

<https://doi.org/10.46861/bmp.28.295>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

## Supergénne minerály stratiformnej U-Cu mineralizácie pri Spišskej Teplici (hronikum, Kozie chrby, východné Slovensko)

### Supergene minerals of stratiform U-Cu mineralization at Spišská Teplica (Hronicum Unit, Kozie Chrby Mts., eastern Slovakia)

ŠTEFAN FERENC<sup>1)\*</sup>, EVA HOPPANOVÁ<sup>1)</sup>, RICHARD KOPÁČIK<sup>1)</sup>, TOMÁŠ MIKUŠ<sup>2)</sup> A ŠIMON BUDZÁK<sup>3)</sup>

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

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

<sup>3)</sup>Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika

FERENC Š, HOPPANOVÁ E, KOPÁČIK R, MIKUŠ T, BUDZÁK Š (2020) Supergénne minerály stratiformnej U-Cu mineralizácie pri Spišskej Teplici (hronikum, Kozie chrby, východné Slovensko). Bull Mineral Petrolog 28(2): 295-306 ISSN 2570-7337

#### Abstract

Occurrence of infiltration, stratiform U-Cu mineralization Spišská Teplica - Vápenica-Vysová is located approximately 7.8 km SW from the district town Poprad and 4.3 km SW from the centre of Spišská Teplica village (Slovak Republic). Primary U-Cu mineralization is bound to arkosic sandstones with abundant coalified fragments of higher plants (Kravany Beds, Upper Permian, Hronicum Unit) and consists of uraninite and pyrite. The chalcopyrite and Cu-S mineral phase (digenite?, roxbyite?) form inclusions in clastic fluorapatite and zircon. Among supergene minerals, malachite and goethite are absolutely dominant, azurite, zálesiite and baryte are less represented. Phosphate, probably of the florencite group, and acanthite were only rarely found. Supergene uranyl minerals were not detected. Their lack, or their weak development in all uranium deposits in Kozie Chrby Mts. can be explained as follows: during the weathering of primary ores, the cation  $UO_2^{2+}$  is released from uraninite and coffinite into supergene solutions (uranyl complexes). However, these solutions come into almost immediate contact with fragments of coalified flora (especially in the case of rich U ores), where  $UO_2^{2+}$  binds to the organic uranyl complexes (complexation). Only a relatively small part of uranyl cation escapes from this geochemical trap, and in that case supergene uranium minerals may precipitate.

**Key words:** uranium, copper, malachite, azurite, zálesiite, uranium immobilization, Kozie Chrby Mts., Western Carpathians

Obdrženo 2. 9. 2020; přijato 7. 11. 2020

#### Úvod

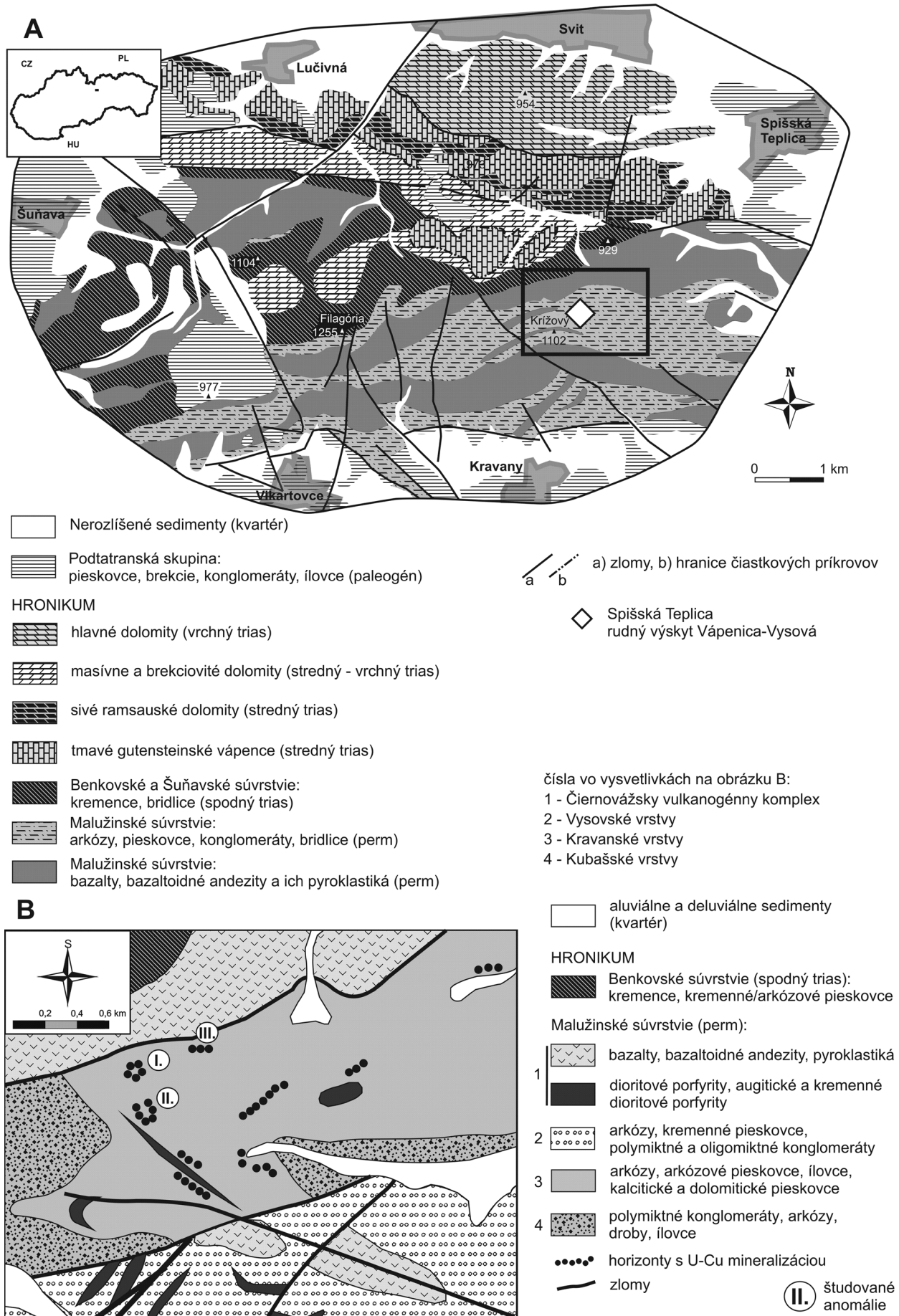
Vo východnej časti Kozích chrbtov - Dúbrave (predtým Vikartovský chrbát) sa nachádza rad malých, historických uránových ložísk (Vikartovce, Kravany, Švábovce, Spišský Štiavnik), ktoré boli vyťažené pri prieskume koncom 60. a začiatkom 70. rokov 20. storočia (Tulis, Novotný 1998). Stratiformná, infiltračná U, respektíve U-Cu-Pb mineralizácia, je tu lokalizovaná vo vrchnopermských klastických sedimentoch, ktoré sú obohatené úlomkami zuholnatej flóry (kravanské vrstvy; Novotný, Badár 1971).

Okrem vyťažených ložísk sa v Dúbrave nachádza tiež niekoľko indícií a menších výskytov U-Cu mineralizácie, z ktorých je najvýznamnejší rudný výskyt Vápenica - Vysová (názov v zmysle práce Tulis, Novotný 1998) v chotári Spišskej Teplice, ktorého mineralogické pomery neboli doteraz študované. Predložený príspevok je venovaný bližšej mineralogickej charakteristike tohto výskytu, na základe doplneného výskumu Hoppanovej (2020).

#### Geologická stavba širšieho okolia

Výrazná morfológická elevácia východnej časti Kozích chrbtov (Dúbrava) je zo S a J zlomovo oddelená od Podtatranskej a Hornádskej kotliny. Hrať Dúbravy a príľahlej časti Hornádskej kotliny (Vikartovská priekopa) sú morfológicky pomerne mladé celky, ktoré sa vytvorili na rozhraní pliocénu a pleistocénu vertikálnymi pohybmi pozdĺž V - Z zlomov (Fusán et al. 1963; Maglay et al. 1999).

Horský chrbát Dúbravy je budovaný mladopaleozoickými až vrchnotriasovými horninami tektonickej jednotky hronika (obr. 1). Severne od Vikartoviec a Kravan (oblasť hlavného hrebeňa) vystupuje vulkanosedimentárny komplex vrchnopermského maluzinského súvrstvia (Vozárová, Vozár 1988). Klastické sedimenty sú zastúpené hlavne pestrými pieskovecami s polohami červených bridlic a prachovcov. Na zlomových štruktúrach v pieskovecoch sú lokálne vyvinuté kremenné ( $\pm$  karbonáty,  $\pm$  barit) žily s Cu mineralizáciou (Ferenc, Kuruc 2015). Prítomné sú tiež mohutné telesá a dajky bazických až intermediárnych vulkanitov (bazaltoidné andezity, bazalty a ich pyroklasti-



Obr. 1A) Geologická stavba Kozích chrbtov v území medzi Sviťom a Vikartovcami (podľa: Biely et al. 1992) s vyznačením študovanej lokality. B) Detailná schéma geologickej stavby rudného výskytu Vápenica - Vysová (podľa: Badár, Novotný 1970 in Tulis, Novotný 1998).



ká), ktoré predstavujú súčasť rozsiahlejšieho kontinentálneho riftu v pôvodnej vrchnokarbonsko - permskej panve a majú tholeiitický trend (napr. Vozár 1977; Dostal et al. 2003; Vozár et al. 2015). Pre vulkanity je zvlášť charakteristická  $\text{SiO}_2$  mineralizácia. Na viacerých miestach sa v nich vyskytuje aj impregnačná Cu mineralizácia, alebo baritové ( $\pm$  karbonáty,  $\pm$  kremeň) žily s Cu zrudnením (Ferenc, Rojkovič 2001; Olšavský, Ferenc 2002).

