

Nové údaje o uranylových mineráloch z lokality Selce pri Banskej Bystrici (severné veporicum, Slovenská republika)

New data on uranyl minerals from Selce occurrence at Banská Bystrica (North Veporicum Unit, Slovak Republic)

ĽUBOŠ POLÁK^{1)*}, ŠTEFAN FERENC¹⁾, TOMÁŠ MIKUŠ²⁾ A JIŘÍ SEJKORA³⁾

¹⁾Katedra geografie a geológie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika; *e-mail: silur.devon7@gmail.com

²⁾Ústav vied o Zemi, SAV, Dumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika

³⁾Mineralogicko-petrologické oddelení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice, Česká republika

POLÁK Ľ, FERENC Š, MIKUŠ T, SEJKORA J (2017) Nové údaje o uranylových mineráloch z lokality Selce pri Banskej Bystrici (severné veporicum, Slovenská republika). Bull Mineral Petrolog 25(2): 162-169 ISSN 2570-7337

Abstract

This work deals with some new data on uranyl minerals from the Selce occurrence at Banská Bystrica (Slovak Republic). They were identified in Permian arkoses containing primary uranium and copper mineralization located in the Northern Veporicum Unit (Špania Dolina Formation). Boltwoodite forms extremely thin crystalline coatings (up to 0.5 mm in size), with macroscopically atypical light to dark blue or typical yellow colour. It forms irregularly arranged prismatic crystals too. Boltwoodite was identified by EPMA-WDS, its average chemical composition is: $(K_{0.77}Ca_{0.10}Fe_{0.01}Na_{0.01})_{\Sigma 0.89}(UO_2)_{1.13}[(SiO_3OH)_{1.02}(SO_4)_{0.01}]_{\Sigma 1.03} \cdot 1.5(H_2O)$. Metasaléeite forms light yellow crystalline coatings and clumps (up to 1 mm in size). Metasaléeite was identified by X-ray powder diffraction, the mainly diffraction maxima are 8.855(100), 4.427(21.2) and 2.215(2.1). Its refined unit cell parameters are: a 7.212(3), c 17.707(3) Å and V 921.05(1) Å³. Uranophane forms globular aggregates (up to 0.15 mm in size), consist of fibrous, needle like crystals resp. cryptocrystalline coatings and crusts of yellow colour. Its average chemical composition is: $(Ca_{0.80}K_{0.13}Fe_{0.04}Zn_{0.01}Na_{0.01}Ba_{0.01}Cu_{0.01})_{\Sigma 1.01}(UO_2)_{2.04}[(SiO_3OH)_{1.87}(AsO_4)_{0.03}(PO_4)_{0.02}(SO_4)_{0.02}]_{\Sigma 1.94} \cdot 5(H_2O)$. Zeunerite was identified by EPMA-WDS, its average chemical composition is: $(Cu_{0.57}Fe_{0.12}K_{0.05}Al_{0.02}Zn_{0.01}Na_{0.01}Sr_{0.01})_{\Sigma 0.79}(UO_2)_{2.04}[(AsO_4)_{1.78}(PO_4)_{0.12}(SiO_4)_{0.09}(SO_4)_{0.01}]_{\Sigma 2.00} \cdot 12H_2O$. It forms idiomorphic to hypidiomorphic tabular crystals (up to 0.1 mm in size). Boltwoodite and metasaléeite were identified in Slovakia for the first time. The source of K and Ca for the formation of uranyl silicates was leached rockforming minerals (feldspars, micas). The source of Cu and As for the zeunerite were weathering sulphide minerals (chalcopyrite, tetrahedrite and arsenopyrite).

Key words: uranyl minerals, boltwoodite, metasaléeite, uranophane, zeunerite, Veporicum Unit, Slovak Republic

Obdrženo: 9. 11. 2017; prijato: 24. 11. 2017

Úvod

Napriek tomu, že vo svetovom meradle je známe veľké množstvo uranylových minerálov $(UO_2)^{2+}$ a ich počet sa neustále zvyšuje, tak na území Slovenskej republiky bolo doposiaľ týchto minerálov identifikované len malé množstvo. V posledných rokoch sa výrazne zvýšil záujem o štúdium slovenských uranylových minerálov a to najmä vďaka lepšej dostupnosti laboratórnych analytických metód. Rôzne novoidentifikované minerály v rámci Západných Karpát sú uvedené napríklad v prácach Števkó et al. (2012); Kopáček, Ferenc (2016); Polák (2016).

V oblasti stredného Slovenska sa nachádza viacero výskytov U mineralizácie, pričom supergénym minerálom uránu tu bola venovaná len okrajová pozornosť. Tieto sa nachádzajú hlavne v permských sedimentoch veporickeho obalu. Jedným z takýchto výskytov je aj U-Cu mineralizácia neďaleko obce Selce (okres Banská Bystrica). Na lokalite sa realizoval geologický prieskum v 50. až 70. rokoch 20. storočia - jeho výsledky sú uvedené

v rukopisných prácach Tréger (1961) a Novotný (1970). Následne sa mineralogickej charakteristike rúd venoval Rojkovič, Novotný (1993); Polák et al. (2015) a Polák, Ferenc (2016).

Polák et al. (2016) venujú zvýšenú pozornosť supergénnej zóne na tejto lokalite, skromnejšie zmienky o sekundárnych mineráloch sú uvedené aj v práci Rojkovič (1997). Tento príspevok je zameraný na mineralogickú charakteristiku zistených supergénnych uranylových minerálov a načrt možných podmienok ich vzniku.

Lokalizácia a geologická situácia

Študovaný výskyt sa nachádza v Starohorských vrchoch, 2.3 km v. od obce Špania Dolina, 1.3 km sz. od kóty Žiare (1044 m n. m.) a 1.4 km ssz. od kóty Selčiansky diel (935 m n.m.). Zrudnený materiál sa nachádza v alúviu Selčianskeho potoka a na oboch svahoch doliny Dolná Skrytá. GPS koordináty centrálnej časti výskytu sú: 48° 48.519' s. š., 19° 9.934' v. d.

U-Cu mineralizácia sa nachádza v permskom španodolinskom súvrství veporika (Vozárová, Vozár 1988). Hostiteľskými horninami sú sivozelené stredno- až hrubozrnné arkózy a pieskovce, s nepravidelnými vložkami drobnozrnného polymiktného konglomerátu. Horniny boli čiastočne postihnuté procesmi alpínskej metamorfózy, čo dokazuje výrazná metamorfná foliácia. Hydrotermálna alterácia hornín je reprezentovaná karbonatizáciou, sericitizáciou a pyritizáciou. Pribeh vrstevnatosti španodolinského súvrstvia je v smere V - Z, so sklonom 30° až 50° na S, pričom metamorfná foliácia je uklonená smerom na J so sklonom 30° až 50°, čo potvrdzuje aj vrtný prieskum z 50. rokov 20. storočia (Rojkovič, Novotný 1993).

