

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA GEOLOGIE

**LEUKOXEN V SEDIMENTECH
URANOVÉHO LOŽISKA
VE STRÁŽI POD RALSKEM**

diplomová práce

Bc. Eva Hejtmánková

Olomouc 2017

vedoucí práce: RNDr. Petr Sulovský, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem zadanou diplomovou práci vypracovala samostatně a všechnu použitou literaturu řádně cituji.

Na tomto místě bych ráda poděkovala především vedoucímu mé diplomové práce RNDr. Petru Sulovskému, Ph.D. za jeho trpělivost, ochotu a celkovou pomoc při vzniku této práce, dále Mgr. Jaroslavu Kapustovi za asistenci při elektronové mikroanalýze, Mgr. Monice Jarošové, Ph.D. za asistenci během laserové ablace a Ing. Ondřeji Tomancovi za zhotovení snímků na FE-SEM.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Eva Hejtmánková

Název práce: Leukoxen v sedimentech uranového ložiska ve Stráži pod Ralskem

Typ práce: diplomová práce

Pracoviště: Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, katedra geologie

Vedoucí práce: RNDr. Petr Sulovský, Ph.D.

Rok obhajoby práce: 2017

Abstrakt: I když leukoxenu nebývá věnováno tolik pozornosti, představuje velice zajímavou minerální substanci s různými fyzikálně-chemickými vlastnostmi.

Diplomová práce se zaměřuje na leukoxeny obsažené v sedimentech uranového ložiska ve Stráži pod Ralskem, jejich vznik a různorodost jednotlivých stádiových typů těchto leukoxenů.

Klíčová slova: leukoxen, struktura trellis, alterace ilmenitu, alterace titanomagnetitu, pseudorutil, vyloužený pseudorutil, uranová mineralizace

Počet stran:50

Počet příloh:0

Jazyk:český

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Eva Hejtmánková

Title: Leucoxene in sediments of the uranium deposit in Stráž pod Ralskem

Type of thesis: master

Institution: Palacký University in Olomouc, Faculty of Science, Department of Geology

Supervisor: RNDr. Petr Sulovský, Ph.D.

The year of presentation: 2017

Abstract: Despite the fact that the leucoxene is not a subject of much attention, it represents very interesting mineral substance with variable physico-chemical properties. The MSc. thesis is focused on leucoxenes contained in the sediments of the uranium deposit in Stráž pod Ralskem, their formation, plethora of forms and internal structures in individual stages of leucoxene development.

Keywords: leucoxene, trellis structure, alteration of ilmenite, alteration of titanomagnetite, pseudorutile, leached pseudorutile, uranium mineralization

Numberofpages: 50

Numberofappendices: 0

Language: Czech language

Obsah

1. Úvod.....	7
2. Geologická charakteristika	8
2.1 Česká křídlová pánev	8
2.2 Strážský blok.....	9
3. Uranová zrudnění ve strážském bloku.....	10
3.1 Leukoxen.....	12
3.1.1 Výchozí minerály (prekurzory) leukoxenu	14
3.1.2 Hypotézy o vzniku leukoxenu	14
4. Metodika	16
4.1 Elektronová mikroskopie a mikroanalýza.....	17
4.2 LA-ICP-MS.....	17
5. Charakteristika zkoumaných leukoxenů.....	18
5.1 Morfologie a vnitřní stavba.....	18
5.2 Typologie leukoxenů ze strážského bloku	18
5.2.1 Leukoxeny se strukturou trellis	19
5.2.2 Částečně rekrystalované leukoxeny	24
5.2.3 Pseudorutil a vyloužený pseudorutil	28
5.2.4 Autigenní (gelovitý) leukoxen a zvláštní případy leukoxenu.....	41
5.3 Mikrochemismus leukoxenu	43
6. Diskuze	45
7. Závěr	47
8. Citovaná literatura.....	48

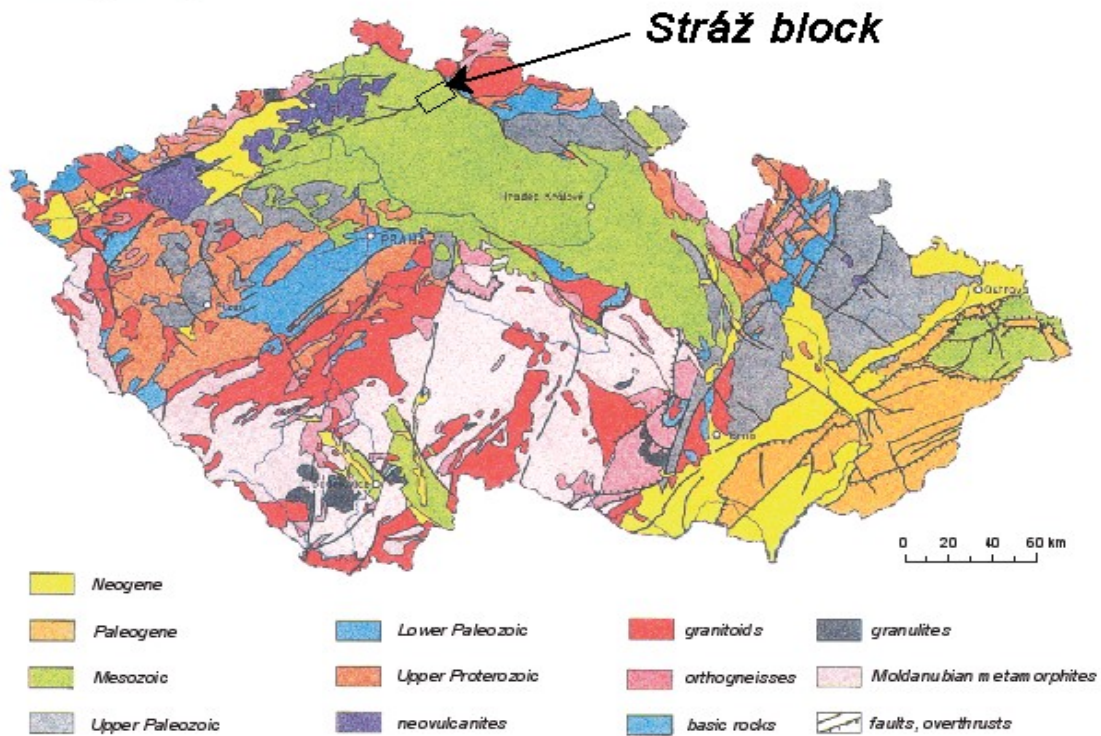
1 Úvod

V severozápadní části české křídové tabule se v sedimentech spodnocenomanského stáří nachází komplexní uranová mineralizace, která byla v minulosti těžena v okolí Stráže pod Ralskem a Hamru na Jezeře. Tyto obce se nachází v Libereckém kraji, okrese Česká Lípa. Z geologického hlediska se jedná o území strážského bloku v oblasti české křídové pánve (obr. č. 1).

Ve studované oblasti probíhala od konce 60. let minulého století těžba uranu dvěma různými metodami – a to těžbou klasickým hlubinným způsobem a metodou podzemního loužení in-situ. Těmito způsoby se získával uran ze sedimentů křídvy ve formě uranového koncentrátu. Během chemické těžby (in-situ) se uran loužil pomocí sítě technologických vrtů, do kterých se vháněly různé chemické látky. V severočeské oblasti se celkem vytěžilo cca 27000 tun uranu, přibližně 15000 tun bylo získáno pomocí chemické těžby.

Rychlý rozvoj těžební činnosti uranu a nedostatečná opatření s ním spojená měly za následek negativní dopad na životní prostředí. Po celé období těžby formou in-situ bylo do podzemí vtlačeno cca 4 milióny tun kyseliny sírové a dalších chemických látek. Kontaminovaná cenomanská zvědeň zaujímala území o přibližné rozloze 27 km². Tento způsob těžby ovlivnil více než 370 miliónu m³ podzemních vod (Ekert, Mužák 2010).

Geological map of CR



Obr. č. 1: Zjednodušená geologická mapa České Republiky s vymezením strážského bloku (podle podkladů České geologické služby).

2 Geologická charakteristika

2.1 Česká křídová pánev

Česká křídová pánev je nejsouvislejší a nejmocnější částí platformního pokryvu českého masívu a pokrývá značnou část severních Čech, Polabí a na JV zasahuje až na Svitavsko. Osa protažení české křídové pánve je ve směru SZ-JV v souladu s íabskou zlomovou zónou. Česká křídová pánev je součástí rozsáhlé soustavy epikontinentálních pánví, které byly po cenomanské transgresi propojeny. Česká křídová pánev byla založena na tektonicky oslabené a k mobilitě náchylné oblasti, soustavě starších, většinou limnických až brakických epikontinentálních permokarbonských pánví (Chlupáč et. al 2002).

Sedimentace započala během spodního až středního cenomanu ukládáním sladkovodních vrstev. Ve svrchním cenomanu došlo k mořské transgresi – sladkovodní

sedimentaci vystřídala sedimentace mořská, která pokračovala až do santonu. Mocnosti sedimentů české křídové pánve v nejhlubších částech dosahují mocnosti přes 900 m.

Horniny svrchní křídý zastupují cenomanské sedimenty (perucko-korycanské souvrství), sedimenty turonu (část teplického souvrství, bělohorské a jizerské souvrství) a sedimenty coniacu (část březenského a teplického souvrství). V plné mocnosti jsou vyvinuty korycanské vrstvy a bělohorské souvrství, ostatní jednotky jsou postiženy různým stupněm denudace (Kühn 1996). Podle Chlupáče et al. (2002) tvoří nejstarší sedimenty křídý souvrství perucko-korycanské, konkrétně vrstvy perucké, které jsou sladkovodní. Bázi cenomanu tvoří souvrství splachových uloženin občasných toků, nad nimiž následuje souvrství říčních a jezerních pískovců či prachovců. V oblasti s uran-zirkoniovým zrudněním jsou sladkovodní cenomanské vrstvy často rozplavené, tvořené brekciemi, pískovci slepenci s různým stupněm vytržidění. Bazální souvrství mořského cenomanu (korycanské vrstvy) tvoří příbřežní rozmyvové sedimenty (světle šedé, ale i hnědorezavé pískovce s kaolinickou základní hmotou). Nad nimi leží souvrství příbřežních rozpadových pískovců. Výše jsou uložena souvrství flukoidových pískovců.

V okolí Stráže pod Ralskem byly zjištěny nejvyšší mocnosti typických křídových sedimentů. Jedná se o křemenné pískovce lužické oblasti, které na jihovýchodě přechází do jizerské oblasti s výskytem jemnozrnných poloh slinitých a vápnitých pískovců s nižším stupněm zastoupení křemenných pískovců (Kühn 1996).

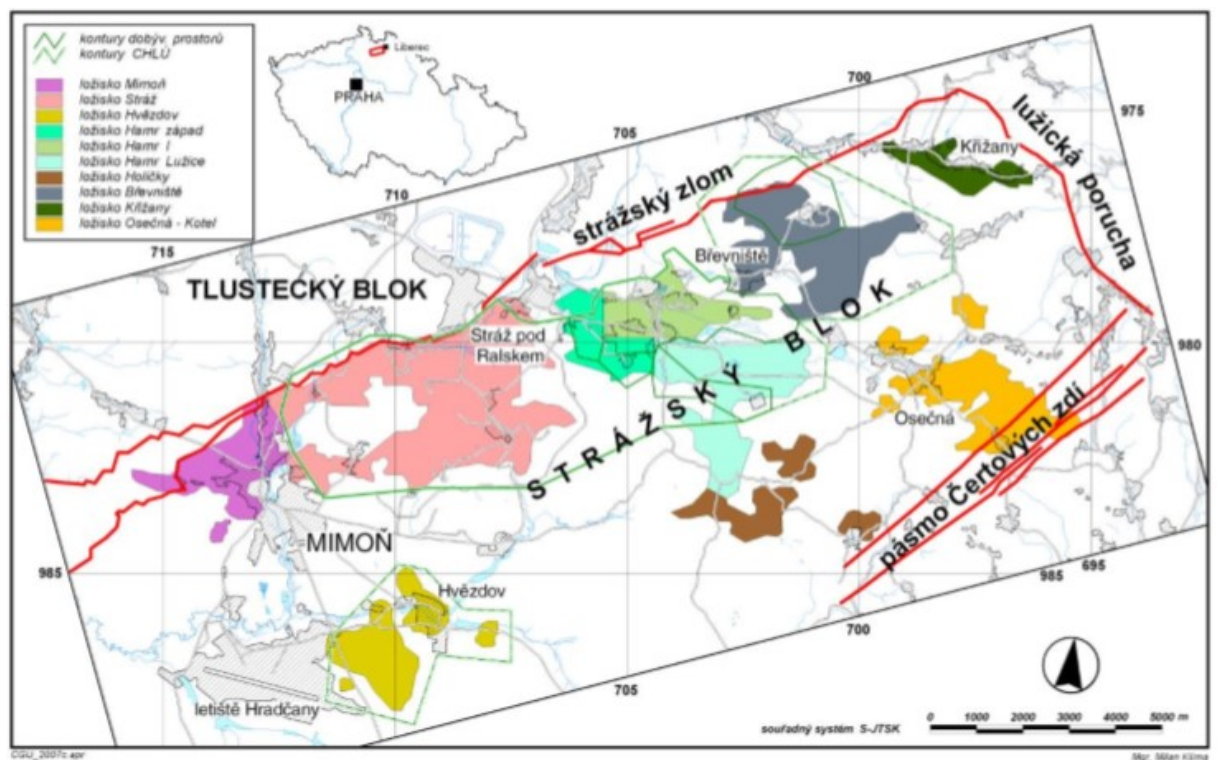
V podkrušnohorské oblasti je část křídové tabule překryta terciárními vulkanity Českého středohoří a Doupovských hor. Z dalších hornin terciárního stáří se v této lokalitě jeví výskyt andezitu či výskyt melilitu v základní hmotě některých vulkanických brekcií. Vztah těchto hornin k hlubinným zlomům lze dokázat přítomností xenolitů eklogitů (Kühn 1996).

2.2 Strážský blok

Jeho rozloha je přibližně 194 km² a po svém obvodu je tektonicky vymezen (obr. č. 2) zlomy krušnohorského směru a labské zóny (Ekert, Mužák 2010). Strážský zlom, považovaný za pokračování litoměřického zlomu, probíhá ve směru JZ-SV až k lužické poruše, kde se sedimenty křídý stýkají s horninami ještědského krystalinika

(Kühn 1996). Na JV je ohraničen neovulkanity Čertovy stěny. Zároveň strážský zlom odděluje strážský blok od až 600 m pokleslého tlusteckého bloku. Strážský blok tvoří sedimenty cenomanu až turonu a celková mocnost křídových sedimentů se pohybuje v rozmezí 140-300 m (Ekert, Mužák 2010).

Podloží strážského a tlusteckého bloku je tvořeno z největší části komplexem epizonálně metamorfovaných hornin (sericitické fylity s vložkami zelených břidlic, kvarcitů, karbonátů a grafitických břidlic svrchnoproterozoického až spodnopaleozoického stáří).



Obr. č. 2: Tektonické vymezení strážského bloku a ložisek, která se v něm nachází (s. p. DIAMO o. z. TÚU).

3. Uranová zrudnění ve strážském bloku

Ve strážském bloku se nachází 8 ložisek uranu. Tři z nich (Stráž pod Ralskem, Hamr a Osečná-Kotel) mohou být klasifikována jako velká, zbývajících pět jako středně velká ložiska.

Blažek et al. (1975) považují za hlavní zdroj materiálu sladkovodního cenomanu zvětraliny svahů tzv. centrální elevace, která se rozkládala mezi Hamrem, Břevništěm

a Stráži pod Ralskem. Značný význam podle nich měla i tělesa granitoidů v širším okolí Hamru. V pozdějších fázích transgrese došlo k přínosu materiálu hlavně z oblasti ještědského krystalinika. Na výše zmíněné tektonické poruchy se vážou převážně terciární alkalicko-ultrabazické vulkanické intruze: olivinické nefelinity, olivinicko-nefelinické a olivinicko-sodalitické subvulkanity, hlavně melilitity a polzenity. Chlupáč et al. (2002) vyčleňuje v blízkosti krušnohorského a lužického zlomu dvě stádia vulkanismu - předriftové 80-50 Ma, riftové s hlavní fází 40-18 Ma a mladším obdobím tefrogenese 9-5 Ma.

Uranové zrudnění ve Stráži pod Ralskem se vyskytuje v několika úrovních – je vázáno na výrazná litologická rozhraní sedimentů, které obsahují zvýšené množství zuhelnatělé organické hmoty. U ložisek tohoto typu tvoří uranová mineralizace pojivo pískovců a je pro ni typická asociace prvků U-Zr-P-Ti. Jejich zastoupení bývá nerovnoměrné a dají se podle něj rozlišit dva základní typy zrudnění a to uranové a uran-zirkoniové. Mezi hlavní minerály patří uraninit, uranonosný hydrozirkon a ningyolit.

Nejhojnějším klastickým minerálem je křemen, akcesorie tvoří minerály titanu, turmalín, rutil; klastické minerály obsahující uran jsou jen málo rozšířené. Patří k nim zirkon, uranotitanáty (brannerit a davidit), leukoxen s.l., uranothorit, titanit a apatit.

Z epigenetických neuranových minerálů má největší rozšíření kaolinit, jemně dispergovaná uhelná hmota, křemen, hydroslídy a montmorillonit. Z rudních minerálů pyrit, markazit a hydroxidy železa. Nejhojnějšími diagenetickými uran obsahujícími minerály jsou uranové černě, metakoloidní zirkon, méně už smolinec, coffinit a ningyolit. Podle minerálních asociací můžeme vyčlenit mineralizaci smolinec-uranová černě, smolinec-uranová černě-hydrozirkon a hydrozirkonové rudy (Hinterholzinger et al. 1985).