Nadložie permského vulkanosedimentárneho komplexu tvoria kremence a kremenné arkózy spodnotriasového benkovského súvrstvia (skýt), nad ktorými sa nachádzajú ílovité bridlice a menej rozšírené vápnité pieskovce a vápence spodnotriasového (spat) šuňavského súvrstvia (obr. 1A). Stredný až vrchný trias je zastúpený karbonátovým vývojom (rôzne typy dolomitov a vápencov). Vrchný trias reprezentujú najmä hlavné dolomity s polohami ílovcov a bridlic lunzského súvrstvia, ktoré budujú masív Baby a Smolníka pri Svite (Biely et al. 1992).

Paleogénne formácie podtatranskej skupiny (Biely et al. 1997) tvoria výplň Podtatranskej a Hornádskej kotliny (obr. 1A). Sú zastúpené dvomi litostratigrafickými jednotkami: borovským súvrstvom (brekcie, zlepence, pieskovce, vápence) a monotónnym hutianskym súvrstvom (prevaha ílovcov).

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

### Geologická charakteristika študovanej lokality

Početné rádioaktívne anomálie rudného výskytu Vápenica - Vysová, sa nachádzajú na priľahlých svahoch a dolinkách doliny Vápenica, približne 7.8 km na JZ od okresného mesta Poprad, 4.3 km na JZ od centra obce Spišská Teplica a 0.5 km na SSV od kóty Krížový vrch (1102 m n. m.). Najvýraznejšie anomálie sa nachádzajú v záverečnej časti údolia, ktoré je miestnymi obyvateľmi označované ako „Mokrý dolky“. Geografické koordináty centrálnej časti lokality sú N 49° 1' 17" a E 20° 12' 22".

Rudný výskyt bol preskúmaný len vrtnými prácami a ryhami. Hĺbkové vrty boli miestami dopĺňané malopri-

emerovými vrtmi orientovanými naprieč rudnou polohou (Tulis, Novotný 1998). Zložitá geologická stavba územia aj tektonické pomery boli príčinou ukončenia prieskumu.

Geologická stavba rudného výskytu Vápenica - Vysová je ilustrovaná na obrázku 1B. Vrchnopermské kravanské vrstvy sú zachované v erozívnych zvýškoch na vrcholoch jednotlivých vyvýšenín. Priebeh kravanského súvrstvia je SSZ - JJV (340°) s úklonom okolo 30° k SSV. Tulis a Novotný (l. c.) na základe geologických pomerov predpokladajú výskyt U-Cu zrudnenia v antiklinálnych úsekoch vrás. Primárna U-Cu mineralizácia je viazaná na polohy tmavosivých/zelenosivých arkózových pieskovcov so zuhoľnatými úlomkami vyšších rastlín (kravanské vrstvy, vrchný perm). Všetky zistené rudonosné šošovky majú malý plošný rozsah aj hrúbku. Rudné polohy lokálne vychádzajú na povrch, kde vo zvýšenej miere vznikli doposiaľ bližšie neidentifikované zelené sekundárne minerály.

Mineralizácia na študovanom výskute je obdobná ako na vyššie uvedených ložiskách U rúd (pozri úvod). Má silnú väzbu na organickú hmotu humínového typu (zvyšky terestriálnych vyšších rastlín). Za zdroj uránu sú považované klasty granitoidov a metamorfovaných hornín veporického kryštalinika. Urán sa nahromadil v organickej hmote, ktorá slúžila ako geochemická bariéra pre cirkulujúce roztoky s obsahom U (redukcia  $\text{U}^{6+}$  na  $\text{U}^{4+}$ , zníženie mobility a koncentrácia tohto prvku) v pripovrchových podmienkach počas vrchného permu. Ranoalpínske orogénne udalosti zapríčinili čiastočnú remobilizáciu U a tvorbu mladšej uraninitovo-sulfidickej mineralizácie (Rojkovič et al. 1992; Rojkovič 1997).

Uránová mineralizácia v Kozích chrbtoch bola datovaná na ložisku Kravany. U-Pb datovaním uraninitu boli zistené veki 263 - 274 mil. r., zodpovedajúce guadalupskej až lopingskej epoche permu (Legierski in Rojkovič 1997).

### Metodika

Vzorky pre mineralogické štúdium boli odobraté z východov U-Cu zrudnenia na povrch, pomocou rádiometra SGR (rádioaktívna meraná v cps), pri kroku merania 0.2 s a meracom rozsahu 400 - 3000 keV. Zo vzoriek boli následne vyhotovené leštené výbrusy a nábrusy za účelom mikroskopického štúdia v prechádzajúcom aj odrazenom svetle. Niektoré minerálne fázy boli odseparované pod bi-



**Obr. 2** Odkryv s U-Cu mineralizáciou. Sivé, miestami limonitované arkózové pieskovce s hojnými fragmentmi zuhoľnatej flóry a zelenými sekundárnymi minerálmi. Foto: Š. Ferenc (2014).



**Obr. 3** Detail predchádzajúceho obrázku. Prednostné usporiadanie úlomkov zuhoľnatej flóry je zapríčinený smerom paleoprúdenia v perme. Foto: Š. Ferenc (2014).

nokulárnou lupou, kvôli infračervenému (IR) spektroskopickému štúdiu.

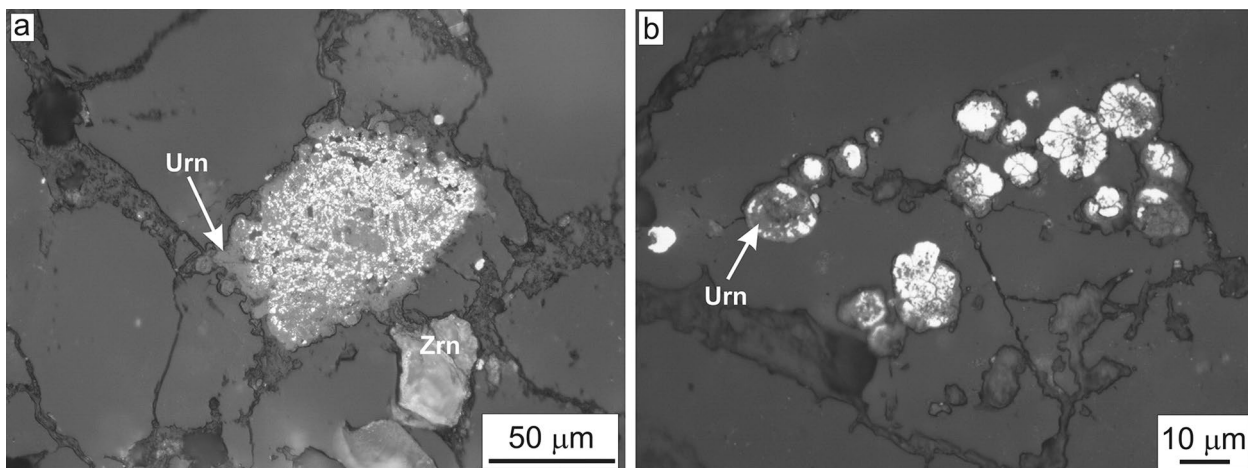
Chemické zloženie jednotlivých minerálov bolo kvantitatívne študované pomocou elektrónového mikroanalyzátoru Jeol - JXA - 8530F (Ústav vied o Zemi SAV, Banská Bystrica). Mikroanalyzátor bol využitý okrem bodových vlnovodisperzných mikroanalýz (WDS) aj pre účely fotodokumentácie v späťne rozptýlených elektrónoch (BSE) a neštandardizované, orientačné analýzy (EDS). WDS mikroanalýzy sa robili za nasledujúcich podmienok: urýchľovacie napätie 15 kV, merací prúd 15 nA (zálesiť) a 20 nA (monazit, apatit, zirkón). Priemer elektrónového lúča sa pohyboval v rozsahu 1 - 10  $\mu\text{m}$ , použitá bola korekcia ZAF. Použité prírodné/syntetické štandardy a ich spektrálne čiary boli: Ca ( $K_{\alpha}$ ) - diopsid, K ( $K_{\alpha}$ ) - ortoklas, U ( $M_{\beta}$ ) -  $\text{UO}_2$ , Th ( $M_{\alpha}$ ) - thorianit, Pb ( $M_{\beta}$ ) - kroit, S ( $K_{\alpha}$ ) - barit, P ( $K_{\alpha}$ ) - apatit, Y ( $L_{\alpha}$ ) -  $\text{YPO}_4$ , Hf ( $M_{\alpha}$ ) -  $\text{ZrO}_{2(\text{kub.})}$ , Zr ( $L_{\beta}$ ) -  $\text{ZrO}_{2(\text{kub.})}$ , F ( $K_{\alpha}$ ) - fluorit, Cl ( $K_{\alpha}$ ) - tugtupit, Na ( $K_{\alpha}$ ) - albit, Sr ( $L_{\alpha}$ ) - celestín, Si ( $K_{\alpha}$ ) - ortoklas, Al ( $K_{\alpha}$ ) - albit, As ( $L_{\alpha}$ ) - GaAs, Mg ( $K_{\alpha}$ ) - diopsid, Lu ( $L_{\alpha}$ ) -  $\text{LuPO}_4$ , Ho ( $L_{\beta}$ ) -  $\text{HoPO}_4$ , Yb ( $L_{\alpha}$ ) -  $\text{YbPO}_4$ , Tm ( $L_{\alpha}$ ) -  $\text{TmPO}_4$ , Er ( $L_{\alpha}$ ) -  $\text{ErPO}_4$ , Gd ( $L_{\beta}$ ) -  $\text{GdPO}_4$ , Dy ( $L_{\alpha}$ ) -  $\text{DyPO}_4$ , Tb ( $L_{\alpha}$ ) -  $\text{TbPO}_4$ , Sm ( $L_{\beta}$ ) -  $\text{SmPO}_4$ , Eu ( $L_{\alpha}$ ) -  $\text{EuPO}_4$ , Pr ( $L_{\beta}$ ) -  $\text{PrPO}_4$ , Nd ( $L_{\alpha}$ ) -  $\text{NdPO}_4$ , Ce ( $L_{\alpha}$ ) -  $\text{CePO}_4$ , La ( $L_{\alpha}$ ) -  $\text{LaPO}_4$ , Co ( $K_{\alpha}$ ) - Co, Zn ( $K_{\alpha}$ ) - gahnit, Cu ( $K_{\alpha}$ ) - kuprit, Fe ( $K_{\alpha}$ ) - olivín, Mn ( $K_{\alpha}$ ) - rodonit, Ti ( $K_{\alpha}$ ) - rutil, Ba ( $L_{\alpha}$ ) - barit, Bi ( $M_{\alpha}$ ) -  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Detekčný limit pre jednotlivé prvky sa pohyboval v rozsahu 0.01 - 0.08 hm. %. V tabuľkách uvádzaných v ďalšom texte nie sú zahrnuté prvky, ktorých hodnoty obsahu sú pod detekčným limitom.