Na základe geologického prieskumu (Tréger 1961; Novotný 1970) bolo zrudnenie (pruh viacerých anomálií) vysledované v celkovej dĺžke 300 m, v smere ZSZ - VJV. Zrudnené pásmo má šírku do 100 m, mineralizované šošovky majú hrúbku v rozpätí 0.1 - 0.5 m, s predpokladanou dĺžkou do 10 m. Obsah U v rudách, varíruje od 0.028 do 0.20 hm. % (Rojkovič, Novotný 1993).

Z primárnych minerálov sú prítomné: uraninit (dve generácie), pyrit (dve generácie), chalkopyrit a tetradrit (hlavné minerály), ojedinele bol zistený aj markazit, galeinit a arzenopyrit. Hostiteľská hornina je tvorená prevažne kremeňom, plagioklasmi v prevahe nad K živcami a muskovitom, tmel je kremenno-sericitický. Akcesórie reprezentuje turmalín, molybdenit, scheelit, zirkón, apatit a bližšie neurčené, väčšinou leukoxenizované Fe-Ti oxidy (Rojkovič 1997; Polák, Ferenc 2016). V supergénnej zóne vznikali: uranofán, boltwoodit, metasaléit, torbernit, zeunerit, malachit, azurit, covellit, goethit, jarosit, *limonit* a Mn oxidy (Rojkovič 1997; Polák et. al. 2016).

U-Cu mineralizácia má stratiformný charakter. Akumulovaná je po vrstevnatosti (sklon k S) stredno- až hrubozrnných arkóz, s remobilizáciou (bohatšie zrudnenie) do alpínskej metamorfnej foliácie so sklonom k J (Rojkovič 1997).

Metodika výskumu

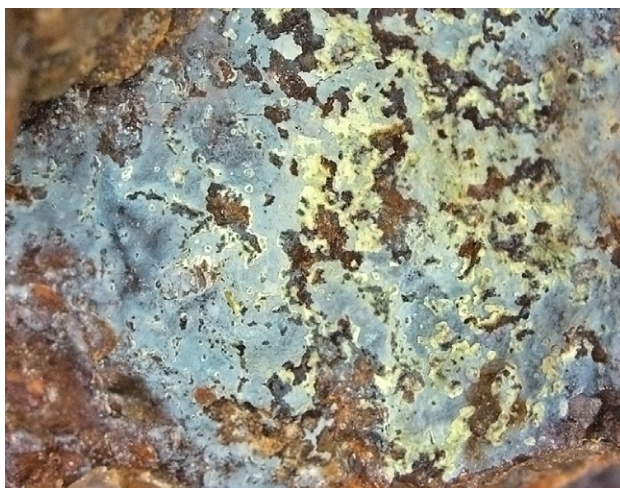
Vzorky pre výrobu leštených výbrusov boli odobrané pomocou scintilačného rádiometra SGR, použitý merací

rozsah 50 - 3000 KeV, frekvencia merania 0.2 sekundy. Leštené preparáty boli následne pozorované v polarizačnom mikroskope Nikon ECLIPSE LV 100 POL (odrazené i prechádzajúce svetlo).

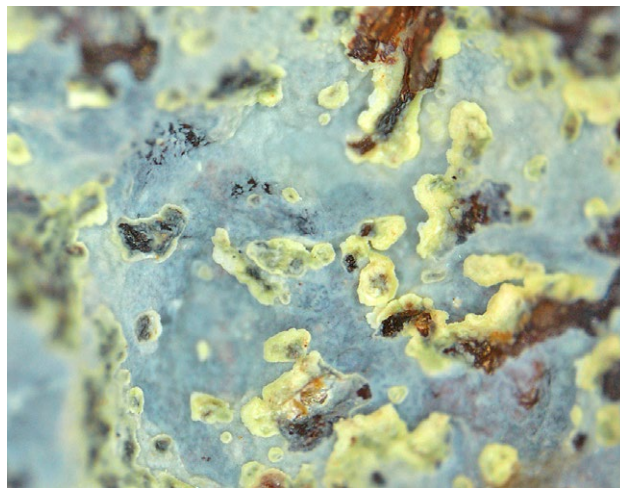
Chemické zloženie uranylových minerálov bolo kvantitatívne študované pomocou elektrónového mikroanalýzátora Jeol-JXA-8530F (Ústav vied o Zemi SAV, Banská Bystrica). WDS mikroanalýzy sa získali za nasledujúcich podmienok: merací prúd 15 nA, urýchľovacie napätie 15 kV, priemer elektrónového lúča 10 až 15 μm . Použité štandardy, línie a detekčné limity (ppm) sú nasledovné: K(K α , 43-51) - ortoklas, Ca(K α , 63-69) - diopsid, U(M β , 100-117) - UO₂, Pb(M β , 143-177) - krokoid, S(K α , 48-52) - barit, P(K α , 76-88) - apatit, F(K α , 175-325) - fluorit, Na(K α , 70-126) - albit, Sr(L α , 135-281) - celestín, Si(K α , 103-183) - albit, Al(K α , 61-120) - korund, As(L α , 138-254) - GaAs₂, Mg(K α , 57-103) - olivín, Zn(K α , 263-305) - willemit, Cu(K α , 217-218) - kuprit, Co(K α , 92-108) - Co, Bi(L α , 577-634) - Bi₂S₃, Fe(K α , 233-256) - olivín, Ba(L α , 769-852) - barit. Mikroanalýzátor bol využitý okrem bodových vlnovodisperzných mikroanalýz (WDS) aj pre účely fotodokumentácie v späťne rozptýlených elektrónoch (BSE). Obsahy meraných prvkov, ktoré nie sú uvedené v tabuľkách boli pod detekčným limitom prístroja. Získané hodnoty prvkov boli upravené korekciou ZAF.

Röntgenové práškové difraktometrické údaje boli získané na prístroji D8 Bruker Advance (Ústav vied o Zemi SAV, Banská Bystrica) za použitia žiarenia Cu (K α) s vlnovou dĺžkou 1.54178 Å. Práškový preparát bol nanosený v acetónovej suspenzii na nosič (monokryštál Si) a následne boli získané difrakčné dáta v režime step-scanning (krok 0.01° 2 θ /1.25 s, rozsah merania 2.0-65.0° 2 θ). Difraktometrický záznam bol vyhodnotený pomocou softvéru ZDS (Ondruš 1993). Získané difraktometrické reflexy boli indexované na základe záznamu metasaléitu uvedených v „The International Centre for Diffraction Data“. Mriežkové parametre boli vypočítané metódou najmenších štvorcov pomocou softvéru UnitCell (Holland, Redfern 1997).