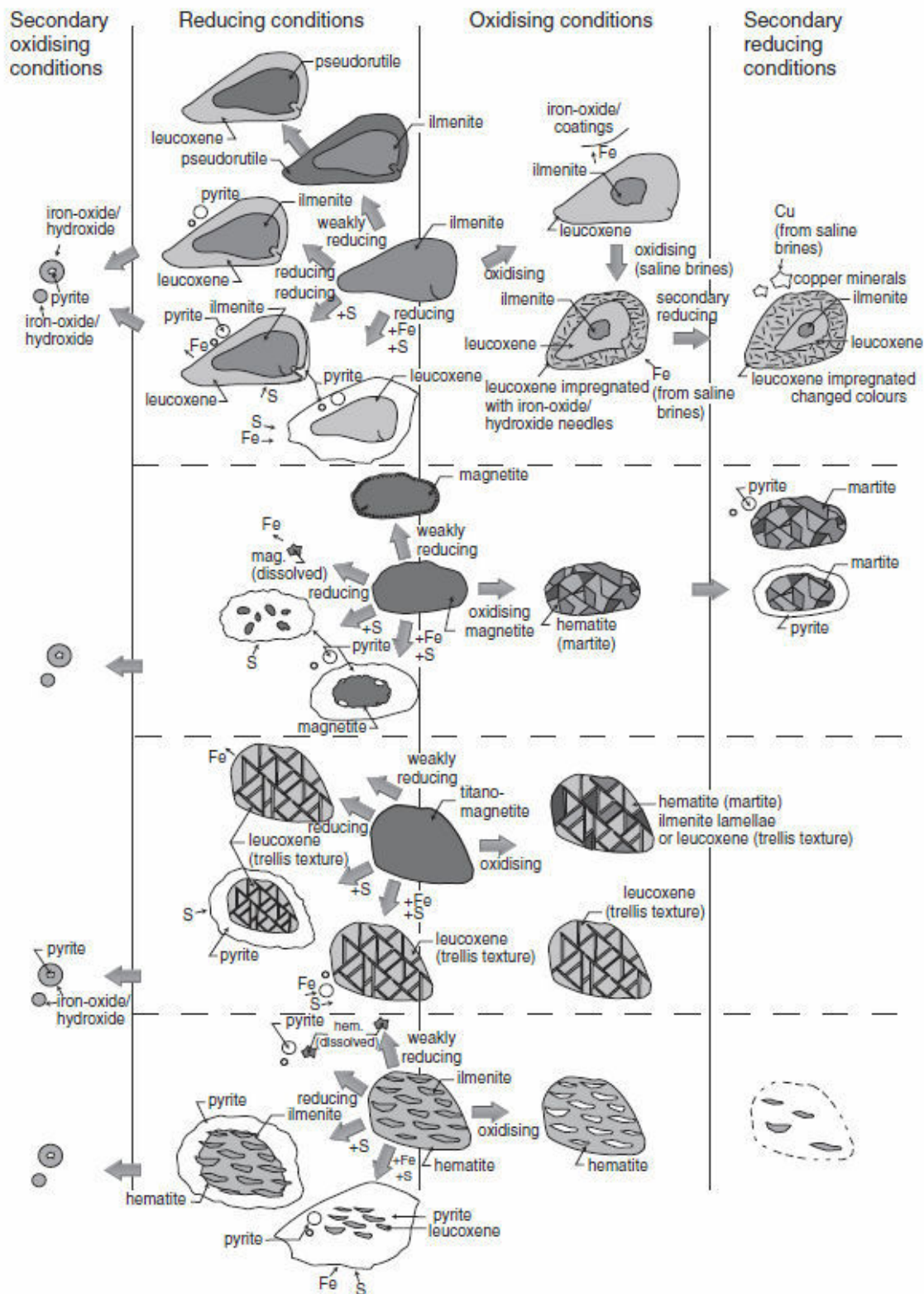
Z uranonosných minerálních gelů na strážském ložisku Scharm et al. (1984) jako významné jmenují autigenní hydrozirkon $ZrSiO_4 \cdot nH_2O$, gelbaddeleyit $ZrO_2 \cdot nH_2O$ a také auti- i alochtogenní oxidy a hydroxidy Ti, tzv. leukoxeny sensu lato (doelterit). Název doelterit je používán pro koloidní hydratovanou formu TiO_2 a termín leukoxen je vyhrazen pro mikrokrytalický bezvodý TiO_2 minerál s vysokým dvojlomem (Al Juboury a Hassan 1996). Jako prekurzor leukoxenu označuje Aldahan (1985) mimo ilmenitu také biotit, při jehož alteraci se uvolňuje značné množství Ti a tato alterace je

nejdůležitějším zdrojem Ti pro diagenetické minerály Ti. Tomuto uvolňování Ti z biotitu napomáhají oxidační podmínky (Gilkes et al. 1972).

3.1 Leukoxen

V oblasti strážského uranového ložiska se část uranu váže na titanové hmoty neboli uranonosné leukoxeny (Kühn 1996). Podobných výskytů vazby uranového zrudnění na oxidy Ti a Fe si všimá na řadě ložisek v bývalém Sovětském svazu Dojniková (2013); uranonosný leukoxen je popisován z dalších sedimentárních ložisek v USA (Texas Coastal Plain – Dahlkamp 2010), Kanadě (oblast Eliot Lake – Saager a Stupp 1983) či z jižní Afriky (Witwatersrand – Smits 1984).

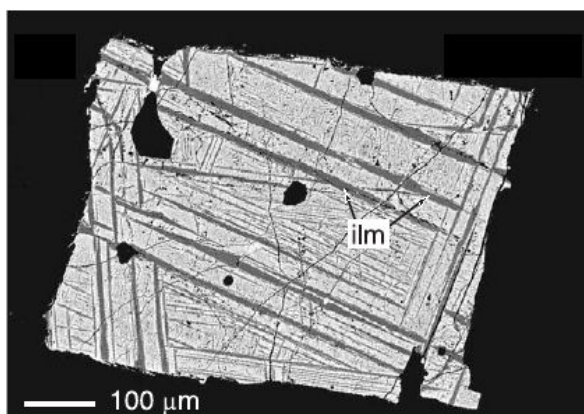
Leukoxen s. l. představuje jeden z významných uranonosných minerálů, dnes už je však spíše chápán jako směs fází, která vznikla alterací ilmenitu či jiného minerálu (Mücke, Chaudhuri 1991). Jeho název pochází z latinského slova „leukos“ – světlý, čirý, bílý. Tato významná uranonosná minerální fáze se nachází v pískovcích strážského bloku a ve zkoumaném archivním vzorkovém materiálu představoval hojně zastoupenou horninotvornou komponentu. Morfologie zrn, vnitřní stavba, chemické složení i fyzikální vlastnosti byly velmi různorodé. Za touto různorodostí stojí několik příčin: minerální povaha výchozího titanového minerálu, charakter podmínek, za jakých jejich přeměna probíhala (redox potenciál, pH, teplota a chemismus roztoků, které na prekurzor působily, intenzita přeměny, přítomnost dalších fází aj.). Rozmanitost produktů leukoxenizace ilustruje dobře schéma Weibel a Friise (2007) - viz obr. č. 3.



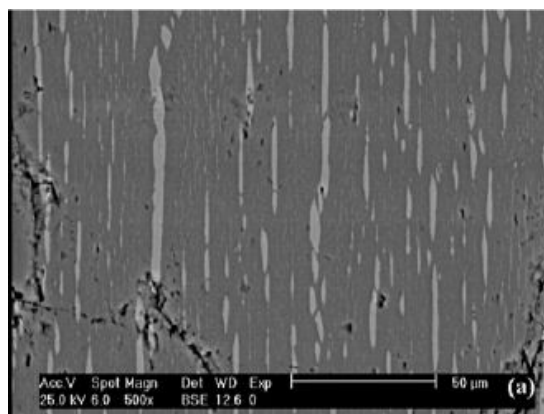
Obr. č. 3: Schéma vzniku různých texturních vzorců leuoxenu alterací ilmenitu a titanomagnetitu v závislosti na redoxních podmínkách (Weibel a Friis 2007).

3.1.1 Výchozí minerály (prekurzory) leukoxenu

Jak již bylo zmíněno – leukoxen vzniká alterací ilmenitu či jiných minerálů obsahujících titan. Tyto minerály mohou leukoxenizaci podléhat více či méně – to znamená, že existují různá stádia typu leukoxenizace ilmenitu, titanomagnetitu či titanohematitu (obr. č. 4). Rozeznat, ze kterého prekurzoru dané zrnko leukoxenu vzniklo, lze v některých případech podle morfologie (vnějšího omezení zrn) či strukturních znaků indikujících původní vnitřní stavbu (orientace lamel). Tak např. u leukoxenů vzniklých alterací titanomagnetitu, resp. ulvöspinelu, se setkáváme s mřížkovitou strukturou (tzv. trellis) vzniklou odmíšením lamel ilmenitu, které svírají úhel 60° nebo 90° (obr. č. 4), kdežto u tzv. hemo-ilmenitu jsou lamely odmíšeného hematitu paralelní s rovinou (0001) ilmenitové matrice (obr. č. 5).



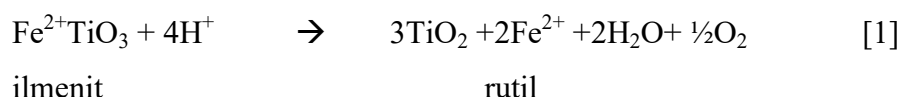
Obr. č. 4: Vnitřní stavba zrna titanomagnetitu s exsolučními lamelami ilmenitu (ilm). Převzato z Halama et al. (2004).



Obr. č. 5: Vnitřní stavba zrna ilmenitu s exsolučními lamelami hematitu (světlejší). BSE, převzato z Mehdilo et al. (2015).

3.1.2 Hypotézy o vzniku leukoxenu

V minulosti existovala řada hypotéz zabývajících se vznikem této zajímavé a mnohotvárné minerální substance – např. jednu z hypotéz o přeměně ilmenitu na leukoxen popsal v roce 1966 Templ a vyjádřil ji rovnicí [1].



Rovnice přeměny ilmenitu na rutil v podmínkách kyselého, redukčního prostředí.

v saturované zóně za mírně redukčních podmínek, umožňujících pokračování oxidačního procesu, při němž je železo velmi rozpustné (Temple 1966; Grey a Reid 1975; Dimache a Bartolomé 1976). Weibel (2003) aplikovala tyto představy na fluvialní miocénní sedimenty v dánském Jutlandu. Přítomnost rozptýleného organického materiálu ve fluvialních sedimentech ve Voervadsbro podle ní posílila rozpustnost železa komplexací s organickými kyselinami a snížila jak pH, tak Eh podzemní vody. Podobné podmínky panovaly v prostředí, v němž se ukládaly sedimenty sladkovodního cenomanu a takzvaného rozmyvového horizontu nejspodnějšího mořského cenomanu ve strážské oblasti.

Pozdější výzkumy ukázaly, že ilmenit se přeměňuje na leukoxen jak v redukčních, tak oxidačních podmínkách (Thompson 1970, Adams et al. 1974, Dimanche a Bartolomé 1976, Morad a Aldahan 1986, Weibel 1998, Weibel a Friis 2004). To je v souladu s omezeným polem stability ilmentu a širokým polem stability oxidů titanu, ležícím jak v oxidačních, tak redukčních (nealkalických) podmínkách (Adams et al. 1974). Železo, uvolněné během přeměny ilmenitu na leukoxen je v redukčních podmínkách za přítomnosti síry vysráženo jako pyrit, zatímco v oxidačních podmínkách se sráží jako Fe-hydroxyoxidové lemy na detritických minerálech.

4. Metodika

V rámci mé diplomové práce byla v první řadě zhotovena rešeršní etapa, po které následovala laboratorní část, v rámci které byly zkoumány jednotlivé vzorky pomocí odrazové a elektronové mikroskopie, mikroanalýzy, RTG difrakce a laserové ablace s hmotovou spektroskopií.

V této diplomové práci bylo využito archivních vzorků (zrnových nábrusů) RNDr. Petra Sulovského, Ph.D., které byly zhotoveny v době, kdy pracoval jako samostatný výzkumný pracovník Výzkumného ústavu uranového průmyslu ve Stráži pod Ralskem. Jednalo se o vzorky pocházející z následujících ložiskových úseků: vyluhovací pole VP-17, VP-29, důl Hamr, průzkumné úseky Osečná-Kotel a Srní potok. Ve všech případech šlo o koncentráty těžkých minerálů z rudní polohy B. Zrna leukoxenu ze zrnitostních frakcí 0,5-0,25 mm a 0,25-0,125 mm byla vyseparována pod binokulárním mikroskopem, zalita do epoxidové pryskyřice, nabroušena

a naleštěna. Po zhotovení snímků v optickém mikroskopu byly nábrusy před zkoumáním na elektronové mikrosondě napájeny vodivou vrstvičkou uhlíku.

4.1 Elektronová mikroskopie a mikroanalýza

Analýza vybraných zrn v napájených zrnových preparátech na elektronové mikrosondě proběhla na Katedře geologie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci pomocí elektronové mikrosondy JEOL JXA 8600. Bodové EDX analýzy byly provedeny za urychlovacího napětí 15kV, proudu svazku 10 nA a za použití přírodních standardů. Současně byly na tomtéž přístroji zhotoveny snímky detailů struktury a také RTG-distribuce prvků.

Detaily vnitřní stavby zrn leukoxenů v nábrusech byly zkoumány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu s vysokým rozlišením Hitachi SU 6600 s field-emission katodou (FE-SEM) v Regionálním centru pokročilých technologií a materiálů (analytik O. Tomanec).

4.2 LA-ICP-MS

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a laserovou ablací proběhla v laboratořích Katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci. K ablací vzorku byl používán ablační systém Analyte G2 Agilent 7700 x vybavený ArF* excimerovým laserem, který vydává záření o vlnové délce 193 nm. Vzorek byl ablatován za těchto podmínek: délka pulzu je ~4ns, opakovací frekvence 10 Hz, hustota zářivé energie laserového pulzu 10,6 J/cm²; průměr laserového paprsku 50 μm. Vlastní laserová ablace trvala 60 sekund, měření pozadí taktéž 60 sekund. Pomocí spektrometru GBC OPTIMASS 9500 Time-of-Flight ICP-MS bylo naráz registrováno hmotové spektrum těchto prvků: Ca, Th, U, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Pb, Y, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Cr, Rb, Zr, Nb, Cs, La, P, Ta a S. Ke kalibraci byl využíván skleněný standard NIST 610. Analyzováno bylo celkem 72 zrn. Při vyhodnocování analýz bylo vyhotoveno přes 2300 grafů, ze kterých jsem pro zjištění průměrných hodnot prvků odečítala hodnota pozadí od počtů pulzů daných prvků v jednotlivých zrnech, případně jejich částí a získané hodnoty jsem přepočítala na koncentrace porovnáním s intenzitami získanými na standardu NIST 610 (s koncentracemi většiny uvedených stopových prvků v řádu ~ 400 ppm). Podmínky

ablacea snímání spekter byly optimalizovány pro izotopy s hmotovým číslem nad 45 (Sc), a proto nebylo až na výjimky použito signálu lehčích izotopů (Ca, P, S) a v omezené míře i u Mn a Cr. U prvků skupiny vzácných zemin byly hodnoty koncentrací také normalizovány koncentracemi v chondritu podle McDonougha a Suna (1995).

5. Charakteristika zkoumaných leukoxenů

5.1 Morfologie a vnitřní stavba

Leukoxenizované minerály na ložiscích v severočeské křídě vykazují velmi širokou škálu stádií této přeměny – od zrn, u nichž jsou ještě dobře patrné morfologické znaky jako je krystalové omezení (např. tabulkovitý habitus u ilmenitu) či přítomnost a orientace odmíšenin (hematitu v tzv. hemoilmenitu, rutilu nebo hematitu v titanomagnetitu) přes leukoxeny, u nichž bylo víceméně zachováno vnější omezení, ale vnitřní stavba (odmíšeniny) je značně překryta vyloužením, až po zrna, kde už ani podle vnějšího omezení ani podle (ne)existence odmíšenin či jiných texturních znaků nelze určit, z jakého prekurzoru vznikly. Situaci ještě komplikuje skutečnost, že kromě leukoxenů, které vznikly alterací některého ze zmíněných minerálů, je v sedimentech strážského bloku přítomen i autigenní leukoxen, který vznikal srážením z roztoků, obsahujících zvýšené koncentrace titanu, ale i dalších prvků – U, Zr a další.

5.2 Typologie leukoxenů ze strážského bloku

Při pokusu o charakterizaci zkoumaných leukoxenů s použitím sofistikovaných instrumentálních metod – elektronová mikroanalýza, skenovací elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením (SEM s tzv. field-emission katodou – FE-SEM), laserová ablace s hmotovou spektrometrií a indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-MS), se ukázalo, že naprostá většina zrn, která se pod optickým mikroskopem v dopadajícím světle jeví jako víceméně homogenní, je ve skutečnosti při detailním zobrazení ve zpětně odražených elektronech tvořena dvěma či více fázemi – a to nejen při použité FE-SEM, ale u mnohých jsou patrné rozdíly v BSE signálu i na obraze z elektronové mikrosondy, která disponuje rozlišením o cca 2 řády horším. V mnohem větší míře to platí u leukoxenů, kde nelze hovořit ani při pohledu v elektronové

mikrosondě, natož v FE-SEM o rovnoměrném rozložení fází v rámci zrna. Při zkoumání distribuce prvků se podle očekávání ukázalo, že řada zrn leukoxenu byla impregnována fázemi, na jejichž složení se nepodílejí prvky primárně obsažené v minerálech, jejichž alterací leukoxeny vznikaly, k nimž v případě ilmenitu můžeme počítat Mn, Mg, případně Sc a V; u titanomagnetitu Al, Mg, Cr a V. Mezi prvky, které do leukoxenu byly vneseny perkolujícími nízkoteplotními hydrotermálními roztoky, patří především Zr, U, Th, P, v některých případech i W či As. Tyto prvky se podílejí na složení fází, kterým lze jen obtížně přiřadit složení, odpovídající stechiometrii některého známého minerálu. Vzhledem k poznatkům pracovníků Čs. uranového průmyslu ze 70. a 80. let minulého století lze přijmout myšlenku, že mnohé z těchto pro ilmenit či titanomagnetit „cizorodých“ minerálních hmot mají podobu komplexních gelů. Situace je komplikována malými rozměry těchto složek leukoxenů – rozměry menšími, než je velikost excitačního objemu elektronového svazku mikrosondy i FE-SEM (v materiálu ilmenitového či pseudorutilového, případně rutilového složení činí při urychlovacím napětí 15 kV \approx 2 μ m), což znemožňuje individuální analýzu objektů (fází) menších než tento rozměr.

