1997) tvoria výplň Podtatranskej a Hornádskej kotliny (obr. 1A). Vystupujú tu dve litostratigrafické jednotky: borovské súvrstvie (brekcie, zlepenice, pieskovce, vápence) a tiež monotónne hutianske súvrstvie s prevahou ílovcov.

Kvartérne sedimenty sú reprezentované akumuláciami náplavových kuželov pri vyúsťovaní dolín z Dúbravy do okolitých kotlin. Triasové a paleogénne podložie Popradskej kotliny je z veľkej miery zakryté akumuláciami glacifluviálnych sedimentov. V údoliach súčasných tokov sa akumulujú sedimenty dolinných nív, v okolí Svity a Spišskej Teplice sa tiež nachádzajú rašeliniská a menšie výskyty pramenitov (Biely et al. 1997).

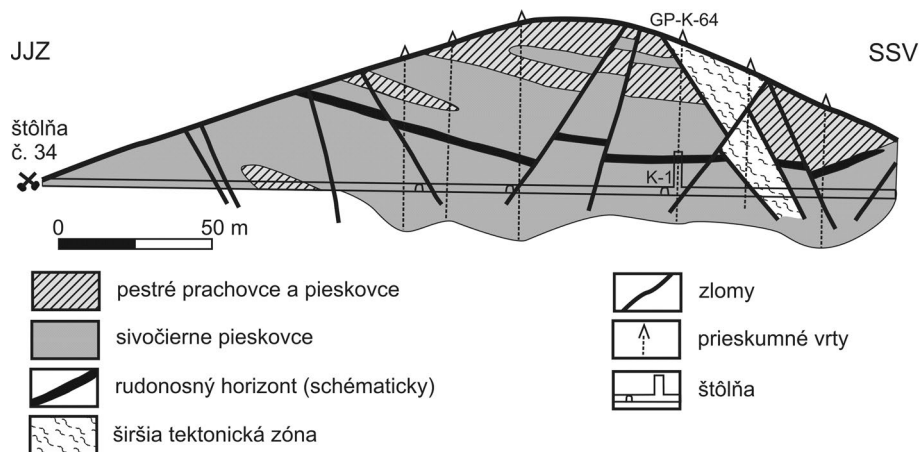
Geologicko-ložisková charakteristika ložiska Kravany

Historické ložisko U rúd Kravany leží asi 1300 m smerom na SV od Kravan (okres Poprad), v priestore kóty 905 m, 1200 m na JJV od Krížového vrchu (kóta 1102 m), asi 700 m na S od cesty spojujúcej Kravany a Spišské Bystré. Geografické koordináty centra ložiska sú: N: $49^{\circ} 0' 28.9''$; E: $20^{\circ} 12' 40.7''$.

Ložisko sa ťažilo štôľňami č. 34 a 17 v období rokov 1968 - 1970, pričom bilančné rudy boli vyťažené. V tomto období sa z tunajších rúd získalo 25 494.6 kg kovového uránu (Tulis, Novotný 1998). Priemerný obsah U v rudách z Kozích chrbtov (Vikartovce, Švábovce, Spišský Štiavnik) je 0.64 hm. %, na lokalite Vikartovce bol zistený maximálny obsah U 21.49 hm. % v bodovej vzorke (Rojkovič 1997). Priemerný obsah U v rudách z ložiska Kravany sa pohyboval v rozmedzí 0.13 - 0.39 hm. % (Tulis, Novotný 1998).



Obr. 2 Ukážky uránovej rudy z lokality Kravany. Väčšina zuhoľnatených fragmentov rastlín je deformovaná, vzácne sa nájdu aj nedeformované zvyšky (pravdepodobne *Lebachia piniformis*, vpravo dole). Foto: R. Kopáčík.



Obr. 3 Profil ložiskom U rúd v Kravanoch (podľa: Šváb, Ferenc 1969 in Veselý, Badár 1984).

Stratiformná, infiltračná uránová mineralizácia je lokalizovaná v klastických sedimentoch vrchnopermských kravanských vrstiev (súčasť malušinského súvrstvia; obr. 1B). Produktívny horizont je tvorený jemno- až strednozrnnými arkózami (resp. arkózovými pieskovcami) s vložkami piesčitých vápencov. Charakteristická je prítomnosť zuhoľnatého rastlinného detritu (obr. 2). Klastické sedimenty sú pretínané menšími telesami permských paleoandezitov, paleobazaltov a príslušných vulkanoklastík. Podložie produktívneho horizontu tvorí súvrstvie polymiktných zlepenčov, drôb a menej arkóz. V nadloží produktívneho horizontu sa nachádzajú priamo paleogénne horniny podtatranskej skupiny (eocén), reprezentované jemnozrnnými polymiktnými zlepenkami a arkózami s lokálnymi polohami ílovcov (Novotný, Badár 1971; Veselý, Badár 1984). Súvrstvia ložiska sú epizonálne metamorfované. Na základe pozorovaní ktagenetických štádií vývoja zuhoľnatej flóry, kryštalinity illitu a štúdiá fluidných inklúzií možno odvodiť hĺbku ich pochovania najmenej 2 km, a teplotu metamorfného pretvorenia 100 - 150 °C, pravdepodobne na konci paleozoika, respektíve v ranom mezozoiku (Rojkovič et al. 1992; Šucha, Eberl 1992).

V priestore ložiska je vyvinutý jeden horizont zrudných šošovkovitých telies tmavošedých psamitov so zuhoľnatými úlomkami flóry. Vo vzdialenosti 5 m v jeho nadloží sa nachádza ďalší horizont, avšak len ojedinelých šošoviek. Uloženie rudného horizontu je monoklinálne so sklonmi 10° až 25° k VSV, lokálne je porušený zlomovou tektonikou poklesovo-prešmykového charakteru s amplitúdou 5 - 10 m (obr. 3). Na južnom okraji lokality (v blízkosti vikartovského zlomu) sú rudonosné vrstvy intenzívne zvrásnené.

Rudné šošovky majú väčšinou nepravidelné, laločnaté tvary a generálne sú pretiahnuté v smere SSV-JJZ. Ich zoskupenie v ploche vývoja vytvára pruh tohto smeru široký 50 - 80 m.

Maximálna dĺžka jednotlivých šošoviek je do 30 m, ich šírka varíruje od 2 do 21 m a hrúbka sa spravidla pohybuje okolo 1 m.

V zlome smeru SV-JZ (úklon 50° - 70° k JV) lokalizovanom na SV od vlastnej lokality bol zistený odlišný typ mineralizácie. Výplň zlomovej štruktúry tvoria jemno- až strednozrnné arkózové pieskovce/arkózy. Uránové zrudnenie tvorilo v rámci tektonickej zóny polohu hrubú 20 - 90 cm. Táto poloha bola intenzívne obohatená organickou hmotou, pričom bola sekundárne mineralizovaná kremeňom a karbonátmi (Veselý, Badár 1984).

Na ložisku Kravany boli zistené nasledujúce minerálne fázy: uraninit, coffinit, pyrit, chalkopyrit, tennantit, tetradrit, galenit, sfalerit, arzenopyrit, bornit, markazit, molybdenit, kremeň, kalcit, dolomit, autunit, uranofán, uránové černe, azurit, malachit, chryzokol a goethit. Mineralizácia je veľmi jemnozrnná, viazaná najmä do polôh bohatých na zuhoľnatý rastlinný detrit (Rojkovič 1974; Ferenc et al. 2003). Cu sulfidická mineralizácia, okrem jemnozrnných impregnácií v hornine vystupuje aj v drobných kremenno-karbonátových žilkách. V telesách vulkanitov a zlomových štruktúrach má U-Cu mineralizácia ojedinele žilno-žilníkovú formu.

Mineralizácia má silnú väzbu na organickú hmotu humínového typu. Zdrojový materiál organickej hmoty predstavovali zvyšky terestrických vyšších rastlín, ktoré neprekonal dlhší transport. Za zdroj uránu sú považované klasty granitoidov a metamorfovaných hornín veporického kryštalinika. Organika (na báze rašeliny alebo lignitu)

slúžila ako geochemická bariéra pre cirkulujúce roztoky s obsahom U (redukcia U^{6+} na U^{4+} , zníženie mobility a koncentrácia tohto prvku). K tomuto procesu pravdepodobne dochádzalo v pripovrchových podmienkach, pred intenzívnou gelifikáciou organickej hmoty. Po čiastočnej litifikácii boli počas ranoalpínskych orogénnych udalostí zuhoľnaté zvyšky rastlín fraktúrované, niekedy lokálne vrásnené. Vzniknuté puklinky boli sekundárne vyplnené kremenno-karbonátovo-sulfidickou mineralizáciou, ktorá často preráža staršiu stratiformnú U mineralizáciu. Nízko- teplotné hydrotermálne roztoky tiež zapríčinili čiastočnú remobilizáciu U a tvorbu mladšej uraninitovo-sulfidickej mineralizácie (Rojkovič et al. 1992; Rojkovič 1997).

Stratiformná uránová mineralizácia v Kravanoch je permského veku. U-Pb datovaním uraninitu boli zistené veku 263 - 274 miliónov rokov, zodpovedajúce guadalupskej epoche (Legierski in Rojkovič 1997).

Metodika

Vzorky pre mineralogické štúdium boli odoberané z blízkosti zvyškov rudnej haldy, pomocou rádiometra R 5 11 [cps]. Zo vzoriek boli následne vyhotovené leštené výbrusy a nábrusy za účelom mikroskopického štúdia v prechádzajúcom aj odrazenom svetle. Jedna vzorka s identickou mineralizáciou pochádzala zo starších zberov prof. I. Rojkoviča.

Chemické zloženie jednotlivých minerálov (okrem uraninitu) bolo zisťované pomocou elektrónového mikroanalýzátora Jeol-JXA-8530F (Ústav vied o Zemi SAV, Banská Bystrica). Mikroanalýzátor sa využil pri orientačnom sledovaní chemického zloženia minerálov prostredníctvom energiovo-disperzného spektra (EDS) a pre bodové vlnovodisperzné mikroanalýzy (WDS). WDS mikroanalýzy sa robili za týchto podmienok: urýchľovacie napätie 15 kV, merací prúd 16 nA (karbonáty), urýchľovacie napätie 20 kV, merací prúd 15 nA (sulfidy a sulfosoli). Priemer elektrónového lúča sa pohyboval v rozmedzí 2 - 8 μ m, použila sa ZAF korekcia. Analyzovali sa nasledovné prvky (kryštal, rtg. línie) za použitia týchto štandardov: Ag (PETL, La) - Ag, Fe (LIFL, K α) - pyrit, Sb (PETL, La) - antimonit, Hg (PETL, M α) - cinabarit, As (TAP, L β) - GaAs, arzenopyrit, Se (TAP, L β) - Bi₂Se₃, Bi (PETH, M α) - Bi₂S₃, Cu (LIFH, K α) - chalkopyrit, Ni (LIFH, K α) - gersdorffit, Co (LIFH, K α) - Co, S (PETJ, K α) - pyrit, Zn (LIF, K α) - sfalerit, Cd (PETJ, La) - CdTe, Pb (PETJ, M α) - galenit, Au (PETH, M α) - Au, Mn (LIFH, K α) - rodonit, Ca (PETL, K α) - diopsid, Ba (PETL, La) - baryt, Mn (LIFL, K α) - rodonit, Na (TAP, K α) - albit, Mg (TAP, K α) - diopsid, Al (TAP, K α) - albit, Si (TAP, K α) - plagioklas An₆₅, Fe (LIFH, K α) - hematit, Sr (PETH, La) - celestín. Detekčný limit pre jednotlivé prvky sa pohyboval v rozsahu 0.003 - 0.03 hm. %. Fotodokumentácia minerálov a ich vzájomných mikroštruktúrnych vzťahov bola urobená v režime spätne rozptýlených elektrónov (BSE) na tom istom prístroji.

Datovanie uraninitu (Montel et al. 1996) bolo urobené na elektrónovom mikroanalýzátore Cameca SX100 v Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave (analyzoval: P. Konečný). Pri meraní sa použili nasledovné podmienky: urýchľovacie napätie 15 kV, merací prúd 80 - 150 nA, čas merania 75 - 130 s, priemer elektrónového lúča 1 - 5 μ m. Štandardy a spektrálne čiary: CuFeS₂ (SK α), galenit (PbM α), hematit (FeK α), UO₂ (UM β), ThO₂ (ThM α), apatit (PK α), GaAs₂ (AsL α), wollastonit (SiK α , CaK α), korund (AlK α), YPO₄ (YL α), CePO₄ (CeL α), LaPO₄ (LaL α), GdPO₄ (GdL α), YbPO₄ (YbL α), TbPO₄ (TbL α), TmPO₄ (TmL α), SmPO₄ (SmL β), PrPO₄ (PrL β), ErPO₄

(ErL β), NdPO₄ (NdL β), LuPO₄ (LuL β), HoPO₄ (HoL β), EuPO₄ (EuL β) a DyPO₄ (DyL β). Pri interferenciách najmä prvkov vzácnych zemín boli použité nasledovné korekcie: Pb x Y 0.008029, U x Th 0.00704, Gd x La 0.017352, Gd x Ce 0.073999, Er x Gd (0.027983, Lu x Yb 0.03688, Lu x Dy 0.051522, Ho x Gd 0.017001, Lu x Ho 0.068289, Eu x Dy 0.12, Er x Eu 0.022131 a Tm x Sm 0.11517. Detekčný limit pre jednotlivé prvky sa pohyboval v rozsahu 0.01 - 0.09 hm. %. Prvky s obsahom pod detekčný limit nie sú zahrnuté v tabuľkách.

Autorádiografia vzoriek bola urobená v svetlotesnej krabici na ortochromatický film (Orto-CP-G plus). Doba expozície vzorky dokumentovanej v tomto príspevku bola dva dni.

Výsledky

Charakter mineralizácie

Relikty rudnej haldy sa nachádzajú mimo priestoru vlastného ložiska, na lúke, asi 400 m na JZ od západného vchodu štôlne č. 34. Na tomto mieste je možné nájsť úlomky kremenno-karbonátovej žiloviny (kremeň-kalcit-dolomit) vo vulkanických horninách s minerálmi U, Mo, Cu a Fe. Na základe veľkosti úlomkov možno predpokladať, že maximálna hrúbka žil je zhruba 10 - 15 cm.

Nerudná výplň mineralizovaných štruktúr je tvorená bielymi a ružovými karbonátmi, ktoré výrazne prevládajú nad kremeňom. Textúra žiloviny je často brekciovitá, kar-

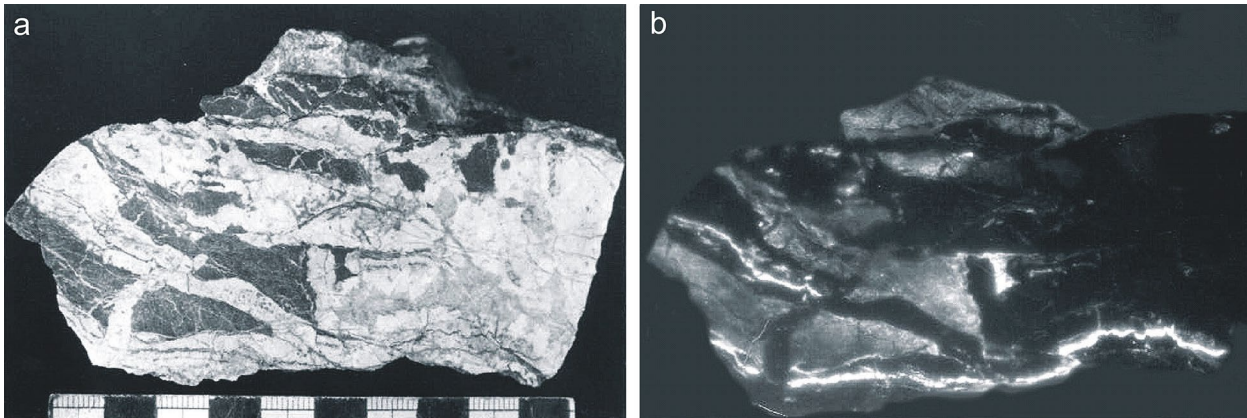
bonátá a kremeň tmelia úlomky hostiteľského, alterovaného vulkanitu (obr. 4a).