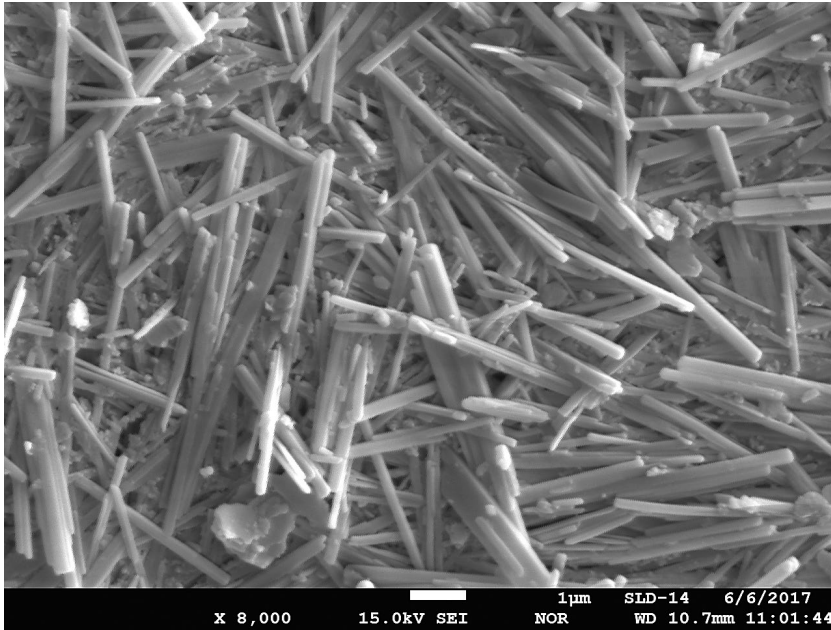
Luminiscencia minerálov bola pozorovaná v svetlotestskej komore pod dlhovlnným (400-315 nm) UV žiarením, pomocou lampy Raytech R5-FLS-2.



Obr. 1 Tenké kryštalické povlaky boltwooditu zo Seliec na čiernych Mn oxidoch, makroskopicky atypického modrastého sfarbenia v asociácii s mladším uranofanom (svetlo žltý). Šírka obrázka je 1 cm. Foto Š. Ferenc.



Obr. 2 Detail obrázku 1. Šírka obrázka je 1.5 mm. Foto Š. Ferenc.



Obr. 3 Nepravidelne usporiadané tyčinkovité kryštály boltwooditu zo Seliec. Foto T. Mikuš (Jeol-JXA-8530F).

Tabuľka 1 Chemické zloženie boltwooditu zo Seliec (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K ₂ O	7.74	9.65	9.22	6.70	8.20	7.15	5.84	7.97	9.34	6.54	6.82
Na ₂ O	0.03	0.02	0.03	0.00	0.00	0.04	0.00	0.01	0.05	0.03	0.10
BaO	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.07	0.00	0.00	0.10
CaO	1.18	0.15	0.09	1.96	0.80	1.46	2.38	0.98	0.13	2.09	1.74
CuO	0.05	0.02	0.04	0.05	0.10	0.00	0.10	0.02	0.00	0.06	0.06
FeO	0.19	0.00	0.15	0.15	0.18	0.13	0.12	0.15	0.16	0.53	0.36
MgO	0.01	0.00	0.00	0.04	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02
SrO	0.08	0.10	0.16	0.13	0.02	0.00	0.00	0.21	0.15	0.03	0.02
ZnO	0.04	0.00	0.07	0.01	0.00	0.00	0.10	0.00	0.05	0.06	0.06
SiO ₂	13.18	13.04	13.56	12.64	13.11	13.38	13.51	13.37	13.28	13.06	12.84
SO ₃	0.09	0.07	0.11	0.16	0.09	0.09	0.14	0.08	0.09	0.02	0.05
UO ₃	69.78	70.38	70.84	69.56	70.22	70.34	69.31	71.51	70.81	68.07	66.73
Al ₂ O ₃	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01
As ₂ O ₅	0.08	0.11	0.01	0.01	0.00	0.16	0.16	0.09	0.05	0.13	0.04
P ₂ O ₅	0.02	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.09
H ₂ O*	3.51	3.47	3.49	3.50	3.49	3.52	3.56	3.49	3.47	3.53	3.53
Σ	96.01	97.05	97.77	94.94	96.23	96.33	95.22	97.98	97.58	94.20	92.57
Na ⁺	0.005	0.002	0.004	0.000	0.003	0.006	0.000	0.002	0.007	0.005	0.016
K ⁺	0.767	0.956	0.901	0.672	0.814	0.704	0.575	0.776	0.919	0.656	0.697
Mg ²⁺	0.001	0.000	0.000	0.004	0.002	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.002
Ca ²⁺	0.099	0.013	0.007	0.165	0.066	0.120	0.197	0.080	0.011	0.176	0.154
Fe ²⁺	0.014	0.000	0.010	0.010	0.012	0.008	0.007	0.010	0.010	0.035	0.024
Cu ²⁺	0.003	0.001	0.002	0.003	0.006	0.000	0.006	0.001	0.000	0.006	0.003
Zn ²⁺	0.003	0.000	0.004	0.006	0.000	0.000	0.006	0.000	0.003	0.005	0.003
Sr ²⁺	0.004	0.004	0.006	0.006	0.006	0.000	0.000	0.009	0.007	0.002	0.001
Ba ²⁺	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000	0.003
Al ³⁺	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.001
ΣA	0.897	0.977	0.934	0.864	0.909	0.840	0.791	0.883	0.957	0.887	0.904
Si ⁴⁺	1.024	1.013	1.039	0.994	1.020	1.029	1.043	1.021	1.023	1.026	1.028
P ⁵⁺	0.001	0.002	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.002	0.006
S ⁶⁺	0.005	0.004	0.006	0.009	0.005	0.005	0.008	0.004	0.004	0.001	0.003
As ⁵⁺	0.003	0.005	0.000	0.000	0.000	0.007	0.006	0.004	0.002	0.005	0.001
ΣT	1.033	1.024	1.045	1.005	1.025	1.042	1.057	1.029	1.029	1.034	1.038
U ⁶⁺	1.128	1.137	1.129	1.138	1.136	1.129	1.113	1.136	1.135	1.112	1.111
H ₂ O	1.500	1.500	1.500	1.500	1.500	1.500	1.500	1.500	1.500	1.500	1.500

* dopočítaný obsah na základe ideálneho vzorca boltwooditu (K,Na)UO₂(SiO₃OH)·1.5H₂O; koeficienty empirických vzorcov boli počítané na báze 6 kyslíkov.