Vzhledem k uvedeným skutečnostem nejprve proberu typy leukoxenu, které jsou svou vnitřní stavbou a chemickým složením výrazně odlišné od převládajících typů, představujících různá přechodná stádia alterace ilmenitu.

5.2.1 Leukoxeny se strukturou trellis

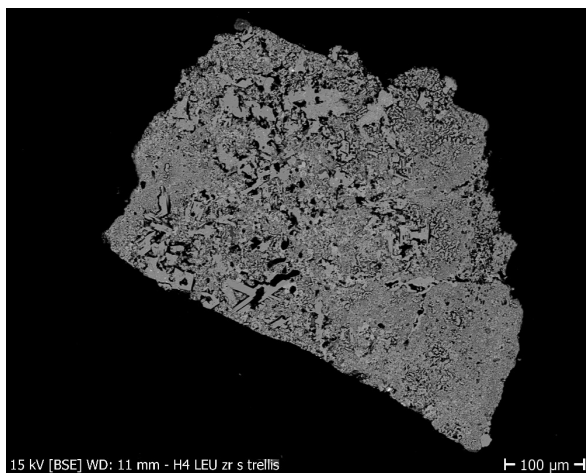
Zrna s mřížkovou stavbou, tzv. trellis, (v anglické literatuře je někdy také používána francouzská terminologie – „treillis structure“), česky snad s mřížkovitou strukturou představují další, velmi výraznou skupinu leukoxenů. Jde o leukoxeny, které vznikly alterací zrn titanomagnetitu, tj. v supergenních podmínkách málo stabilního pevného roztoku magnetit Fe_3O_4 – ulvöspinel Fe_2TiO_4 . Tato zrna jsou tvořena třemi systémy rutilových lamel, které jsou orientované v úhlech blízkých 60° (záleží na řezu) – viz např. obr. č. 6, obr. č. 10, obr. č. 13. Lamely bývají různě široké (0,7-10 mikrometrů) a jejich systémy mohou být vyvinuty přes celé zrno nebo jen jeho část. Prostory mezi nimi bývají vyplněny jemně zrnitou, porézní hmotou s nízkou agregátní tvrdostí a sníženou odrazností. Lze předpokládat, že většina těchto leukoxenů vznikla alterací titanomagnetitu (magnetitu s lamelami ilmenitu, které jsou výsledkem odmíšení ilmenitu a magnetitu při teplotách subsolidu), kdy Fe bylo z větší části

z magnetitové matrice odneseno a ilmenitové lamely byly přeměněny na rutil. U této skupiny leukoxenů poměrně často docházelo k pyritizaci původního ilmenitu, resp. titanomagnetitu. Pyrit kolem těchto zrn tvoří lemy různého rozsahu, občas se vyskytuje jako vtroušenina uvnitř těchto zrn. V této skupině je obsah Fe většinou nízký (1,1-5,7%), obsah U se pohybuje v rozmezí 1,0-1,9% avšak ojediněle byla koncentrace U o dost vyšší (12,9%).

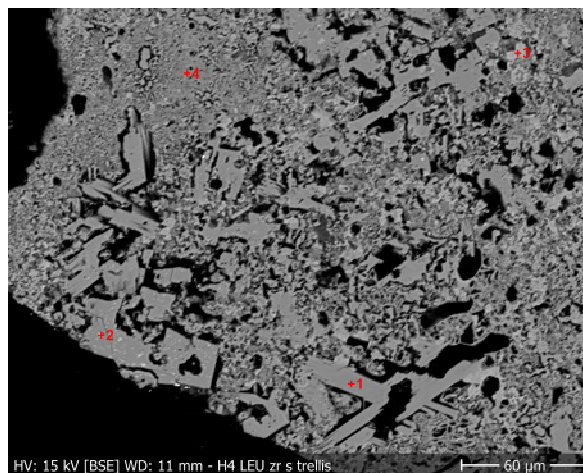
Typickým znakem leukoxenů tohoto typu v nábrusu je přítomnost tří systémů rutilových lamel, které se kříží pod úhlem okolo 60°. V těchto leukoxenech je hmota mezi rutilovými lamelami tvořena různými produkty alterace ilmenitu – pseudorutilem či vylouženým pseudorutilem. Výjimečně byla zjištěna i zrna leukoxenu, v nichž mezi rutilovými lamelami zůstal zachován nerozpadlý titanomagnetit s převahou ulvöspinelové složky; bodové analýze odpovídá empirický vzorec $\text{Fe}^{2+}_{1.64}\text{Mn}_{0.01}\text{Ti}_{1.17}\text{O}_4$ – viz tab. k obr. č. 6b – bod 2, analýza v tab. k obr. č. 6b). Také u tohoto typu leukoxenu zůstává někdy částečně zachováno původní krystalové omezení – v tomto případě titanomagnetitu (obr. č. 7 a obr. č. 13a). Velikost lamel je někdy v rámci jednoho zrna značně proměnlivá (obr. č. 6a, obr. č. 10), jindy je tloušťka lamel víceméně uniformní (obr. č. 8); v případě zrna z obr. č. 11 jsou dokonce velmi tenké (okolo 3-4 μm). Detailnější pohled na některá zrna leukoxenu se strukturou trellis ukázal, že na rutilové lamely nasedají velmi drobná (2-3, 3-4 μm) izometrická zrna jiného oxidu Ti – anatasu (obr. č. 10b,c, obr. č. 11, obr. č. 12c).

Zrna této skupiny mají vyšší odraznost a mnohdy je jejich povrch nerovný a na řezu bývají porézní a lemována pyritem. Mnohá zrna leukoxenizovaného titanomagnetitu obsahují velké množství dutin, vzniklých rozpouštěním magnetitové matrice (viz např. obr. č. 8), což podle Weibel a Friise (2012) ukazuje na alteraci v oxidačním prostředí. Leukoxeny s mřížkovitou (trellis) strukturou mají pro svůj velký vnitřní povrch velký sorpční potenciál a mohou z roztoků, bohatých na komplexující látky (fluor, karbonátový ion, možná i organické kyseliny) sorbovat řadu kovových prvků, z nichž vznikalo uranové zrudnění ve strážské oblasti. Z těchto roztoků se zmíněné prvky vylučovaly v podobě jemnozrné až gelovité hmoty se složením odlišným od některého z produktů rozpadu titanomagnetitu. Vzhledem k vysokému obsahu těžších prvků se takové partie od nepřeměněného okolí liší při pozorování ve zpětně odražených elektronech světlejším odstínem šedé (viz obr. 12c a 13a-c).

V těchto dvou příkladech je složení světlejších partií charakterizováno vysokými obsahy U, Zr, Ti, Si +/- W (viz tab. č. 2).



Obr. č. 6a: Zrno částečně alterovaného titanomagnetitu s místy hrubě zrnitou strukturou trellis. Zrno ze zásekového vzorku H4, BSE.



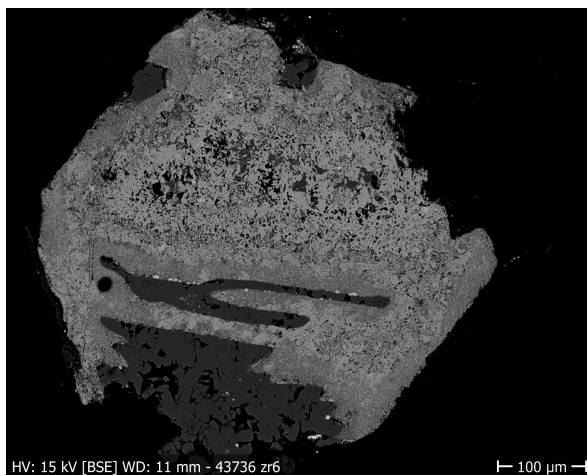
Obr. č. 6b: Detail z obr. č. 6a s vyznačenými body analýz. Fáze s bodem 1 – rutil, bod 2 – relikty původního, nerozpadlého titanomagnetitu, bod 3 – částečně vyloužený pseudorutil, bod 4 silně vyloužený pseudorutil s příměsí prvků absorbovaných z perkolujících roztoků – Mg, Al, Si, a Zr; Cr patrně pochází z primární titanomagnetitové matrice.

Tab. č. 1: Výsledky bodových analýz (EDS) leukoxenu se strukturou trellis z obr. č. 6b.

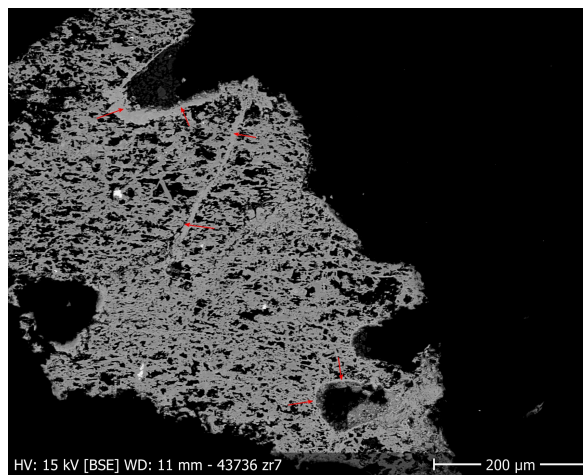
Oxid	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	ZrO ₂	Suma
H4 LEU zrno s trellis b1	0	0	0	98.04	0	0	0.76	0	98.8
H4 LEU zrno s trellis b3	0.56	0.82	0.47	58.44	0	0.09	31.52	0	91.9
H4 LEU zrno s trellis b4	0.25	1.14	1.44	73.19	0.42	0.27	11.86	0.88	89.45

Tab. č. 1 pokračování:

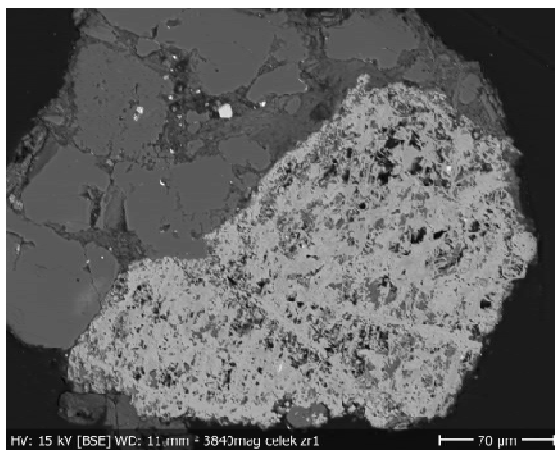
Oxid	TiO ₂	MnO	FeO	Suma	
H4 LEU zr. s trellis b2	43.31	0.47	54.62	98.4	
Apfu na 40	Ti	Mn	Fell	Σcat	ΣO
	1.171	0.014	1.643	2.829	4



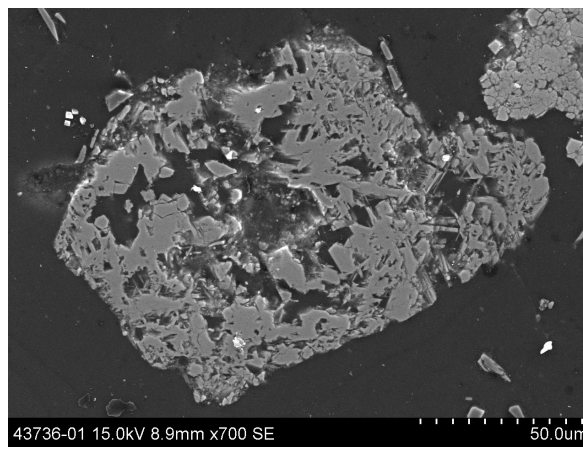
Obr. č. 7: Zrno leukoxenizovaného titanomagnetitu (řez oktaedrem protínající středy stran tvoří šestiúhelník), v horní části tvořený hruběji zrnitou strukturou trellis, při okrajích jemnozrnným leukoxenem; tmavá fáze v dolní části řezu tvořena sekundárním křemenem (tmavý), lemovaným drobnými zrny pyritu (bílý). BSE, zrno z vrtu 43736.



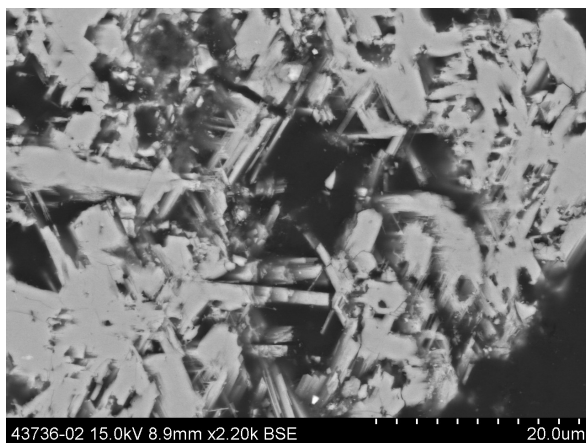
Obr. č. 8: Silně vyloužený (leukoxenizovaný) titanomagnetit se zachovanou strukturou trellis; při horním okraji, podél trhliny jdoucí od horního okraje směrem do středu zrna a také okolo velké dutiny (šipky) tvořen rekrystalovaným TiO_2 . BSE, zrno z vrtu 43736.



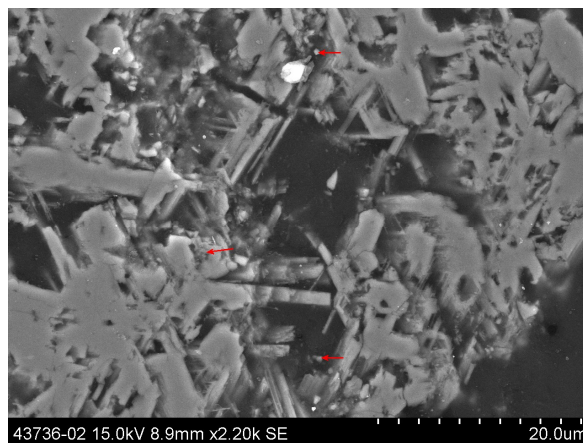
Obr. č. 9: Zrno leukoxenizovaného titanomagnetitu s patrnou strukturou trellis, tvořenou lištami rutilu, prostory mezi nimiž jsou po úplném vyloužení magnetitové složky prázdné (v BSE černé), nebo jsou zaplněny vylouženým pseudorutilem (v BSE tmavěji šedé, než rutil). Vzorek 3840.



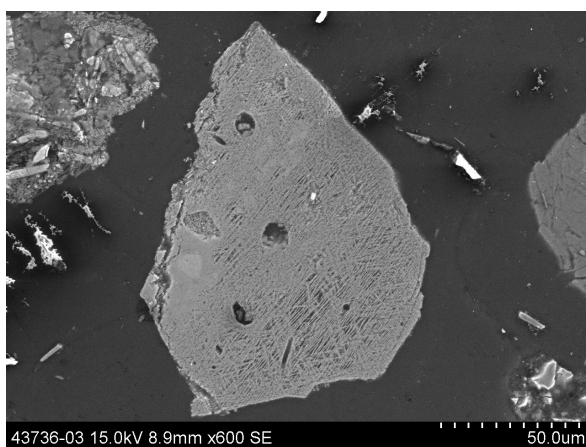
Obr. č. 10a: Zrno silně porézního, vylouženého titanomagnetitu se strukturou trellis. Vrt 43736.



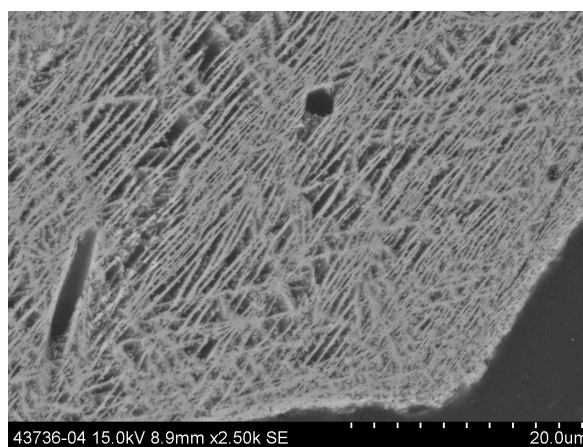
Obr. č. 10b: Detail předchozího snímku v BSE.



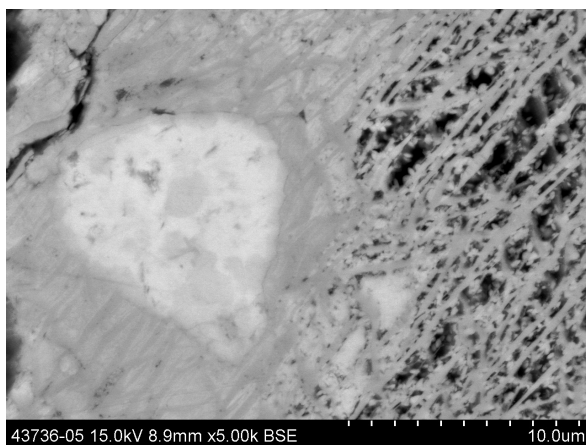
Obr. č. 10c: Detail předchozího snímku v SE; šipky ukazují drobná izometrická zrna anatasu.