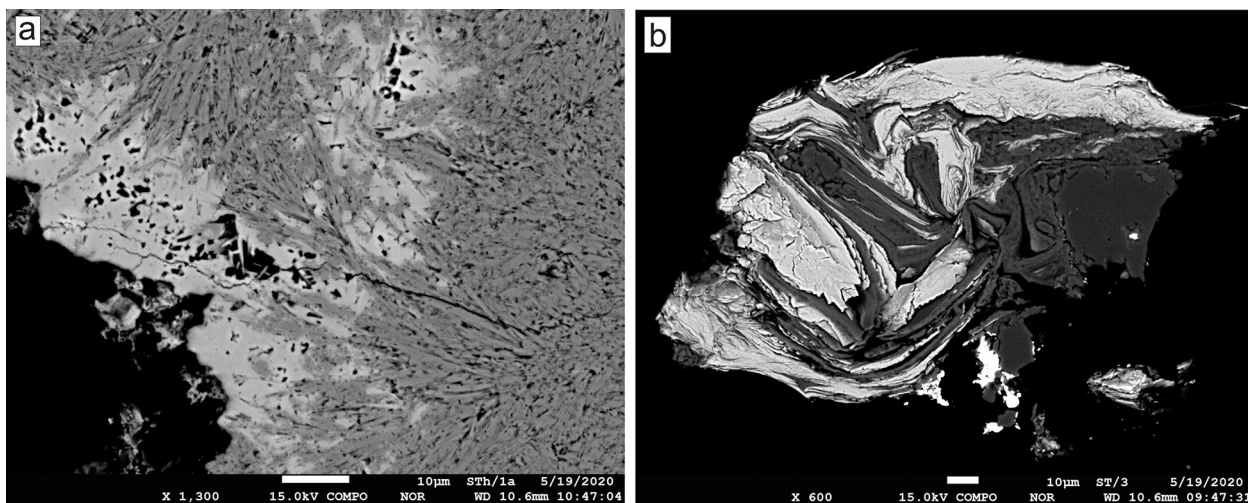
## Výsledky

### Hostiteľská hornina a primárna mineralizácia

Mineralizácia v doline Mokrý dolky (rudný výskyt Vápenica - Vysová) je viazaná na polohy arkózových pieskovcov (lokálne s vulkanickou prímiesou) vrchnopermského veku (obr. 2, 3). Zo štruktúrneho hľadiska ide o relatívne dobre vytriedený jemnozrnný pieskovec tvorený angulárnymi až subangulárnymi klastmi, ktorých veľkosť sa v priemere pohybuje okolo 0.1 - 0.2 mm, zriedkavo sú klasty veľké do 0.8 mm. Z klastickej zložky horniny jednoznačne dominuje kremeň (undulozita nebola pozorovaná). Klasty kremeňa sú väčšinou polykryštalické, menej často sú monokryštalické. V menšej miere je hornina tvorená plagioklasmi (ktoré absolútne prevažujú nad draselným živcom) a muskovitom. Zrná plagioklasov vykazujú výrazné polysyntetické lamely. Podlhovasté agregáty kryštálov muskovitu sú pomerne často deformované transportom. V akcesorickom množstve je prítomný zirkón, fluóropatit, monazit-(Ce) a leukoxenizované Fe-Ti oxidy. Okrem toho hornina ešte obsahuje preplástky seri-



Obr. 4a) Uraninit (Urn) prerastá s pyritom (biely). Okolie uraninitovo-pyritového agregátu je tvorené klastickým kremeňom (sivý) a akcesorickým zirkónom (Zrn). b) Framboidálny pyrit (biely) je zatláčaný uraninitom (sivý). Okolie je tvorené kremeňom (+ matrix horniny). Odrazené svetlo. Foto: Š. Ferenc.



Obr. 5a) Agregát ihlicovitých kryštálov malachitu (tmavosivý) je zatláčaný zálesiťom (svetlosivý). b) Malachit (sivobiely) prerastá s klastickým muskovitom (sivočierny). BSE obrázky. Foto: T. Mikuš.



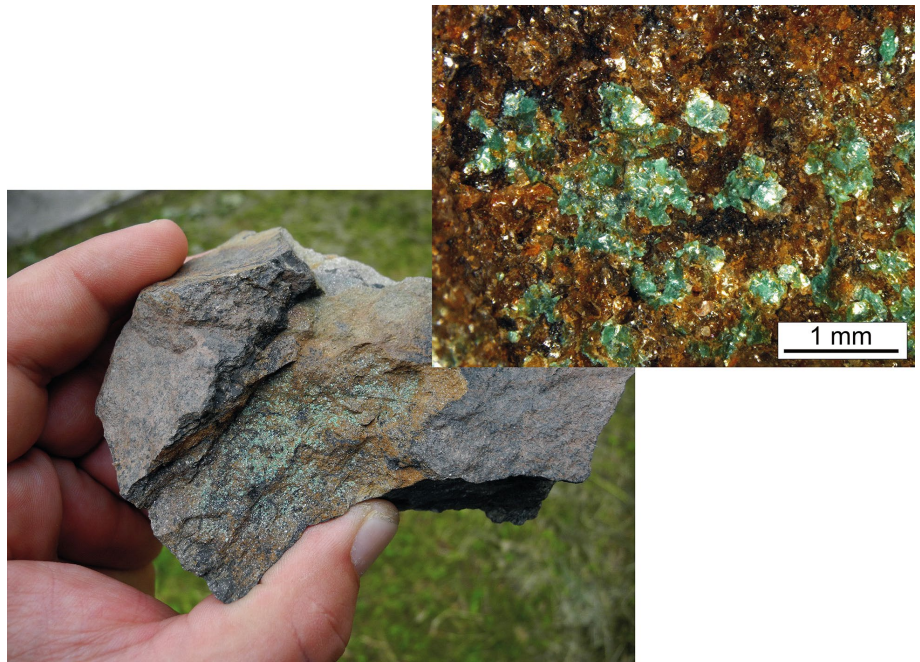
citizovaných, sklovitých vulkanoklastík. V zrudnenom pieskovci možno často pozorovať zuhoľnatené zvyšky rastlín. Tmel horniny je karbonátový, miestami karbonátovo-sericitický.

Rudná, infiltračná mineralizácia je reprezentovaná uraninitom a pyritom. Uraninit tvorí nepravidelné svetlosivé zrná aj sféroidy s veľkosťou do 0.1 mm (obr. 4a) a prakticky vždy prerastá s pyritom. Pyrit tiež tvorí samostatné framboidálne agregáty veľké do 0.02 mm, ktoré sú zatláčané a obrastané uraninitom (obr. 4b). Dutiny a drobné pukliny v hornine sú vyplnené supergénnym goethitom a malachitom. Hrúbka puklín je variabilná, nepresahuje však 0.1 mm.

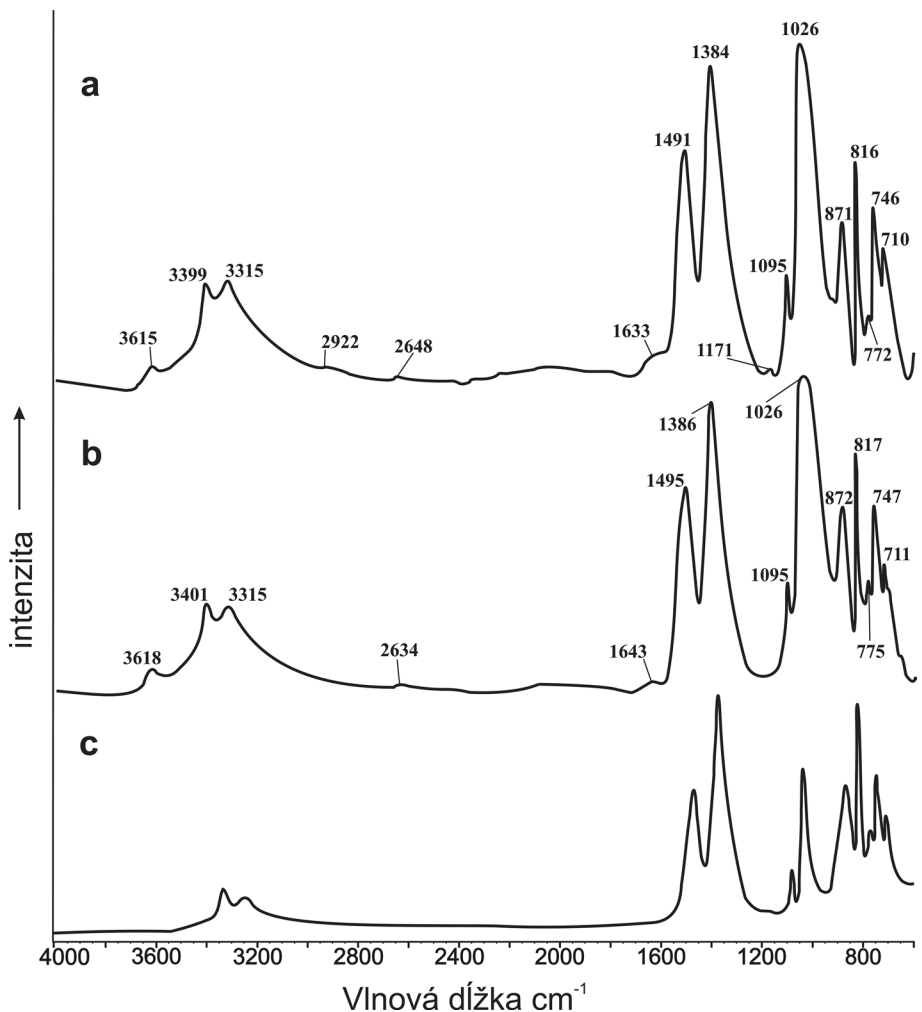
V akcesorických mineráloch boli zriedkavo zistené inklúzie sulfidov Cu (veľkosť do 10  $\mu\text{m}$ ), ktoré však nesúvisia s infiltračnou U-Cu mineralizáciou, ale reprezentujú produkt kryštalizácie horninotvorných minerálov veporických granitoidov, zdrojových hornín pre arkózy kravanského súvrstvia. Inklúzie chalkopyritu boli nájdené v zrnách klastického fluóropatitu. V zirkóne boli pozorované inklúzie Cu-S minerálu (neštandardizovaná EDS analýza: 78 hm. % Cu, 22 hm. % S), ktorý svojim zložením zodpovedá digenitu - roxbyitu.