Tabuľka 2 Röntgenové práškové údaje metasaléeitu zo Seliec

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>
0	0	2	8.855	100	8.840	0	0	5	3.539	0.1	3.569	1	0	6	2.731	0.1	2.728
1	1	1	4.979	0.2	5.000	1	1	4	3.343	0.9	3.348	2	2	1	2.487	0.1	2.499
1	0	3	4.526	0.4	4.550	2	0	3	3.112	0.3	3.108	1	0	7	2.413	0.1	2.415
0	0	4	4.427	21.2	4.430	2	1	2	3.031	0.2	2.995	1	1	7	2.264	0.1	2.263
1	0	4	3.751	0.2	3.780	0	0	6	2.951	0.2	2.995	3	1	2	2.215	2.1	2.210
2	0	0	3.575	0.1	3.569												

Tabuľka 3 Spresnené mriežkové parametre metasaléeitu zo Seliec v porovnaní s publikovaným údajom

lokality	práca	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]
Selce (Slovensko)	táto práca	7.212 (3)	17.707 (3)	921.049 (1)
Urucum (Brazília)	Cassedanne et al. (1986)	7.220 (2)	17.730 (2)	924.240

Charakteristika zistených uranylových minerálov

Boltwoodit - (K,Na)UO₂(SiO₃OH)·1.5H₂O

Patrí spolu s uranofánom k relatívne hojnejším supergenným minerálom U. Vytvára extrémne tenké kryštalické povlaky, makroskopicky atypického modrastého sfarbenia (obr. 1 a 2). Toto sfarbenie je zapríčinené tým že tenké, priehľadné kôry boltwooditu sú narastené hlavne na čiernych Mn oxidoch čo má za následok makroskopickú zmenu jeho farby zo svetlo žltej na modrastú. Okrem toho vytvára aj zemité povlaky, ktoré majú typickú žltú farbu. Oba typy sa nachádzajú na plochách metamorfnej foliácie alebo v dutinách hornín po vylúhovaných horninotvorných mineráloch. Hrúbka povlakov je do 0.5 mm, pri maximálnom plošnom rozsahu do 2 cm². Lesk je najčastejšie zemitý, menej matný a sklovitý. Tvorí aj nepravidelne usporiadané prizmatické kryštály (obr. 3). V dlhovlnnom UV žiarení vykazuje iba veľmi nevýraznú zelenú fluorescenciu autunitového typu (sensu Heinrich 1958). Intímne prerastá s uranofánom, okrem ktorého tvorí asociáciu aj s malachitom, limonitom a Mn oxidmi.

Štúdium chemického zloženia boltwooditu (tab. 1) poukázalo na prítomnosť nielen hlavných dominantných prvkov K, U a Si, ale aj na prítomnosť minoritného Ca (max. 2.38 hm. % CaO; 0.20 apfu Ca). Priemerný empirický vzorec boltwooditu zo Seliec (priemer 10 bodových analýz) je možno vyjadriť nasledovne: (K_{0.77}Ca_{0.10}Fe_{0.01}Na_{0.01})_{Σ0.89}(UO₂)_{1.13}[(SiO₃OH)_{1.02}(SO₄)_{0.01}]_{Σ1.03}·1.5(H₂O).

Metasaléeit - Mg(UO₂)₂(PO₄)₂·8H₂O

V študovanom materiáli bol zistený len ojedinele, iba pomocou röntgenovej práškovej difraktometrickej analýzy. Vytvára svetložlté jemnokryštalické povlaky a zhluky na plochách metamorfnej foliácie limonitizovaných arkóz. Lesk je voskový, matný alebo perleťový, hrúbka povlakov je maximálne 1 mm a najväčší plošný rozmer je do 1.2 cm². V dlhovlnnom UV žiarení sa prejavuje intenzívnou zelenou fluorescenciou autunitového typu (sensu Heinrich 1958). Nachádza sa v asociácii s jarositom a limonitom, menej s Mn oxidmi.

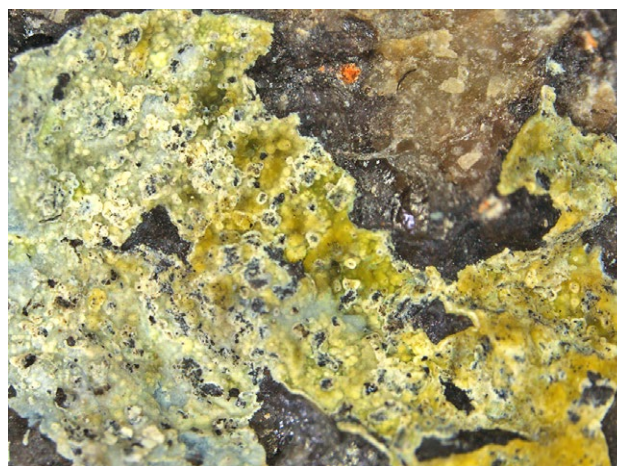
Röntgenové práškové údaje metasaléeitu (tab. 2) sa zhodujú s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu (napr. Cassedanne et al. 1986). Spresnené mriežkové parametre sú uvedené v tabuľke 3, porovnané s publikovanými údajmi pre túto minerálnu fázu.