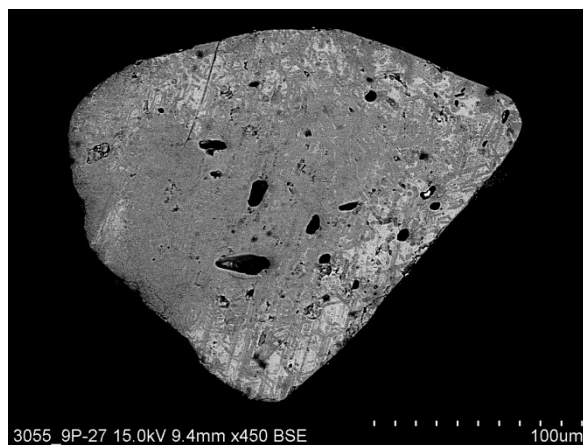
Obr. č. 11a: Zrno leukoxenu s jemnou strukturou trellis. SE (FE-SEM), vzorek z vrtu 43736.



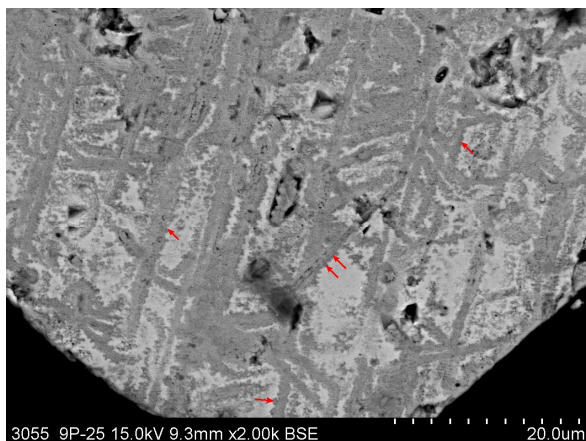
Obr. č. 11b: Detail struktury trellis z obr. 11a s dobře viditelnými drobnými izometrickými zrny anatasu, nasedajícími na rutilové lamely. SE.



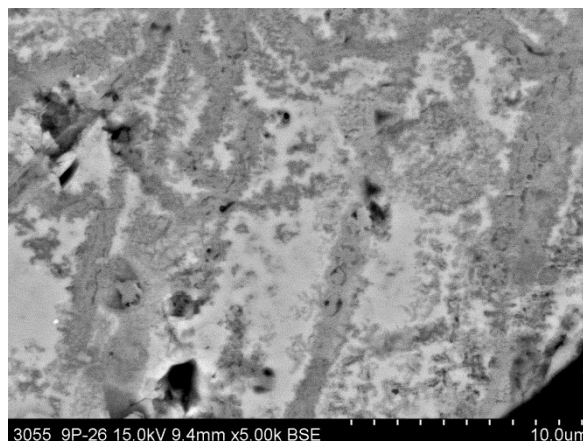
Obr. č. 12c: Detail z levé části zrna z obr. 7a, kde byla část prostor mezi rutilovými lamelami zaplněna a zatlačena podle EDS spektra komplexním gelem Zr, Ti, U, Si. BSE (FE-SEM).



Obr. č. 13a: Zrno leukoxenu se strukturou trellis, z velké části zatlačovanou komplexním gelem Zr, Ti, W, U, Si. Vzorek 306255/9p, BSE (FE-SEM).



Obr. č. 13b: Detail z obr. č. 13a. Šipky ukazují zrna anatasu, nasedající na rutilové lamely. BSE (FE-SEM). Bodová analýza zhotovená v bílé partii pod dvojitou šipkou je uvedena v tab. č. 2.



Obr. č. 13c: Detail z oblasti obr. č. 13a, dokumentující nejen vyplňování prostor mezi rutilovými lamelami, ale i jejich zatlačování světlou gelovitou hmotou, v níž podle bodové analýzy převažují Ti, Zr, U, W, Si a Fe.

Tab. č. 2: Bodová mikroanalýza (EDS) bílé hmoty, vyplňující prostor mezi lamelami rutilu pod dvojitou šipkou na obr. č. 13b.

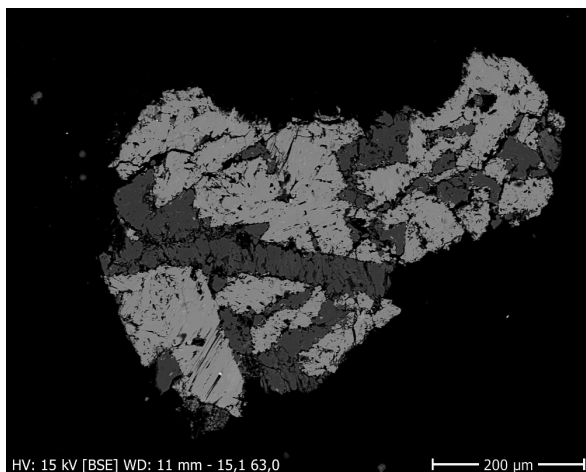
Vzorek/oxid	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	UO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	WO ₃	MnO	Suma
306255/9p	33.15	29.34	14.29	6.15	6.79	2.16	3.11	0.97	95.96

5.2.2 Částečně rekrystalované leukoxeny

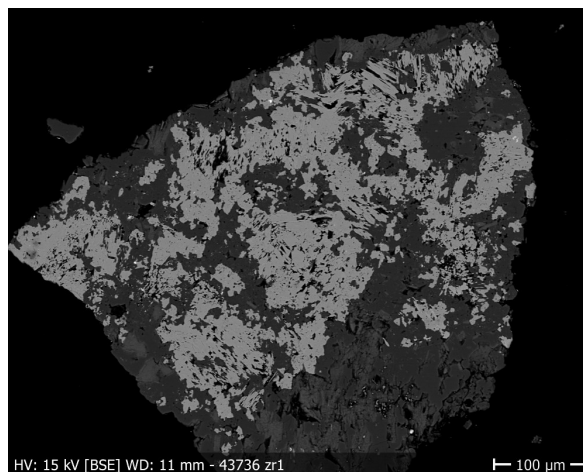
(„coarsely crystalline leucoxenes“ R. Wiebelové)

V koncentrátech těžkých minerálů z cenomanských sedimentů s uranovou mineralizací se také nacházejí zrna – agregáty hrubě krystalického TiO₂ – podle krystalového omezení převážně sloupečkovitého rutilu (obr. č. 14, 15, 16, méně často bipyramidálního či soudečkovitého anatasu – obr. č. 17) s křemenem, vzácněji jinými minerály (živce, chlorit, pyrit). Zirkon se v těchto leukoxenech objevuje v podobě idiomorfních zrn (obr. č. 16, 18), která patrně představují inkluze v původních ilmenitech, jejichž přeměnou a rekrystalizací vznikly. I tento typ leukoxenů bývá subjektem pozdějších přeměn roztoky, které se podílely na vzniku uranové a zirkoniové mineralizace. Tak v zrně z obr. č. 19 vznikla homogenní fáze, jejímiž hlavními složkami je titan a železo, k nimž přistupují Zr, V, Pb, Si, Al a Mn. V zrně z obr. č. 20 je zrnitý TiO₂ zatlačován nehomogenní hmotou, na jejímž složení se kromě Ti podílejí

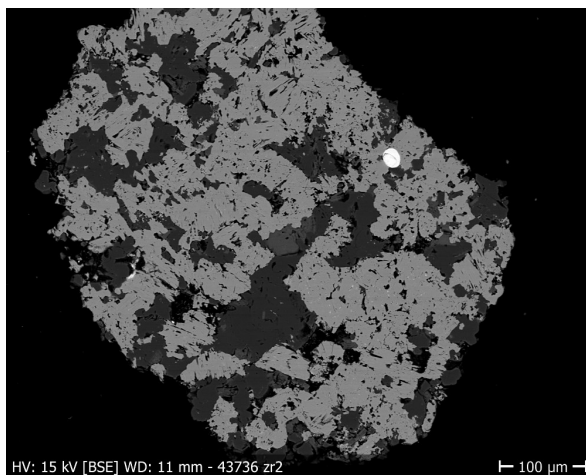
Zr, Si, U, Th, Ca, Al a Fe. Detailnější chemické rozlišení jednotlivých fází není vzhledem k rozměrům jednotlivých oblastí s odlišnou úrovní BSE signálu a vzhledem k jejich malým rozměrům (pod 2 μm) možné. Vzhledem k vysokým obsahům Zr, Si, U a Th lze uvažovat o tom, že světlejší složka je složením blízka tzv. hydrozirkonu (Scharm et al. 1980).



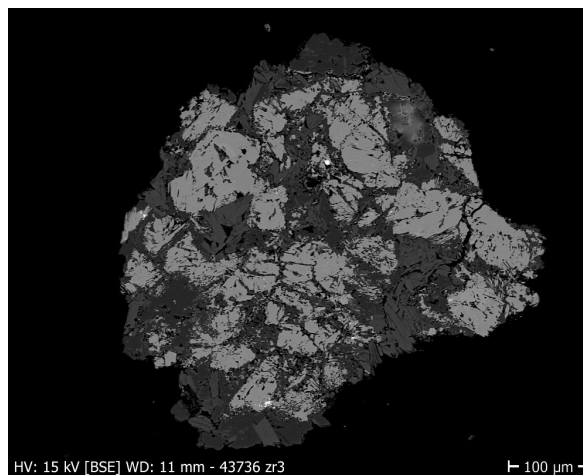
Obr. č. 14: Tzv. „hrubě krystalický leukoxen“ – agregát krystalického TiO_2 (podle sloupečkovitého habitu zřejmě rutil) a křemene (tmavší). Vzorek z vrtu 43736.



Obr. č. 15: Tzv. „hrubě krystalický leukoxen“ – agregát krystalického TiO_2 (podle sloupečkovitého habitu zřejmě rutil), křemene a fylosilikátů. Vzorek z vrtu 43736, zrno 1.



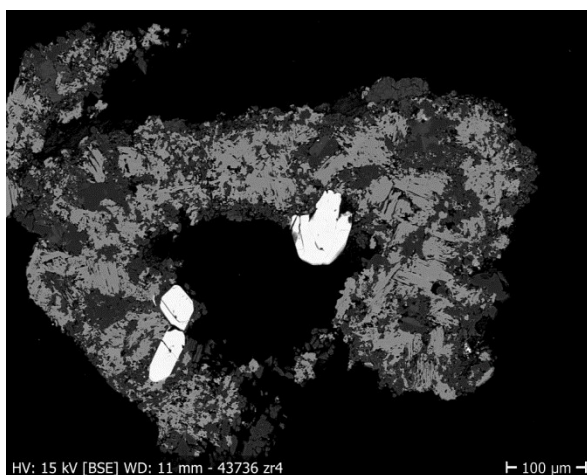
Obr. č. 16: Tzv. „hrubě krystalický leukoxen“ – agregát krystalického TiO_2 (rutil), křemene a zirkonu (bílý). Vzorek z vrtu 43736, zrno 2. Analýza rutilu viz tab. č. 3.



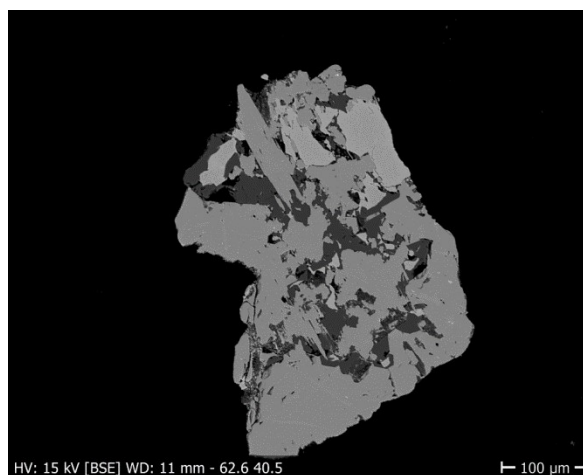
Obr. č. 17: Tzv. „hrubě krystalický leukoxen“ – agregát krystalického TiO_2 , křemene (nejtmavší fáze) a fylosilikátů (středně tmavé fáze). Vzhledem k izometrickým tvarům některých krystalů TiO_2 může jít i o anatas.

Tab. č. 3: Bodové analýzy rutilů z obr. č. 15, 16.

Oxid (hm.%)	43736 obr. 16	43737 obr.15
SiO ₂	0.79	0.43
TiO ₂	100.1	100.36
Suma	100.89	100.79



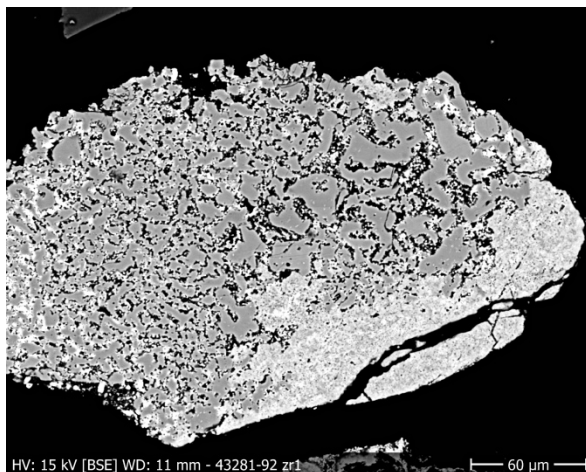
Obr. č. 18: Tzv. „hrubě krystalický leukoxen“ – agregát krystalického TiO₂ (rutil – středně šedý), křemene (nejtmavší fáze) a idiomorfních zrn zirkonu (bílý, analýza v tab. č. 4).



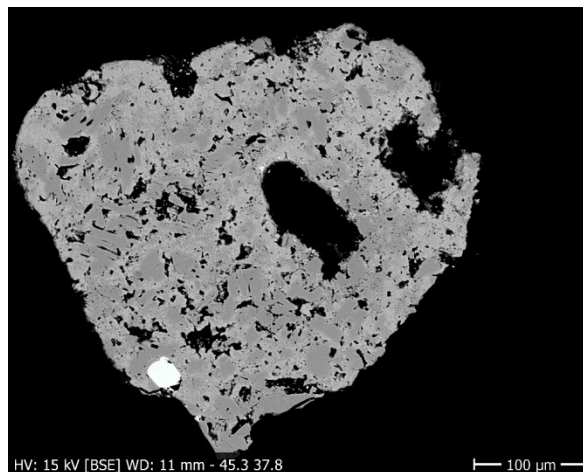
Obr. č. 19: Tzv. „hrubě krystalický leukoxen“ – agregát krystalického TiO₂ (rutil – středně šedý), křemene (nejtmavší fáze) a komplexního gelu Ti, Fe, Zr, V, Pb, Si, Al, Mn – analýza v tab. č. 4 („bílá f.“). BSE (EMPA), vzorek z vrtu 43736 (zrno 11 – analýzy viz tab. č. 4).

Tab. č. 4: Bodové analýzy některých fází z obr. č. 18, 19.

Oxid (hm.%)	43736 zr.4 (obr. zirkon)	43736 zr. 11 bílá f.	43736 zr. 11 rutil	Apfu (O=4)	43736 zr.4 (obr. zirkon)	43736 zr. 11 bílá f.	43736 zr. 11 rutil
TiO ₂		59.74	99.78	Ti	0.000	1.452	1.988
SiO ₂	32.96	1.55	0.45	Si	1.014	0.050	0.012
ZrO ₂	65.77	2.51	0	Zr	0.986	0.040	0.000
Al ₂ O ₃		1.24	0	Al	0.000	0.047	0.000
V ₂ O ₅		1.76	0	V	0.000	0.038	0.000
MnO		1.2	0	Mn	0.000	0.033	0.000
FeO		25.99	0	Fe	0.000	0.702	0.000
PbO		1.99	0	Pb	0.000	0.017	0.000
Suma		95.97	100.23	Σ-kat.	2.000	2.379	2.000
				Σ-O	4.000	4.000	4.000



Obr. č. 20: Zrno tvořené „hrubě krystalickým leukoxenem“ (rutilem – tmavě šedé plošky), zatlačovaným hydrozirkonovým gelem (světlá hmota) – analýzy viz tab. č. 5.



Obr. č. 21: Zrno tvořené „hrubě krystalickým leukoxenem“ (rutilem – tmavě šedé plošky), zatlačovaným hydrozirkonovým gelem (světlá hmota); bílé zrno – zirkon.

Tab. č. 5: Bodové analýzy rutilu a hydrozirkonu z obr. č. 20.

	43281- 92 zr1 rutil	43281- 92 zr1 hz
Al ₂ O ₃	0.27	1.13
SiO ₂	0.26	5.64
CaO	0	2.27
TiO ₂	98.71	46.07
FeO	0.27	1.62
ZrO ₂	0	21.98
ThO ₂	0	1.24
UO ₂	0	7.19
Suma	99.51	87.13

5.2.3 Pseudorutil a vyloužený pseudorutil

Tuto skupinu zastupují zrna, která se pod binokulární lupou téměř neliší od ilmenitu. Tato zrna jsou většinou černá, zřídka tmavě hnědá, kovového až mastného lesku. Některá z nich byla z části povlečena kůrami oxidů železa. V nábrusu je jejich povrch hladký, v odraženém světle byla šedá, izotropní a vzácně vykazovala hnědé vnitřní reflexy.