### Supergénne minerály

**Malachit** je na študovanej lokalite najhojnejším minerálom. Bol identifikovaný IR spektroskopiou a neštandardizovanou EDS analýzou. Tvorí mentolovo, respektíve svetlozelené kôry so zemitým leskom na povrchu hornín (hrúbka do 1 mm), na ploche maximálne 1 - 2  $\text{cm}^2$ , alebo výplne puklín v hornine. Pomerne často sa prerastá s goethitom, zriedkavejšie so zálesíitom. Malachitové kôry majú (v mikromierke) prevažne masívny charakter, lokálne sú však zložené z agregátov ihlicovitých kryštálov s dĺžkou do 50  $\mu\text{m}$  (obr. 5a). V niektorých prípadoch malachit vniká do priestorov medzi tabuľkovitými kryštál-



**Obr 6.** Mineralizovaný pieskovec z výskytu Vápenica - Vysová (aktívita 590 - 610 cps) potiahnutý zelenými šupinkami „falošnej uránovej sludy“ (obrázok vľavo dole). Vpravo hore je detailný pohľad na muskovitovo-malachitové agregáty na povrchu pieskovca. Foto: Š. Ferenc.



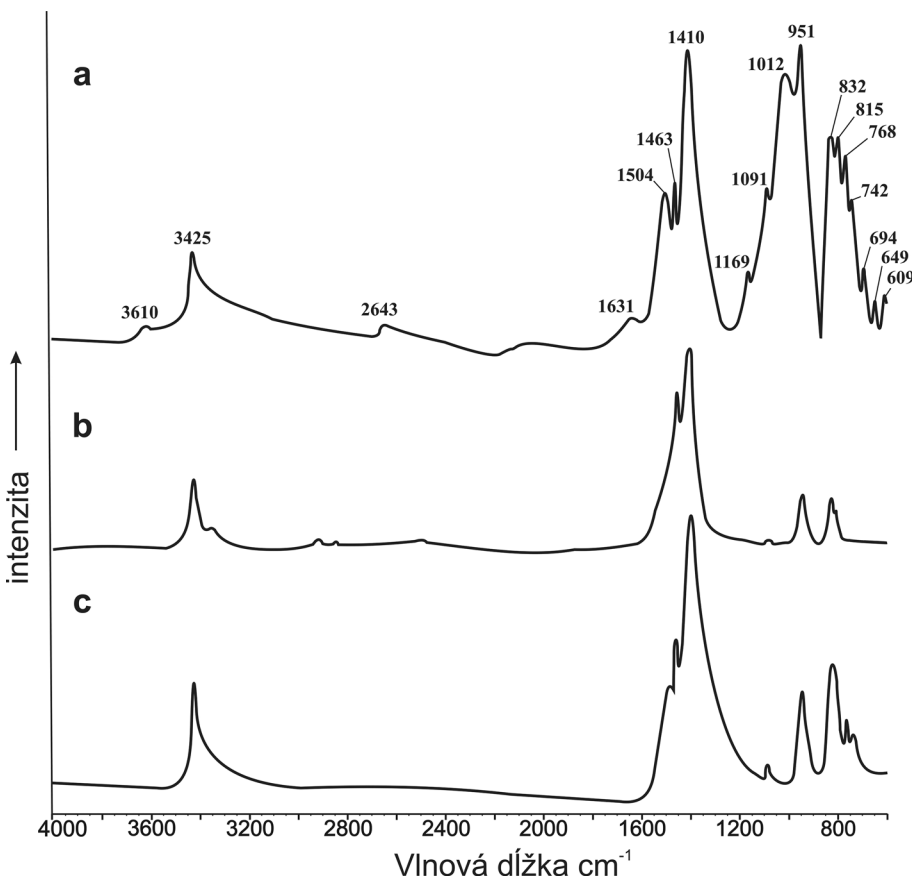
**Obr. 7a, b)** Infračervené spektrá malachitu z výskytu Vápenica - Vysová. **c)** Spektrum malachitu publikované v databáze RRUFF (Lafuente et al. 2015). Rozsah vlnovej dĺžky 4000 - 600  $\text{cm}^{-1}$ .

mi v agregátoch klastického muskovitu (obr. 5b). Takáto priestorová asociácia spôsobuje, že na povrchu navetraných vzoriek U rudy sú už voľným okom pozorovateľné lesklé, zelené šupinky (obr. 6), ktoré veľmi presvedčivo pôsobia dojomom zelených Cu-U minerálov autunitovej skupiny (napr. torbernit, zeunerit). Okrem opisovanej lokality sú takéto zelené muskovity charakteristické zvlášť pre ložisko Vikartovce. Je možné, že tomuto klamlivému dojmu mohli v minulosti podľahnúť aj pracovníci uránového priemyslu („terénna mineralógia“), pri prieskume ložísk v Dúbrave. Nasvedčujú tomu časté zmienky o „uránových sfudách“ v nepublikovaných správach, pričom je potrebné podotknúť, že supergénne uránové minerály sa, na základe našich skúseností, práve v oblasti Dúbravy v tejto forme takmer nevyskytujú. Väčšinou tvoria jemnozrné povlaky a kôry zelenej a žltej farby.

Infračervené spektrá malachitu zo Spišskej Teplice (obr. 7) sú takmer súhlasné s publikovanými spektrami pre túto minerálnu fázu v internetových databázach RRUFF (Lafuente et al. 2015), SpectraBase a v prácach Schmidt, Lutz (1993); Stoilova et al. (2002); Miliani et al. (2012); Buti et al. (2013). Pásky v spektrálnej oblasti približne 1510 - 1350  $\text{cm}^{-1}$  možno priradiť k valenčným vibráciám  $\nu_3$  antisymetrického napínania  $\text{CO}_3^{2-}$ . Pomerne výrazné a ostré pásky pri 816  $\text{cm}^{-1}$  (obr. 7a), 817  $\text{cm}^{-1}$  (obr. 7b) a k nim patriace ramená pri 871  $\text{cm}^{-1}$  (7a), 872  $\text{cm}^{-1}$  (7b) patria podľa práce Stoilova et al. (2002) valenčným vibráciám  $\nu_2$  (mimo roviny  $\text{CO}_3^{2-}$  väzby), menej výrazné skupiny vibračných pásov pri 772, 746, 710  $\text{cm}^{-1}$  (7a) a 775, 747, 711  $\text{cm}^{-1}$  (7b) patria k valenčným vibráciám  $\nu_4$  v roviny  $\text{CO}_3^{2-}$  väzby. Pásky v spektrálnej oblasti s hodno-

tami nižšími ako 600  $\text{cm}^{-1}$  sú priradované väzbám Cu-O - silné Cu-O interakcie (Schmidt, Lutz 1993). V zmysle prác Schmidt, Lutz (1993); Stoilova et al. (2002) a Miliani et al. (2012) sú valenčné vibrácie  $\nu_1$  (symetrické napínanie  $\text{CO}_3^{2-}$ ) reprezentované najvýraznejším páskom na pozícii 1085  $\text{cm}^{-1}$ . Tomu môžu zodpovedať pásky spektrier malachitu zo Spišskej Teplice pri vlnových dĺžkach 1026  $\text{cm}^{-1}$  s ramenom pri 1095  $\text{cm}^{-1}$  (7a, b). Uvedené pásky sa však prekrývajú s libračným módom  $\delta$  O-H (Stoilova et al. 2002; Buti et al. 2013). Spektrálne pásky pri 3399 a 3315  $\text{cm}^{-1}$  (7a), 3401 a 3315  $\text{cm}^{-1}$  (7b) prislúchajú napínaniu O-H väzieb (valenčné vibrácie  $\nu_3 + \nu_1$ ; Buti et al. 2013) v dvoch kryštalograficky odlišných O-H iónov v mriežke malachitu (Schmidt, Lutz 1993). Pásky na pozíciách 2922 a 2648  $\text{cm}^{-1}$  (7a), 2634  $\text{cm}^{-1}$  (7b) sú priradené tiež k módu O-H (valenčné vibrácie  $\nu_1$ ; Stoilova et al. 2002). Nevýrazné pásky pri 3615 (7a) a 3618  $\text{cm}^{-1}$  (7b) sú pravdepodobne prejavom kombinácie napínania O-H väzieb (valenčné vibrácie  $\nu_3 + \nu_1$ ) a deformačného napínania Cu-OH módov (synenergetický účinok). Napínanie v danej spektrálnej oblasti môže naznačovať silnú, čiastočne kovalentnú Cu-O väzbu (Stoilova et al. 2001; Miliani et al. 2012; Buti et al. 2013). Dĺžka vodíkovej väzby v malachite bola vypočítaná na základe vzťahu publikovaného v práci Libowitzského (1999) a pohybovala sa v rozsahu 2.58 - 2.81 Å.