Uranofán - Ca(UO₂)₂(SiO₃OH)₂·5H₂O

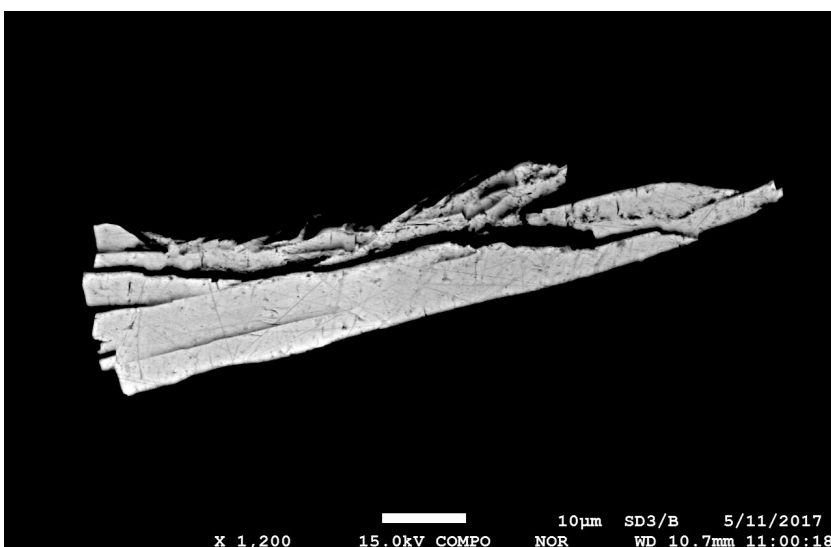
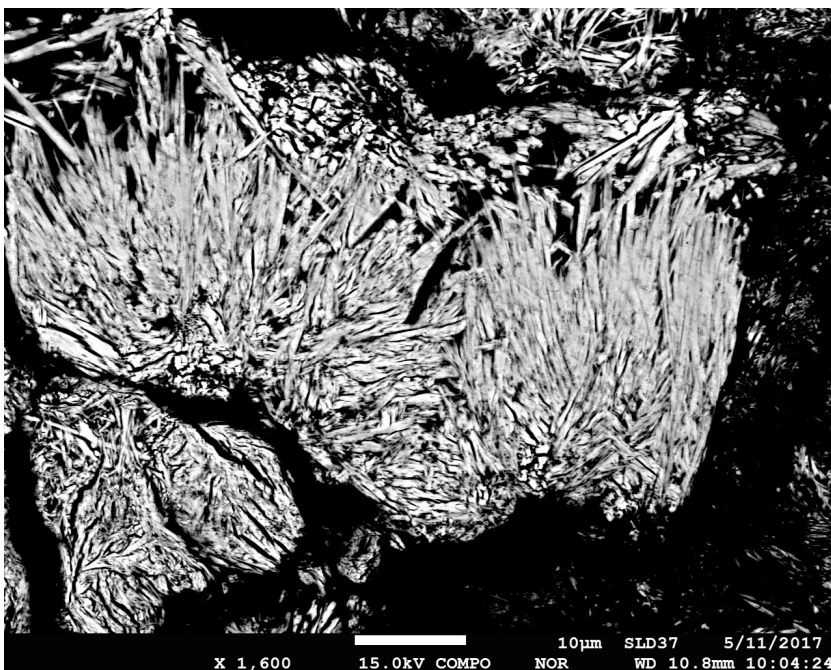
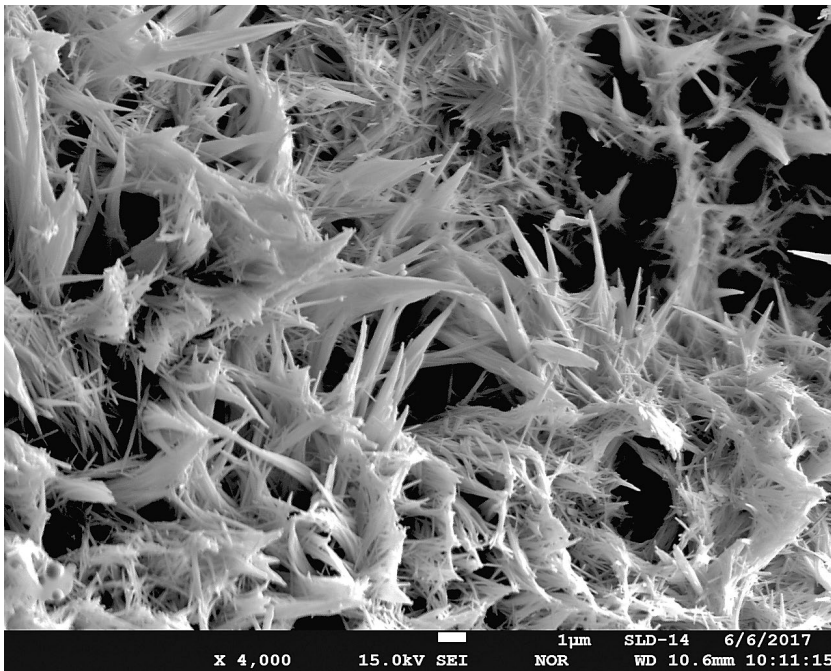
Charakteristika mechanických a optických vlastností spolu s röntgenovým práškovým difraktometrickým záznamom a infračerveným spektrom je publikovaná v práci Polák et al. (2016). Predložená práca dopĺňa poznatky o povrchovej morfológii minerálu a jeho chemickom zložení. Uranofán (obr. 4) vytvára v kryštalických kôrach jemné ihlicovité kryštály s dĺžkou do 30 μm, ktoré sú zoskupené do štetcovitých agregátov (obr. 5 a 6). Chemické zloženie uranofánu zo Seliec (tab. 4) je charakteristické prítomnosťou hlavných konštrukčných prvkov (Ca, U a Si), a substitúciou K→Ca (0.61 - 3.06 hm. % K₂O; 0.06 - 0.28 apfu K). Priemerný empirický vzorec uranofánu zo Seliec (priemer 6 bodových analýz) je možno vyjadriť nasledovne: (Ca_{0.80}K_{0.13}Fe_{0.04}Zn_{0.01}Na_{0.01}Ba_{0.01}Cu_{0.01})_{Σ1.01}(UO₂)_{2/2.04}[(SiO₃OH)_{1.87}(AsO₄)_{0.03}(PO₄)_{4/0.02}(SO₄)_{0.02}]_{Σ1.94}·5(H₂O).

Zeunerit - Cu(UO₂)₂(AsO₄)₂·12H₂O

Identifikovaný bol v hojnejšom množstve elektrónovým mikroanalýzátom. Vytvára idiomorfne až hypidiomorfne kryštály do 0.1 mm, tabuľkovitého tvaru (obr. 7). Vyskytuje sa v asociácii s bližšie nešpecifikovanými Fe oxihydroxidmi, jarositom a metasaléeitom.



Obr. 4 Citrónovožlté globulky uranofánu v asociácii s modrastým boltwooditom. Šírka obrázka je 5 mm. Foto Š. Ferenc.



Okrem hlavných konštrukčných prvkov Cu, U a As bol v študovanom zeunerite zistený aj zvýšený obsah iných prvkov (tab. 5). Na katiónovú pozíciu vstupuje okrem Cu hlavne Fe (max. 1.41 hm. % FeO; 0.21 *apfu* Fe). Na aniónovej pozícii je As zastupovaný najmä P (max. 2.60 hm. % P₂O₅; 0.39 *apfu*). Priemerný empirický vzorec zeuneritu zo Seliec (priemer 7 bodových analýz) je možno vyjadriť nasledovne: (Cu_{0.57}Fe_{0.12}K_{0.05}Al_{0.02}Zn_{0.01}Na_{0.01}Sr_{0.01})_{Σ0.79}(UO₂)_{2.04}[(AsO₄)_{1.78}(PO₄)_{0.12}(SiO₄)_{0.09}(SO₄)_{0.01}]_{Σ2.00}·12H₂O.