Leukoxeny, představující různá stádia alterace primárního klastického ilmenitu mohou vykazovat ještě více či méně zachované krystalové omezení, podle orientace řezu v nábrusu obdélníkového (obr. č. 22a) nebo šestiúhelníkového (obr. č. 23-2a) tvaru. Často je původní omezení viditelné pouze v náznacích, popř. mají zrna v důsledku abraze během transportu izometrický tvar (obr. č. 24), případně jsou zcela nepravidelná (obr. č. 25). O původu leukoxenu tohoto typu také často svědčí orientace dutin po vyloužených odmišeninách hematitu (obr. č. 22b). Detailní studium leukoxenů tohoto typu za pomoci elektronové mikrosondy (obrázky označené EMPA) a zejména skenovacího elektronového mikroskopu s vysokým rozlišením (FE-SEM) ukázaly, že přeměna původního ilmenitu probíhala s různou intenzitou. Hlavním poznatkem je, že žádné ze zkoumaných zrn leukoxenu není, a to ani při pozorování na elektronové mikrosondě s nižším rozlišením, homogenní. Elektronové mikroanalýzy představují

analýzy směsi více fází – pseudorutilu, vylouženého pseudorutilu a fází precipitujících z roztoků, které nejen vyluhovaly oxidované železo pseudorutilu, ale také vnášely do leukoxenu další, ilmenitu cizí prvky. Je to dáno velikostí excitačního objemu, tj. oblasti, ze které je emitováno charakteristické záření, který při použitém urychlovacím napětí (15 kV) v ilmenitu/pseudorutilu tvoří oblast hruškovitého tvaru o průměru kolem 1,5 μm , sahající do hloubky až 2 μm . Z hlediska četnosti jsou nejhojnější leukoxeny o charakteru částečně vylouženého ilmenitu/pseudorutilu. Vyloužení probíhalo především od okrajů – viz obr. č. 27, 29, 31, 32a, 34b, 34k a také podél trhlin (obr. č. 13l). Vznikaly přitom drobné dutiny (často protáhlého tvaru, jaký měly odmíšeniny nyní už rozpuštěného hematitu – viz obr. č. 22a,b). Oxidace a vyloužení železa probíhala někdy i v celé hmotě podél systému odmíšenin hematitu (obr. č. 30, 34c). V řezech rovnoběžných s (0001) se toto rozpouštění projevuje někdy vznikem jakési políčkovité struktury (obr. č. 34d, 34e), přičemž políčka izometrického až oválného tvaru o velikosti 2-5 μm jsou oddělena 0,1-0,5 μm širokými kanálky s nižší intenzitou signálu v BSE, což je asi způsobeno nižší koncentrací Fe a vyšším obsahem vody.

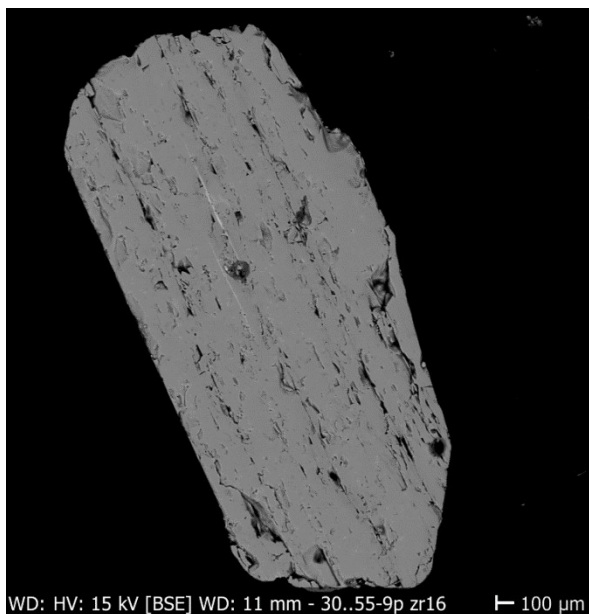
Zajímavým jevem je také přítomnost velmi drobných jehličkovitých útvarů světlejší barvy v BSE, které jsou někdy orientovány subparalelně podle dvou navzájem kosých směrů (obr. č. 34f), nebo mají jen přibližně podobnou orientaci (obr. č. 34g, 34j). Tloušťka těchto jehliček či žilek nepřesahuje 0,1 μm a délka se pohybuje mezi 1,5 a 3 μm . Jejich chemické složení však není možné pro velmi malé rozměry určit. Podobně tenké jehličky lze také pozorovat v novotvořeném rutilu, který se poměrně často vyskytuje jako od pseudorutilové matrice ostře (krystalovými plochami) oddělená zrna (obr. č. 32b, 34b, 34m); jejich velikost je obdobná ($\leq 0,1 \times 1,5-3 \mu\text{m}$). V odraženém světle se projevují jako nepravidelné, světle šedé částice o vyšší odraznosti (ve většině případů jde o železem chudý rutil).

Od popisovaných leukoxenů se stavbou odlišují zrna s vnitřními stavbami, ukazujícími na vznik z gelovité fáze, tedy stavbami kolomorfními (obr. č. 24a,b a 26). Tento typ reprezentují zrna, která jsou pod binokulární lupou tmavě hnědá, lesklá až matná. V nábrusu je povrch těchto zrn relativně rovný, ale spíše krupičkovitý, než zcela hladký. U velkého množství zrn se objevují dehydratační trhliny. V odraženém světle je

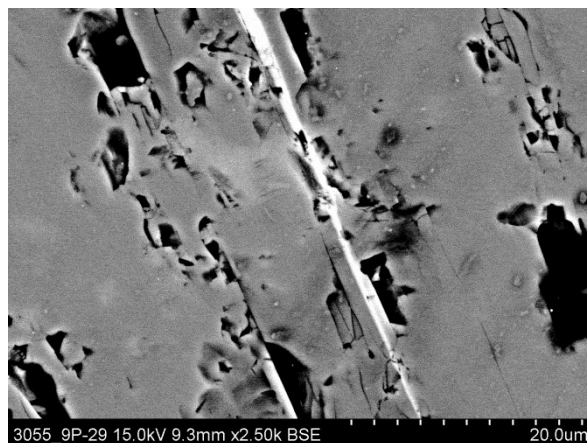
u těchto zrn patrná agregátní kryptokrystalická stavba – při pozorování v XPL jsou viditelné výrazné hnědočervené vnitřní reflexy.

Chemismus jednotlivých fází leukoxenu s kolomorfní vnitřní stavbou se ovšem od leukoxenů s výše popisovanými stavbami významně neliší - bodové analýzy v tab. č. 7 a v tabulkách č. 6, 8, 10), i když v tmavých kolomorfních partiích je stupeň vyloužení pseudorutilu, vyjádřený poměrem $(\text{Mg}+\text{Mn}+\text{Fe}^{3+})/\text{Ti}$ nejnižší (body 1 a 3 v tab. č. 7). Celkem bylo analyzováno elektronovou mikroanalýzou 43 leukoxenů a ukázalo se, že střední hodnota (průměr i medián) tohoto poměru mají hodnotu 0,43, resp. 0,44 a má víceméně normální rozdělení (histogram rozdělení četností viz obr. č. 37). Jen nepatrný počet analýz se blížil nevylouženému rutilu s poměrem = 0,66.

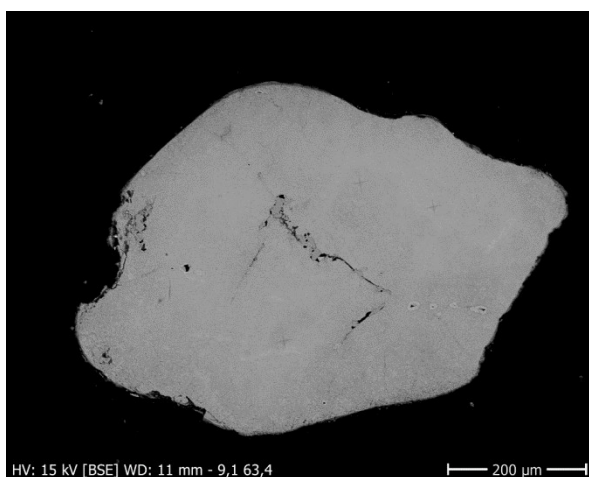
Leukoxeny, zvláště typu vyloužený pseudorutil, představují objekty s velkým vnějším i vnitřním povrchem. Tyto povrchy na sebe mohou sorpčně vázat řadu prvků, v našem případě především uran a zirkonium. Zatímco Zr má tendenci vytvářet žilkovité útvary, vyplňující trhliny v leukoxenu (obr. č. 34g-h) nebo dutiny povětších vyloužených hematitových lamelách (obr. č. 22a,b), uran se srážel (spolu s Th, Zr, někdy i Nb) na stěnách a v blízkém okolí dutin vzniklých vyluhováním pseudorutilu (obr. č. 34n, 35a). Detailní snímek z FE-SEM (obr. č. 35b) naznačuje, že precipitáty z těchto roztoků mohou mít i krystalickou podobu (jehličky nebo čočkovité krystaly). Tato zrna leukoxenu větší množství příměsí (Zr-1%, Mo do 0,3%) a také U (okolo 2%). Rozložení uranu a dalších prvků v zrně uranonosného leukoxenu se silně vylouženým středem a naopak silně uranem obohacenou okrajovou zónou bylo dokumentováno pomocí rtg-distribucí (obr. č. 38).



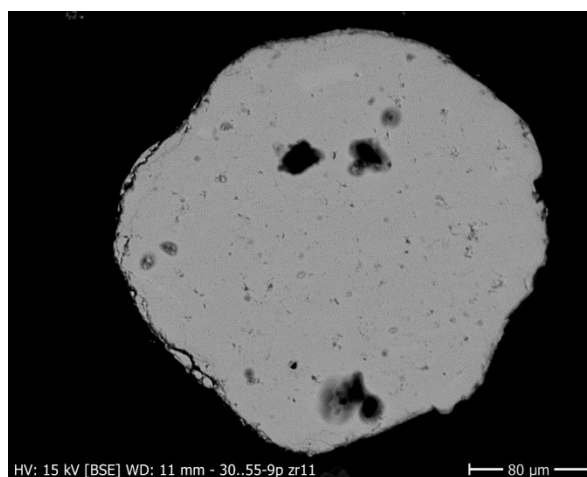
Obr. č. 22a: Řez tabulkou částečně přeměněného ilmenitu s patrnou subparalelní orientací dutin po vyloužených odmíšeninách hematitu. Vzorek 306255/9p, BSE (EMPA).



Obr. č. 22b: Detail části zrna z obr. č. 22a, černé partie – prázdné dutiny po hematitu, bílé – dutina zaplněná gelovitým zirkonem. BSE (FE-SEM).



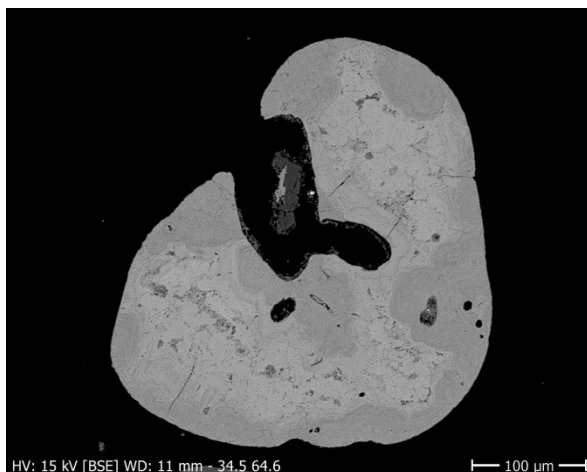
Obr. č. 23: Zrno silněji alterovaného ilmenitu s náznakem hexagonálního omezení, od okrajů vylouženého (porézni). Vzorek z vrtu 303116. BSE (EMPA).



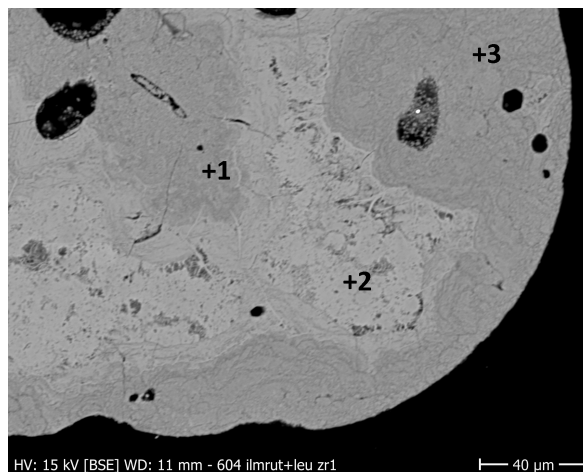
Obr. č. 24: Původně zřejmě tabulka (řez // 0001), zčásti zaoblená a na levém okraji obohacená o zvýšené obsahy U a Zr. BSE (EMPA), vzorek 306955/9, zrno 11.

Tab. č. 6: Bodová mikroanalýza (EDS) vyluhovaného pseudorutilu z obr. č. 24. Stupeň vyluhování ukazuje atomární poměr $(Fe+Mn+Mg)/Ti$ – u nevylouženého pseudorutilu by měl být 0,67, nižší hodnota znamená vyloužení.

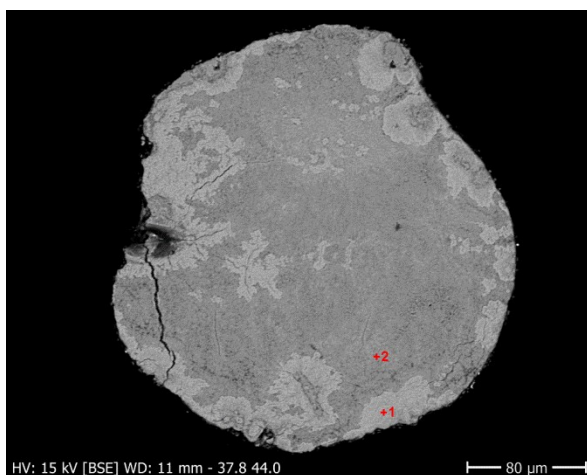
Formula	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	Suma	(Fe+Mn+Mg)/Ti
306255-9p zr11	0.42	0.45	0.35	64.4	0.98	31.04	0.44	0.24	97.22	0.51



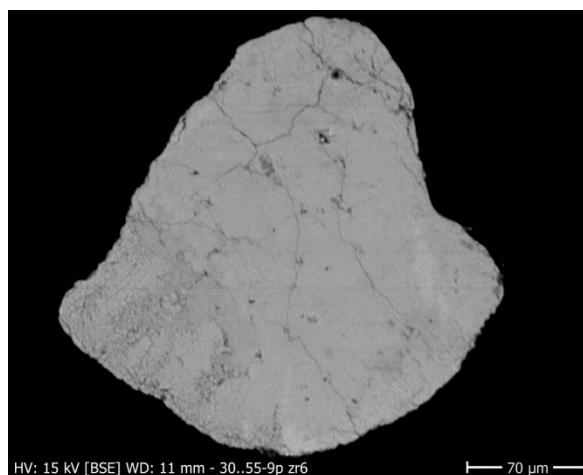
Obr. č. 25a: *Nepravidelné zrno silně alterovaného ilmenitu s laločnatým omezením. V BSE (EMPA) je dobře vidět nepravidelnou vnitřní stavbu, vzniklou vyluhováním pseudorutilu od okrajů a podél defektů. Vzorek 305604, BSE (EMPA).*



Obr. č. 25b: *Detail z pravého dolního kvadrantu obr. č. 25a, dokumentující kolomorfní stavbu jak tmavších, více vyloužených partií, tak i železem bohatších světlých partií.*



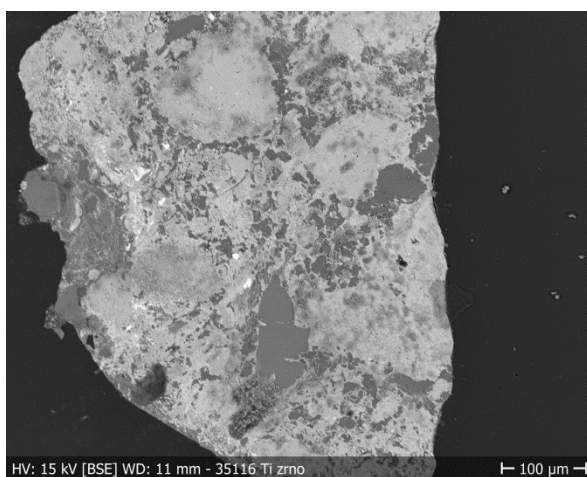
Obr. č. 26: *Zrno vylouženého pseudorutilu s kolomorfními texturami a vyznačenými body analýz (tab. č. 7). Vzorek z vrtu 43736, zrno 9.*



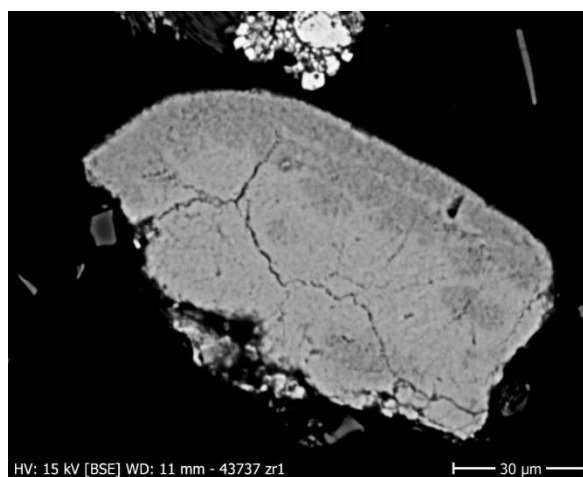
Obr. č. 27: *Nepravidelně omezené zrno alterovaného ilmenitu (pseudorutilu), vyluhované podél trhlin a od okrajů (zvláště patrné v levém rohu, odkud pochází analýza v tab. č. 23). Vzorek 306255/9p, zrno 6. BSE (EMPA).*

Tab. č. 7: Bodové analýzy do různého stupně vylouženého pseudorutilu z obr. č. 25b, 26 a 27.