**Azurit** (IR spektroskopía, neštandardizovaná EDS analýza) je oproti malachitu len podradne zastúpený. Tvorí drobné, typicky sýtomodré náteky a kryštalické kôry veľkosťou do 2 mm. Infračervené spektrum azuritu zo Spišskej Teplice (obr. 8a) je takmer identické s publikovanými spektrami pre túto minerálnu fázu, napr. da-



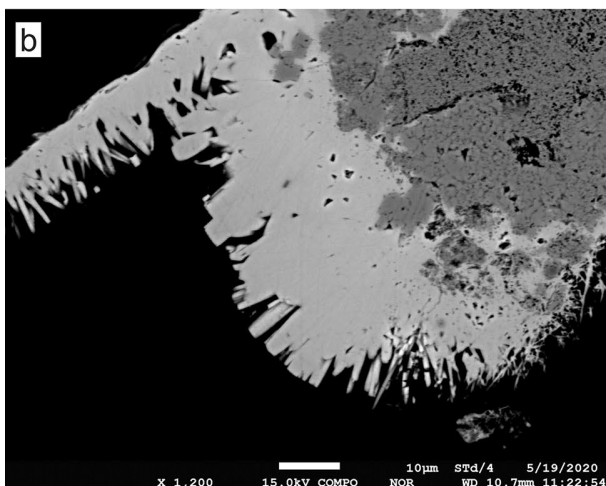
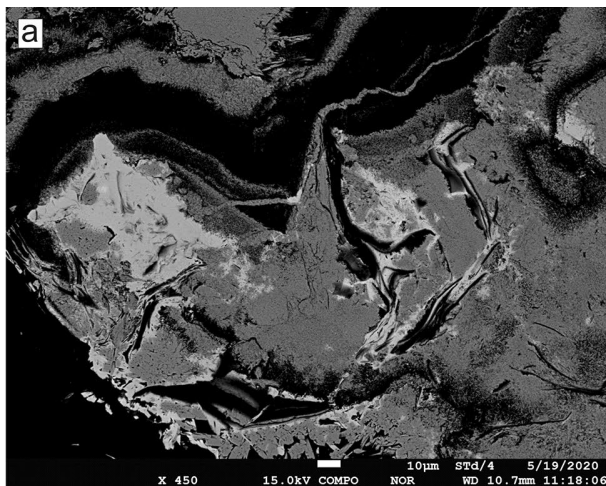
**Obr. 8a)** Infračervené spektrum azuritu z výskytu Vápenica - Vysová. **b)** Spektrum azuritu publikované v práci Salvador et al. (2014). **c)** Spektrum azuritu publikované v databáze RRUFF (Lafuente et al. 2015). Rozsah vlnovej dĺžky 4000 - 600  $\text{cm}^{-1}$ .

tabáza RRUFF (Lafuente et al. 2015), tiež práce Farmer (1974); Schmidt, Lutz (1993); Miliani et al. (2012) a Salvadó et al. (2014). Prítomnosť vody v karbonátoch charakterizujú pásky v spektrálnej oblasti 3600 - 3300  $\text{cm}^{-1}$ , čo je oblasť základného napínania O-H väzby (Farmer 1974). V prípade azuritu ide približne o hodnotu pásku pri 3425  $\text{cm}^{-1}$  (Farmer 1974; Miliani et al. 2012), ktorý Schmidt a Lutz (1993) dávajú do súvisu s valenčnými vibráciami  $\nu_1$  (napínanie O-H väzieb). Uvedená hodnota je zhodná s páskom v analyzovanej vzorke zo Spišskej Teplice (obr. 8a). Na základe Fresnelovho zákona možno silné pásky v oblasti 1500 - 1400  $\text{cm}^{-1}$  priradiť k antisymetrickému napínaniu  $\nu_3$   $\text{CO}_3^{2-}$ , zatiaľ čo pásky v spektrálnej oblasti okolo 1000  $\text{cm}^{-1}$  súvisia s valenčnými vibráciami  $\nu_1$ , resp. symetrickým napínaním  $\text{CO}_3^{2-}$  (Farmer 1974; Miliani et al. 2012). Kombinácia valenčných vibrácií  $\nu_1 + \nu_4$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) nižších vlnových dĺžok (t.j. v širšej oblasti okolo 1800  $\text{cm}^{-1}$ ) je v zmysle prác Miliani et al. (2012) a Buti et al.



(2013) priradená k pásu  $1631\text{ cm}^{-1}$ . Pásky v pozícií  $3610$ ,  $3425$  a  $2643\text{ cm}^{-1}$  súvisia s napínaním O-H väzieb, rovnako ako v prípade malachitu. Z výsledkov práce Schmidta a Lutz (1993) vyplýva zaradenie jednotlivých pásov:  $3610\text{ cm}^{-1}$  a  $3425\text{ cm}^{-1}$  k napínaniu O-H väzby valenčnej vibrácie  $\nu_1$ . Pás pri  $2643\text{ cm}^{-1}$  je pravdepodobne dôsledkom kombinácie valenčných vibrácií  $\nu_1 + \nu_3$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), čo sú typické kombinácie karbonátov medi (Ricci et al. 2006;

Miliani et al. 2012). Buti et al. (2013), však tento pás priradujú k valenčným vibráciám  $2\nu_2 + \nu_4$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), alebo k módu O-D väzieb, resp. valenčným vibráciám  $\nu_1$  (sensu Schmidt, Lutz 1993). Dĺžka vodíkovej väzby v azurite bola vypočítaná na základe vzťahu publikovaného v práci Libowitzskeho (1999). Pohybovala sa v rozsahu  $2.58 - 2.82\text{ \AA}$ . V porovnaní s výsledkami prác Emsley (1980), Libowitzky (1999), Gao, Yuan (2020) možno konštatovať,



Obr. 9a) Zálesíit (svetlosivý) prerastajúci s pomerne kompaktným (ale pórovitým) malachitom (tmavosivý). b) Ihlicovité kryštály zálesíitu (svetlosivé) narastajúce na malachit (tmavosivý). c) „Mikrovlákná“ zálesíitu (biele) v dutine malachitového agregátu (svetlosivý). BSE obrázky. Foto: T. Mikuš.

Tabuľka 1 Chemické zloženie zálesíitu zo Spišskej Teplice (rudný výskyt Vápenica - Vysová)

	1	2	3	4	5	6	mean
$\text{K}_2\text{O}$	0.15	0.15	0.10	0.03	0.01	0.02	0.08
$\text{CaO}$	1.95	2.15	2.69	1.73	2.48	2.32	2.22
$\text{BaO}$	0.08	0.24	0.18	0.09	0.03	0.00	0.10
$\text{FeO}$	0.19	0.29	0.31	1.82	0.23	0.23	0.51
$\text{PbO}$	0.23	0.17	0.20	0.56	0.18	0.21	0.26
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.35	1.26	0.63	2.37	0.11	0.05	0.96
$\text{Y}_2\text{O}_3$	5.90	5.44	5.43	2.91	4.57	4.19	4.74
$\text{La}_2\text{O}_3$	0.02	0.02	0.00	0.31	0.24	0.23	0.14
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	0.06	0.07	0.03	1.24	0.55	0.59	0.42
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	0.00	0.07	0.01	1.10	0.60	0.69	0.41
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	0.28	0.22	0.22	0.07	0.16	0.26	0.20
$\text{UO}_2$	0.36	0.33	0.25	0.78	1.29	0.58	0.60
$\text{CuO}$	43.77	45.69	46.59	42.42	47.09	44.74	45.05
$\text{SiO}_2$	2.20	1.69	1.31	0.59	0.79	0.70	1.21
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.84	0.68	0.69	0.76	0.20	0.22	0.56
$\text{As}_2\text{O}_5$	29.95	28.12	30.19	30.80	33.13	32.10	30.71
$\text{SO}_3$	0.36	0.35	0.61	0.59	0.03	0.01	0.33
$\text{H}_2\text{O}^*$	8.24	8.23	8.21	8.08	7.99	8.03	8.13
$\Sigma\text{ hm. \%}$	95.92	95.17	97.65	96.25	99.67	95.15	96.64

kryštalochemické koeficienty

K	0.018	0.017	0.011	0.003	0.001	0.003	0.009
Ca	0.385	0.407	0.499	0.337	0.461	0.456	0.424
Ba	0.006	0.017	0.012	0.007	0.002	0.000	0.007
Fe	0.029	0.042	0.045	0.277	0.033	0.035	0.077
Pb	0.011	0.008	0.009	0.027	0.009	0.010	0.012
Al	0.146	0.132	0.064	0.255	0.011	0.005	0.102
Y	0.289	0.255	0.250	0.141	0.211	0.205	0.225
La	0.001	0.001	0.000	0.011	0.008	0.008	0.005
Ce	0.002	0.002	0.001	0.042	0.017	0.020	0.014
Nd	0.000	0.002	0.000	0.036	0.019	0.022	0.013
Dy	0.008	0.006	0.006	0.002	0.005	0.008	0.006
U	0.015	0.013	0.010	0.032	0.050	0.024	0.024
$\Sigma A$	0.910	0.903	0.908	1.169	0.825	0.795	0.919
$\Sigma Y+REE$	0.300	0.267	0.258	0.231	0.259	0.263	0.263
Cu	6.090	6.097	6.092	5.831	6.175	6.205	6.081
Si	0.618	0.528	0.395	0.188	0.249	0.229	0.368
P	0.100	0.090	0.087	0.103	0.026	0.030	0.073
As	2.205	2.300	2.380	2.569	2.718	2.738	2.485
S	0.077	0.082	0.138	0.141	0.007	0.002	0.075
$\Sigma T$	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
OH	4.916	4.961	5.073	5.499	5.127	5.085	5.110
$\text{H}_2\text{O}$	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
$\text{Ca}/\Sigma A$	0.42	0.45	0.55	0.29	0.56	0.57	0.46
$\text{Y}/\Sigma A$	0.32	0.28	0.28	0.12	0.26	0.26	0.25
$\text{Al}/\Sigma A$	0.16	0.15	0.07	0.22	0.01	0.01	0.11
$\text{Pb}/\Sigma A$	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01

Empirický vzorec zálesíitu bol prepočítaný na 10 atómov.  $\text{H}_2\text{O}^*$  - obsah vody bol dopočítaný na základe ideálneho vzorca minerálu a vyrovnania nábojov.