Uraninit vystupuje v tesnej priestorovej asociácii s Pb-Mo-S minerálnou fázou. Tvoria čierne vlásočnicové žilky (lokálne hrúbka max. 2 - 3 mm) s dĺžkou 10 - 12 cm v karbonátoch, jemnozrnné impregnácie v okolných horninách, respektíve v ich fragmentoch uzavieraných žilnou výplňou (obr. 4b), vzácne masívnejšie akumulácie (veľkosť do 1 cm), alebo tmavé, šmuhovité akumulácie (veľkosť do 3 cm) v miestach zvýšeného obsahu pyritu v žilovine. Minerály Cu (tetraedrit-tennantit, chalkopyrit) a pyrit sú v žilách zastúpené podradne, vo forme chudobných vtrúsenín. Pyrit však zriedkavo tvorí aj bohatšie akumulácie.

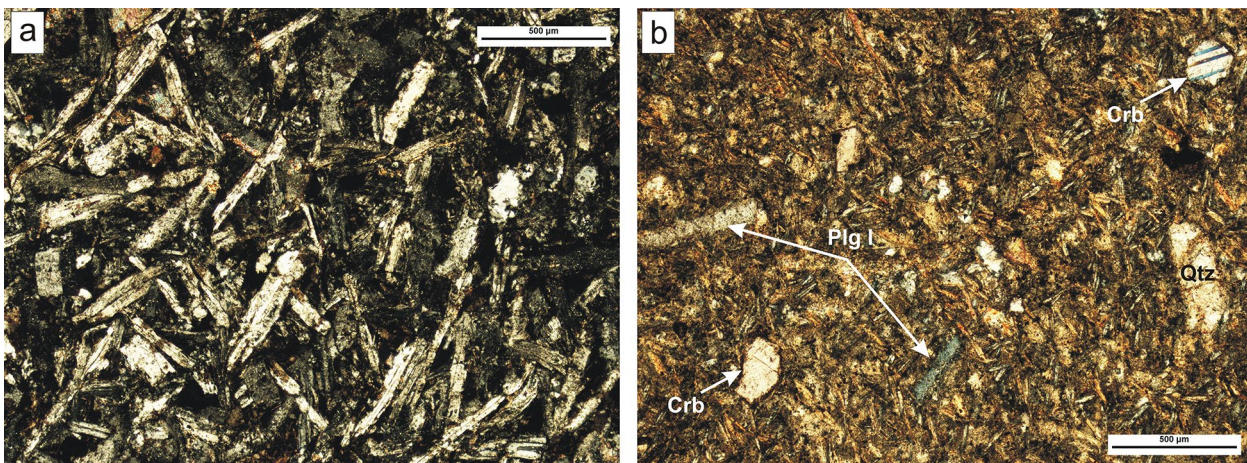
Hostiteľská hornina

Študovaná mineralizácia sa nachádza v alterovaných, afanitických žilných intermediárnych až bazických vulkanitoch tmavosivej až čiernej farby (vrchný perm).

Hornina je zložená prevažne z plagioklasov dvoch generácií. Menej zastúpený plagioklas I tvorí relatívne veľké (0.5 × 0.15 mm) porfyrické výrastlice, zatiaľ čo plagioklas II sa podstatnou mierou podieľa na stavbe horninového matrixu. Dĺžka jeho kryštálov sa priemerne pohybuje okolo 0.1 mm, pri hrúbke 15 - 20 μ m (obr. 5a). Hydrotermálne procesy spôsobili čiastočnú, alebo úplnú premenu plagioklasov na zmes sericitu a iných ílových minerálov. V hornine sú hojne roztrúsené alotriomorfné zrná (veľkosť 10 - 15



Obr. 4 a) Typická kremenno-karbonátová žilovina s U-Mo-Cu mineralizáciou. Aktivita 580 - 610 cps. b) Autorádiogram vzorky, čas expozície 2 dni. Foto: L. Osvald.

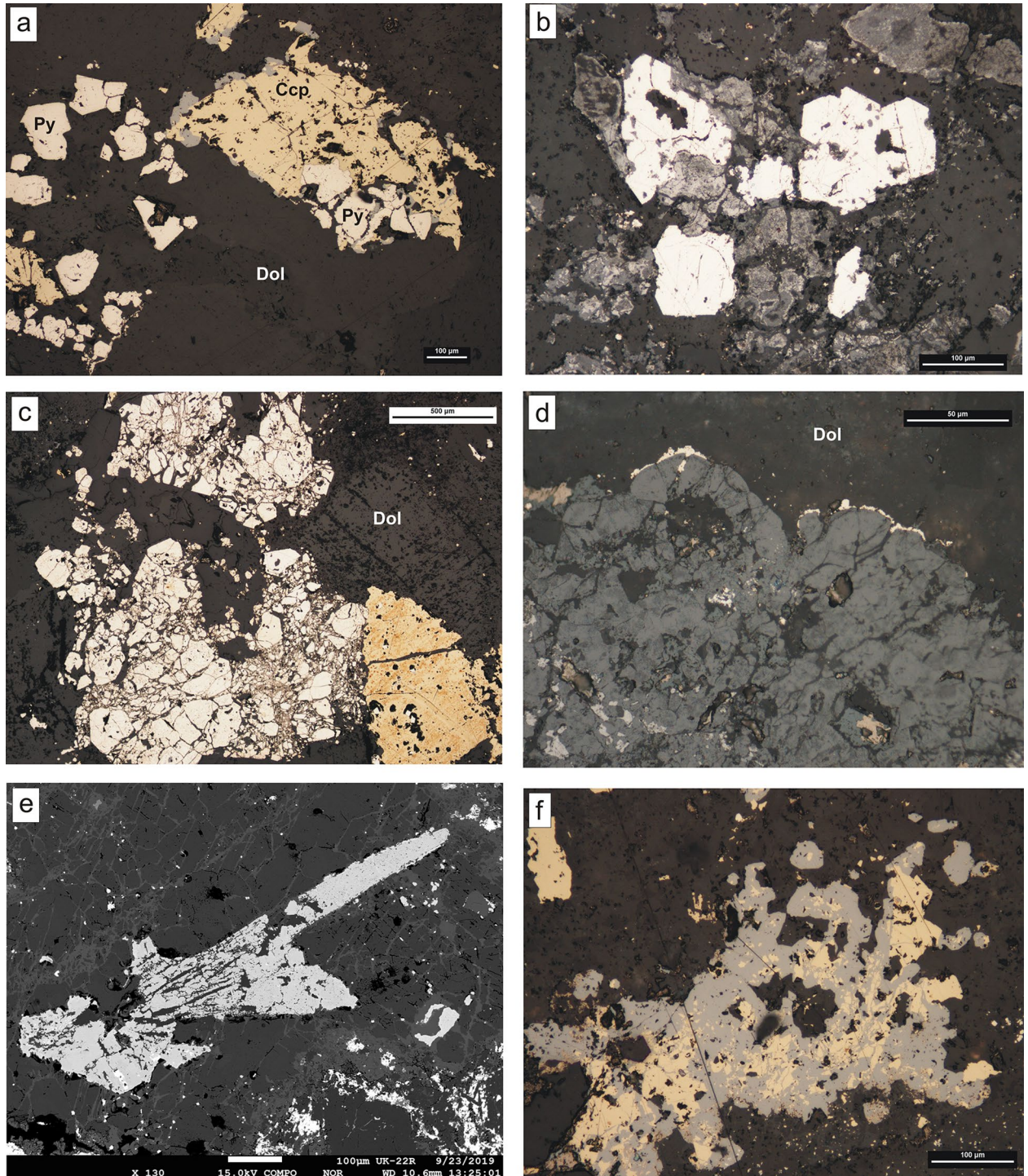


Obr. 5 a) Alterovaná vulkanická hornina tvorená hlavne plagioklasmi I. generácie. b) Amygdaloidné dutiny v hornine sú vyplňané kremeňom (Qtz) a karbonátmi (Crb). Veľké výrastlice sú plagioklasy I. generácie (Plg I). Prechádzajúce svetlo, XPL. Foto: Š. Ferenc.

µm) leukoxenizovaných Fe-Ti oxidov. Puklinky v hornine (hrúbka do 0.03 mm) sú vyhojené Fe-chloritmi. Drobné amygdaloidné dutiny (veľkosť do 1 mm) sú vyplnené kremeňom, alebo karbonátmi (obr. 5b). Pyrit je v hornine vtrúsený iba sporadicky (neskoro, resp. postmagmatický pyrit I). Jeho vznik možno spájať s kryštalizáciou zvyško-

vých magmatických roztokov, pričom sa vylučoval ako posledný akcesorický minerál vulkanickej horniny.

Všeobecne, hornina je postihnutá intenzívnou sericitizáciou, karbonatizáciou a chloritizáciou. Z tohto dôvodu nie je možné podať jej detailnejšiu petrografickú charakteristiku.



Obr. 6 a) Alotriomorfné až hypidiomorfné kryštály pyritu III sú uzavierané v chalkopyrite (Ccp). Puklinky v pyritových kryštáloch sú miestami vyhojené tennantitom (sivý), ktorý tvorí vlásočnicové žilky v chalkopyrite, resp. naň nasadá. Okolie tvorí dolomit (Dol). b) Pyrit III (biely) je obrastaný U-Mo mineralizáciou. Uraninit (tmavosivý) sa prerastá s Pb-Mo-S minerálnou fázou (svetlosivá). Okolie tvorí dolomit (takmer čierne). c) Kataklyzované agregáty pyritu III (biely) v asociácii s chalkopyritom (žltý) v dolomite (Dol). d) Uraninit (tmavosivý) obrastá Pb-Mo-S minerálnu fázou (svetlosivá, hlavne vľavo dole). Ladvinovitý povrch uraninitu je lemovaný pyritom IV. e) Relikt agregátu prizmatických kryštálov markazitu (sivobiely) korodovaný dolomitom (tmavosivý). Biele, nepravidelné zhluky (vpravo dole) sú minerály Pb a U. f) Chalkopyrit (žltý) obrastaný tennantitom (sivý). Okolie je tvorené dolomitom. Obr. e urobený v BSE režime (foto: T. Mikuš), ostatné obrázky v odrazenom svetle pri PPL (foto: Š. Ferenc).

Opis minerálov

Rudné minerály

Pyrit je najhojnejší sulfidický (postmagmatický, hydrotermálny) minerál v žilovine. Jeho najstaršia generácia (pyrit II) zriedkavo tvorí idiomorfne kryštáliky veľké zhruba 5 µm v kremeň I. Najrozšírenejší je pyrit III, vytvárajúci idiomorfne kryštáliky (hexagonálny prierez) až alotriomorfne zrná (veľkosť do 1 mm, priemerne ~ 0.1 mm) a ich agregáty v dolomite. Lokálne prerastá s markazitom, býva obrastený chalkopyritom a tennantitom (obr. 6a) a U-Mo minerálmi (obr. 6b). Vzácné boli v pyrite III zistené vtúseniny galenitu. Agregáty kryštálov pyritu III sú niekedy intenzívne kataklázované (obr. 6c), puklinky sú miestami vyhojené chalkopyritom a/alebo minerálmi tetraedritovo-tennantitového radu. Pyrit IV tvorí tenké žilky na rozhraní kalcitových žiliek s horninou, respektíve na rozhraní kalcitových žiliek s karbonátmi v amygdaloidných dutinách horniny. Niekedy lemuje ľadvinovité agregáty uraninitu a vyplňa v ňom puklinky (obr. 6d). Študované bolo chemické zloženie pyritu III (tab. 1), ktorý je generálne charakteristický malým obsahom prímiesí. Výraznejšie (ale ojedinele) bol v ňom zistený zvýšený obsah Bi (do 2.04 hm. %; 0.01 *apfu*), As (do 0.68 hm. %; 0.03 *apfu*) a Au (0.11 hm. %). Priemerný empirický vzorec pyritu III je $Fe_{0.99}(S_{1.99}As_{0.01})_{\Sigma 2.00}$. V odrazenom svetle (polarizačný mikroskop) prejavovali niektoré agregáty a kryštály pyritu III anomálnu anizotropiu, ktorá môže byť spôsobená defektmi v štruktúre minerálu pri jeho tlakom namáhaní v iniciálnej fáze (v pokročilej fáze došlo až ku katakláze zrn, tieto „kataklázy“ však neboli anizotropné).

Markazit je pomerne vzácné zastúpený. Bol zistený v agregátoch zrn pyritu III, kde tvorí zrná a lamely veľké do 50 µm. Jeho drobné zrná (veľkosť ~ 10 - 15 µm) tvoria miestami zhluky veľké do 0.5 mm v dolomite, niekedy masívnejšie agregáty markazitu obrastajú pyrit III. Len ojed-

nele boli v dolomite pozorované jeho prizmatické kryštály dlhé do 1 mm (obr. 6e), zrejme ide o staršiu generáciu markazitu. Jeho chemické zloženie je blízke empirickému vzorcu FeS_2 (tab. 1), veľmi mierne je zvýšený iba obsah Co (0.11 hm. %).

Galenit je pomerne vzácnym minerálom. Mikroskopické vtúseniny galenitu boli zistené v kryštáloch pyritu III (obr. 7b). Miestami vytvára alotriomorfne zrná (veľkosť do 30 µm) v dolomite, na okraji žiliek U-Mo minerálov. Chemické zloženie galenitu bolo zisťované iba orientačne. Podľa neštandardizovaných EDS analýz neobsahuje žiadne prímiesi.

Chalkopyrit je v rámci Cu mineralizácie rozšírenejší než minerály tetraedritovo-tennantitového radu. V dolomite s nimi obyčajne tvorí nepravidelné agregáty (veľkosť do 1 mm), alebo vystupuje aj samostatne. Z hľadiska mikroštruktúrneho vzťahu medzi chalkopyritom, tennantitom a tetraedritom boli zistené jeho dve generácie. Chalkopyrit I býva uzavieraný minerálmi tetraedritovo-tennantitového radu (obr. 6a,f), zatiaľ čo málo rozšírený chalkopyrit II na nich tvorí lemy hrubé do 3 µm (obr. 7a). Chalkopyrit I uzaviera kryštály pyritu III, sám je zatlačaný/preťnaný tetraedritom, tennantitom, uraninitom, coffinitom a Pb-Mo-S minerálnou fázou.