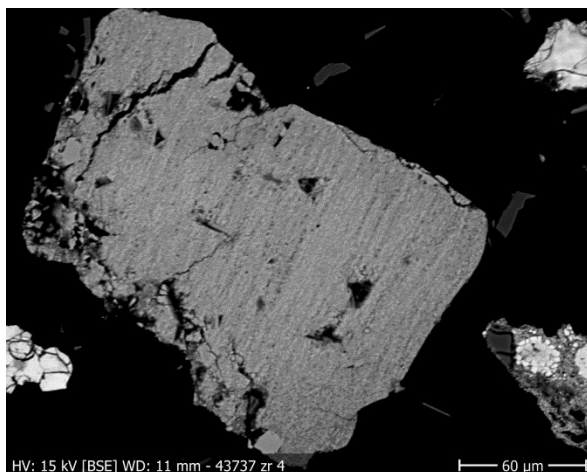
Formula	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO	ZrO ₂	Suma	(Fe+Mn+Mg)/Ti
305604 b.1	0.63	0	67.9	0.46	21.81	0.97	0	91.77	0.33
305604 b.2	0.42	0.44	60.9	0.13	34.12	0.67	0	96.66	0.56
305604 b.3	0.54	0.98	77.2	0	12.5	2.67	0	93.93	0.16
43736 z9 b. 1	0.56	0.48	65.1	0.75	28.36	0	0	95.24	0.45
43736 z9 b.2	0.32	0.38	63.4	0.49	36.52	0	0	101.06	0.59
306255/9p zr6	0.51	0.5	63.2	0.83	29.74	0	1.03	95.78	0.49



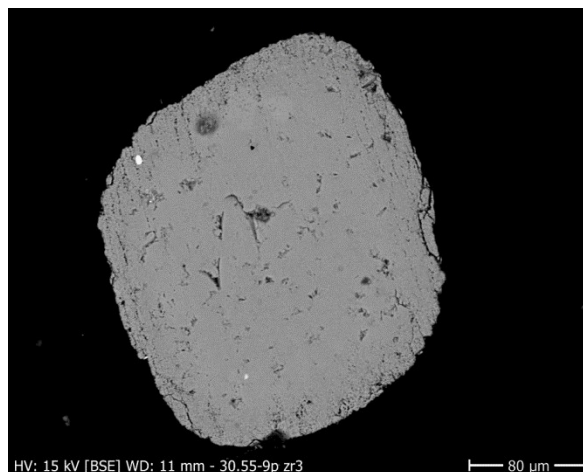
Obr. č. 28: Zcela nehomogenní zrno leukoxenu s ostře omezenými partiemi různého složení – od slabě vylouženého pseudorutilu (světlé partie) po čistý rutil (tmavě šedý). Vzorek 35116, BSE (EMPA).



Obr. č. 29: Úlomek tabulky silně alterovaného ilmenitu s téměř 20 mm silnou porézní okrajovou vylouženou vrstvou. Vzorek z vrtu 43737. BSE (EMPA).



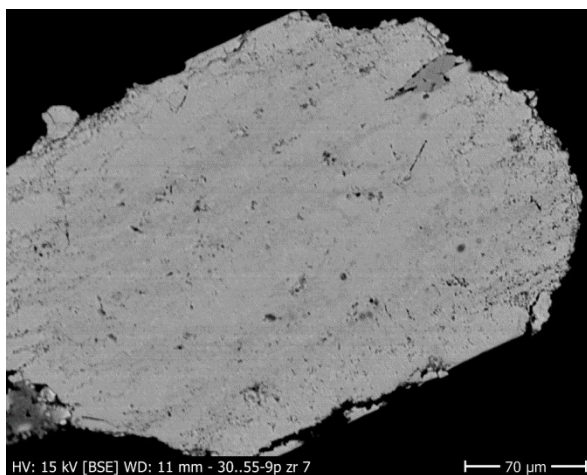
Obr. č. 30: Zrno vyluhovaného pseudorutilu se zvýšeným obsahem Zr (viz tab. č. 8); vyluhování zřejmě probíhalo podle směru odmišenin hematitu (SSV-JJZ). Vzorek z vrtu 43737, zrno 4, BSE (EMPA).



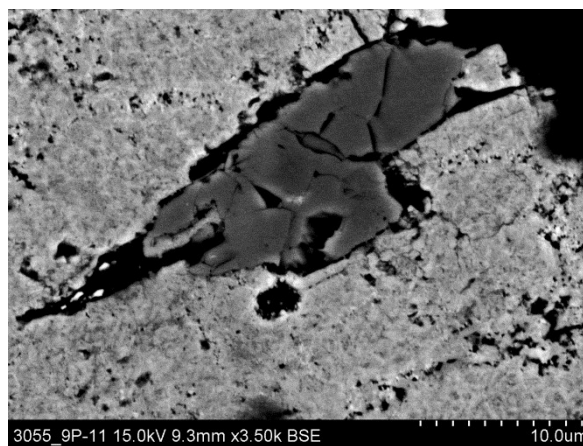
Obr. č. 31: Zrno alterovaného ilmenitu – pseudorutilu od okrajů vyluhovaného (porézní zóna po celém obvodu zrna. Vzorek 306255/9p, zrno 3 – analýza viz tab. č. 8. BSE (EMPA).

Tab. č. 8: Výsledky bodových analýz (EDS) vylouženého pseudorutilu z obr. č. 30, 31.

Formula	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	Suma	(Fe+Mn+Mg)/Ti
43737 zr4	0.55	0.59	65.57	0.43	25.63	1.21	0	93.98	0.399
306255-9p zr 3	0.53	0.47	64.87	1.64	26.85	0.52	0.53	95.41	0.443



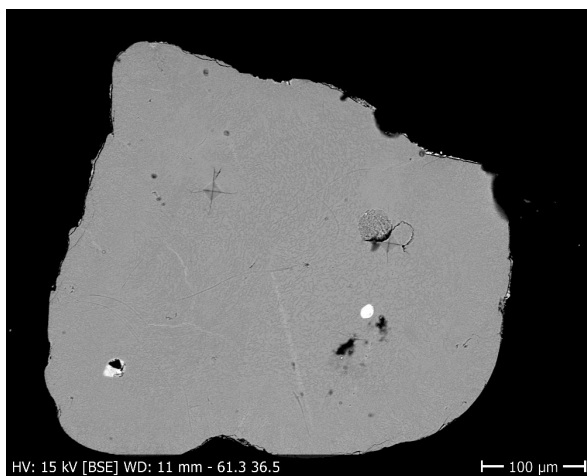
Obr. č. 32a: Zrno louženého pseudorutilu ze vzorku 306255/9p. BSE (EMPA).



Obr. č. 32b: Detail horní části zrna louženého pseudorutilu z obr. č.32a. Tmavě šedé zrno – rutil. BSE (FE-SEM).

Tab. č. 9: Bodová analýza (EDS) louženého pseudorutilu z obr. č. 32b.

Formula	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	F	Suma	(Fe+Mn+Mg)/Ti
306255-9p zr7	0.71	0.6	64.3	1.61	29.09	1.03	0.45	1.03	98.82	0.48



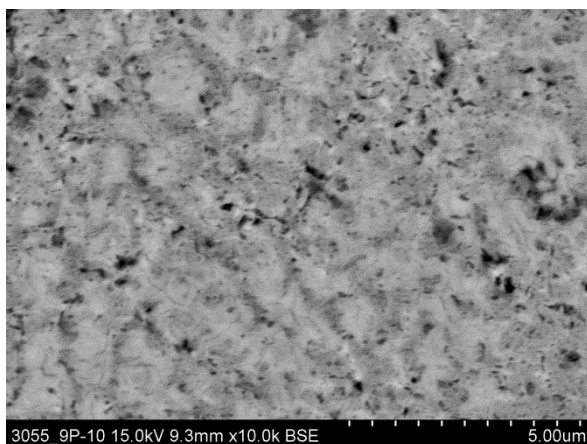
Obr. č. 33a: Zrno pseudorutilu ze vzorku z vrtu 43737 se strukturou rozpadu (?) na dvě fáze. Bílé – inkluze zirkonu. BSE (EMPA).



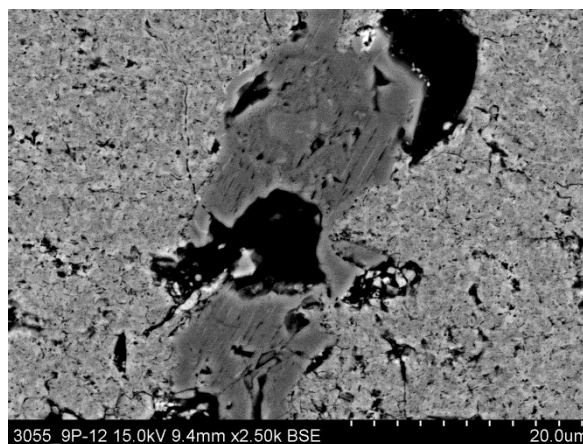
Obr. č. 33: Detail struktury částečně vylouženého pseudorutilu z obr. 33a, BSE (EMPA).

Tab. č. 10: Bodové analýzy tmavší a světlejší fáze pseudorutilu z obr. 33a,b.

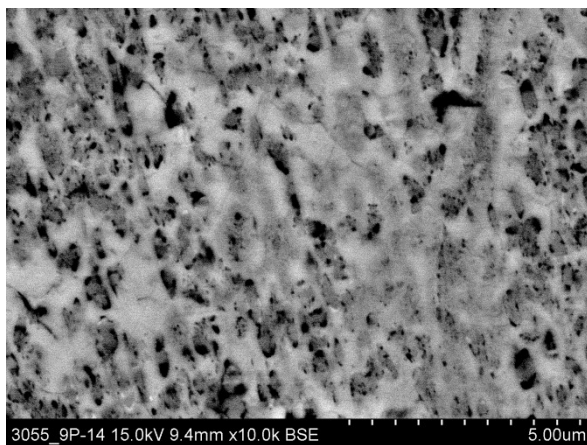
Formula	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Suma	(Mg+Mn+Fe)/Ti
Obr. 33b, světlejší f.	0.49	0.55	61.99	3.96	28.23	0.79	96.01	0.53
Obr.33b, tmavší f.	0.48	0.54	66.32	1.71	26.59	0	95.64	0.43



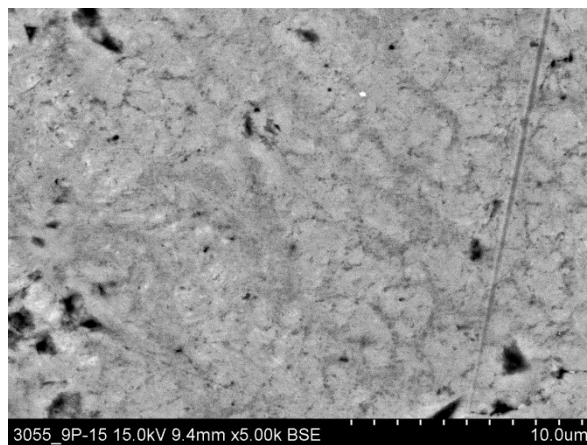
Obr. č. 34a, vzorek 306255/9p, BSE (FE-SEM).



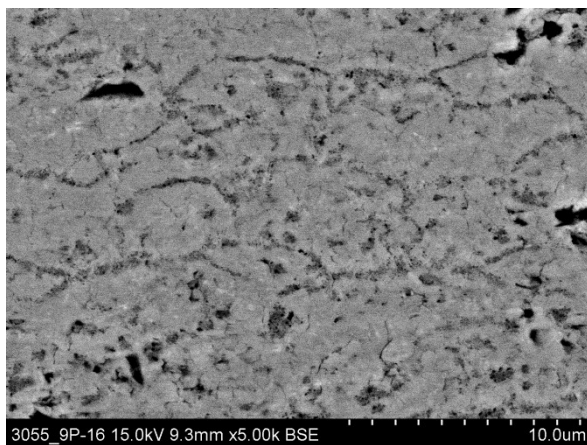
Obr. č.34b, vzorek 306255/9p, BSE (FE-SEM).



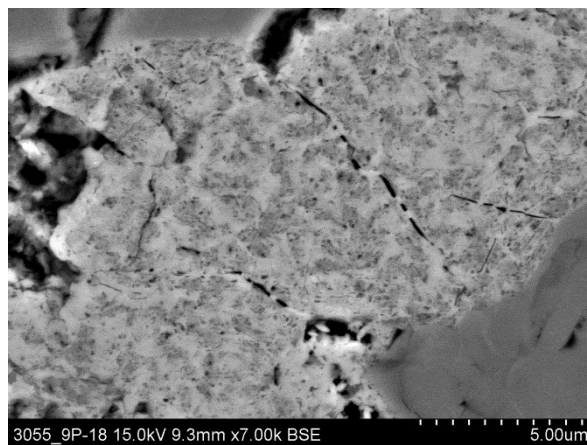
Obr. č. 34c



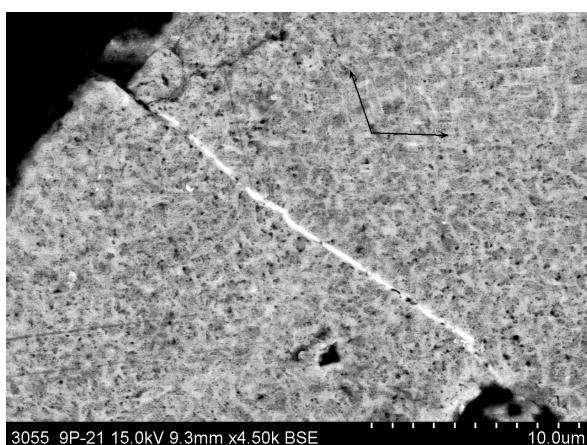
Obr. č. 34d



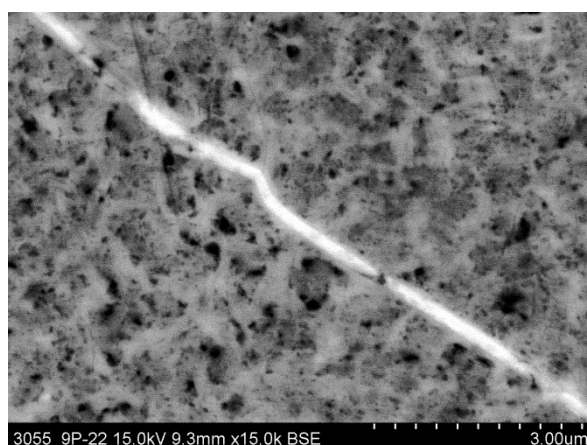
Obr. č. 34e, vzorek 306255/9p, BSE (FE-SEM).



Obr. č. 34f, vzorek 306255/9p, BSE (FE-SEM).



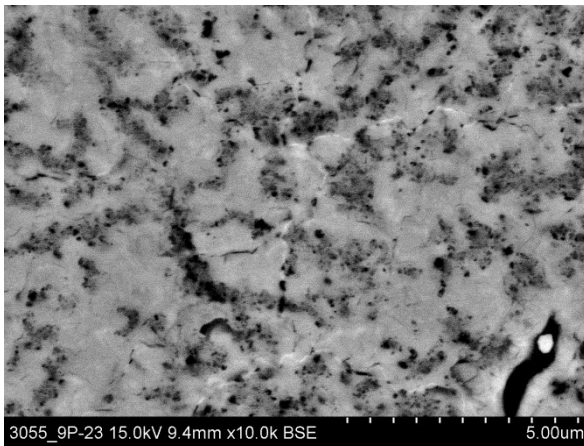
Obr. č. 34g: Vzorek 306255/9p, BSE (FE-SEM).
Šipky vyznačují vektory dvou systémů světlých
jehliček.



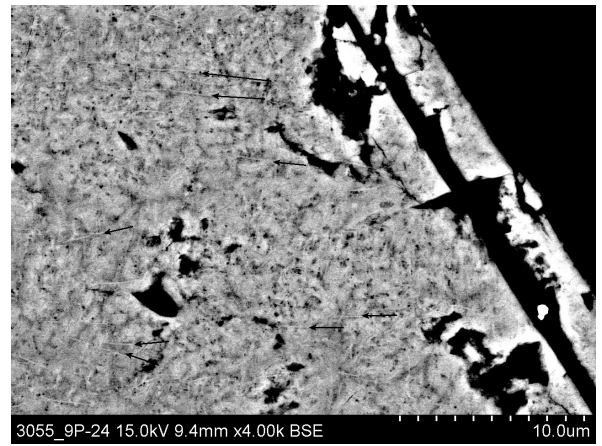
Obr. č. 34h: Vzorek 306255/9p, BSE (FE-SEM).

Tab. č. 11: Bodové analýzy (EDS) alterovaného ilmenitu, pronikáného hydrozirkonovou žilkou.

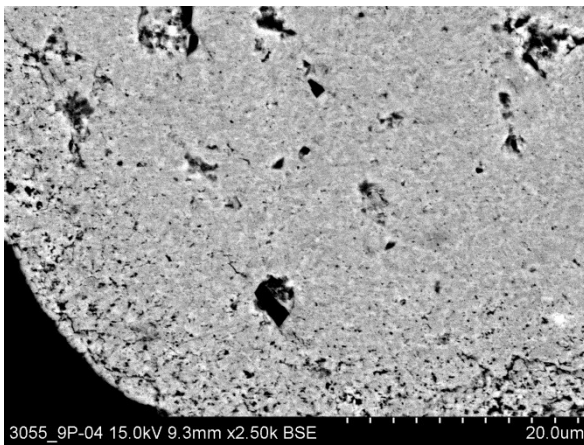
Oxid	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂	F	Suma	<u>Fe+Mg</u> Ti
Světlejší f. z obr.34h	0.34	0.37	0	62.85	2.08	32.72	0.45	0.51	0	0	0	99.32	0.56
Zr žilkazobr. 34h	1.19	5.84	1.03	40.53	0.99	19.71	20.34	0	3.65	3.01	1.8	98.09	0.48



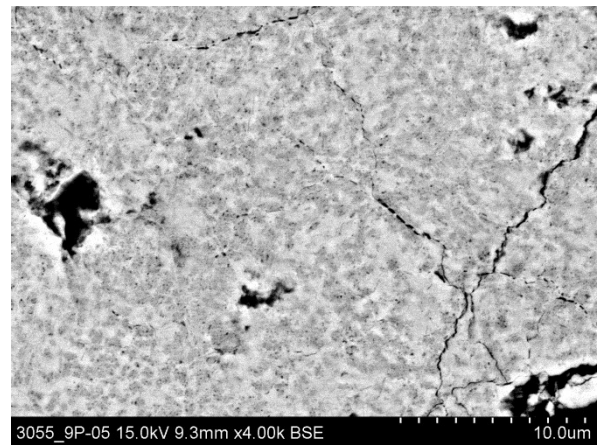
Obr. č. 34i, vzorek 306255/9p, BSE (FE-SEM).