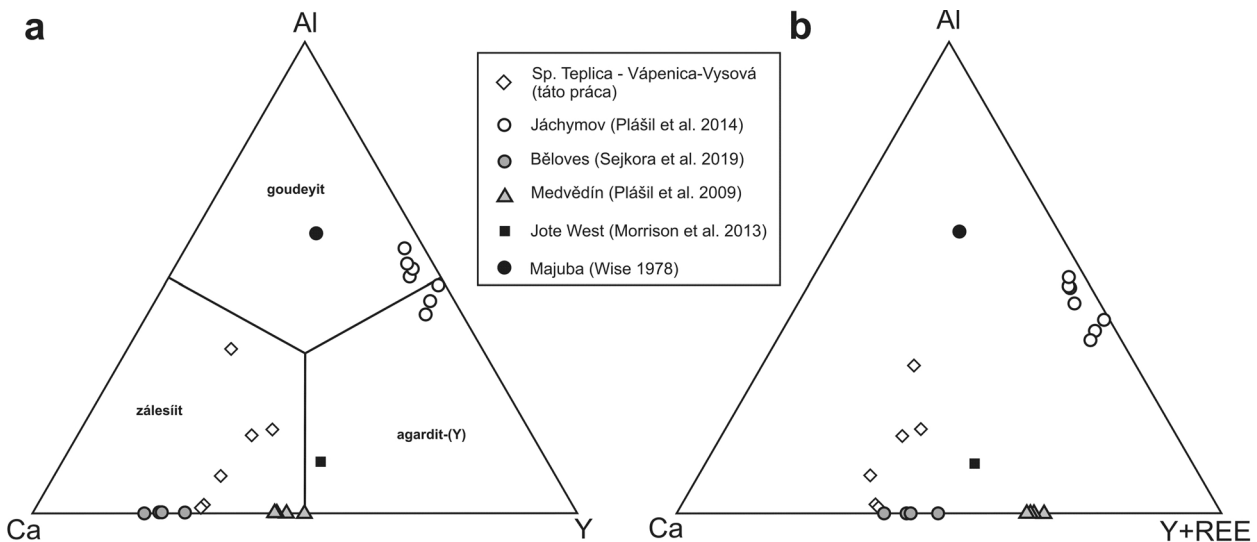
že vodíková väzba je v azurite a rovnako aj v malachite slabá.

**Zálesiit** (WDS analýzy) je na lokalite pomerne častý, ale iba v podradnom množstve a v mikroskopickej veľkosti. Vystupuje vždy v tesnej asociácii s malachitom. Tvori dve morfológické formy. Najrozšírenejší je kompaktný zálesiit obrastajúci ihlicovité agregáty malachitu (obr. 5a), alebo tvoriaci hniezda (veľkosť do 100  $\mu\text{m}$ ) a žilky v masívnych malachitových kôrach (obr. 9a). Tiež tvorí agregáty krátkych (do 30  $\mu\text{m}$ ) ihlicovitých kryštálov narastajúce na malachit (obr. 9b), resp. až vláknité kryštály v dutinách malachitu (obr. 9c).

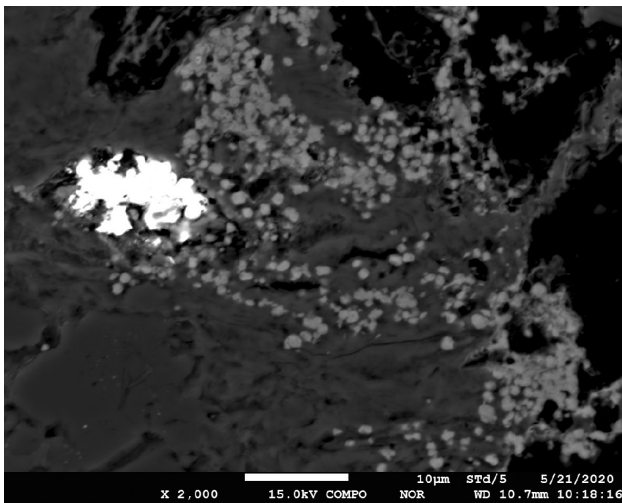
Chemické zloženie zálesiitu zo Spišskej Teplice je uvedené v tabuľke 1. Podľa všeobecného chemického vzorca minerálov mixitovej skupiny  $\text{ACu}_6(\text{TO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Olmi et al. 1991), prevažuje v študovanom mineráli na pozícii A jednoznačne zálesiitová molekula (1.95 - 2.69 hm. % CaO; 0.39 - 0.5 *apfu* Ca) nad yttrioagarditovou (2.90 - 5.90 hm. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; 0.14 - 0.29 *apfu* Y). Obsah REE je variabilný (0.26 - 2.73 hm. %  $\text{REE}_2\text{O}_3$ ; 0.01 - 0.09 *apfu* REE), z nich dominantnejšie (avšak pomerne nerovnomerne distribu-

ované) sú LREE (priemerne 0.97 hm. %  $\text{LREE}_2\text{O}_3$ ; 0.03 *apfu* LREE). Ťažké REE sú zastúpené jedine stabilnejšie prítomným Dy (priemerne 0.20 hm. %  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ; 0.01 *apfu* Dy). V študovanej minerálnej fáze sa najvýraznejšie uplatňuje heterovalentná substitúcia  $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Al}$ , pri relatívne konštantnom obsahu Y, resp. Y+REE (obr. 10a, b). Obsah goudeyitovej zložky kolíše v rozmedzí 0.11 - 2.37 hm. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.01 - 0.26 *apfu* Al). Ostatné prvky sú zastúpené nepodstatne (tab. 1). Pozícia T je dominantne obsadená As (priemerne 30.71 hm. %  $\text{As}_2\text{O}_5$ ; 2.48 *apfu* As), fosfor je stabilne zastúpený (priemerne 0.56 hm. %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 0.07 *apfu* P), výraznejšie zvýšený je obsah Si (0.59 - 2.20 hm. %  $\text{SiO}_2$ ; 0.19 - 0.62 *apfu* Si). Obsah S nemá väčší význam. Priemerný empirický vzorec zálesiitu zo Spišskej Teplice možno vyjadriť ako  $(\text{Ca}_{0.42}\text{Y}_{0.23}\text{REE}_{0.03}\text{Al}_{0.10}\text{Fe}_{0.08}\text{U}_{0.02}\text{Ba}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{K}_{0.01})_{\Sigma 0.91}\text{Cu}_{6.08}[(\text{AsO}_4)_{2.48}(\text{SiO}_4)_{0.37}(\text{PO}_4)_{0.07}(\text{SO}_4)_{0.07}]_{\Sigma 2.99}(\text{OH})_{5.11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

**Barit** tvorí výplne vlásočnicových puklín a drobných dutín v hornine, kde sa nachádza v asociácii s malachitom a bližšie neurčenou zmesou supergénnych minerálov Fe-As-Cu.



Obr. 10a) Priemety mikroanalýz zálesiitu zo Spišskej Teplice v porovnaní s niektorými publikovanými analýzami minerálov mixitovej skupiny v systéme Ca-Al-Y a Ca-Al-Y+REE (obrázok b).



Obr. 11 Kričkovitý agregát akantitu (biely) v dutine kremňa (tmavosivý) sprevádzaný globulárnymi agregátmi minerálu florencitovej (?) skupiny. BSE obrázok. Foto: T. Mikuš.



Obr. 12 Zvetraná uránová ruda z ložiska Kravany (aktivita cca 2500 cps); povrch pieskovca v kontakte s fragmentom zuhoľnatej flóry. Supergénny uranofán (svetložltý) je bohatšie zastúpený v hostiteľskom pieskovci, zatiaľ čo na povrchu uhlia je zastúpený iba v malej miere. Foto: Š. Ferenc.



**Akantit** bol zistený iba ojedinele. Tvoril kríčkovitý agregát veľký okolo 12  $\mu\text{m}$  v dutine pieskovca (obr. 11), v asociácii s bližšie neurčeným fosfátom florencitovej (?) skupiny (neštandardizovaná EDS analýza: 0.7  $\text{K}_2\text{O}$ , 2.7  $\text{MgO}$ , 1.9  $\text{CaO}$ , 45.7  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3.9  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 10.4  $\text{CeO}_2$ , 31.7  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 3.1  $\text{SO}_3$  hm. %). Jeho malé rozmery neumožnili použiť WDS analýzu so širokým lúčom, obvyklú pri Ag mineráloch (únik Ag pri analyzovaní). Neštandardizovaná EDS analýza preukázala v agregáte iba obsah Ag a S, ktorý sa prakticky zhodoval s ideálnym zložením tohto minerálu (~ 87 hm. % Ag, ~13 hm. % S).

### Diskusia a závery

Rudný výskyt U-Cu mineralizácie Spišská Teplica - Vápenica - Vysová nikdy nebol popri skúmaných ložiskách tejto mineralizácie v Dúbrave mineralogicky študovaný. Primárna mineralizácia v permských pieskovcoch so zuhoľnatými zvyškami flóry je tvorená uraninitom a pyritom. Chalkopyrit a Cu-S fáza (digenit?, roxbyit?) tvoria inklúzie v klastickom fluórapatite a zirkóne. Zo supergénnych minerálov sú absolútne dominantné malachit a goethit (resp. *limonit*), menej zastúpené sú azurit, zálesiit a barit. Iba ojedinele bol zistený fosfát pravdepodobne florencitovej skupiny a akantit.

Hoci zálesiit je vo svete značne rozšíreným minerálom (93 lokalít; mindat.org), na Slovensku bol doposiaľ zistený jednako na študovanej lokalite a v druhom prípade na rudnom výskyte stratiformnej U-Cu mineralizácie v permských pieskovcoch Nižný Chmelienc v Nízkych Tatrách (Hoppanová 2020). Za zdroj časti Y, respektíve aj REE v zálesiite je možné považovať akcesorické minerály hostiteľských hornín zrudnenia: monazit-(Ce), fluórapatit a zirkón; ich chemické zloženie je ilustrované v tabuľkách 2 a 3. Z nich najvyšší priemerný obsah Y (2.70 hm. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) je v monazite-(Ce), nízke obsahy tohto prvku boli zistené vo fluórapatite (priem. 0.12 hm. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) a zirkóne (priem. 0.15 hm. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Rojkovič (1975) predpokladá väzbu Y na zirkón a uránové minerály, na základe pozitívnej korelácie Y s U a Zr. V nemineralizovaných pieskovcoch uvádza priemerný obsah Y 19 ppm a v rudných šošovkách jeho výrazné zvýšenie (216 ppm). Monazit-(Ce), fluórapatit a zirkón sa vyznačujú pomerne vysokou stabilitou a odolnosťou voči zvetrávaniu, teda nemožno predpokladať, že podstatná časť Y v zálesiite pochádza práve z nich. Za hlavný zdroj Y je preto treba považovať uraninit, v súlade s predpokladom Rojkoviča (l. c.), ktorý oveľa ľahšie podľahne zvetrávacím procesom, ako vyššie uvedené minerály. Dôveryhodnú WDS analýzu uraninitu zo Spišskej Teplice sa nepodarilo získať kvôli malému rozmeru jeho zrn, pórovitému povrchu a intímnemu prestataniu sa s pyritom.