Diskusia

V oblasti severného veporika boli z uranylových minerálov identifikovateľné autunit, metatorbernit a sabugalit z lokality Brezno - Skalka (Kopáčik, Ferenc 2016). Z Brzáčky pri Brusne a v doline Lopejské Čelno bol zistený torbernit (Rojkovič 1997). Asociácia uranylových minerálov na lokalite Selce bola do roku 2013 reprezentovaná len torbernitom a zeuneritom (Rojkovič 1997). Novším výskumom (Polák et al. 2016; táto práca) smerovaným hlavne na supergénnu zónu sa zistila prítomnosť ďalších minerálnych fáz.

Zistené boli tri paragenézy sekundárnych minerálov v stredno- až hrubozrnných arkózach: a) metasaléit + zeunerit + jarosit + *limonit* ± Mn oxidy; b) uranofán + boltwoodit + Mn oxidy + *limonit* ± malachit; c) malachit + *limonit* ± Mn oxidy. Výskyt supergénnych uranylových minerálov je viazaný najmä na pukliny hornín, plochy metamorfnej foliácie alebo na dutiny v horninách po vylúhovaných horninotvorných mineráloch. V rovnakých pozíciách vystupujú aj malachit, limonit a Mn oxidy (posledné dva v tomto

Obr. 5 Agregáty ihlicovitých kryštálov uranofánu zo Seliec. Foto T. Mikuš (Jeol-JXA-8530F).

Obr. 6 Štetcovité agregáty ihlicovitých kryštálov uranofánu zo Seliec. Foto T. Mikuš (Jeol-JXA-8530F).

Obr. 7 Hypidiomorfný kryštál zeuneritu zo Seliec. Foto T. Mikuš (Jeol-JXA-8530F).

prípade zohrávajú úlohu geochemickej bariéry pre U). V supergéennej zóne U mineralizácie majú kvantitatívne najväčšie zastúpenie uranylové silikáty (najmä uranofán), čo potvrdzuje aj takmer pravidelný výskyt uranofánu na svetových ložiskách a výskytoch U mineralizácie (napr. Chernikov 1981; Stohl, Smith 1981). V menšej miere sa tu vyskytuje boltwoodit, uranylový arzeničnan zeunerit a uranylový fosforečnan metasaléit bol zistený len ojedinele.

Uranylové silikáty sú vo svete bežnými uranylovými minerálmi, napriek tomu bol v Západných Karpatoch doposiaľ identifikovaný len uranofán (Ferenc et al. 2003; Polák et al. 2016). Štúdium ich chemického zloženia v rámci tejto práce dobre korešponduje s publikovanými údajmi pre tieto minerálne fázy (Sejkora et al. 2007; Plášil et al.

2009, 2016). Boltwoodit a uranofán patria do uranofánovej podskupiny, v ktorej pomer $UO_2:SiO_4 = 1:1$ (Čejka, Urbanec 1990). Tento pomer sa veľmi dobre prejavil aj pri študovanom uranofáne (1.06) a boltwoodite (1.09). Závislosť medzi Ca (uranofán) a K (boltwoodit) je znázornená na obrázku 8. Kationová pozícia týchto minerálov je obsadzovaná hlavne týmito prvkami, pričom detailné štúdium poukázalo, že prvý vznikol boltwoodit, následne došlo ku kryštalizácii uranofánu. Počas prínosu kationov do roztoku, respektíve pri precipitácii bol teda najprv dominantným prvkom K a neskôr Ca. Pri tvorbe uranylových silikátov, ktoré sú menej komplexnejšou podskupinou (Finch a Ewing 1992) než uranylové fosforečnany a arzeničnany, je priaznivé ak sú cirkulujúce roztoky dostatočne obohatené o Si, pričom V úplne absentuje, alebo je zastúpený

Tabuľka 4 Chemické zloženie uranofánu zo Seliec (hm. %)

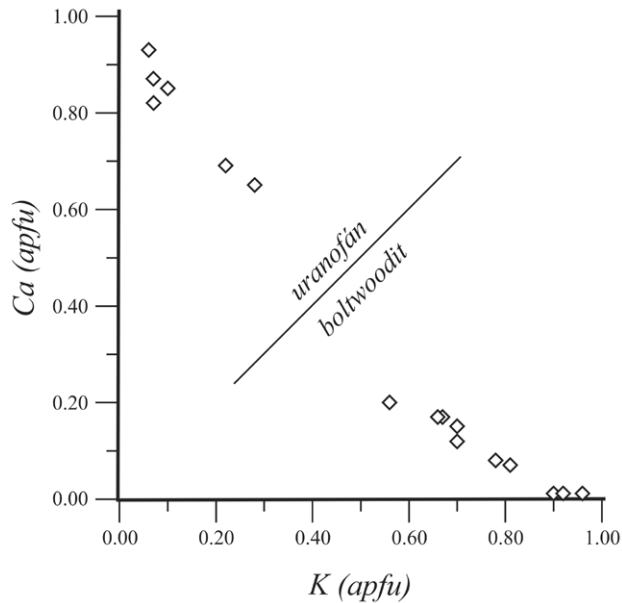
	mean	1	2	3	4	5	6
K ₂ O	1.39	0.76	1.02	0.75	2.14	3.06	0.61
Na ₂ O	0.08	0.07	0.09	0.16	0.14	0.00	0.00
BaO	0.15	0.00	0.20	0.43	0.29	0.00	0.00
CaO	5.08	5.56	5.31	5.41	4.04	4.25	5.89
CuO	0.05	0.04	0.13	0.11	0.00	0.00	0.00
FeO	0.33	0.00	0.76	0.56	0.41	0.13	0.14
MgO	0.02	0.03	0.00	0.03	0.03	0.01	0.02
SrO	0.10	0.01	0.00	0.00	0.03	0.06	0.00
ZnO	0.11	0.07	0.17	0.21	0.08	0.00	0.14
SiO ₂	12.75	14.48	12.28	12.43	10.75	13.64	12.93
SO ₃	0.15	0.03	0.18	0.20	0.07	0.23	0.20
UO ₃	65.75	68.23	65.26	63.04	61.46	69.75	66.74
Al ₂ O ₃	0.21	0.08	0.13	0.18	0.73	0.11	0.00
Bi ₂ O ₃	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00
As ₂ O ₅	0.67	1.45	0.07	0.22	1.95	0.18	0.16
P ₂ O ₅	0.26	0.59	0.06	0.15	0.75	0.02	0.00
H ₂ O*	6.63	6.70	6.73	6.70	6.53	6.55	6.58
Total	93.74	98.10	92.39	90.59	89.04	98.07	93.21
Na ⁺	0.013	0.010	0.013	0.023	0.022	0.000	0.000
K ⁺	0.133	0.067	0.096	0.072	0.218	0.276	0.057
Mg ²⁺	0.004	0.006	0.000	0.007	0.007	0.002	0.005
Ca ²⁺	0.801	0.824	0.846	0.868	0.690	0.645	0.925
Fe ²⁺	0.037	0.000	0.094	0.070	0.054	0.015	0.017
Cu ²⁺	0.006	0.004	0.014	0.012	0.000	0.000	0.000
Zn ²⁺	0.010	0.007	0.019	0.024	0.009	0.000	0.015
Sr ²⁺	0.001	0.001	0.000	0.000	0.003	0.005	0.000
Ba ²⁺	0.008	0.000	0.012	0.025	0.018	0.000	0.000
Bi ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000
ΣA site	1.017	0.919	1.094	1.100	1.021	0.946	1.020
Si ⁴⁺	1.873	2.002	1.828	1.861	1.713	1.939	1.896
P ⁵⁺	0.017	0.034	0.004	0.010	0.051	0.001	0.000
S ⁶⁺	0.017	0.003	0.020	0.023	0.009	0.024	0.022
As ⁵⁺	0.026	0.052	0.003	0.009	0.081	0.007	0.006
ΣT site	1.933	2.091	1.831	1.902	1.854	1.971	1.925
U ⁶⁺	2.044	1.983	2.040	1.982	2.057	2.074	2.056
H ₂ O	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000