Z minerálov **tetraedritovej skupiny** je absolútne dominantný tennantit-(Fe). Vystupuje v dolomite, kde s chalkopyritom väčšinou tvorí nepravidelné agregáty (max. 1 mm veľké), alebo vystupuje aj samostatne. Mikroštruktúrne vzťahy s chalkopyritom, respektíve aj s inými minerálmi sú opísané vyššie. Tetraedrit-(Fe) bol zistený len ojedinele, tvorí zrná veľké do 20 µm obrastené tennantitom-(Fe) (obr. 7b). Chemické zloženie minerálov tetraedritovej skupiny je ilustrované tabuľkou 2 a obrázkom 8. V študovaných mineráloch tetraedritovo-tennantitového radu sa najvýraznejšie uplatňuje substitúcia $As \leftrightarrow Sb$, na pozícii ^(S1)D (v zmysle všeobecného vzorca $M^2A_6M^1(B_4C_2)X^3D_4S^1Y_{12}S^2Z$; sensu Biagioni et al. 2020). Obsah As v tennantite-(Fe) kolíše v rozmedzí 12.72 - 18.21 hm. % (2.63 - 3.64 *apfu*). Zistený obsah As v tetraedrite-(Fe) je 9.17 hm. % (1.97 *apfu*). Kolísanie pomeru tetraedritovej (Td) a tennantitovej (Tn) zložky v skúmaných minerálnych fázach možno z tohto hľadiska vyjadriť ako $Tn_{90}Td_{10}$ - $Td_{51}Tn_{49}$. Pozície ^{M2}A a ^{M1}B sú obsadené takmer výlučne Cu, pri zanedbateľnom obsahu Ag. Pozícia ^{M1}C je v tennantite-tetraedrite obsadená hlavne dominantným Fe (4.27 - 7.17 hm. %; 1.23 - 1.92 *apfu*), ktoré je sčasti nahrádzané Zn (0.77 - 3.35 hm. %; 0.18 - 0.77 *apfu*). Obsah ostatných prímiesí v tejto pozícii je bezvýznamný (tab. 2). Charakteristický je systematicky znížený obsah S v pozíciách ^{S1}Y a ^{S2}Z (spolu priemerne 27.15 hm. %; 12.87 *apfu*), čo indikuje prítomnosť vakancií v štruktúre minerálu na pozícii ^{S2}Z.

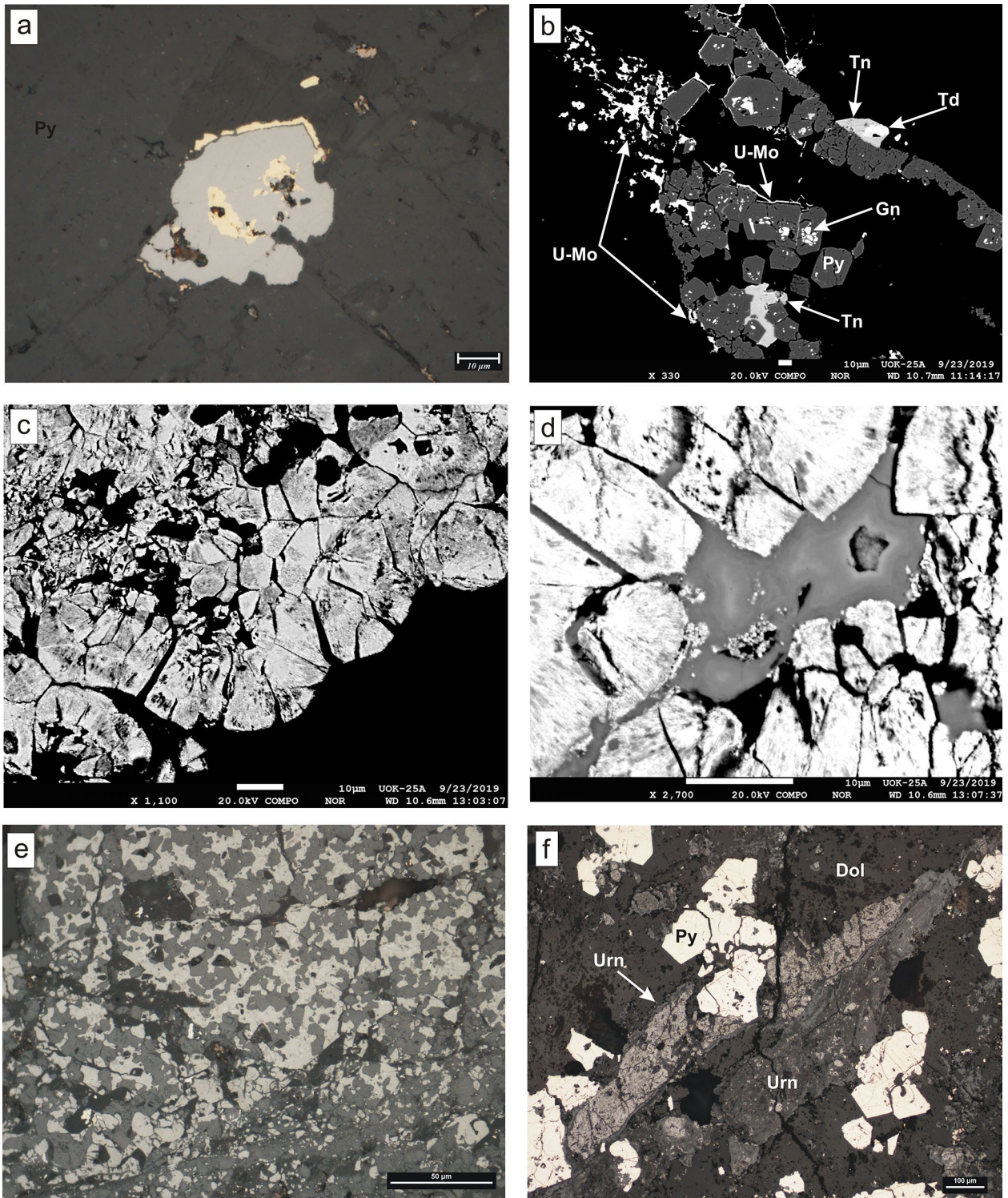
Uraninit je jedným z najhojnejších rudných minerálov. Charakteristická je jeho úzka priestorová i genetická spätosť s Pb-Mo-S minerálnou fázou. Ich makroskopické vystupovanie je opísané v kapitole „Charakter mineralizácie“. V rámci kremenno-kalcitovo-dolomitovej žiloviny sú oba obmedzené na dominantný, starší dolomit. V mikroskopicko-merke sa uraninit niekedy koncentruje na okraji žiliek Pb-Mo-S minerálu (ale na spoločných štruktúrach), obyčajne však

Tabuľka 1 Chemické zloženie pyritu III (Py) a markazitu (Mar) z Kravan

	1	2	3	4	5	6
	Py	Py	Py	Py	Py	Mar
Fe	45.73	45.67	45.86	46.06	45.64	46.12
Ni	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
Co	0.05	0.06	0.08	0.07	0.06	0.11
Cu	0.07	0.02	0.01	0.03	0.00	0.02
As	0.50	0.34	0.01	0.00	1.68	0.00
Sb	0.00	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03
Bi	0.00	0.00	2.04	0.90	0.75	0.07
Au	0.00	0.00	0.09	0.11	0.10	0.00
S	52.57	53.03	52.97	53.29	51.62	52.97
Σwt. %	98.92	99.12	101.07	100.48	99.86	99.35
atómové koeficienty (prepočet na 3 atómy)						
Fe	0.996	0.990	0.991	0.992	0.999	0.999
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Co	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002
Cu	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
As	0.008	0.005	0.000	0.000	0.027	0.000
Sb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Bi	0.000	0.000	0.012	0.005	0.004	0.000
Au	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000
S	1.994	2.003	1.994	2.000	1.967	1.998
Fe/S	0.50	0.49	0.50	0.50	0.51	0.50

s touto fázou intímne prerastá. V samostatných žilkách tvorí globulárne agregáty s radiálnou štruktúrou, veľké maximálne 50 μm (obr. 7c). Puklinky v takýchto agregátoch, respektíve priestory medzi nimi, sú vyplňané coffi-

nitom (obr. 7d); ich okraje sú lokálne lemované pyritom IV (obr. 6d). Vzájomné vzťahy uraninitu a Pb-Mo-S minerálnej fázy sú veľmi komplikované. Časť uraninitu je kogenetická s Pb-Mo-S minerálom, o čom v niektorých



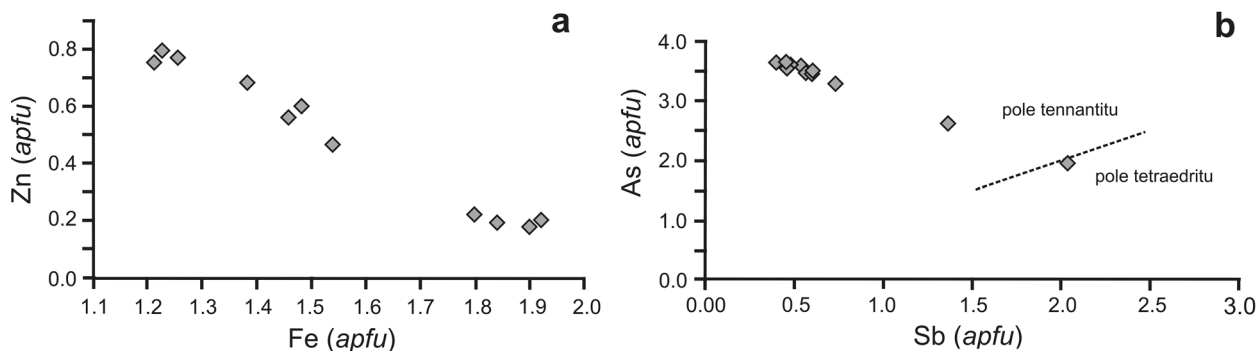
Obr. 7 a) Tennantit (sivý) uzaviera chalkopyrit I, zatiaľ čo sám je obrastaný druhou generáciou chalkopyritu (chalkopyrity sú žlté). Okolie (sivočierne) je tvorené dolomitom. b) Žilky a agregáty hypidiomorfných kryštálov pyritu (Py) obsahujú inklúzie galenitu (Gn). Sami sú obrastané tennantitom (Tn) a tetradritom (Td), tiež aj lemmami a nepravidelnými hniezdami U-Mo minerálov (U-Mo). Okolie (čierne) tvorí dolomit. c) Ladinovité agregáty uraninitu (sivobiele až sivé) miestami s radiálnou štruktúrou. d) Coffinit (tmavosivý) vyplňa puklinky a dutinky v uraninite (biely). e) Prerastanie uraninitu (tmavosivý) a Pb-Mo-S fázy (svetlosivá). f) Pyritové agregáty (Py) obrastané Pb-Mo-S minerálnou fázou. Táto sa nachádza v kontakte s uraninitom (Urn), ktorý ju aj obrastá. Rôzne odtiene tmavosivej farby uraninitu sú zapríčinené jeho rôznymi generáciami (mladšie generácie sú svetlejšie). Obrázky a, e, f sú urobené v odrazenom svetle, PPL (foto: Š. Ferenc); ostatné obrázky sú urobené v BSE režime (foto: T. Mikuš).

případoch svedčia rovnovážne mikrotextúry ich agregátov (obr. 7e), časť uraninitu je však mladšia, pretože samostatné žilky Pb-Mo-S minerálu sú obtekané mladšími generáciami uraninitu (obr. 7f). Pb-Mo-S minerálna fáza je však čiastočne tiež mladšia ako časť uraninitu. Dokumentujú to šošovky (veľkosť max. 70 - 100 μm), kedy uraninitové jadro je lemované Pb-Mo-S minerálom, za vzniku zaujímavých očkatých mikrotextúr. Tieto šošovky sú vždy súčasťou väčších akumulácií uraninitu a Pb-Mo-S

minerálu (obr. 9a,b), v ktorých posledne menovaný tvorí aj žilky vo viacerých generáciách uraninitu. Jednotlivé generácie uraninitu sú zhruba rozpoznateľné podľa rozdielnej odraznosti. Prechody v doménach s rozdielnou odraznosťou sú však často difúzne a navyše pozorovane v odrazenom svetle je skomplikované prítomnosťou coffinitu a intímnym prerastaním uraninitu s Pb-Mo-S fázou. Približný (či konečný) počet generácií uraninitu nie je možné určiť. Niekoľkonásobná remobilizácia uraninitu