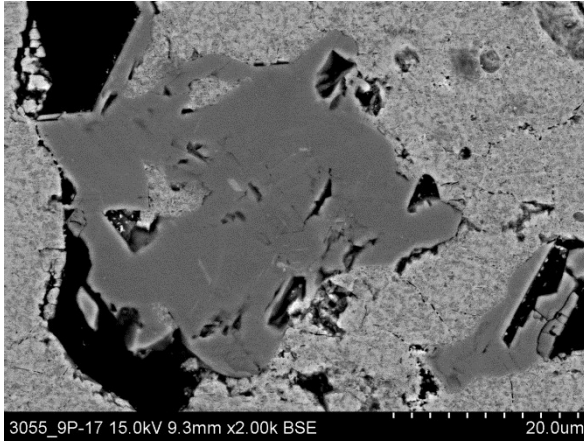
Obr. č.34j, vzorek 306255/9p, BSE (FE-SEM).



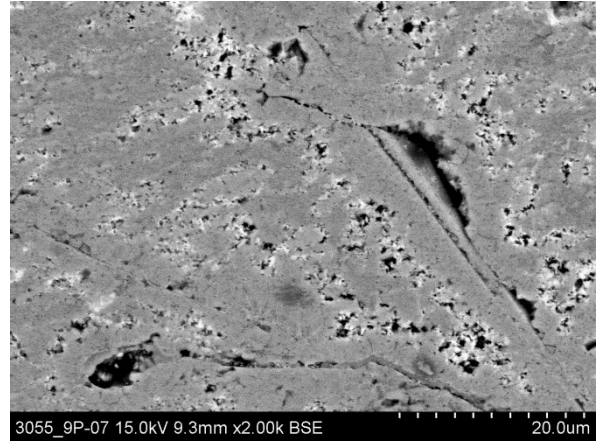
Obr. č.34k, vzorek 306255/9p, BSE (FE-SEM).



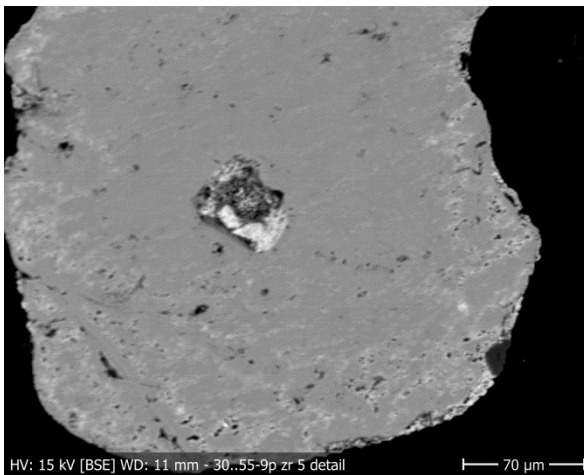
Obr. č. 34l, vzorek 306255/9p, BSE (FE-SEM).



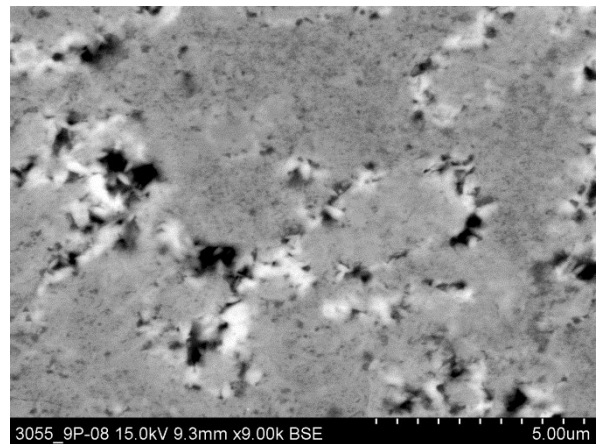
Obr. č. 34m, vzorek 306255/9p, BSE (FE-SEM).



Obr. č. 34n, vzorek 306255/9p, BSE (FE-SEM).



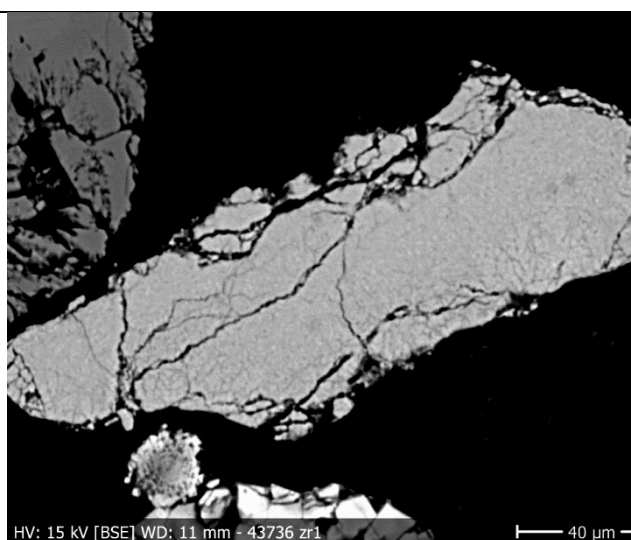
Obr. č. 35a: *Leukoxen* (vyloužený pseudorutil), zatlačovaný kolem dutin po vylouženém hematitu roztoky obsahujícími Zr, U a další prvky. Vzorek 306255/9p, zrno 5, BSE (EMPA).



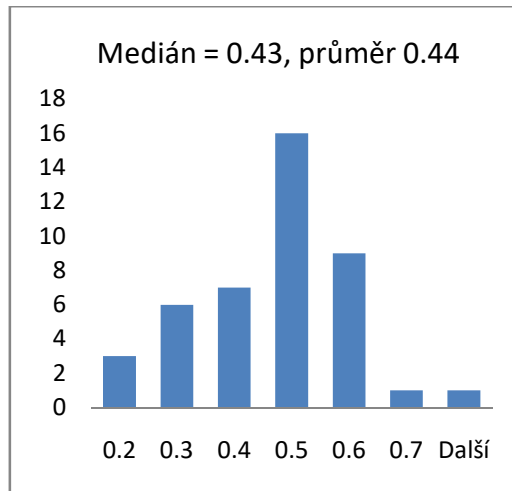
Obr. č. 35b: Detail zrna z obr. 35a. Dutiny ve vylouženém pseudorutilu částečně vyplněny precipitáty (čočkovité krystaly) bohatými na Zr, Si, U – viz tab. č. 12. BSE (FE-SEM).

Tab. č. 12: Bodové analýzy ze zrn z obr. č. 35a,b a obr. č. 36.

	Obr.35a,sv.f.	Obr.35atm.matrix	43736 zr.1, obr. 36
Al ₂ O ₃	1.63	0.8	1.32
SiO ₂	7.33	0.81	6.59
CaO	1.3	0	0
TiO ₂	39.9	66.47	69.16
MnO	0.44	0	0
Fe ₂ O ₃	11.5	19.75	15.27
ZrO ₂	25.22	1.66	2.27
Nb ₂ O ₅	0	0.65	1.14
ThO ₂	3.17	0	0
UO ₂	2.69	0	2.07
F	0	1.02	0
Sum	93.18	91.16	97.83
A.p.f.u. na 9 kyslíků			
Al	0.14	0.07	0.10
Si	0.55	0.06	0.42
Ca	0.10	0.00	0.00
Ti	2.26	3.52	3.32
Mn	0.03	0.00	0.00
FeIII	0.65	1.05	0.73
Zr	0.93	0.06	0.07
Nb	0.00	0.02	0.03
Th	0.1	0.0	0.0
U	0.05	0.00	0.03
F	0.00	0.23	0.00
Σcat.	4.77	5.00	4.70
ΣO	9.00	9.00	9.00
(Mn+Fe)/Ti	0.30	0.30	0.22

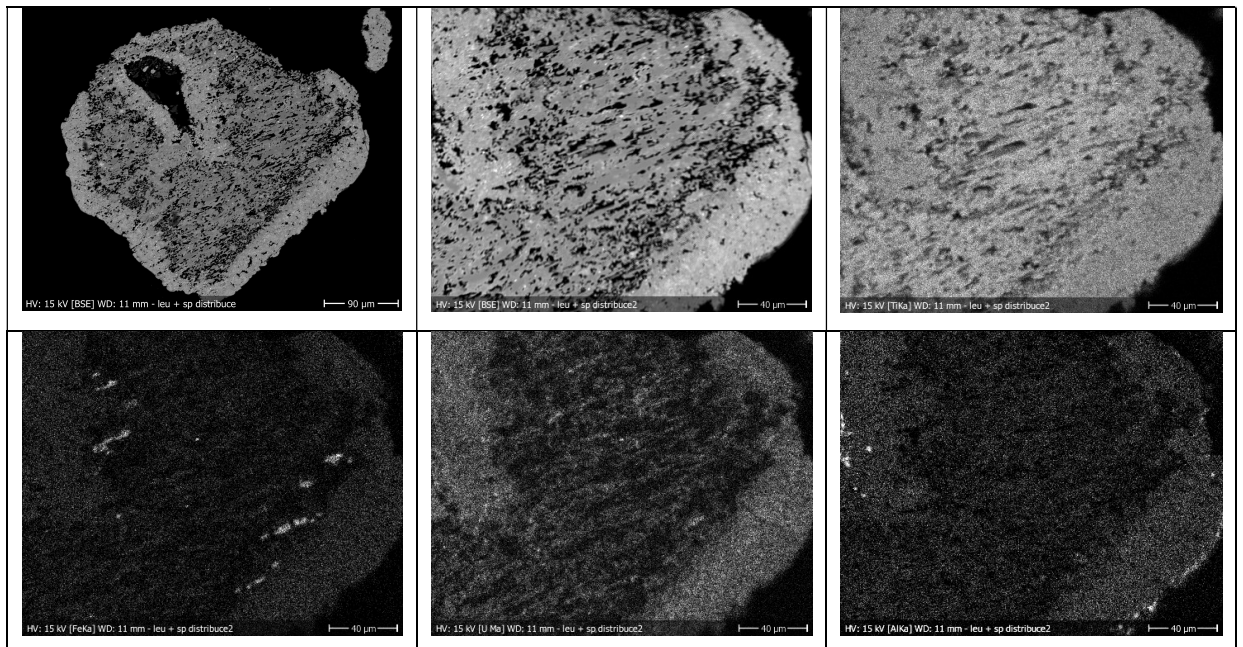


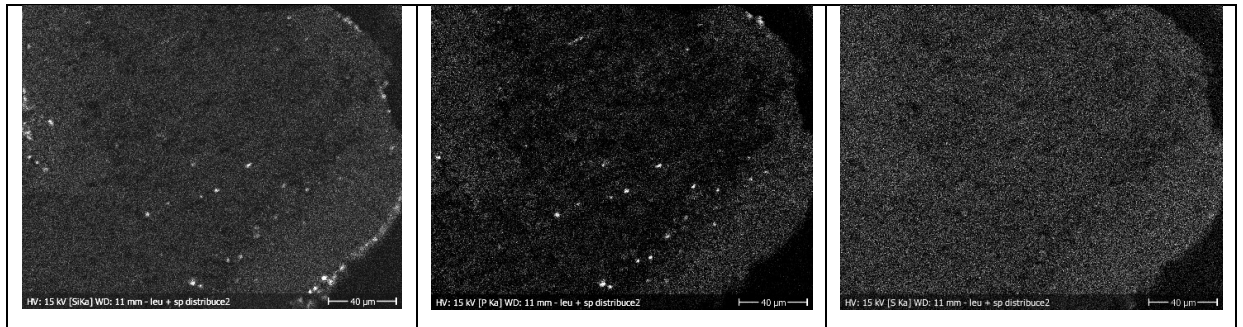
Obr. č. 36: Zrno částečně vylouženého pseudorutilu, impregnovaného roztoky obsahujícími Zr, Nb, U.



Obr. č. 37: Histogram rozdělení četností poměru $(Fe^{3+} + Mn + Mg)/Ti$ ze 43 bodových analýz leukoxenu.

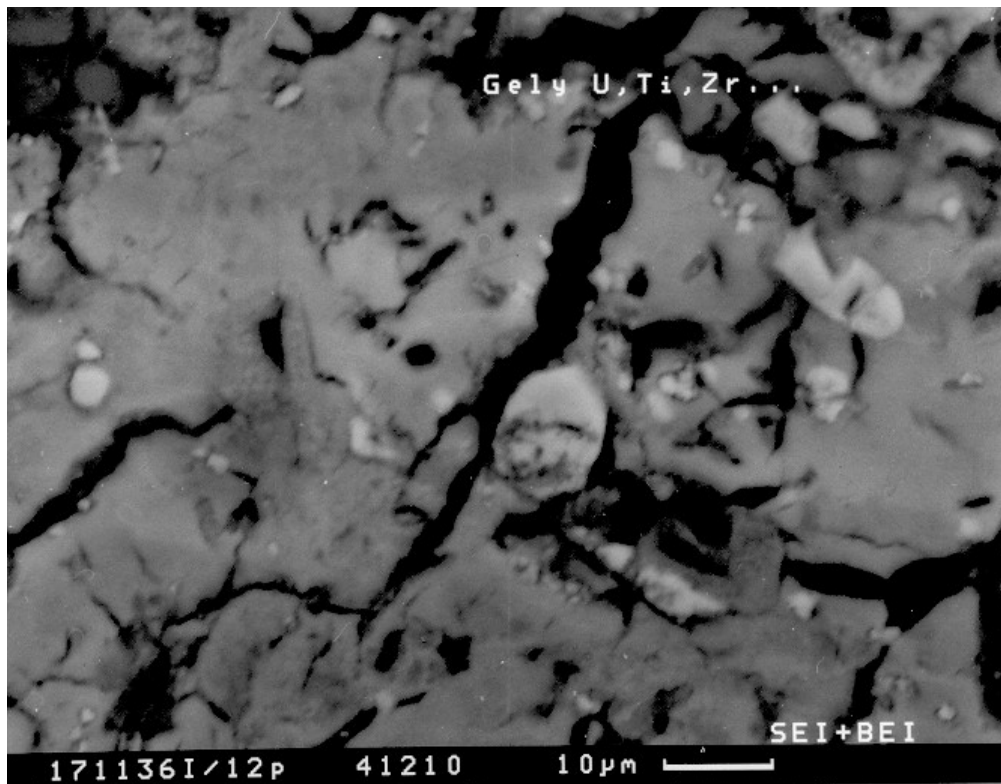
Obr. č. 38: a – elektronový obraz (BSE) zrna leukoxenu s U-lemem; b – detail oblasti rtg-map; c – rtg mapa Ti, d – rtg mapa Fe, e – rtg mapa U, f – rtg mapa Al, g – rtg mapa Si, h – rtg mapa Zr (na snímku chybně označeno jako P), i – rtg mapa S. Ve střední silně vyloužené části ilmenitového zrna relikty odmišenin hematitu; shodná lokální maxima Zr a Si – autigenní (hydro)zirkon.





5.2.4 Autigenní (gelovitý) leukoxen a zvláštní případy leukoxenu

Pátou skupinu leukoxenů lze považovat za leukoxeny autigenního původu. Zrna jsou tvořena jemnou směsí krystalických oxidů křemene a Ti, která uzavírá větší zrna křemene. Ta jsou však touto směsí zatačována. Obsahy U a Zr v autigenních leukoxenech mohou přesahovat i 15 hm.%, tzn., že lze hovořit o komplexních gelech; jejich stavba bývá někdy diferencovaná na fázi s převahou Ti (tmavěji šedá hmota na obr. č. 39) a hydrozirkonovou fází (světlé útvary na obr. č. 39).



Obr. č. 39: Autigenní leukoxen s odmišleným hydrozirkonem (světlejší). Vzorek 17136i/12p.

Redukční charakter prostředí, v němž docházelo k leukoxenizaci ilmenitu dokládá např. lem pyritu kolem reliktu ilmenitu (obr. č. 40). Při zatlačování ilmenitu v tomto případě patrně došlo k substituci části železa zinkem; vyloučit ovšem nelze ani to, že původní ilmenit byl bohatý na escandrewsitovou ($\text{Zn,Fe}^{++},\text{Mn}^{++}$) TiO_3 složku, neboť zvýšený obsah Zn je v jádru ilmenitového reliktu (světlejší fáze na obr. č. 40); obsah ZnO v něm dosahuje téměř 8 hm.%.



Obr. č. 40: Relikt ilmenitu, lemovaný pyritem (bílý). BSE (EMPA).

Tab. č. 13: Bodové analýzy (EDS) ilmenitu se zvýšeným obsahem Zn z obr. č. 40.

	Al_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	ZnO	ZrO_2	Suma
Obr.40 b.1	0.78	1.19	0.38	66.97	0	17.63	0	1.97	88.92
Obr.40 b.2	0.84	1.22	0.29	62.04	0.08	15.99	7.66	1.46	89.59
Obr.40 b.3	0.87	1.25	0.2	62.14	0.24	16.98	7.84	1.3	90.82

5.3 Mikrochemismus leukoxenu

Chemismus leukoxenů ze strážského ložiska byl kromě mikrosondy zkoumán pomocí laserové ablace s indukčně vázaným plazmatem a hmotovou spektrometrií (LA-ICP-MS). Vzhledem k objemu ablatované hmoty, dané průměrem laserového paprsku nebylo možné odděleně analyzovat jednotlivé fáze, pozorované na elektronovém mikroskopu. I tak výsledky poskytují užitečné informace jednak o prekurzorech leukoxenu, jednak o charakteru roztoků, které na ně působily.

Metodou LA-ICP-MS byly analyzovány leukoxeny ze dvou koncentrátů: 46 zrn ze vzorku 306225/9p (vyluhovací pole VP-29) a 15 zrn ze zásekového vzorku H4 z dolu Hamr.

Střední hodnoty (aritmetické průměry a mediány) obsahů jednotlivých prvků jsou uvedeny v tab. č. 14.

Tab.č.14:

	H4 (N=14)		306255/9 (N=45)	
	Průměr	Medián	Průměr	Medián
Th	205	170	11877	7827
U	22574	2134	10854	6232
Pb	894	658	5266	5100
Y	677	622	5840	3093
Sc	381	302	603	497
V	13257	3944	15983	14811
Zr	5427	2888	38595	19397
Nb	22651	13574	32444	29858
Ta	629	541	1509	815

Jak z této tabulky vyplývá, nejvyšší hodnoty mediánu obsahů mají Nb a V, tedy prvky „zdeděné“ z primárního ilmenitu; po nich následují Zr a U, adsorbované z perkolujících roztoků; u obou je však vysoká míra variability, dokumentovaná velkým rozdílem mezi aritmetickým průměrem a mediánem.