Napriek logickému očakávaniu, supergénne, uranylové minerály neboli v prípade Spišskej Teplice zistené. Obdobne, aj na ložiskách U rúd v Dúbrave sú supergénne U minerály zastúpené len vo veľmi malej miere a v zlom vývoji (malé plošné rozšírenie na povrchu rúd, jemnozrnnosť, hrúbka povlakov obvyčajne pod 0.5 mm). Ich relatívne bohatšie akumulácie sú skôr výnimočné. Tento fakt by bolo možné vysvetliť samotným charakterom primárnej rudy. Mineralizácia je viazaná na pieskovce s bohatým obsahom fragmentov zuhoľnatej flóry (obr. 2, 3). Priemerný obsah organického uhlíka sa v rudách pohybuje okolo 2.8 hm. % (v extrémnych prípadoch aj 30 - 40 hm. %), zatiaľ čo v nezrudnených pieskovcoch je priemerný obsah  $\text{C}_{\text{ORG}}$  iba 0.15 hm. %. Urán a  $\text{C}_{\text{ORG}}$  vykazujú pozitívnu koreláciu s koeficientom  $r = 0.66$  (Rojkovič 1975; Roj-

**Tabuľka 2** Mikroanalýzy klastického monazitu-(Ce) (Mnz) a zirkónu (Zrn) zo Spišskej Teplice (Vápenica - Vysová)

	1	2	3	4
	Mnz	Mnz	Zrn	Zrn
CaO	0.84	0.84		
BaO	0.00	0.07	0.38	0.00
MnO	0.01	0.07		
PbO	0.08	0.06		
$\text{Y}_2\text{O}_3$	2.80	2.60	0.08	0.22
$\text{La}_2\text{O}_3$	14.36	14.84	0.00	0.03
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	27.82	28.62		
$\text{Pr}_2\text{O}_3$	2.85	3.09		
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	11.29	11.21		
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	1.61	1.63		
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	0.29	0.24		
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	1.01	1.22	0.07	0.00
$\text{Tb}_2\text{O}_3$	0.17	0.19		
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	0.70	0.88	0.00	0.12
$\text{Ho}_2\text{O}_3$	0.00	0.08	0.03	0.00
$\text{Er}_2\text{O}_3$	0.18	0.23		
$\text{Tm}_2\text{O}_3$	0.00	0.08		
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	0.00	0.11	0.00	0.04
$\text{Lu}_2\text{O}_3$	0.17	0.00	0.02	0.00
$\text{TiO}_2$			0.12	0.03
$\text{ZrO}_2$			63.05	63.16
$\text{HfO}_2$			1.82	3.42
$\text{ThO}_2$	3.89	3.71	0.01	0.00
$\text{UO}_2$	0.70	0.66	0.01	0.18
$\text{SiO}_2$	0.41	0.36	33.36	33.02
$\text{P}_2\text{O}_5$	29.88	30.76	0.04	0.24
$\text{As}_2\text{O}_5$	0.06	0.01	0.03	0.07
$\text{SO}_3$	0.02	0.03		
$\Sigma$ hm. %	99.13	101.58	99.00	100.52
kryštalochemické koeficienty				
Ca	0.035	0.034		
Ba	0.000	0.001	0.005	0.000
Mn	0.000	0.002		
Pb	0.001	0.001		
Y	0.058	0.053	0.001	0.004
La	0.207	0.209	0.000	0.000
Ce	0.399	0.401		
Pr	0.041	0.043		
Nd	0.158	0.153		
Sm	0.022	0.021		
Eu	0.004	0.003		
Gd	0.013	0.015	0.001	0.000
Tb	0.002	0.002		
Dy	0.009	0.011	0.000	0.001
Ho	0.000	0.001	0.000	0.000
Er	0.002	0.003		
Tm	0.000	0.001		
Yb	0.000	0.001	0.000	0.000
Lu	0.002	0.000	0.000	0.000
Ti			0.003	0.001
Zr			0.947	0.943
Hf			0.016	0.030
Th	0.035	0.032	0.000	0.000
U	0.006	0.006	0.000	0.001
Cat.	0.993	0.992	0.973	0.981
Si	0.016	0.014	1.028	1.012
P	0.988	0.992	0.001	0.006
As	0.001	0.000	0.001	0.001
S	0.001	0.001		
An.	1.006	1.007	1.029	1.019
Y+REE	0.916	0.917	0.002	0.006
Empirické vzorce monazitu-(Ce) a zirkónu boli prepočítané na 4 kyslíky.				

**Tabuľka 3** Mikroanalýzy klastického fluórapatitu zo Spišskej Teplice (Vápenica - Vysová)

	1	2	3
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.18	0.01
CaO	55.22	54.51	54.67
SrO	0.16	0.09	0.01
MnO	0.11	0.00	0.04
FeO	0.06	0.00	0.05
PbO	0.03	0.02	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.01	0.00
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.21	0.11
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.03	0.02
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.13	0.00
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	0.00	0.03
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.21	0.00
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.05	0.00
TiO <sub>2</sub>	0.11	0.00	0.00
ThO <sub>2</sub>	0.00	0.10	0.00
UO <sub>2</sub>	0.02	0.05	0.00
SiO <sub>2</sub>	0.03	0.05	0.04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	43.33	40.41	42.35
SO <sub>3</sub>	0.01	0.12	0.00
F	3.63	4.02	3.60
Cl	0.01	0.02	0.02
H <sub>2</sub> O*	0.18	0.00	0.13
CO <sub>2</sub> *	0.00	0.43	0.00
Σ hm. %	103.09	100.62	101.09
F=O	-1.53	-1.69	-1.52
Cl=O	-0.00	-0.00	-0.01
Σ hm. %	101.56	98.93	99.57
kryštalochemické koeficienty			
Na	0.000	0.030	0.002
Ca	4.891	5.016	4.938
Sr	0.008	0.004	0.001
Mn	0.008	0.000	0.003
Fe	0.004	0.000	0.004
Pb	0.001	0.001	0.000
Al	0.003	0.001	0.000
Y	0.002	0.009	0.005
La	0.000	0.001	0.000
Ce	0.000	0.004	0.000
Pr	0.002	0.000	0.001
Nd	0.000	0.007	0.000
Sm	0.000	0.001	0.000
Ti	0.007	0.000	0.000
Th	0.000	0.002	0.000
U	0.000	0.001	0.000
Σ A	4.927	5.077	4.953
Si	0.002	0.004	0.003
P	3.032	2.938	3.022
S	0.001	0.008	0.000
C	0.000	0.050	0.000
Σ T	3.035	3.000	3.026
F	0.948	1.092	0.960
Cl	0.001	0.002	0.003
OH	0.051	0.000	0.036
Σ X	1.000	1.094	1.000
Empirický vzorec fluórapatitu bol prepočítaný na 13 aniónov. H <sub>2</sub> O*, CO <sub>2</sub> * - obsahy vypočítané na základe vyrovnania nábojov vo vzorci.			

kovič et al. 1992). V primárnych rudách vystupuje urán vo forme nemobilného U<sup>4+</sup> (uraninit, coffinit). Pri zvetrávaní U rúd sa vplyvom rôznych faktorov (klíma, pH prostredia...) mení na U<sup>6+</sup>, ktorý je naopak v prírode mobilný. Urán tak migruje vo forme uranylového kationu (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) v rozpustných komplexných zlúčeninách, z ktorých najväčší význam majú karbonáty (Langmuir 1978). Organická hmota v sedimentoch predstavuje významnú geochemickú bariéru, kde dochádza k redukcii U<sup>6+</sup> na U<sup>4+</sup>, k jeho imobilizácii a koncentrácii až do ložiskových akumulácií. Tento proces je však zložitejší a prebieha najmä dvoma spôsobmi. Prvým spôsobom je komplexácia (dehydrogenácia uhlia) kedy dochádza k naviazaniu UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> na karboxylové funkčné skupiny organiky a k vzniku organických komplexov uranylu: 2R—COOH + UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> → RCOO—(UO<sub>2</sub>)—OOCR + 2H<sup>+</sup> (napr. Breger 1974; Munier-Lamy et al. 1986; Landais 1996). Druhý spôsob predstavuje priama redukcia U<sup>6+</sup> na U<sup>4+</sup>, pri oxidácii organiky, dokázaná aj experimentálne (napr. Nakashima et al. 1984): 2(RH) + UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> → 2R<sup>0</sup> + 2H<sup>+</sup> + UO<sub>2</sub> (uraninit). K vzniku uraninitu môže dôjsť aj deštrukciou prírodných organických komplexov uranylu v starších infiltračných U rudách počas ich termálneho prepracovania, kedy dochádza k redukcii uránu (Meunier et al. 1990). Pri zvetrávaní primárnych rúd v Dúbrave sa z uraninitu a coffinitu uvoľňuje kation UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> do supergénnych roztokov (komplexy uranylu). Tieto roztoky sa však prakticky ihneď dostávajú do kontaktu s fragmentmi zuhoľnatej flóry (zvlášť v prípade bohatých U rúd), kde dochádza k viazaniu UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> do organických komplexov uranylu (komplexácia). Menej pravdepodobným mechanizmom viazania/imobilizácie uránu je priama redukcia na organickú hmotu, nakoľko v tomto prípade ide o pomerne dlhodobý proces (Goldhaber et al. 1987; Spirakis 1996). Len pomerne malá časť roztokov obsahujúcich UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> sa nedostane do kontaktu s organikou, a práve z nich precipitujú supergénne uranylové minerály. Najbohatšie akumulácie supergénnych minerálov U v Dúbrave sa nachádzajú práve na vzorkách bez, alebo s minimálnym obsahom makroskopicky viditeľnej organiky, v niektorých prípadoch dokonca na povrchu nezrudnených hornín. V prípade bohatých rúd s hojnými fragmentmi zuhoľnatej flóry dochádza k precipitácii uranylových minerálov dominantne na hostiteľskej hornine, zatiaľ čo na úlomkoch organickej hmoty sa tieto tvoria v obmedzenej miere, alebo sa vôbec netvoria (obr. 12).