Tabuľka 2 Mikroanalýzy tennantitu (Tn) a tetraedritu (Td) z Kravan

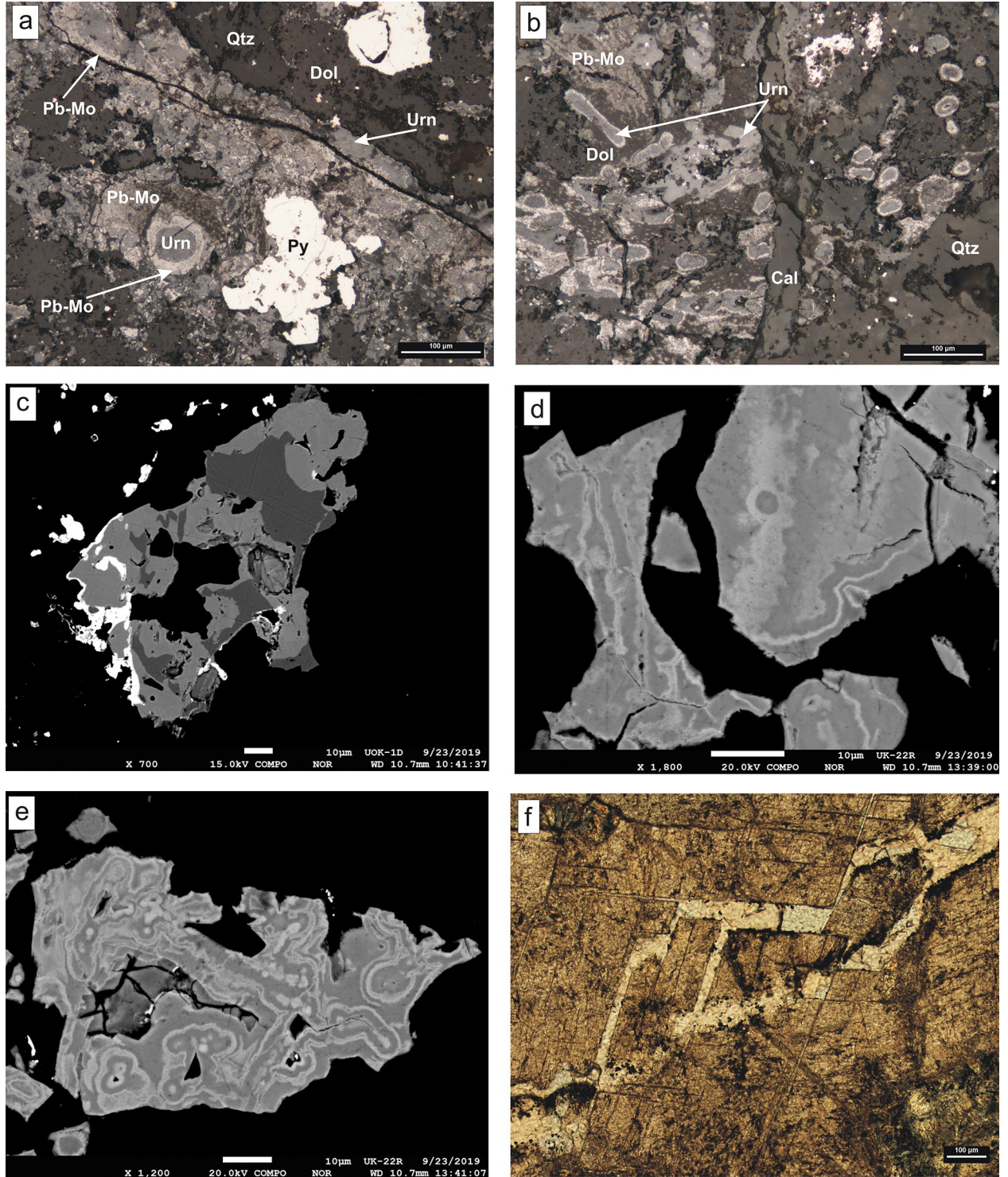
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Tn	Tn	Tn	Tn	Tn	Tn	Tn	Tn	Tn	Tn	Td
Cu	42.34	42.64	42.08	42.71	41.14	41.90	42.10	42.09	41.87	41.56	39.71
Ag	0.01	0.02	0.03	0.01	0.03	0.07	0.12	0.04	0.04	0.03	0.12
Mn	0.07	0.02	0.05	0.06	0.08	0.07	0.06	0.02	0.07	0.05	0.04
Fe	7.08	7.17	5.17	5.76	5.41	6.76	6.65	4.65	4.41	5.27	4.27
Zn	0.77	0.88	2.99	2.05	2.57	0.83	0.96	3.35	3.21	2.36	3.25
Cd	0.00	0.02	0.04	0.00	0.05	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
Hg	0.01	0.00	0.04	0.04	0.08	0.05	0.05	0.00	0.02	0.00	0.02
Pb	0.04	0.15	0.04	0.00	0.02	0.03	0.00	0.12	0.11	0.09	0.00
As	18.20	17.84	18.21	18.06	17.61	17.10	17.25	17.38	16.01	12.72	9.17
Sb	3.24	3.67	3.60	3.90	4.24	4.62	4.83	4.83	5.80	10.73	15.43
S	27.61	27.47	27.78	27.67	27.03	27.17	27.38	27.31	26.82	26.64	25.78
$\Sigma\text{wt. \%}$	99.37	99.88	100.02	100.25	98.25	98.60	99.39	99.80	98.37	99.45	97.79
empirický vzorec (prepočet na 29 atómov)											
$\text{Cu}_{\text{Apos.}}$	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
$\text{Cu}_{\text{Bpos.}}$	3.974	4.033	3.892	4.026	3.886	4.017	3.995	3.995	4.125	4.115	4.032
Ag	0.001	0.002	0.004	0.001	0.005	0.010	0.016	0.006	0.006	0.004	0.018
ΣB	3.975	4.035	3.896	4.028	3.890	4.027	4.011	4.001	4.132	4.119	4.049
Mn	0.020	0.006	0.014	0.016	0.022	0.019	0.015	0.006	0.021	0.015	0.012
Fe	1.898	1.920	1.383	1.539	1.480	1.839	1.796	1.256	1.213	1.459	1.227
Zn	0.176	0.202	0.683	0.468	0.599	0.193	0.221	0.773	0.755	0.559	0.798
Cd	0.000	0.003	0.005	0.000	0.006	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000
Hg	0.001	0.000	0.003	0.003	0.006	0.004	0.004	0.000	0.002	0.000	0.002
Pb	0.003	0.011	0.003	0.000	0.001	0.002	0.000	0.009	0.008	0.007	0.000
ΣC	2.097	2.141	2.091	2.025	2.115	2.057	2.036	2.047	1.999	2.039	2.039
As	3.637	3.561	3.630	3.596	3.589	3.467	3.473	3.500	3.283	2.626	1.965
Sb	0.398	0.451	0.442	0.478	0.532	0.577	0.599	0.599	0.731	1.363	2.035
ΣD	4.036	4.012	4.072	4.074	4.121	4.044	4.072	4.098	4.014	3.989	4.000
$\text{S}_{\text{Ypoz.}}$	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000
$\text{S}_{\text{Zpoz.}}$	0.892	0.811	0.942	0.873	0.874	0.873	0.881	0.854	0.855	0.853	0.912
vac.	0.108	0.189	0.058	0.127	0.126	0.127	0.119	0.146	0.145	0.147	0.088
ΣZ	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
As/As+Sb	0.90	0.89	0.89	0.88	0.87	0.86	0.85	0.85	0.82	0.66	0.49
Sb/As+Sb	0.10	0.11	0.11	0.12	0.13	0.14	0.15	0.15	0.18	0.34	0.51



Obr. 8 a) vzájomné zastupovanie Fe vs. Zn a Sb vs. As (obr. b) v mineráloch tetraedritovo-tennantitového radu z Kravan (apfu).

(pravdepodobne aj Pb-Mo-S minerálu) je zrejماً nielen zo zložitých mikroštruktúrnych vzťahov, ale aj z ich chemického zloženia, ktoré je charakteristické výraznou variabilitou (obr. 10a-h; tab. 3). Kvôli zjavnej hydrotermálnej (sčasti aj supergéennej) alterácii bol celkový urán rozpočítaný na U^{4+} a U^{6+} kationy (obr. 10a). Obsah celkového

uránu kolíše v rozmedzí 81.90 - 90.35 hm. % $UO_2 + UO_3$ (0.68 - 0.82 *apfu* U_{Tot}). Kolísanie obsahu U v uraninite je však iba v malej miere spôsobené jeho nahrádzaním inými prvkami. Výraznejšiu negatívnu koreláciu vykazuje U iba s Si (0.55 - 3.62 hm. % SiO_2 ; 0.02 - 0.14 *apfu* Si; obr. 10c), iba čiastočnú negatívnu koreláciu s uránom vyka-



Obr. 9 a) Pyrit (Py) je obrastený U-Mo mineralizáciou. Uraninit (Urn) sa v žilke prerastá s Pb-Mo-S fázou (Pb-Mo), ale tvorí aj globulárny útvar obrastený touto fázou. Žilovinu tvorí kremeň (Qtz) a dolomit (Dol). b) Zhhluk šošoviek tvorený uraninitom (Urn) a Pb-Mo-S minerálnou fázou (svetlejšie zóny šošoviek, resp. označenie Pb-Mo). Oba minerály tvoria aj okolie týchto šošoviek. Staršie žilné minerály reprezentuje kremeň (Qtz) a dolomit (Dol). Celá asociácia je prerázaná kalcitovou žilkou (Cal). c) Chalkopyrit (tmavosivý) obrastený tennantitom (svetlosivý). Agregát Cu minerálov je prerázaný a lemovaný žilkami coffinitu (biely). d, e) Príklady chemickej zonality Pb-Mo-S minerálnej fázy. f) Dolomit (tmavohnedý) prerázaný žilkami kalcitu (svetlohnedý) po štiepných trhlinách. Obrázky a, b - odrazené svetlo, PPL, obr. f - prechádzajúce svetlo, XPL (foto: Š. Ferenc). Ostatné obrázky urobené v BSE režime (foto: T. Mikuš).

Tabuľka 3 Chemické zloženie uraninitu z Kravan

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
UO ₂ *	60.78	60.08	60.91	51.03	46.56	49.61	48.73	50.28	55.50	57.84	52.55	60.97	65.37	65.94
UO ₃ *	21.47	25.28	24.59	35.60	40.09	37.19	38.21	36.69	31.69	29.55	35.37	27.63	24.27	24.41
CaO	1.27	1.53	1.64	2.53	3.02	2.76	2.69	2.65	2.19	2.00	2.52	1.93	1.31	1.31
FeO	0.38	0.47	0.65	0.37	0.32	0.31	0.31	0.36	0.31	0.26	0.27	0.37	0.26	0.38
PbO	0.49	0.53	0.45	1.79	1.81	1.59	2.10	1.47	1.65	1.45	1.50	0.54	0.95	0.96
Al ₂ O ₃	0.16	0.13	0.20	0.09	0.04	0.02	0.05	0.07	0.08	0.08	0.03	0.15	0.03	0.03
Y ₂ O ₃	0.28	0.26	0.22	0.30	0.30	0.36	0.35	0.34	0.32	0.32	0.35	0.22	0.71	0.60
Ce ₂ O ₃	0.22	0.28	0.21	0.06	0.22	0.22	0.21	0.18	0.15	0.24	0.23	0.21	0.23	0.15
Pr ₂ O ₃	0.34	0.38	0.29	0.30	0.29	0.26	0.33	0.36	0.27	0.32	0.33	0.32	0.30	0.27
Nd ₂ O ₃	0.24	0.22	0.25	0.13	0.13	0.16	0.13	0.23	0.09	0.21	0.23	0.23	0.49	0.38
Sm ₂ O ₃	0.24	0.27	0.21	0.20	0.20	0.23	0.21	0.21	0.24	0.26	0.24	0.22	0.49	0.44
Eu ₂ O ₃	0.36	0.28	0.36	0.34	0.31	0.31	0.27	0.32	0.32	0.35	0.35	0.33	0.43	0.41
Gd ₂ O ₃	0.31	0.33	0.24	0.26	0.31	0.30	0.31	0.36	0.27	0.35	0.33	0.32	0.55	0.54
Tb ₂ O ₃	0.13	0.09	0.03	0.05	0.05	0.12	0.08	0.07	0.11	0.13	0.13	0.14	0.10	0.10
Dy ₂ O ₃	0.10	0.14	0.06	0.08	0.03	0.14	0.11	0.13	0.04	0.06	0.03	0.06	0.28	0.23
Er ₂ O ₃	0.53	0.47	0.53	0.51	0.51	0.49	0.50	0.50	0.48	0.51	0.49	0.50	0.58	0.54
Tm ₂ O ₃	0.10	0.16	0.09	0.13	0.06	0.11	0.05	0.11	0.11	0.09	0.15	0.14	0.17	0.15
Yb ₂ O ₃	0.21	0.22	0.20	0.23	0.21	0.17	0.20	0.23	0.21	0.21	0.24	0.19	0.19	0.19
Lu ₂ O ₃	0.06	0.12	0.07	0.08	0.13	0.05	0.12	0.12	0.15	0.09	0.12	0.08	0.10	0.11
SiO ₂	3.62	2.51	2.30	1.40	0.68	0.68	0.78	0.98	1.09	1.16	0.83	1.88	0.56	0.57
P ₂ O ₅	0.04	0.04	0.03	0.10	0.11	0.08	0.07	0.08	0.08	0.07	0.08	0.03	0.03	0.02
As ₂ O ₅	0.65	0.51	1.65	0.87	0.90	0.88	0.74	0.92	0.78	0.80	0.66	0.77	0.67	0.63
SO ₃	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00
Σwt. %	92.00	94.29	95.21	96.45	96.29	96.07	96.57	96.67	96.18	96.37	97.04	97.23	98.06	98.36
atómové koeficienty (prepočítané na 2 O)														
U ⁴⁺	0.538	0.536	0.531	0.448	0.414	0.445	0.435	0.445	0.499	0.521	0.470	0.534	0.601	0.606
U ⁶⁺	0.179	0.213	0.202	0.295	0.336	0.315	0.322	0.306	0.269	0.251	0.298	0.228	0.211	0.212
ΣU	0.717	0.749	0.733	0.743	0.750	0.760	0.758	0.751	0.769	0.773	0.768	0.762	0.812	0.818
Ca	0.054	0.066	0.069	0.107	0.129	0.119	0.116	0.113	0.095	0.087	0.109	0.081	0.058	0.058
Fe	0.013	0.016	0.021	0.012	0.011	0.011	0.010	0.012	0.010	0.009	0.009	0.012	0.009	0.013
Pb	0.005	0.006	0.005	0.019	0.019	0.017	0.023	0.016	0.018	0.016	0.016	0.006	0.011	0.011
ΣM ²⁺	0.072	0.087	0.095	0.138	0.159	0.147	0.149	0.141	0.123	0.111	0.134	0.099	0.078	0.082
Al	0.008	0.006	0.009	0.004	0.002	0.001	0.002	0.003	0.004	0.004	0.001	0.007	0.002	0.001
Y	0.006	0.006	0.005	0.006	0.006	0.008	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.005	0.016	0.013
Ce	0.003	0.004	0.003	0.001	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.004	0.003	0.003	0.003	0.002
Pr	0.005	0.006	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005	0.004	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004
Nd	0.003	0.003	0.004	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.001	0.003	0.003	0.003	0.007	0.006
Sm	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003	0.007	0.006
Eu	0.005	0.004	0.005	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005	0.004	0.006	0.006
Gd	0.004	0.004	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004	0.005	0.004	0.004	0.007	0.007
Tb	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001
Dy	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001	0.004	0.003
Er	0.007	0.006	0.007	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.008	0.007
Tm	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002
Yb	0.002	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002
Lu	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001
ΣY+REE	0.044	0.045	0.038	0.037	0.039	0.042	0.041	0.045	0.040	0.045	0.046	0.041	0.070	0.062
Si ⁴⁺	0.144	0.100	0.090	0.055	0.027	0.027	0.031	0.039	0.044	0.047	0.033	0.074	0.023	0.024
P ⁵⁺	0.001	0.001	0.001	0.004	0.004	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001
As ⁵⁺	0.014	0.011	0.034	0.018	0.019	0.019	0.016	0.019	0.017	0.017	0.014	0.016	0.014	0.014
S ⁶⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ΣT	0.160	0.113	0.125	0.077	0.050	0.049	0.050	0.061	0.064	0.067	0.050	0.091	0.039	0.038
O	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
U/(U+Si)	0.83	0.88	0.89	0.93	0.97	0.97	0.96	0.95	0.95	0.94	0.96	0.91	0.97	0.97
UO ₂ *, UO ₃ * - rozpočítanie pôvodne meraného množstva UO ₂ TOTAL														