Výsledky statistického rozboru obou souborů analýz ukázaly, že mezi oběma vzorky jsou určité rozdíly, možná dané rozdílnou vzdáleností od strážského zlomu (blíže k němu byl zaznamenán častější výskyt hydrozirkonové mineralizace). Dalším

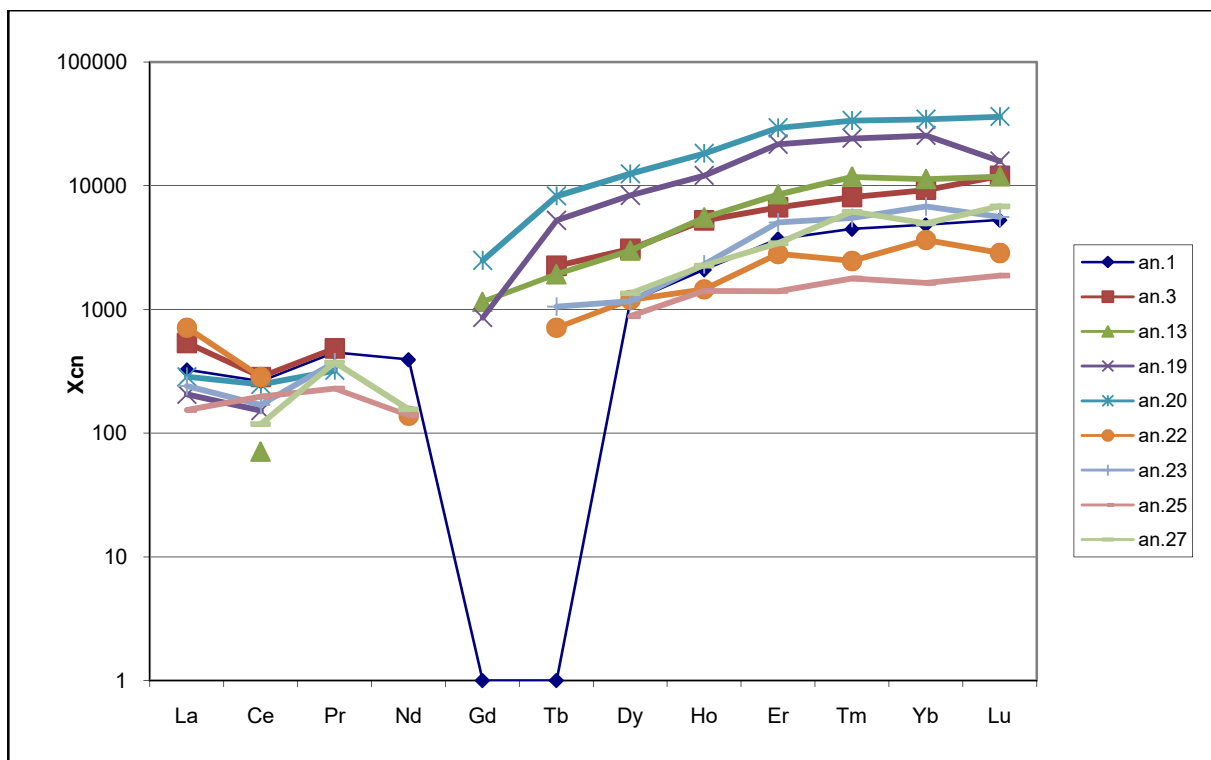
faktorem, který může stát za těmito diferencemi, je rozdílný počet analýz v obou souborech. Přesto lze konstatovat, že v obou souborech existují statisticky významné (na hladině významnosti $\alpha = 0,05$) korelace v následujících dvojicích prvků: Zr-U, Zr-V, Th-Y, U-Pb, Pb-V, Nb-V. Celá matice korelačních koeficientů je uvedena v tab. č. 15. Vysvětlení kladných korelací mezi Zr a U, Th-Y, U-Pb je v jejich podobném geochemickém chování a asociaci v rudonosných roztocích; u dvojice Zr-V podobně zjevné vysvětlení chybí. Korelace Nb-V je odrazem jejich asociace jako běžných izomorfních příměsí v ilmenitu.

Tab. č. 15: Matice korelačních koeficientů vybraných prvků v obou souborech.

Proměnná	Korelace (306955) Označ. korelace jsou významné na hlad. $p < .05$ N=40								
	Th	U	Pb	Y	Sc	V	Zr	Nb	Ta
Th	1.00	0.49	0.27	0.92	0.42	0.05	0.62	0.13	0.05
U	-0.48	1.00	0.40	0.52	0.27	0.00	0.34	0.28	0.15
Pb	-0.14	0.89	1.00	0.23	0.18	0.64	0.14	0.66	-0.07
Y	0.74	-0.28	0.05	1.00	0.43	0.07	0.67	0.06	0.02
Sc	0.12	0.25	0.24	0.33	1.00	0.18	0.56	-0.07	-0.18
V	-0.48	0.94	0.79	-0.27	0.20	1.00	-0.02	0.51	-0.18
Zr	-0.47	0.73	0.60	-0.40	-0.04	0.87	1.00	-0.02	0.03
Nb	-0.45	0.75	0.57	-0.45	0.15	0.85	0.83	1.00	0.40
Ta	0.58	-0.46	-0.21	0.70	0.40	-0.48	-0.48	-0.33	1.00
	Korelace (H4) Označ. korelace jsou významné na hlad. $p < .05$ N=11								

Pozn: V levé dolní části matice jsou korelační koeficienty u souboru analýz ze vzorku H4, v pravé horní části ze souboru 306255/9. Tučnými červenými číslicemi jsou vyznačeny hodnoty statisticky významné.

Rozbor spekter prvků vzácných zemin ukázal, že zkoumané leukoxeny jsou relativně nabohaceny těžkými vzácnými zeminami, což může souviset s adsorpcí materiálu zirkoniem a uranem bohatých roztoků; těžké REE (HREE) totiž vykazují velkou afinitu k zirkonu a v uranových rudách ze Stráže bylo nabohacení HREE zjištěno také u uraninitu (Sulovský 2005). REE spektra mají v oblasti mezi Gd a Lu buďto lineární stoupající průběh (analýzy 3, 13, 23, 25 v obr. č. 41), nebo mírně konkávní, rovněž stoupající průběh (analýzy 11, 19, 20 tamtéž). Ve všech analýzách jsou obsahy lehkých vzácných zemin nízké.



Obr. č. 41: Chondritem (McDonough a Sun 1995) normalizovaná spektra REE v leukoxenech ze vzorku 306255/9.

6. Diskuze

Je zřejmé, že naprostá většina zrn, která se pod optickým mikroskopem jeví více či méně homogenní, je ve skutečnosti tvořena dvěma a více fázemi. S ohledem na výsledky bodových analýz a jejich srovnání s mikrosnímky struktur, které se prakticky vždy jeví jako nehomogenní, se zařazení do určitých stádiových typů jeví jako diskutabilní.

Prakticky většina autorů, kteří se v minulosti zabývali leukoxenem a jeho vznikem předpokládala určitou homogenitu produktů leukoxenizace ilmenitu popř. titanomagnetitu. Moje výzkumy ukázaly, že v případě leukoxenu z uranonosných sedimentů strážského bloku je situace složitější. Souvisí to patrně s velkou rolí roztoků, které pocházely ze zdrojových oblastí (zpočátku krystalinické podloží, později z krkonošsko-jizerského krystalinika). Tyto roztoky obsahovaly komplexující látky

umožňující transport prvků jako je U, Th, Zr, REE, As, P a další. Těmito komplexujícími látkami byly mimo jiné F - uvolněný z biotitu při jeho alteraci (Sulovský 2005), karbonátový ion, popřípadě organické kyseliny z tlející organické hmoty. Tyto roztoky byly odpovědné jednak za vyluhování produktu přeměny prekurzorů leukoxenu a také za přínos zmíněných prvků do kontaktu s leukoxenem, který v tomto případě fungoval jako sorbent. Velmi porézní povaha leukoxenové matrice umožňovala vznik velmi drobných minerálních individuí vyplňujících částečně nebo zcela dutiny po vyloužení hematitu, resp. pseudorutilu. Některé ze snímků z FE-SEM dokonce ukazují, že tyto fáze mohou mít i krystalickou povahu (obr. č. 20). Toto působení roztoků perkolujících spodnocenomanské sedimenty významně překrylo předpokládaná jednotlivá stádia leukoxenizace, a také stádiový vývoj leukoxenu, jak jej popisuje Mücke a Chaudhuri (1991), Temple (1966) a Weibel (2003). Poněkud odlišná situace je u leukoxenů se strukturou trellis, které sice také představovaly sorbent pro perkolující roztoky, ale ve většině případů to nepřekrylo původní stavby prekurzoru – titanomagnetitu. Při působení roztoku obsahující komplexující látky docházelo k rozpouštění titanových minerálů a uvolnění titanu do roztoku/gelů, z nichž se potom vytvořily leukoxeny charakteru komplexních gelů obsahujících kromě titanu ještě U, Th, Zr, As, W a Mo. Tyto gely v některých případech rekrystalovaly za vzniku velmi jemnozrnných leukoxenů autigenního původu (obr. č. 39). Zdrojem titanu pro tyto gely mohl být i titan uvolněný při alteraci biotitu jak naznačuje Aldahan (1985).

Zvláštní kapitolu představují hruběji krystalické leukoxeny, představující agregáty více méně čistého rutilu a křemene, někdy s vtroušeným idiomorfne omezeným zirkonem. Přesto, že leukoxeny běžně se vyskytující ve zkoumaných sedimentech představují směsi minerálních hmot, analýzy na elektronové mikrosondě ukázaly, že převážná část z nich má střední stupeň vyloužení pseudorutilu, indikovaný poměrem $(Mg+Mn+Fe^{3+})/Ti$, který má v teoretickém pseudorutilu hodnotu 0,66. V leukoxenech které jsem studovala byly tyto hodnoty prakticky vždy pod touto hranicí s mediánem okolo 0,45. Obsahy prvků, které jsou charakteristické pro primárně ilmenit (V, Nb) odpovídají hodnotám běžným v ilmenitech z granitoidů. Obsahy prvků „cizorodých“ pro ilmenit jsou v leukoxenech velmi variabilní. V tom hrála patrně roli lokální přítomnost redukcujících látek (prouhelněná organická hmota, pyrit), které způsobily vysrážení čtyřmocného uranu, thoria i zirkonia. Analýza vybraných vzorků leukoxenu pomocí laserové ablace (kromě stanovení těchto prvků) umožnila také

posoudit spektra prvků vzácných zemin. Ukázalo se, že ve všech zkoumaných leukoxenech výrazně převládají HREE, což indikuje jejich přenos z roztoku, ze kterých vznikal uraninit.

7. Závěr

Výzkumy ukázaly, že přeměna ilmenitu na pseudorutil probíhá od okrajů zrn a podél defektů (trhlin apod.). Vzniklé porézní oblasti v okrajových zónách a podél trhlin představují vhodné prostředí pro pokračování přeměny, ale i sorpci. Podrobné zkoumání více než dvou set zrn v leukoxenu z koncentrátů těžkých minerálů z několika úseků strážského bloku v české křídové pánvi ukázalo, že tyto minerální hmoty představují výsledek několika procesů – přeměny primárních oxidů Ti a Fe (ilmenit, hemoilmenit, titanomagnetit) na pseudorutil a posléze vyloužený pseudorutil, překryté působením roztoků obsahujících komplexující látky a rudní komponenty (U, Th, Zr). Tato kombinace rezultovala ve vznik složitých produktů – směsí amorfních i krystalických fází, často kontrastujícího chemického složení (např. pseudorutil/hydrozirkon). Tyto perkolující hydrotermální roztoky měly taktéž vliv na vznik uranové mineralizace v sedimentech Stráže pod Ralskem. Vysrážení rudních komponent bylo umožněno za slabě redukčního prostředí, které je podle Weibelové charakteristické prostředí pro vznik leukoxenů v sedimentech. Chemismus leukoxenů ze strážského bloku úzce souvisí s lokálním chemismem uranové/zirkoniové mineralizace.

8. Citovaná literatura

Adams S. S., Curtis H. S., Hafen P. L. (1974): Alteration of detrital magnetite-ilmenite in continental sandstones of the Morrison Formation, New Mexico. - In: Formation of Uranium Ore Deposits. Vienna, International Atomic Energy Agency, 219-253.

Aldahan A. A., Morad S. (1988): Some remarks on the stability of sphene in diagenetic environments. *Chemical Geology*, 70, 249-255.

Al Juboury A., Hassan Z. M. (1996): Heavy minerals and provenance of the Paleozoic Suffi Formation, Western Desert. Iraq. *Qatar Univ. Sci. J.*, 16(1), 155-160.

Blažek J., Syka J., Chabr P. (1975): Sedimentologická charakteristika křídý ve východní části lužické faciální oblasti. *Sbor. Severočes. Muz., přír. vědy* 7, 249-289.

Dahlkamp F. J. (2010): *Uranium Deposits of the World: USA, and Latin America*. Springer, Berlin, Heidelberg, 516.

Dojnikova O. A. (2013): Mineralogija urana vosstanovitělnoj zony gipergeneza (po dannym elektronnoj mikroskopii). *Fizmatlit, Moskva*, 212.

Dimache F., Bartolomé P. (1976): The alteration of ilmenite in sediments. *Minerals, Science and Engineering* 8, 187-201.

Ekert V., Mužák J. (2010): Těžba a sanace na uranovém ložisku Stráž pod Ralskem. *GeoScience Engineering, Volume LVI, No. 3 - Special Issue*, 1-6.

Gilkes R., Young R., Quirk S. (1972): The oxidation of octahedral iron in biotite. *Clays and Clay Minerals*, 20, 303-315.

Grey I. E., Reid A. F. (1975): The structure of pseudorutile and its role in the natural alteration of ilmenite. *American Mineralogist* 60, 898-906.

Halama R., Marks M., Brüggmann G., Markl G. (2004): Crustal contamination of mafic magmas: Evidence from a petrological, geochemical and Sr-Nd-Os-O isotopic study of the Proterozoic Isortoq dike swarm, South Greenland. *Lithos*, 74 (3-4), 199-232.

- Hinterholzinger O., Baloun, S., Lepka F. (1985): Technologické vlastnosti uranových rud severočeské křídly. *Geologie a hydrometalurgie uranu*, 9, 3, 33-57.
- Chlupáč I., Brzobohatý R., Kovanda J., Stráník Z. (2002): Geologická minulost České republiky. *Academia*, 436.
- Kühn J. (1996): Distribuce uranu a vybraných těžkých kovů v sedimentech údolní nivy Ploučnice. *Disertační práce, Přírodovědecká fakulta, Karlova Univerzita Praha*, 356.
- McDonough W. F., Sun S. S. (1995): The composition of the Earth, *Chem. Geol.*, 120, 223– 253.
- Mehdilo A., Mehdi.I., Rezai B. (2015): Effect of crystal chemistry and surface properties on ilmenite flotation behavior. *International Journal of Mineral Processing*, 137.
- Morad S., Aldahan A. A. (1987): Diagenetic “replacement” of feldspars by titanium oxides in sandstones. *Sedimentary Geology*, 51, 147-153.
- Mücke A., Chaudhuri J. N. B. (1991): The continuous alteration of ilmenite through pseudorutile to leucoxene. *Ore Geology Reviews*, 6, 25-44.
- Saager R., Stupp H. D. (1983): U–Ti phases from Precambrian quartz-pebble conglomerates of the Elliot Lake area, Canada, and the Pongola basin, South Africa. *Tschermaks Petr. Mitt.* 32, 83.
- Scharm B., Burda J., Sulovský P., Scharmová M. (1980): Remarkable mineral assemblage on uranium deposits in northern Bohemia (the Straz block). *Časopis pro mineral. geol.* 25(2), 113-124.
- Scharm B., Čadek J., Čadková Z., Hájková H., Kühn P., Lepka F., Obr F., Baloun S., Parobek P. (1984): Zirkonium v sedimentech Českého masívu a jeho anomální koncentrace v severočeské křídě. *Sbor. geol. věd, ložisk. geol. Mineral*, 26, 9-80.
- Smits G. (1989): Some aspects of the uranium minerals in the Witwatersrand sediments of the early Proterozoic. *Precambrian Res.*, 25, 37-59.

- Sulovský P. (2005): Sandstone-Hosted U-Zr-REE Mineralization in North Bohemian Cretaceous Basin. Extended synopses of the International Symposium Uranium Production & Raw Materials for the Nuclear Fuel Cycle, Vienna, 91-95.
- Temple A. K. (1966): Alteration of ilmenite. *Economic Geology*, 61, 695–714.
- Thompson A. M. (1970): Geochemistry of color genesis in red-bed sequence, Juniata and Bald Eagle Formations, Pennsylvania. *Journal of Sedimentary Petrology*, 40, 599–615.
- Weibel R. (1998): Diagenesis in oxidising and locally reducing conditions - an example from the Triassic Skagerrak Formation, Denmark. *Sedimentary Geology*, 121, 259–276.
- Weibel R. (2003): Alteration of detrital Fe-Ti oxides in Miocene fluvial deposits, central Jutland, Denmark. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, 50, 171–183.
- Weibel R., Friis H. (2004): Opaque minerals as keys for distinguishing oxidising and reducing diagenetic conditions in the Lower Triassic Bunter Sandstone, North German Basin. *Sedimentary Geology*, 169, 129–149.
- Weibel R., Friis H. (2007): Alteration of opaque heavy minerals as a reflection of the geochemical conditions in depositional and diagenetic environments. - In: *Heavy minerals in use. Developments in Sedimentology* 58, Elsevier, Amsterdam, 277-303.