* dopočítaný obsah na základe ideálneho vzorca uranofánu $Ca(UO_2)_2(SiO_3OH)_2 \cdot 5H_2O$; koeficienty empirických vzorcov boli počítané na báze 5 atómov.

Tabuľka 5 Chemické zloženie zeuneritu zo Seliec (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7
K ₂ O	0.20	0.17	0.12	0.25	0.10	0.32	0.23	0.17
Na ₂ O	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02	0.02	0.02
BaO	0.08	0.00	0.27	0.05	0.00	0.00	0.23	0.00
CaO	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00
CuO	4.22	3.92	5.60	3.16	4.71	3.52	3.68	4.94
FeO	0.77	0.26	1.41	0.32	0.43	0.90	1.16	0.90
SrO	0.05	0.06	0.09	0.06	0.05	0.02	0.04	0.03
ZnO	0.09	0.17	0.04	0.07	0.02	0.24	0.06	0.00
SiO ₂	0.48	0.03	0.19	0.29	0.59	1.19	0.80	0.43
SO ₃	0.11	0.23	0.15	0.11	0.03	0.12	0.05	0.06
UO ₃	55.50	56.53	53.63	57.97	57.82	52.95	55.05	54.53
Al ₂ O ₃	0.10	0.03	0.10	0.02	0.03	0.11	0.42	0.01
As ₂ O ₅	19.01	17.48	19.78	18.49	20.23	19.65	19.37	18.06
P ₂ O ₅	0.79	2.60	0.72	0.65	0.61	0.28	0.07	0.72
H ₂ O*	13.82	14.02	13.87	13.58	13.78	14.03	13.79	13.69
Total	95.26	95.52	95.99	94.94	98.40	93.44	94.97	93.56
Na ⁺	0.006	0.007	0.006	0.007	0.000	0.007	0.007	0.006
K ⁺	0.045	0.039	0.027	0.057	0.023	0.075	0.053	0.039
Ca ²⁺	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.022	0.000	0.000
Fe ²⁺	0.116	0.041	0.210	0.049	0.063	0.136	0.174	0.139
Cu ²⁺	0.570	0.521	0.751	0.435	0.614	0.481	0.500	0.688
Zn ²⁺	0.013	0.022	0.005	0.010	0.003	0.031	0.009	0.000
Sr ²⁺	0.005	0.006	0.009	0.007	0.005	0.002	0.004	0.003
Ba ²⁺	0.003	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.016	0.000
Al ³⁺	0.025	0.006	0.021	0.005	0.006	0.023	0.089	0.002
ΣA site	0.781	0.642	1.028	0.573	0.713	0.777	0.850	0.877
Si ⁴⁺	0.090	0.005	0.034	0.053	0.103	0.214	0.143	0.080
P ⁵⁺	0.122	0.388	0.108	0.101	0.088	0.042	0.011	0.112
S ⁶⁺	0.014	0.030	0.019	0.015	0.004	0.015	0.006	0.008
As ⁵⁺	1.779	1.611	1.834	1.760	1.826	1.856	1.823	1.740
ΣT site	2.004	2.035	1.995	1.929	2.021	2.129	1.983	1.939
U ⁶⁺	2.044	2.072	1.979	2.195	2.076	1.990	2.061	2.090
H ₂ O	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000

* dopočítaný obsah na základe ideálneho vzorca zeuneritu $Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$; koeficienty empirických vzorcov boli počítané na báze 12 kyslíkov.



Obr. 8 Závislosť obsahov Ca vs. K (apfu) v uranylových silikátoch zo Selce.

iba v podradnom množstve (Vinogradov 1963). V prípade lokality Selce je v hostiteľských horninách obsah V nízky (30 - 190 ppm; Rojkovič, Novotný 1993).

Uranylové fosforečnany a arzeničnany sa v Západných Karpatoch vyskytujú prakticky na všetkých U ložiskách a výskytoch (Rojkovič 1997; Ferenc et al. 2003). Chemické zloženie zeuneritu dobre korešponduje s údajmi, ktoré boli doposiaľ pre tento minerál publikované v rámci Západných Karpát (Rojkovič 1997; Števko 2014). Zeunerit patrí do autunitovej a meta-autunitovej podskupiny, v ktorej pomer $UO_2:AsO_4 = 1:1$ (Čejka, Urbanec 1990). Tento pomer je veľmi dobre zachovaný aj pri študovanom zeunerite zo Selce (1.02).

Uranylové fosfáty typu uránových slúď (v tomto prípade metasaléit a zeunerit) sa najlepšie tvoria v kyslom prostredí (pH <7). Oproti tomu sa uranylové silikáty tvoria v alkalických až neutrálnych podmienkach zvetrávania (pH ≥7), ak sú v roztoku v dostatočnej miere prítomné ióny Si. Meteorické vody cirkulujúce cez zvetrávajúce zrudnené šošovky v Selciach, majú tendenciu na kyslý charakter. Keďže sú na lokalite zastúpené sulfidy v dostatočnom množstve, prebiehajúci kyslý typ zvetrávania priamo indikuje aj prítomnosť jarositu. Vznik uranofánu a boltwooditu teda môže dokumentovať lokálnu neutralizáciu kyslých „supergénnych roztokov“ v určitej fáze ich cirkulácie.