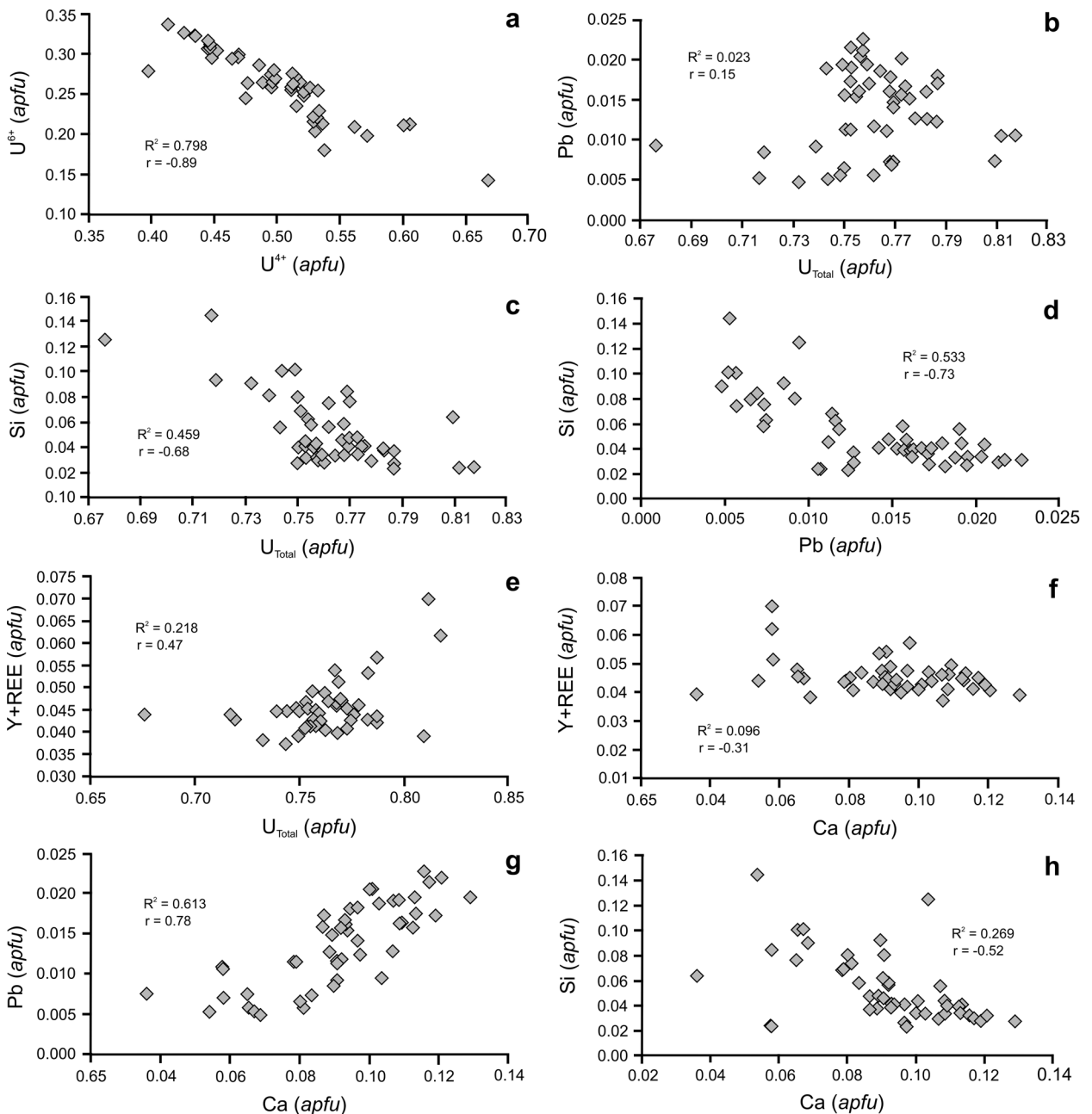
zuje Pb (0.45 - 2.10 hm. % PbO; 0.005 - 0.02 apfu Pb; obr. 10b). Z ostatných zistených prímies majú v uraninite najväčší význam Ca (0.82 - 3.02 hm. % CaO; 0.04 - 0.13 apfu Ca) a Y+REE (2.66 - 4.62 hm. % Y/REE₂O₃; 0.04 - 0.07 apfu Y+REE), ktoré majú s U miernu pozitívnu koreláciu (obr. 10e). Z dominantnejších LREE (priemerne 1.70 hm. % LRRE₂O₃; 0.02 apfu LREE) majú najväčší význam Gd (priem. 0.35 hm. % Gd₂O₃), Eu (priem. 0.34 hm. % Eu₂O₃) a Pr (priem. 0.32 hm. % Pr₂O₃). Menej sú zastúpené HREE (priem. 1.13 hm. % HREE₂O₃; 0.01 apfu HREE) s absolútne prevažujúcim Er (0.51 hm. % Er₂O₃). Priemerný obsah Y je 0.34 hm. % Y₂O₃ (0.01 apfu Y). V menšej miere, ale stabilne, sú v uraninite prítomné Fe (priem. 0.33 hm. % FeO; 0.01 apfu Fe) a As (priem. 0.79 hm. % As₂O₅; 0.02 apfu As).

Coffinit vystupuje iba v podradných množstvách, takmer výlučne iba v rámci akumulácií U-Mo mineralizácie (uraninit, Pb-Mo-S minerálna fáza, coffinit), kde je najmladším minerálom (obr. 7d). Ojedinele boli pozorované

chalkopyritovo-tennantitové agregáty v dolomite, pretínané a lemované coffinitom (obr. 9c). Kvôli malým rozmerom coffinitových zŕn bolo jeho zloženie zisťované iba orientačne (tab. 4). Priemerný empirický vzorec coffinitu (2 WDS analýzy) možno vyjadriť ako: $[U_{0.82}Ca_{0.15}Al_{0.04}(Y+REE)_{0.01}K_{0.01}Mn_{0.01}]_{\Sigma 1.04}[(SiO_4)_{0.93}(PO_4)_{0.02}]_{\Sigma 0.96}$.

Mikroštruktúrne vzťahy **Pb-Mo-S minerálnej fázy** s uraninitom, respektíve s inými minerálmi zrudnenia, sú opísané vyššie (viď uraninit). Charakteristická je jej extrémna jemnozrnnosť. V odrazenom svetle sa javí pomerne masívny, zriedkavo boli v dolomite zistené aj izolovateľné šupinkovité kryštály s dĺžkou do 50 μm. Vzhľadom sa podobá na molybdenit, má však mierne nižšiu odraznosť a menej výrazné prejavy dvojdrázu, či anizotropie pri skrížených nikoloch.

Chemické zloženie Pb-Mo-S minerálnej fázy je dokumentované v tabuľke 5. Hlavnými prvkami sú Mo (26.67 - 40.34 hm. %), Pb (7.34 - 18.82 hm. %) a S (25.70 - 33.67 hm. %), menej podstatné sú As (2.36 - 5.59 hm. %) a Fe



Obr. 10 a-h) Vzájomné závislosti prvkov v uraninite (apfu).

(2.43 - 6.01 hm. %). Najmenší význam majú Ca (0.15 - 2.59 hm. %), Cu (0.15 - 2.61 hm. %), Co (1.44 - 2.95 hm. %) a Sb (0.80 - 2.94 hm. %). Obsah C bol potvrdený neštandardizovanou EDS analýzou (vysoký pík uhlíka). Nízke sumy analýz sú zapríčinené jednak prítomnosťou CO₃²⁻ skupiny a jednak hydratáciou minerálnej fázy. V BSE režime je Pb-Mo-S minerálna fáza zonálna, buď s nepravidelnou (obr. 9d), alebo s viac-menej pravidelnou prírastkovou zonalitou, ktorá spôsobuje jej krustifikačnú štruktúru (obr. 9e). Svetlejšie zóny (BSE režim) sú bohatšie na Pb, Sb a As; pre tmavé zóny sú charakteristické Mo, Fe a Co (obr. 11). Distribúcia prvkov je značne nerovnomerná, čomu zodpovedá aj značná variabilita zloženia tejto minerálnej fázy (tab. 5). Vzájomné korelácie prvkov v tejto minerálnej fáze sú uvedené na obrázkoch 12 a 13. Na základe pomeru kationov a síry je možné vyčleniť dve skupiny analýz - s vyšším (skupina I) a nižším (skupina II) obsahom S (obr. 12a). Podľa WDS analýz je možné pre obe skupiny vytvoriť orientačné „idealizované empirické vzorce“ (pri dodržaní nulovej nábojovej bilancie medzi aniónmi a kationmi a pri úvahe, že všetka síra je sulfidická). Skupinu I možno vyjadriť vzorca-

mi: Mo₄(Me²⁺)₂(Me³⁺)₂S₁₀[(CO₃)_{0.5}(OH)_{0.5}]_n(H₂O), alebo Mo₄(Me²⁺)₂(Me³⁺)S₁₁(CO₃)_{0.5}_n(H₂O). Skupinu II zase vyjadrujú vzorce: Mo₃(Me²⁺)₂(Me³⁺)S₉(CO₃)_{0.5}_n(H₂O), alebo Mo₄(Me²⁺)₃(Me³⁺)S₁₀[(CO₃)₂(OH)]₂₃_n(H₂O). Problematika Pb-Mo-S fázy bude ďalej rozvedená v diskusii.

Nerudná žilná výplň

Karbonáty (dolomit, kalcit) tvoria podstatnú časť žilnej výplne. Dolomit bielej až sivobielej farby (niekedy s jemným žltým odtieňom) výrazne prevláda nad kalcitom. Je pomerne hrubokryštalický, s veľkosťou kryštálov do 0.5 cm (priemerne 0.3 - 5 mm). Uzatvára relikty nepravidelných kremenných žiliek aj samostatných zŕn. Kalcit je jemnozrnnejší ako dolomit (kryštály max. do 0.3 mm). V dolomite vytvára žilky hrubé do 0.5 cm bielej alebo ružovočervenej farby, respektíve aj nepravidelné agregáty (veľkosť do 3 x 2 cm). Tvorí v ňom výplne puklín po plochách štiepatelnosti (obr. 9f), alebo zatláča dolomit nepravidelnou sieťou žiliek. Preráža pyritové žilky, lokálne tiež uzaviera jeho kryštály. Jalové žilky kalcitu prerážajú aj U-Mo-(Cu) zrudnenie. Chemické zloženie karbonátov je pomerne monotónne (tab. 6; obr. 14). V dolomite je okrem hlavných prvkov (Ca, Mg) stabilne prítomné Fe (2.31 - 5.42 hm. % FeO; 0.06 - 0.15 apfu Fe) a Mn (priemerne 2.16 hm. % MnO; 0.06 apfu Mn). V kalcite je najvýznamnejšou prímiesou Mn (priemerne 2.10 hm. % MnO; 0.03 apfu Mn), priemerný obsah Fe je 0.46 hm. % FeO (0.01 apfu Fe), obsah Mg lokálne dosahuje 2.35 hm. % MgO (0.06 apfu Mg).

Kremeň je oproti karbonátom málo zastúpený. Boli pozorované jeho dve generácie. Kremeň I tvorí alotriomorfné, izolované zrná v dolomite (veľkosť max. 0.5 mm, žiadna, alebo nevýrazná undulozita), tiež aj relikty nepravidelných agregátov/žiliek (veľkosť prvé mm) uzavieraných dolomitom. Žilky kremeňa II, hrubé okolo 0.1 mm, prerážajú dolomit. Obe generácie kremeňa sú prerážané kalcitovými žilkami.

Diskusia

Uraninit - jeho datovanie kontra chemické zloženie

Datovanie uraninitu zo žilnej mineralizácie v Kravanoch pomocou elektrónového mikroanalýzátora (metóda CHIME; Montel et al. 1996), neprinieslo relevantné výsledky. Z tohto dôvodu zistené veky nie sú uvedené v samostatnej tabuľke, ale iba komentované v rámci diskusie. Získané veky (48 analýz) sa pohybovali vo veľmi širokom časovom rozsahu (obr. 15): od 195 miliónov rokov (spodná jura) do 46 miliónov rokov (eocén), pri priemere 96 miliónov rokov (začiatok spodnej kriedy). Predpokladaný permský vek uraninitu, na základe geologickej pozície študovanej mineralizácie, teda vôbec nebol potvrdený. V čom je problém? Množstvo publikovaných prác dokazuje, že uraninit citlivo reaguje na naložené postmineralizačné procesy (Grandstaff 1976; Finch, Ewing 1992; Kotzer, Kyser 1993; Alexandre, Kyser 2005; Timón-Sánchez et al. 2019; Yuan et al. 2019; Corcoran, Simonetti 2020).

Široký diapazón zistených vekov je v prípade uraninitu z Kravan jednoznačne priamym odrazom jvnej variability chemického zloženia uraninitu (tab. 3; obr. 10). V prvom rade, nevýrazná pozitívna korelácia U vs. Pb indikuje nerovnováhu medzi pôvodným obsahom uránu v uraninite a dcérskym rádiogénnym olovom (obr. 10b). Na druhej strane možno v tomto obrázku vypozaovať menej výrazné, prekrývajúce sa dve skupiny analýz s pozitívnou i negatívnou koreláciou. Pozitívna korelá-

Tabuľka 4 Chemické zloženie kravanského coffinitu

	1	2	priemer
UO ₂	70.08	70.12	70.10
K ₂ O	0.31	0.33	0.32
MgO	0.06	0.05	0.05
CaO	2.66	2.63	2.65
MnO	0.07	0.16	0.11
FeO	0.09	0.09	0.09
Al ₂ O ₃	1.25	1.05	1.15
Y ₂ O ₃	0.09	0.05	0.07
Ce ₂ O ₃	0.23	0.20	0.22
Pr ₂ O ₃	0.00	0.12	0.06
Nd ₂ O ₃	0.25	0.24	0.24
Gd ₂ O ₃	0.08	0.06	0.07
Dy ₂ O ₃	0.00	0.07	0.03
SiO ₂	17.87	17.51	17.69
P ₂ O ₅	0.91	0.93	0.92
As ₂ O ₅	0.37	0.19	0.28
Σwt. %	94.31	93.78	94.05
atómové koeficienty (prepočet na 2 atómy)			
U ⁴⁺	0.819	0.830	0.824
K	0.010	0.011	0.011
Mg	0.004	0.004	0.004
Ca	0.150	0.150	0.150
Mn	0.003	0.007	0.005
Fe	0.004	0.004	0.004
Al	0.039	0.033	0.036
Y	0.001	0.001	0.001
Ce	0.002	0.002	0.002
Pr	0.000	0.001	0.001
Nd	0.002	0.002	0.002
Gd	0.001	0.000	0.001
Dy	0.000	0.001	0.000
ΣCat.	1.036	1.046	1.041
Si ⁴⁺	0.939	0.931	0.935
P ⁵⁺	0.020	0.021	0.021
As ⁵⁺	0.005	0.003	0.004
ΣAn.	0.964	0.954	0.959
U/Si	0.872	0.891	0.882

cia Pb vs. Ca (obr. 10g) zrejme dokazuje ich spoločný vstup do systému v neskorších post-permských hydrotermálnych roztokoch („vstup zvonku“). Obdobnú zmenu chemického zloženia uraninitu konštatujú z U ložísk v Saskatchewan (Kanada) Alexandre a Kyser (2005), pričom zdôrazňujú pribúdanie Si, Ca a Fe na úkor U a Pb v jeho mladších generáciách. Negatívna korelácia Si vs. U (obr. 10d) v kravanskom uraninite je zase prejavom kofinitizácie uraninitu, čo je typický jav pri jeho omladzovaní v redukčných podmienkach (Janeczek, Ewing 1992). Viacero generácií, respektíve kompozičných typov uraninitu, no bez možnosti jednoznačného určenia ich počtu, je viditeľných aj v prípade študovanej mineralizácie už v odrazenom svetle (rozdielna odraznosť, mladšie generácie sú menej odrazné).