#### Podakovanie

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

#### Literatúra

- BIELY A, BEŇUŠKA P, BEZÁK V, BUJNOVSKÝ A, HALOUZKA R, IVANIČKA J, KOHÚT M, KLINEC A, LUKÁČIK E, MAGLAY J, MIKO O, PULEC M, PUTIŠ M, VOZÁR J (1992) Geologická mapa Nízkych Tatier, 1 : 50 000. ŠGÚDŠ Bratislava
- BIELY A, BEZÁK V, BUJNOVSKÝ A, VOZÁROVÁ A, KLINEC A, MIKO O, HALOUZKA R, VOZÁR J, BEŇUŠKA P, HANZEL V, KUBEŠ P, LIŠČÁK P, LUKÁČIK E, MAGLAY J, MOLÁK B, PULEC M, PUTIŠ M, SLAVKAY M (1997) Vysvetlivky ku geologickej mape Nízkych Tatier, 1: 50 000. 1-232, ŠGÚDŠ Bratislava



- BREGER IA (1974) The role of organic matter in the accumulation of uranium: the organic geochemistry of the coal-uranium association. Proceedings book from symposium Formation of uranium ore deposits (Athens), 99-123. IAEA Vienna
- BUTI D, ROSI F, BRUNETTI BG, MILIANI C (2013) In-situ identification of copper-based green pigments on paintings and manuscripts by reflection FTIR. *Anal Bioanal Chem* 405: 2699-2711
- DOSTAL J, VOZÁR J, KEPPIE JD, HOVORKA D (2003) Permian volcanism in the Central Western Carpathians (Slovakia): Basin-and-range type rifting in the southern Laurussian margin. *Int J Earth Sci (Geol Rundsch)* 92: 27-35
- EMSLEY J (1980) Very strong hydrogen bonding. *Chem Soc Rev* 9: 91-124
- FARMER VC (1974) *The infrared spectra of minerals*. 1-539, Cambridge University Press, London
- FERENC Š, KURUC P (2015) Bane Sv. Alžbety - historický výskyt medených rúd pri Kravanoch (Spiš). *Montanrevue* 8(4): 6-7
- FERENC Š, ROJKOVIČ I (2001) Copper mineralization in the Permian basalts of the Hronicum Unit, Slovakia. *Geolines* 13: 22-27
- FUSÁN O, BYSTRICKÝ J, FRANKO O, CHMELÍK F, ILAVSKÝ J, KAMENICKÝ L, KULLMAN E, LUKNIŠ M, MATĚJKA A (1963) Vysvetlivky k prehľadnej geologickej mape ČSSR (1 : 200 000), list Vysoké Tatry. 1-215, Geofond, Bratislava
- GAO J, YUAN X (2020) Vibrational investigation of pressure-induced phase transitions of hydroxycarbonate malachite  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ . *Minerals*: 10, 277, 14
- GOLDHABER MB, HEMINGWAY BS, MOHAGHEGHI A, REYNOLDS RI, NORTHROP HR (1987) Origin of coffinite in sedimentary rocks by a sequential adsorption-reduction mechanism. *Bull Miner* 110: 131-144
- HOPPANOVÁ E (2020) Supergénne alterácie stratiformnej U-Cu mineralizácie v mladšom paleozoiku hronika Kozích chrbtov a Nízkych Tatier. MS, diplomová práca, FPV UMB Banská Bystrica.
- LAFUENTE B, DOWNS RT, YANG H, STONE N (2015) The power of databases: the RRUFF project. In: Armbruster T, Danisi RM (eds.): *Highlights in Mineralogical Crystallography*, 1-30. W. De Gruyter Berlin
- LIBOWITZKY E (1999) Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. *Monatsh Chem* 130: 1047-1059
- LANDAIS P (1996) Organic geochemistry of sedimentary uranium ore deposits. *Ore Geol Rev* 11: 33-51
- LANGMUIR D (1978) Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with application to sedimentary ore deposits. *Geochim Cosmochim Acta* 42: 547-569
- MAGLAY J, HALOUZKA R, BAŇACKÝ V, PRISTAŠ J, JANOČKO J (1999) Neotektonická mapa Slovenska, 1 : 500 000. ŠGÚDŠ Bratislava
- MEUNIER JD, LANDAIS P, PAGEL M (1990) Experimental evidence of uraninite formation from diagenesis of uranium-rich organic matter. *Geochim Cosmochim Acta* 54: 809-817
- MILIANI C, ROSI F, DAVERI A, BRUNETTI BG (2012) Reflection infrared spectroscopy for the non-invasive in situ study of artists' pigments. *Appl Phys A* 106: 295-307
- MINDAT. Prístup 20. 7. 2020 na adrese <https://www.mindat.org/min-7026.html>
- MORRISON SM, DOMANIK KJ, ORIGLIERI MJ, DOWNS R (2013) Agardite-(Y),  $\text{Cu}^{2+}_6\text{Y}(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . *Acta Cryst E* 69: i61-i62
- MUNIER-LAMY C, ADRIAN P, BERTHELIN J, ROUILLER J (1986) Comparison of binding abilities of fulvic and humic acids extracted from recent marine sediments with  $\text{UO}_2^{2+}$ . *Org Geochem* 9: 285-292
- NAKASHIMA S, DISNAR JR, PERRUCHOT A, TRICHET J (1984) Experimental study of mechanisms of fixation and reduction of uranium by sedimentary organic matter under diagenetic hydrothermal conditions. *Geochim Cosmochim Acta* 48: 2321-2329
- NOVOTNÝ L, BADÁR J (1971) Stratigrafia, sedimentológia a zrudnenie mladšieho paleozoika severovýchodnej časti Nízkych Tatier. *Miner Slov* 3: 23-36
- OLMI F, SABELLI C, TROSTI FR (1991) A contribution to the crystal chemistry of mixite group minerals from Sardinia (Italy). *N Jb Miner, Mh* (1991): 487-499
- OLŠAVSKÝ M, FERENC Š (2002) Character of Permian volcanosedimentary sequences (Malužiná Formation) of the Hronicum unit at the NE part of Nízke Tatry Mts. *Geol. Carpath., special issue*, 53 (only on CD-ROM, 2002), Proceedings of the XVII Congress of Carpathian-Balkan Association, Bratislava, 53/part 0
- PLÁŠIL J, HLOUŠEK J, KASATKIN AV (2014) Pozoruhodný výskyt metaťujamunitu a minerálů mixitové skupiny na Dušní žile (Geister), Jáchymov (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 22: 215-220
- 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
- RICCI C, MILIANI C, BRUNETTI BG, SGAMMELLOTTI A (2006) Non-invasive identification of surface materials on marble artifacts with fiber optic mid-FTIR reflectance spectroscopy. *Talanta* 69: 1221-1226
- ROJKOVIČ I (1975) Geochemical characterization of U-Cu-Pb mineralization in the Permian of the Choč Nappe in the Vikartovský chrbát area. *Geol Zbor Geol Carpath* 26: 105-114
- ROJKOVIČ I (1997) Uranium mineralization in Slovakia. 1-117, Comenius University, Bratislava
- ROJKOVIČ I, FRANČÚ J, ČÁSLAVSKÝ J (1992) Association of organic matter with uranium mineralization in the Permian sandstones of the Western Carpathians. *Geol Carpath* 43: 27-34
- SALVADÓ N, BUTÍ S, ARANDA MAG, PRADELL T (2014) New insights on blue pigment used in 15<sup>th</sup> century paintings by synchrotron radiation-based micro-FTIR and XRD. *Anal Meth* 6: 3610-3621
- SEJKORA J, ŠKÁCHA P, ČEJKA J (2019) REE-bohatý zálesit z Bělovsí u Náchoda (Česká republika). *Bull Mineral Petrolog* 27: 297-303
- SCHMIDT M, LUTZ HD (1993) Hydrogen bonding in basic copper salts: a spectroscopic study of malachite,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , and brochantite,  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ . *Phys Chem Miner* 20: 27-32
- SPECTRABASE. Prístup 25. 6. 2020 na adrese <http://spectrabase.com/spectrum/ENlrYngNX61>
- SPIRAKIS CS (1996) The roles of organic matter in the formation of uranium deposits in sedimentary rocks. *Ore Geol Rev* 11: 53-69

- STOILOVA D, KOLEVA V, VASSILEVA V (2002) Infrared study of some synthetic phases of malachite ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) - hydrozincite ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ) series. Spectr Acta Part A 58: 2051-2059
- TULIS J, NOVOTNÝ L (1998) Zhodnotenie geologických prác na U rudy v mladšom paleozoiku hronika v severnej časti Nízkych Tatier a Kozích chrbtov. MS, archív ŠGÚDŠ - Geofond Bratislava P 82752
- VOZÁR J (1977) Magmatické horniny tholeitickej série v perme chočského príkrovu Západných Karpát. Miner Slov 9: 241-258
- VOZÁR J, SPIŠIAK J, VOZÁROVÁ A, BAZARNIK J, KRÁL J (2015) Geochemistry and Sr, Nd isotopic composition of the Hronic Upper Paleozoic basic rocks (Western Carpathians, Slovakia). Geol Carpath 66: 3-17
- VOZÁROVÁ A, VOZÁR J (1988) Late Paleozoic in West Carpathians. 1-314, Geol Inst of D. Štúr, Bratislava
- WISE WS (1978) Parnauite and goudeyite, two new copper arsenate minerals from the Majuba Hill Mine, Pershing County, Nevada. Amer Miner 63: 704-708