Zdrojom K a Ca pre tvorbu uranylových silikátov boli vylúhované horninotvorné minerály (živce, sludy). Naproti tomu boli zasa zdrojom Cu a As pre zeunerit sulfidické minerály (chalkopyrit, tetraedrit, arzenopyrit), ktoré sú na lokalite prítomné a podliehajú zvetrávacím podmienkam supergénnej zóny, za zdroj fosforu možno považovať akcesorický apatit, resp. aj živce).

V zmysle prác Finch, Ewing (1992), Krivovichev, Plášil (2013) a Plášil (2014) je možno usúdiť, že uranylové silikáty na lokalite Selce začali precipitovať skôr ako uranylový fosforečnan metasaléit a arzeničnan zeunerit. Neskôr, po vzniku uranylových silikátov, sa najmä na uranofáne začal tvoriť hojný sekundárny Cu minerál malachit. Metasaléit vznikol externejšie od zdroja uránu, v

tomto prípade od uraninitu, čo je v zhode s paragenetickou schémou vylučovania uranylových minerálov podľa Plášila (2014). Boltwoodit, uranofán a zeunerit majú charakter subrecentnej a metasaléit recentnej supergénnej U mineralizácie.

PodĎakovanie

Predložený príspevok vznikol vďaka finančnej podpore z grantov: APVV-15-0050, ITMS 26210120024 a VEGA 1/0650/15 a Ministerstva kultúry ČR v rámci inštitucionálneho financovania dlhodobého koncepčného rozvoja výskumnej organizácie Národní muzeum (00023272 - cieľ DKRVO 2017/01) pre JS. Srdečná vďaka patrí aj RNDr. Ladislavovi Novotnému, ktorý poskytol autorom o lokalite doposiaľ nepublikované materiály a cenné rady. Za dôkladnú recenziu rukopisu a cenné pripomienky skvalitňujúce jeho úroveň patrí poďakovanie aj J. Čejkovi a M. Števko.

Literatúra

- CASSEDANNE J, CASSEDANNE J, DE CARVALHO H (1986) ICDD Card No 41-1389. An Acad Bras Cienc 58: 249
- ČEJKA J, URBANEC Z (1990) Secondary uranium minerals: The Mineralogy, Geochemistry and Crystal Chemistry of the Secondary Uranium (VI) Minerals. 68-70, Academia, Nakladatelství ČSAV, Praha
- FERENC Š, ROJKOVIČ I, MAŤO Ľ (2003) Uranylové minerály Západných Karpát. Zbor Mineralogie Českého masívu a Západných Karpát, 17-23. Vyd Univerzita Palackého, Olomouc
- FINCH RJ, EWING RC (1992) The corrosion of uraninite under oxidizing conditions. Jour Nuc Matt 190: 133-156
- HEINRICH EW (1958) Mineralogy and geology of radioactive raw materials. 1-654, McGrawhill book company, USA
- HOLLAND TJB, REDFERN SAT (1997) Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. Mineral Mag 61: 65-77
- CHEKNIKOV AA (1981) Behaviour of uranium in supergene zone. 1-208, Nedra, Moscow
- KOPÁČIK R, FERENC Š (2016) Sabugalit z lokality Brezno-Skalka (stredné Slovensko). Minerál 24: 297-300
- KRIVOVICHEV SV, PLÁŠIL J (2013) Mineralogy and crystallography of uranium. In From Cradle to Grave 15-119. Min Assoc of Can Short Cour
- NOVOTNÝ L (1970) Zápisky o výskyte uránovej mineralizácie v Selčianskej doline. Terénny denník. Neustráňované
- ONDRUŠ P (1993) ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. Materials Science Forum, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enchede.
- PLÁŠIL J (2014) Oxidation-hydration weathering of uraninite: the current state of knowledge. J Geosci 59: 99-114
- PLÁŠIL J, SEJKORA J, ČEJKA J, PAVLIČEK R, BABKA K, ŠKODA R (2016) Výskyt boltwooditu na uranovom ložisku Kladská (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 24: 298-303
- PLÁŠIL J, SEJKORA J, ČEJKA J, ŠKODA R, GOLIÁŠ V (2009) Supergene mineralization of the Medvědin uranium deposit, Krkonoše Mountains, Czech Republic. J Geosci 54: 15-56
- POLÁK Ľ (2016) Uránová mineralizácia v Selciach pri Banskej Bystrici. Minerál 24: 118-122

- POLÁK L, FERENC Š (2016) Primárna-uránovo medená mineralizácia v Selciach pri Banskej Bystrici. Zbor konferencie Nerastné suroviny v 21. storočí, 44-45. Vyd PRIF UK Bratislava
- POLÁK L, FERENC Š, BIROŇ A, SÝKOROVÁ M (2016) Uranofán zo Seliec pri Banskej Bystrici (Starohorské vrchy, Slovenská republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 24: 178-182
- POLÁK L, FERENC Š, OLŠAVSKÝ M (2015) Výskyt uránovej mineralizácie v Selciach pri Banskej Bystrici. Zbor Mineralogicko-petrologickej konferencie Petros, 28-31. Vyd PRIF UK Bratislava
- ROJKOVIČ I (1997) Uranium mineralization in Slovakia. 1-117, Acta geol Univ Comen, Bratislava
- ROJKOVIČ I, NOVOTNÝ L (1993) Uránová mineralizácia v tatriku a veporiku. Miner Slov 25: 341-348
- SEJKORA J, ČEJKA J, ŠREIN V (2007) Supergene uranium mineralization from Horní Halže near Měděnec (Krušné hory Mountains), Czech Republic. J Geosci 52: 199-210
- STOHL FV, SMITH DK (1981) The crystal chemistry of the uranyl silicate minerals. Am Mineral 66: 610-625
- ŠTEVKO M (2014) Mineralogická charakteristika supergenných arzeničnanov medi z lokalít Novoveská Huta, Poniky a Špania Dolina. Dizertačná práca, PRÍK UK, Bratislava
- ŠTEVKO M, SEJKORA J, PLÁŠIL J (2012) Supergéna uránová mineralizácia na ložisku Banská Štiavnica (Slovenská republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 20: 110-120
- TRÉGER M (1961) Rukopisné poznámky o prieskume U anomálií v oblasti Španej doliny. MS, Spišská Nová Ves. Neustránkované
- VINOGRADOV AP (1963) Osnovnie čerty geochimii urana. 1-351, Akademia nauk SSSR, Moskva
- VOZÁROVÁ A, VOZÁR J (1988) Late Paleozoic in Western Carpathians. 1-314, ŠGÚDŠ, Bratislava