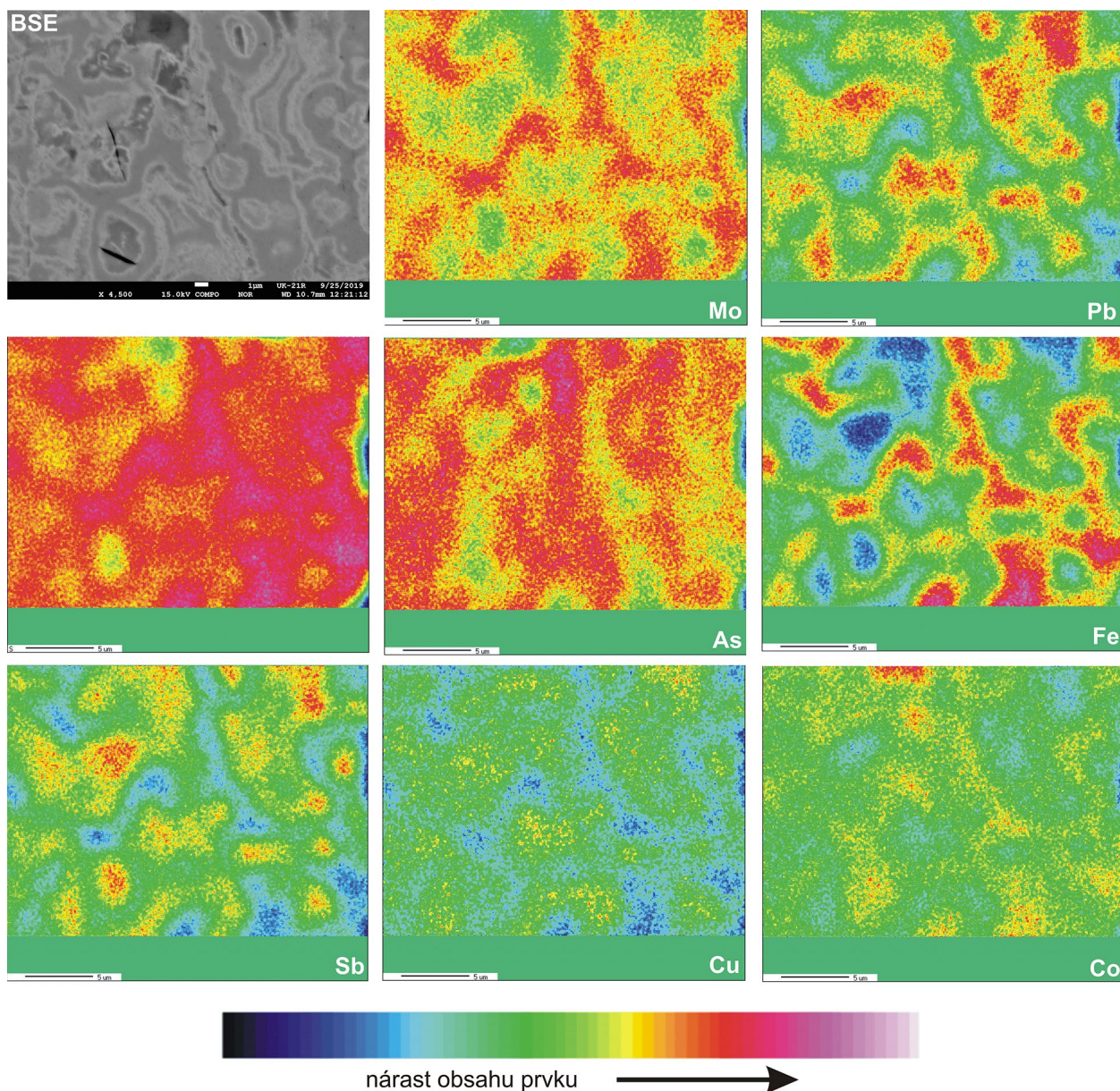
Geologická pozícia žilnej U-Mo-(Cu) mineralizácie v Kravanoch (pretínanie rudných polôh vulkanitmi a obmedzenie mineralizácie striktno na vulkanity; obr. 1B) indikuje permský vek vzniku pôvodného uraninitu (viď podkapitulu Genéza mineralizácie, nižšie). Jeho pôvodné zloženie bolo pozmenené najpravdepodobnejšie mladšími, alpínskymi hydrotermálnymi roztokmi. Nové, va-

riabilné zloženie je hlavnou príčinou neúspechu CHIME datovania. Aj napriek tomu však možno toto datovanie považovať za nepriamy dôkaz naložených, post-permských tektonotermálnych a hydrotermálnych procesov v hroniku.

Pb-Mo-S fáza

V rámci študovanej mineralizácie je bežne rozšírená, vždy v úzkej priestorovej i genetickej asociácii s uraninitom. V oblasti Dúbravy bola obdobná fáza doposiaľ zistená iba v jednom prípade, na ložisku Švábovce (Rojkovič 1973, 1974) v zrudnenom pieskovci so zuhoľnatými zvyškami rastlín. Neskôr bola zistená v rámci žilnej U-Mo-Cu mineralizácie vo vrtoch pri Matejovciach nad Hornádom v gemeriku (Rojkovič 1996). Na základe dostupnej literatúry, či web-stránok obdobná prírodná fáza nebola zatiaľ vo svete nikde inde zistená.

Táto minerálna fáza je značne chemicky variabilná (tab. 5), čo sa prejavuje aj na jej zonalite (obr. 11). Porovnanie mikroanalýz uvedených v prácach Rojkoviča (1974, 1996) s analýzami Pb-Mo-S fázy z Kravan ilustruje obrázok 16, z ktorého je zrejмый široký rozsah zmien ob-



Obr. 11 BSE snímka Pb-Mo-S minerálnej fázy a RTG mapy distribúcie jednotlivých prvkov. Foto: T. Mikuš.

sahu hlavných prvkov študovanej fázy zo všetkých troch vyššie uvedených lokalít. Rojkovič (1996) predpokladá, že kolomorfné agregáty Pb-Mo-S fázy z Matejoviec n. Hornádom sú tvorené striedaním sa vrstvičiek molybdenitu (resp. jordsitu), galenitu a pyritu. Zaujímavé a trochu kontroverzné je však konštatovanie tohto autora, že RTG difrakčnou analýzou agregátov tejto fázy bol preukázaný iba molybdenit.

Mikroanalýzy fázy z Kravan však prinajmenej nepokazujú na striedanie sa vrstvičiek molybdenitu a pyritu, vzhľadom na pozitívnu koreláciu Fe vs. Mo (obr. 13d). Naopak, negatívna korelácia As, Sb, Cu a Pb s molybdénom (obr. 12) môže naznačovať ich vstup do kationovej pozície, namiesto Mo. Okrem S sú v aniónovej pozícii určite zastúpené CO_3^{2-} a OH^- skupiny, takmer s istotou možno predpokladať aj prítomnosť voľnej H_2O . Nejednoznačná je pozícia S, pretože je možné, že jej časť môže byť nielen sulfidická, ale aj síranová. Chemické zloženie Pb-Mo-S minerálnej fázy (a značný stupeň voľnosti pri tvorbe hypotetických empirických vzorcov) naznačuje, že ide najpravdepodobnejšie o do rôznej miery alterovaný molybdenit (resp. jordsit), pravdepodobne kombináciou účinku post-permských hydrotermálnych roztokov a sčasti aj supergénnych procesov, obdobne ako v prípade uraninitu. Mo-Pb-S fáza z Kravan zrejme predstavuje nestechiometrickú prírodnú „chemickú zmes“, s najväčšou pravdepodobnosťou nejde o nový minerál. Tiež však môže ísť aj o intímne prerastanie dvoch, prípadne viacerých doposiaľ neidentifikovaných minerálov.

Genéza mineralizácie

Vulkanické procesy výrazne prispievajú k vzniku vulkanogénnej U-(± Mo) mineralizácie. Obdobne aj vulkanické efuzívne horniny a ich pyroklastiká predstavujú významný zdroj U a Mo pre danú mineralizáciu (Nash 2010; Breit, Hall 2011). Najvýznamnejšia a najrozšírenejšia vulkanogénna mineralizácia je spätá s felzickými, kyslými vulkanitmi - ryolitmi (napr. ložisková oblasť Calder McDermitt a Virgin Valley v USA; Castor, Henry 2000, alebo ložisko Smolian v Bulharsku; Dahlkamp 2016).

V slovenskej časti Karpát je najvýznamnejšia stratiformná U-(± Mo) mineralizácia s genetickou väzbou na permský ryolitový vulkanizmus známa v Novoveskej Hute a na bimodálny (bazalt-ryolit) vulkanizmus na ložisku Košice - Kurišková (gemerikum, Slovenské Rudohorie), v tatriku (Kálnica, Selec) je tiež zjavný vzťah mineralizácie k produktom permského ryolitového vulkanizmu (Rojkovič 1990, 1997; Demko et al. 2012). Chudobná žilná U mineralizácia v Hodruši a Banskej Štiavnici (Štiavnické vrchy) sa vždy nachádza v neogéne granodiorite, alebo v jeho tesnej blízkosti. Jej spojitosť s granodioritom indikuje aj zvýšený obsah Mo v zrudnených štruktúrach (Koděra 1974). So stúpajúcou bázicitou horniny sa mení aj význam U mineralizácie. Menšie rozšírenie i význam má U-(± Mo) mineralizácia s genetickou väzbou na kyslé až intermediárne horniny (dacity, andezity). V prípade talianskych ložísk Novazza a Val Vedello sa uvažuje, že podstatná časť U mohla byť uvoľnená najpravdepodobnejšie z permských dacitov (Dahlkamp 2016). V Západných Karpatoch je nevýznamná U mineralizácia zistená v ryolitoch a andezitoch-dacitoch na Petrovej Hore pri Krompachoch, žilná/žilníková U mineralizácia sa nachádza v telesách permských metamorfovaných bazaltoidných andezitov-bazaltov v Kuriškovej pri Košiciach (gemerikum, Slovenské rudohorie; Rojkovič 1990, 1997; Demko et al. 2007). Uránová mineralizácia lokalizovaná vyslovene v bázických vulkanických horninách nie je vo svete prakticky známa.

Priemerný obsah Mo a U v niektorých typoch kyslých až bázických hornín uvádza tabuľka 7, z ktorej je zrejmy pokles priemerného obsahu týchto prvkov vzhľadom na vzrastajúcu bázicitu horniny. Je to dôsledok inkompatibility uránu a bázickej silikátovej magmy (Cuney 2014). Podľa všeobecného modelu (Breit, Hall 2011), vulkanogénne typy U-(± Mo) mineralizácie vznikajú veľmi zriedka priamo z magmatických fluíd. Vplyvom magmatického tepla však dôjde k cirkulácii fluíd uvoľnených zo širšieho okolia magmatického hydrotermálneho systému (formačné fluída). V plytších úrovniach nad magmatickým centrom (resp. v jeho okolí), môže dochádzať k miešaniu

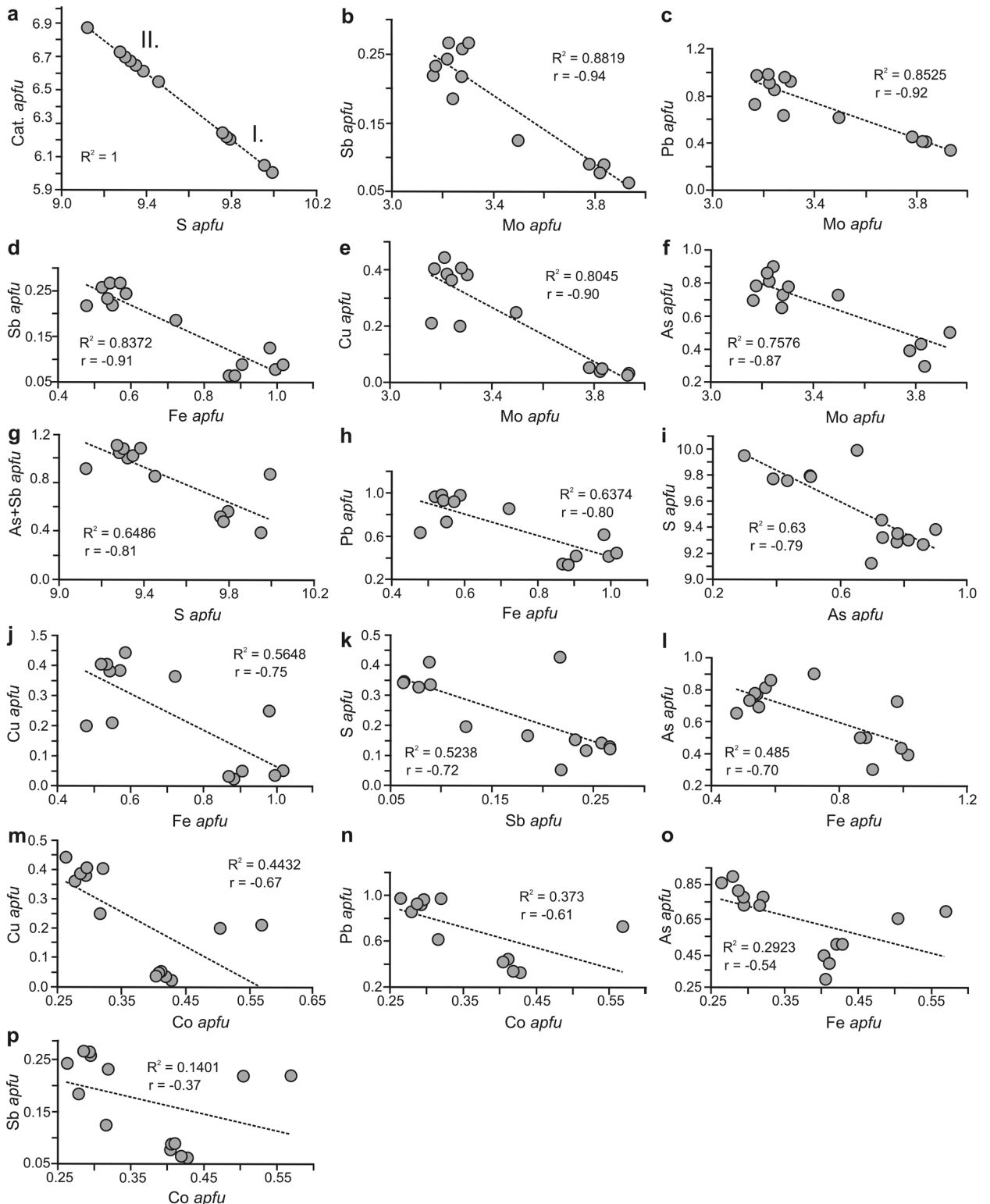
Tabuľka 5 Mikroanalýzy Pb-Mo-S minerálnej fázy z Kravan, s ukázkou výpočtu atómových koeficientov na 16 atómov

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Mo	38.82	28.58	39.13	39.96	38.44	40.34	28.45	28.71	34.24	28.62	27.94	28.27	30.47	26.67
Ca	0.22	0.19	0.23	0.19	0.19	0.19	0.82	0.84	0.15	0.50	0.86	0.86	0.27	2.59
Fe	5.33	2.43	5.93	5.22	6.01	5.18	2.62	2.74	5.59	3.04	2.87	2.77	3.95	2.70
Co	2.53	2.70	2.54	2.67	2.57	2.65	1.57	1.57	1.90	1.44	1.53	1.75	1.61	2.95
Cu	0.33	1.15	0.25	0.15	0.35	0.22	2.32	2.20	1.62	2.61	2.20	2.38	2.26	1.17
Pb	9.09	11.93	9.22	7.34	9.78	7.60	17.99	17.31	12.99	18.82	17.18	18.73	17.38	13.32
As	2.36	4.44	3.48	3.99	3.10	4.01	4.96	5.27	5.57	5.97	5.50	5.42	6.59	4.58
Sb	1.15	2.41	1.01	0.80	1.15	0.84	2.84	2.94	1.56	2.74	2.93	2.62	2.21	2.34
S	33.67	29.12	33.39	33.25	33.21	33.56	27.01	26.96	30.93	27.56	26.91	27.82	29.46	25.70
Σwt. %	93.49	82.94	95.18	93.56	94.80	94.58	88.58	88.54	94.54	91.28	87.92	90.62	94.18	82.02
prepočet na základ 16 atómov														
Mo	3.833	3.276	3.821	3.932	3.779	3.933	3.281	3.303	3.497	3.217	3.225	3.175	3.243	3.163
Ca	0.052	0.051	0.053	0.044	0.044	0.043	0.227	0.231	0.036	0.133	0.237	0.231	0.069	0.736
Fe	0.905	0.478	0.995	0.883	1.016	0.868	0.519	0.542	0.981	0.587	0.570	0.535	0.722	0.549
Co	0.406	0.504	0.403	0.428	0.411	0.420	0.295	0.294	0.316	0.263	0.287	0.320	0.278	0.569
Cu	0.049	0.200	0.037	0.022	0.052	0.032	0.404	0.381	0.250	0.442	0.384	0.403	0.364	0.210
Pb	0.416	0.633	0.417	0.335	0.445	0.343	0.960	0.922	0.614	0.980	0.919	0.974	0.857	0.732
As	0.299	0.652	0.436	0.502	0.390	0.500	0.732	0.777	0.728	0.860	0.813	0.780	0.898	0.696
Sb	0.089	0.217	0.078	0.062	0.089	0.065	0.258	0.266	0.125	0.243	0.266	0.232	0.185	0.218
S	9.950	9.990	9.759	9.792	9.772	9.795	9.323	9.284	9.453	9.275	9.300	9.350	9.385	9.126

magmatických, formačných aj meteorických vôd (Goodell 1985). Takéto hydrotermálne roztoky potom lúhujú U a Mo z okolných, felzických vulkanických hornín, najmä zo sklovitej matrix magmatitov, respektíve z popola vulkanoklastík (Rojkovič 1990; Nash 2010). Následne dochádza k jeho depozícii na vhodných štruktúrach, pri redukčných podmienkach. Väčšina vulkanogénnej U-(± Mo) mineralizácie je teda vzhľadom na samotný vulkanizmus epigenetická.

Permské bazické vulkanity - tholeiity a ich pyroklas-

tika v maluzinskom súvrství hronika Západných Karpát nie sú nositeľom U zrudnenia. Mierne zvýšený obsah U (do 100 ppm), bez prejavov samostatnej mineralizácie bol v nich zistený pri Sološnici a Lošonci (Malé Karpaty) v asociácii s barytovými žilami s Cu mineralizáciou (Rojkovič 1997). Významnejší a geneticky zaujímavejší výskyt žilnej U-Mo-Cu mineralizácie, ktorému je venovaný tento príspevok, bol zistený v dajkách permských dioritových porfýritov, respektíve bazaltoidných andezitov, pretínajúcich klastické sedimenty maluzinského súvrst-

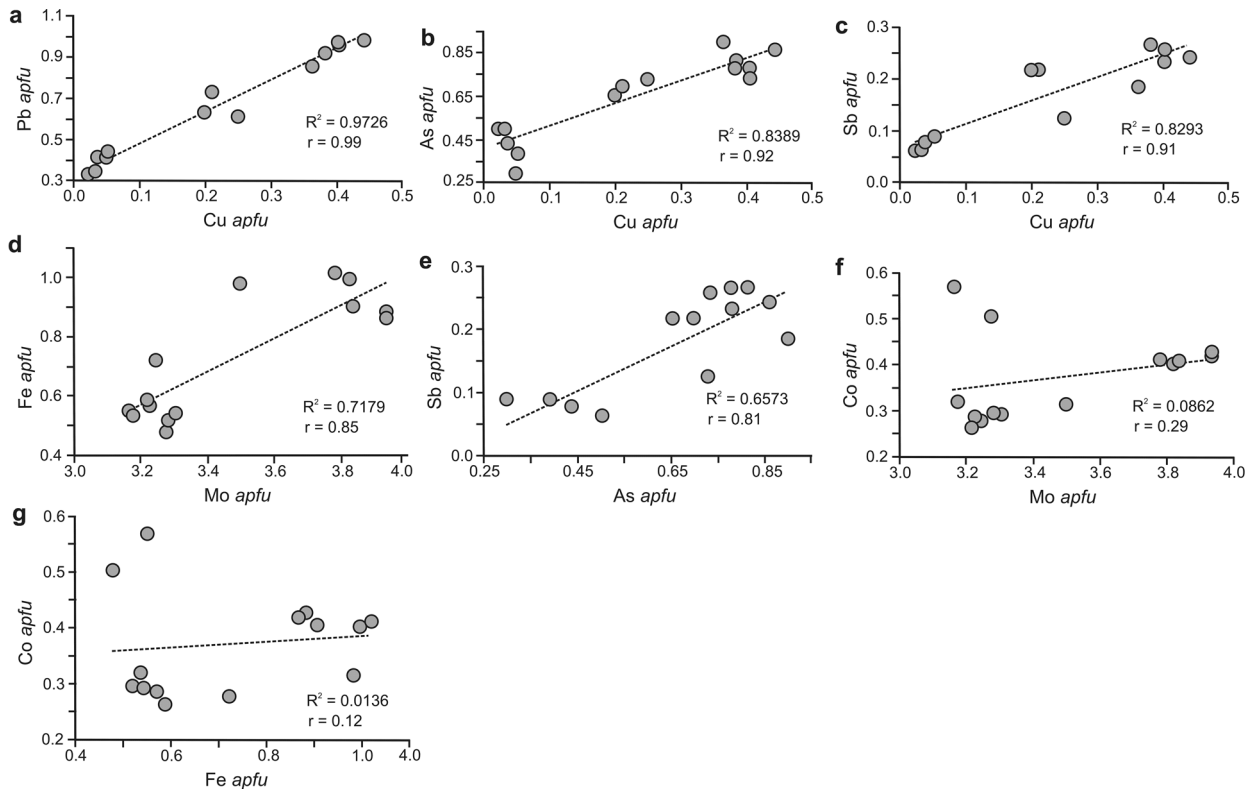


Obr. 12 Záporné vzájomné závislosti prvkov v Pb-Mo-S minerálnej fáze (apfu), pri použití empirického vzorca prepočítaného na základ 16 atómov.

via pri Kravanoch (Ferenc 2002). Hoci priemerný obsah U v intermediárnych až bázických vulkanických horninách je všeobecne nízky (tab. 7), boli v nich miestami zistené koncentrácie U vysoko presahujúce 1000 ppm (Bin et al. 2015; Wang et al. 2019 a množstvo iných prác; viď databázu Georoc). Napriek týmto (relatívne zriedkavým) vysokým hodnotám, nemožno vulkanické horniny na študovanej lokalite považovať za zdroj U respektíve Mo pre žilnú mineralizáciu. Obdobné žilné horniny vystupujú v rámci mladopaleozoickej ipolitickej skupiny hronika na

viacerých miestach v Západných Karpatoch a nikde podobná mineralizácia, ani zvýšené obsahy U, či rádioaktívne anomálie neboli zistené. Jej vznik možno odôvodniť náhodnou pozíciou dajok dioritových porfyrítov až bazaltoidných andezitov priamo v priestore sedimentov, ktoré sú nositeľmi infiltračnej U mineralizácie (obr. 1B). Žilná U-Mo-Cu mineralizácia tak najpravdepodobnejšie vznikla podľa nasledujúceho scenára:

l.) sedimentácia kravanských vrstiev v permskej riftogénnej panve: vznik polôh arkóz a arkózových pies-



Obr. 13 Kladné vzájomné závislosti prvkov v Pb-Mo-S minerálnej fáze (apfu), pri použití empirického vzorca prepočítaného na základ 16 atómov.

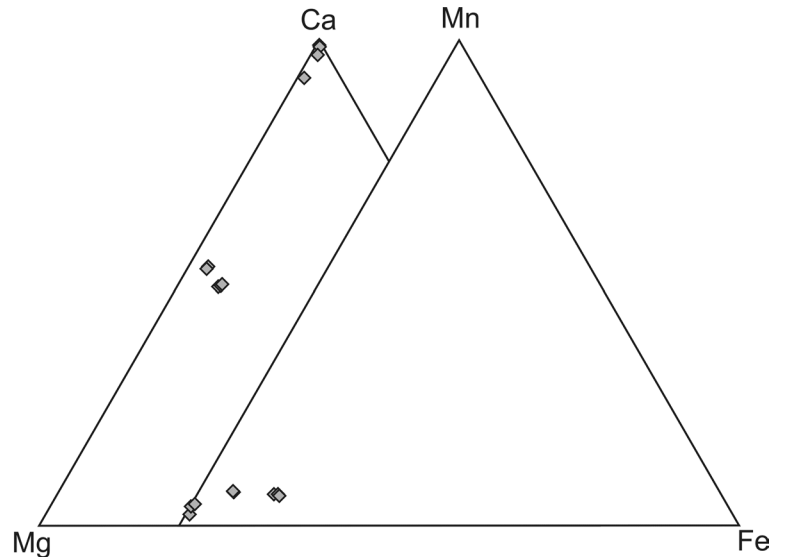
Tabuľka 6 Chemické zloženie žilného kalcitu (Cal) a dolomitu (Dol) z Kravan

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Dol	Dol	Dol	Dol	Dol	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal
MgO	17.08	16.82	16.91	17.12	17.41	0.12	0.14	2.35	0.11	0.65
CaO	30.79	29.23	31.07	29.48	29.38	53.50	52.73	50.66	54.25	53.85
SrO	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.04	0.03	0.02	0.05
MnO	2.32	1.99	2.22	2.15	2.12	2.25	2.28	2.56	2.26	1.15
FeO	2.31	5.42	2.34	5.35	5.10	0.42	0.47	0.63	0.21	0.58
CO ₂	45.74	45.92	45.70	46.51	46.53	44.03	43.42	44.70	44.58	44.13
Σwt. %	98.24	99.39	98.24	100.62	100.54	100.34	99.08	100.92	101.42	100.40
atómové koeficienty, prepočet na 2 atómy (dolomit), 1 atóm (kalcit)										
Mg	0.847	0.828	0.838	0.833	0.845	0.003	0.004	0.062	0.003	0.017
Ca	1.024	0.966	1.034	0.962	0.957	0.956	0.954	0.891	0.960	0.956
Sr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.065	0.056	0.063	0.060	0.059	0.034	0.035	0.038	0.034	0.017
Fe	0.064	0.150	0.065	0.146	0.139	0.006	0.007	0.009	0.003	0.009
CO ₃ ²⁻	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Ca/Mg+Ca+Mn+Fe	0.51	0.48	0.52	0.48	0.48	0.96	0.95	0.89	0.96	0.96
Mg/Mg+Ca+Mn+Fe	0.42	0.41	0.42	0.42	0.42	0.00	0.00	0.06	0.00	0.02
Mn/Mg+Ca+Mn+Fe	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.02
Fe/Mg+Ca+Mn+Fe	0.03	0.07	0.03	0.07	0.07	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01

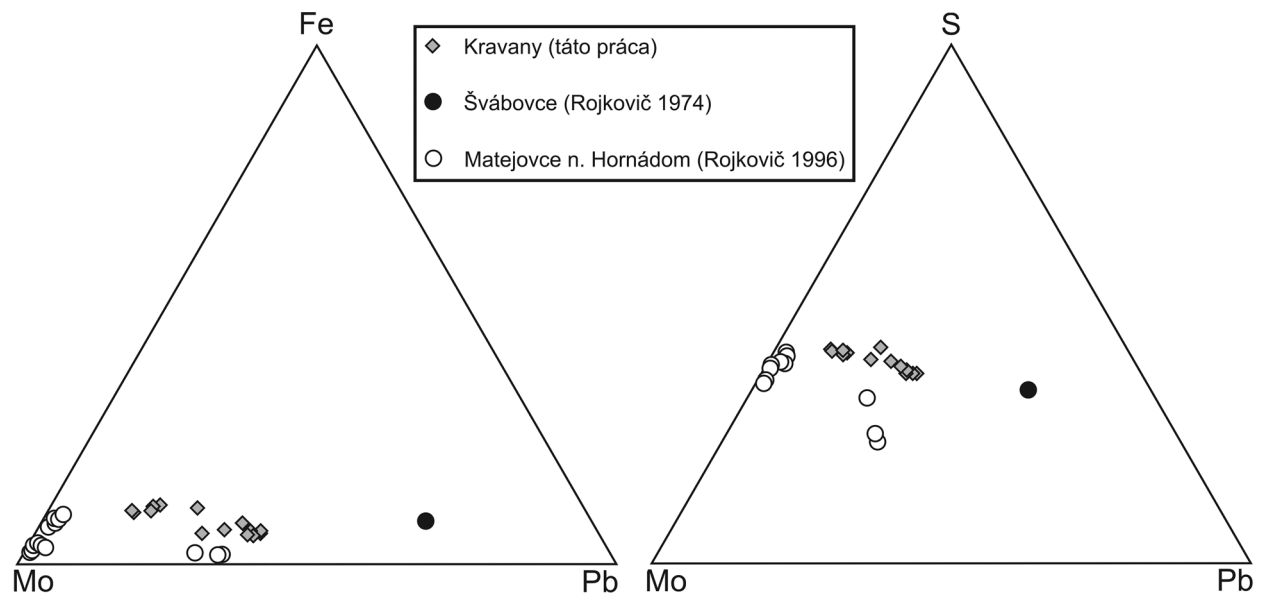
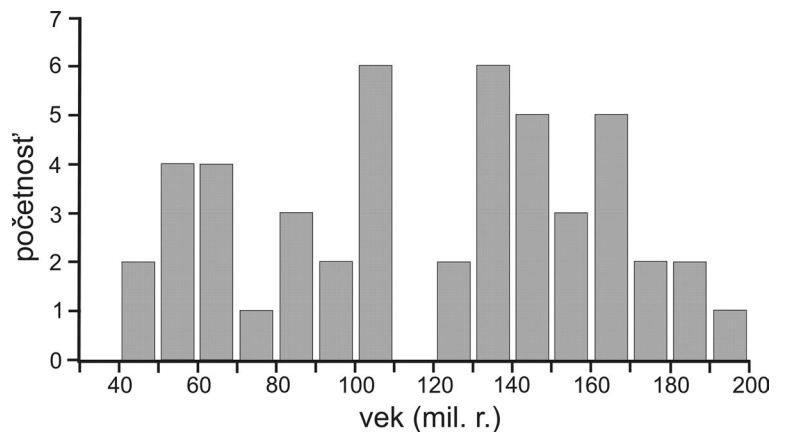
- kovcov s hojnými úlomkami zuhoľnatej flóry (znos občasnými tokmi z horstva obmedzujúceho panvu),
- II.) vznik infiltračnej U-(Cu) mineralizácie: redukcia a akumulácia U a Mo v sedimentoch bohatých na organickú hmotu,
- III.) umiestnenie dajok intermediárnych až bázických vulkanitov: pretínanie polôh na organiku bohatých sedimentov s vysokým obsahom U a Mo, mobilizácia

- formačných fluid, čiastočná asimilácia U a Mo do intermediárnej-bázickej magmy,
- IV.) chladnutie telies vulkanitov → ich kontrakcia (vznik kontrakčných trhlín) → vyplnenie kontrakčných trhlín kremeňom, karbonátmi a rudnými minerálmi (kryštalizácia zo zvyškových magmatických roztokov zmiešaných s formačnými vodami okolitých sedimentov).

Obr. 14 Priemety mikroanalýz (apfu) karbonátov žilnej výplne v ternárnych systémoch Mg-Fe-Ca a Mg-Fe-Mn.



Obr. 15 Histogram vekových údajov zistených metódou CHIME v uraninite žilnej mineralizácie z Kravan.



Obr. 16 Priemety mikroanalýz (hm. %) Pb-Mo-S minerálnej fázy z Kravan, Šváboviec a Matejoviec n. Hornádom v ternárnych diagramoch Mo-Pb-Fe a Mo-Pb-S.

Tabuľka 7 Priemerný obsah U a Mo v niektorých typoch hornín

	kyslé horniny				intermediárne horniny				bázické horniny			
	kyslé spolu		ryolity		intermed. spolu		andezity		báz. spolu		tholeiity	
	Mo	U	Mo	U/U*	Mo	U/U*	Mo	U/U*	Mo	U	Mo	U/U*
Turekian, Wedepohl (1961)	1.2	3							1.5	1		
Makarov (in Vinogradov 1963)		3.5				1.8				0.5		
Dostal et al. 1976 ^x								4.5				1.3 (2)
Rojkovič (1990)**			4	15.9			1	7.6				
Rojkovič (1997)**			7.7	9.9			4.6	11.2			2.7	5.9
EarthChem***	4 (102)	3.2 (343)	5 (77)	3.9 (241)	1.5 (270)	1.5 (1937)	1.2 (188)	0.9 (1359)	0.9 (3888)	0.5 (19388)	0.5 (438)	0.3 (1183)
Georoc***			2.1 (4251)	458.2/12.2 (40378/21990)			1.8 (1660)	179.9/6.5 (15949/11047)			1.7 (638)	201.5/0.8 (6431/6176)

U* - priemerný obsah U počítaný iba z analýz s obsahom U < 100 ppm

(120) - čísla v zátvorkách uvádzajú počet analýz z ktorých bola vypočítaná priemerná hodnota obsahu prvku

^x-obsah U v matrix vulkanickej horniny

** - vulkanické horniny permu Západných Karpát

*** - z databáz boli použité výlučne analýzy vulkanických hornín

	I.	II.	III.	IV.	V.
kremeň	■				
dolomit		■			
kalcit					■
pyrit	-	■			
markazit	-		-		
galenit			-		
tetraedrit			-		
tennantit			■		
chalkopyrit			■		
uraninit				■	
Pb-Mo-S fáza				■	
coffinit					-

Obr. 17 Sukcesná schéma žilnej U-Mo-Cu mineralizácie v Kravanoch. Vývojové štádiá: I. kremeno-pyritové; II. dolomitovo-pyritové; III. medené; IV. uránovo-molybdénové; V. kalcitové.

Vek stratiformnej, infiltračnej U-(Cu) mineralizácie v Kravanoch zistený U-Pb datovaním uraninitu je 263 - 274 miliónov rokov, čo zodpovedá guadalupskej epoche permu (Legierski in Rojkovič, 1997). Podľa predloženého scenára a geologickej pozície (obr. 1B) sú vulkanické dajky o niečo mladšie ako U-(Cu) mineralizácia (guadalup-lopings?). Otvorenou otázkou ostáva, či tieto dajky intrudovali do nespevnených, respektíve čiastočne spevnených klastík, alebo až do úplne litifikovaných hornín. Za zdroj Mo možno tiež považovať kravanské vrstvy. Rojkovič (1975) na U ložiskách v Kozích chrbtoch, konštatuje jeho zvýšený obsah (do 527 ppm, pri priemernom obsahu 76 ppm) práve v polohách bohatých na organickú hmotu. Zdroj Cu možno hľadať aj v samotných vulkanitoch (sensu Ferenc, Rojkovič 2001).

Do úvahy je potrebné zobrať aj možnosť, že študovaná mineralizácia vznikla z alpínskych hydrotermálnych fluid, nie v kontrakčných, ale deformačných trhlinách žilných vulkanitov. S touto premisou však možno polemizovať na základe viacerých faktov. Študovaná mineralizácia je obmedzená výlučne na permské vulkanické horniny. V prípade, že by U a Mo boli mobilizované z permského stratiformného zrudnenia počas alpínskej orogenézy, tak

by tieto prvky migrovali po alpínskych tektonických štruktúrach a precipitovali by v rámci vývoja karbonátových a kremenných žíl aj v okolí, mimo samotného ložiska (nezrudnené pieskovce). Mladšia, alpínska(?) remobilizovaná U mineralizácia (Rojkovič 1997) tvorí žilky rádovo mm rozmerov; je obmedzená výlučne na relatívne nedeformované rudné šošovky. V prípade ak zlom porušuje rudné šošovky (zónový typ mineralizácie vo v. časti ložiska) je mladšia U mineralizácia opäť obmedzená iba na priestor, v ktorom zlom prechádza cez rudnú šošovku. Mladšie kataklázy minerálov, široká chemická variabilita Pb-Mo-S fázy a uraninitu, tiež jeho „nedatovateľnosť“, respektíve post-permské zistené veky zapríčinené odnosom Pb a jeho viacero generácií môžu odrážať práve naložené, alpínske hydrotermálne a tektonické procesy.

Na základe uvedeného sa autorský kolektív prikláňa skôr k názoru, že študovaná mineralizácia je s najväčšou pravdepodobnosťou pôvodne permského veku, s následným alpínskym (najskôr kriedovým) prepracovaním. V zmysle práce Lexa et al. (2007) patrí do neohercýnskeho neskorého až postorogénneho štádia. Možno ju charakterizovať ako syngenetickú vulkanogénnu žilnú U-Mo-Cu mineralizáciu. Vývoj žilnej výplne je znázornený na obrázku 17.

Pod'akovanie

Tento príspevok mohol vzniknúť vďaka finančnej podpore grantov VEGA 1/0237/18 a APVV-19-0065, tiež aj projektu ITMS 26210120024, spolufinancovaného zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja. Autori sú veľmi vďační recenzentom Martinovi Števkovi a Zdeňkovi Dolníčkovi, ktorí svojimi postrehmi a pripomienkami prispeli k skvalitneniu manuskriptu.

Literatúra

- ALEXANDRE P, KYSER TK (2005) Effects of cationic substitutions and alteration in uraninite, and implications for the dating of uranium deposits. *Can Mineral* 43: 1005-1017
- BIAGIONI C, GEORGE LL, COOK NJ, MAKOVICKY E, MOÉLO Y, PASERO M, SEJKORA J, STANLEY CJ, WELCH MD, BOSI F (2020) The tetrahedrite group: Nomenclature and classification. *Am Mineral* 105: 109-122
- BIELY A, BEŇUŠKA P, BEZÁK V, BUJNOVSKÝ A, HALOUZKA R, IVANIČKA J, KOHÚT M, KLINEC A, LUKÁČIK E, MAGLAY J, MIKO O, PULEC M, PUTIŠ M, VOZÁR J (1992) Geologická mapa Nízkych Tatier; 1 : 50 000. GÚDŠ, Bratislava
- BIELY A, BEZÁK V, BUJNOVSKÝ A, VOZÁROVÁ A, KLINEC A, MIKO O, HALOUZKA R, VOZÁR J, BEŇUŠKA P, HANZEL V, KUBEŠ P, LIŠČÁK P, LUKÁČIK E, MAGLAY J, MOLÁK B, PULEC M, PUTIŠ M, SLAVKAY M (1997) Vysvetlivky ku geologickej mape Nízkych Tatier; 1 : 50 000. 1-232, GÚDŠ, Bratislava
- BIN YW, CAI NH, REN CL, QUIANG S, BO LN (2015) Geochronology, geochemistry and geodynamic implications of the Late Mesozoic rocks in the southern Great Xing An Mountains. *J Asian Earth Sci* 113: 454-470
- BREIT GN, HALL SM (2011) Deposit model for volcanogenic uranium deposits. U.S. Geological survey, Open-File report
- CASTOR SB, HENRY CD (2000) Geology, geochemistry, and origin of volcanic rock-hosted uranium deposits in northwestern Nevada and southeastern Oregon, USA. *Ore Geol Rev* 16: 1-40
- CORCORAN L, SIMONETTI A (2020) Geochronology of uraninite revisited. *Minerals* 2020, 10, 205; DOI: 10.3390/min10030205
- CUNNEY M (2014) Felsic magmatism and uranium deposits. *Bul Soc géol France* 185: 75-92
- DAHLKAMP FJ (2016) Uranium deposits of the world. Europe. 1-792, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- DEMKO R, FERENC Š, BIROŇ A, NOVOTNÝ L, BARTALSKÝ B (2012) The genesis of the Kurišková U-Mo ore deposit. *Miner Slov* 44: 78
- DEMKO R, FERENC Š, NOVOTNÝ L, BARTALSKÝ B (2007) Geochemicko-petrografické a mineralogické štúdium U-Mo ložiska Košice I - Jahodná. Zbor konf Geochémia 2007 (Bratislava), 106-108. Vyd Dionýza Štúra
- DOSTAL J, CAPEDESI S, DUPUY C (1976) Uranium and potassium in calc-alkaline volcanic rocks from Sardinia. *Lithos* 9: 179-183
- DOSTAL J, VOZÁR J, KEPPIE JD, HOVORKA D (2003) Permian volcanism in the Central Western Carpathians (Slovakia): Basin-and-range type rifting in the southern Laurussian margin. *Int J Earth Sci (Geol Rundsch)* 92: 27-35
- EARTHCHEM. Prístup 24. 9. 2020 na adrese <http://earthchem.org/data/access>
- FERENC Š (2002) Uranium mineralization in the Permian volcanic rocks at the Kravany, Kozie chrbty Mts., Western Carpathians, Slovak Republic - preliminary results. Proceedings from conference: Uranium Deposits: From their genesis to their environmental aspects, 49-52. Publishing house of Czech Geol Surv, Prague
- FERENC Š, KURUC P (2015) Bane Sv. Alžbety - historický výskyt medených rúd pri Kravanoch (Spiš). *Montanrevue* 8(4): 6-7
- FERENC Š, ROJKOVIČ I (2001) Copper mineralization in the Permian basalts of the Hronicum Unit, Slovakia. *Geolines* 13: 22-27
- FERENC Š, ROJKOVIČ I, MAŤO Ľ (2003) Uranylové minerály Západných Karpát. Zbor konf Mineralogie Českého masivu a Západných Karpát, 17-23. Univerzita Palackého Olomouc
- FINCH RJ, EWING RC (1992) The corrosion of uraninite under oxidizing conditions. *J Nuclear Mater* 190: 133-156
- FUSÁN O, BYSTRICKÝ J, FRANKO O, CHMELÍK F, ILAVSKÝ J, KAMENICKÝ L, KULLMAN E, LUKNIŠ M, MATĚJKA A (1963) Vysvetlivky ku geologickej mape ČSSR (1 : 200 000), list Vysoké Tatry. 1-215, Geofond, Bratislava
- GEOROC. Prístup 24. 9. 2020 na adrese <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/Start.asp>
- GOODEL PC (1985) Classification and model of uranium deposit in volcanic environments. Proceedings of a Technical comitee Meeting (El Paso, Texas), 1-16. IAEA Vienna
- GRANDSTAFF DE (1976) A kinetic study of the dissolution of uraninite. *Econ Geol* 71: 1493-1506
- JANECZEK J, EWING RC (1992) Dissolution and alteration of uraninite under reducing conditions. *J Nuclear Mater* 190: 157-173
- KODÉRA M (1974) Mineralógia rádioaktívnych minerálov a ich vzťahy k polymetalickej mineralizácii v stredoslovenských neovulkanitoch. MS, archív ŠGÚDŠ (Geofond) Eč. 57411
- KOTZER TG, KYSER TK (1993) O, U, and Pb isotopic and chemical variations in uraninite: implications for determining the temporal and fluid history of ancient terranes. *Am Mineral* 78: 1262-1274
- LEXA J, BAČO P, HURAI V, CHOVAN M, KODÉRA P, PETRO M, ROJKOVIČ I, TRÉGER M (2007) Vysvetlivky k metalogenetickéj mape Slovenskej Republiky. M 1 : 500 000. 1-178, ŠGÚDŠ, Bratislava
- MAGLAY J, HALOUZKA R, BAŇACKÝ V, PRISTAŠ J, JANOČKO J (1999) Neotektonická mapa Slovenska, 1 : 500 000. ŠGÚDŠ Bratislava
- MAKAROV EC (1963) Geochimija urana v magmaticeskom procese. In Vinogradov AP (ed.) Osnovnye čerty geochimii urana 46-69. AN SSSR Moskva
- MONTEL JM, FORET S, VESCHAMBRE M, NICOLLET C, PROVOST A (1996) Electron microprobe dating of monazite. *Chem Geol* 131: 37-53
- NASH JT (2010) Volcanic uranium deposits - geology, geochemical processes, and criteria for resource assessment. U.S. Geological survey, Open-File report
- NOVOTNÝ L, BADÁR J (1971) Stratigrafia, sedimentológia a zrudnenie mladšieho paleozoika severovýchodnej časti Nízkych Tatier. *Miner Slov* 3: 23-36
- OLŠAVSKÝ M, FERENC Š (2002) Character of Permian volcanosedimentary sequences (Malužiná Formation) of the Hronicum Unit at the NE part of Nízke Tatry Mts. Geol. Carpath., special issue, 53 (only on CD-ROM, 2002), Proceedings of the XVII Congress of Carpathian-Balkan Association, Bratislava, 53/part 0

- ROJKOVIČ I (1973) Mineralogicko-geochemická charakteristika uranovej mineralizácie v perme chočskej jednotky v oblasti Vikartovského chrbta. MS, archív ŠGÚDŠ - Geofond Bratislava Eč. 31507
- ROJKOVIČ I (1974) Mineralogija uranovogo orudnenija v permi chočskej tektoničeskoj edinicy v oblasti Vikartovskogo chrebtá. Geol Zbor Geol Carpath 25: 65-76
- ROJKOVIČ I (1975) Geochemical characterization of U-Cu-Pb mineralization in the Permian of the Choč Nappe in the Vikartovský Chrbát area (Western Carpathians). Geol Zbor Geol Carpath 26: 105-114
- ROJKOVIČ I (1990) Ore bearing Permian volcanism in the Western Carpathians. Acta Geol Geogr Univ Comen 45: 71-88
- ROJKOVIČ I (1996) U-Mo-Cu mineralizácia pri Matejovciach nad Hornádom. Miner Slov 28: 491-500
- ROJKOVIČ I (1997) Uranium mineralization in Slovakia. 1-117, Comenius University, Bratislava
- ROJKOVIČ I, FRANCÚ J, ČÁSLAVSKÝ J (1992) Association of organic matter with uranium mineralization in the Permian sandstones of the Western Carpathians. Geol Carpath 43: 27-34
- ŠUCHA V, EBERL DD (1992) Postsedimentárna premena sedimentov permu severného gemerika a hronika Západných Karpát. Miner Slov 24: 399-405
- TIMÓN-SÁNCHEZ SM, LÓPEZ-MORO FJ, ROMER ELRHEDE D, FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ A, MORO-BENITO C (2019) Late-Variscan multistage hydrothermal processes unveiled by chemical ages coupled with compositional and textural uraninite variations in W-Au deposits in the western Spanish Central System Batolith. Geol Acta 17, 1: 1-19
- TULIS J, NOVOTNÝ L (1998): Zhodnotenie geologických prác na U rudy v mladšom paleozoiku hronika v severnej časti Nízkyh Tatier a Kozích chrbtov. MS, archív ŠGÚDŠ - Geofond Bratislava Eč. 82752
- TUREKIAN KK, WEDEPOHL KH (1961) Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. Geol Soc Amer Bull 72: 175-192
- VESELÝ Z, BADÁR J (1984) Malá uranová ložiska v Západných Karpatech. Geol Hydrometal Uran 8: 3-36
- VOZÁR J (1977) Magmatické horniny tholeitickej série v perme chočského príkrovu Západných Karpát. Miner Slov 9: 241-258
- VOZÁR J, SPIŠIAK J, VOZÁROVÁ A, BAZARNIK J, KRÁL J (2015) Geochemistry and Sr, Nd isotopic composition of the Hronic Upper Paleozoic basic rocks (Western Carpathians, Slovakia). Geol Carpath 66: 3-17
- VOZÁROVÁ A, VOZÁR J (1988) Late Paleozoic in West Carpathians. 1-314, Geol Inst of D. Štúr, Bratislava
- WANG F, XU WL, XING KC, TANG J, WANG ZW, SUN CY, WU W (2019) Temporal changes in the subduction of the Paleo-Pacific plate beneath Eurasia during the Late Mesozoic: Geochronological and geochemical evidence from Cretaceous volcanic rocks in eastern China. Lithos 326-327: 415-434
- YUAN F, JIANG SY, LIU J, ZHANG S, XIAO Z, LIU G, HU X (2019) Geochronology and geochemistry of uraninite and coffinite: Insights into ore forming process in the pegmatite-hosted uraniferous province, North Qinling, Central China. Minerals 2019, 9, 552, DOI: 10.3390/min9090552