

<https://doi.org/10.46861/bmp.29.077>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

# Supergénne minerály z U-Cu rudného výskytu Východná-Nižný Chmelienc v Nízkych Tatrách (hronikum, Slovensko)

## Supergene minerals from the U-Cu ore occurrence Východná-Nižný Chmelienc, the Nízke Tatry Mts. (Hronic Unit, Slovakia)

EVA HOPPANOVÁ<sup>1)\*</sup>, ŠTEFAN FERENC<sup>1)</sup>, RICHARD KOPÁČIK<sup>1)</sup>, ŠIMON BUDZÁK<sup>2)</sup> A TOMÁŠ MIKUŠ<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: eva.hoppanova@umb.sk<sup>2)</sup>Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika<sup>3)</sup>Ústav vied o Zemi, Slovenská akadémia vied, Ďumbierska 1, 974 11 Banská Bystrica, Slovenská republika

HOPPANOVÁ E, FERENC Š, KOPÁČIK R, BUDZÁK Š, MIKUŠ T (2021) Supergénne minerály z U-Cu rudného výskytu Východná-Nižný Chmelienc v Nízkych Tatrách (hronikum, Slovensko). Bull Mineral Petrolog 29(1): 77-89 ISSN 2570-7337

### Abstract

An association of supergene U-Cu and Y/REE minerals was found in a relic of old ore dump at the abandoned U deposit occurrence Východná-Nižný Chmelienc, the northern slopes of the Nízke Tatry Mts., Slovakia. They have partially recent origin, since exploration of the locality took place between 1965 and 1966. The studied mineral assemblage is represented by goethite, malachite, uranophane and (meta)zeunerite, in a lesser extent baryte and rare zálesiite. Uranophane appears separately (globular aggregates, thin coatings) and it also forms the main part of the yellow to yellow-green crystalline crusts on the rock cracks. The chemical composition of the uranophane was determined by electron microprobe analyses and it is close to its ideal chemical formula  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . The average chemical composition of the studied uranophane can be expressed by an empirical formula  $(\text{Ca}_{1.0}\text{Mg}_{0.02}\text{K}_{0.01}\text{Fe}_{0.01}\text{Ba}_{0.01})_{\Sigma 1.05}(\text{UO}_2)_{2.08}(\text{SiO}_3\text{OH})_{1.84} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . The infrared vibrational spectra of the studied uranophane show  $\nu_3(\text{UO}_2)^{2+}$  at  $850\text{--}760\text{ cm}^{-1}$ ; the  $\nu_3(\text{SiO}_4)^{4-}$  antisymmetric stretching vibration at  $1000\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ ; the  $\nu_1(\text{SiO}_4)^{4-}$  symmetric stretching vibration at  $1150\text{--}1199\text{ cm}^{-1}$ ; the  $\delta\text{ H}_2\text{O}$  bending vibration at  $1800\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  and OH stretching vibrations at  $3407$ ;  $3408$  and  $3409\text{ cm}^{-1}$ . The weak bands  $2648$ ;  $2646$  and  $2651\text{ cm}^{-1}$  may be assigned to organic impurities. The calculated U-O bond length  $1.83\text{ \AA}$  corresponds to short U-O bonds in uranophane. The accessory admixtures of uranophane coatings are (meta)zeunerite and zálesiite. (Meta)zeunerite occasionally forms thin coatings of light green to emerald green tabular crystals (up to  $0.5\text{ mm}$ ) on the surface of the rocks. Chemical analyses of (meta)zeunerite correspond to the empirical formula  $(\text{Cu}_{0.66}\text{K}_{0.03}\text{Fe}_{0.01}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 0.71}(\text{UO}_2)_{2.21}[(\text{AsO}_4)_{1.96}(\text{PO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 1.97} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Zálesiite occurs as crystalline aggregates, nests, formed by tiny acicular crystals, up to  $100\text{ }\mu\text{m}$  in length. This is the second finding (occurrence) of this mineral in Slovakia. An average zálesiite chemical composition is  $(\text{Ca}_{0.83}\text{REE}_{0.18}\text{U}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Ti}_{0.01})_{\Sigma 1.10}(\text{Cu}_{5.81}\text{Fe}_{0.06}\text{Zn}_{0.02})_{\Sigma 5.90}[(\text{AsO}_4)_{2.75}(\text{SiO}_4)_{0.21}(\text{PO}_4)_{0.02}(\text{SO}_4)_{0.03}]_{\Sigma 3.01}(\text{OH})_{5.10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Malachite, which has been also found in the association, is only a minor mineral in the studied locality. The formation of uranyl silicates (uranophane) and minerals of the mixite group (zálesiite), present at the studied locality, points to neutralization of acidic supergene fluids in the mine dumps. Possibly, this environment later (precipitation of baryte) passed to neutral or slightly basic conditions (precipitation of carbonates - malachite). The identified uranyl phosphates/arsenates (zeunerite/metazeunerite), typical of an acidic environment, are therefore rare.

**Key words:** uranium, supergene zone, (meta)zeunerite, uranophane, malachite, zálesiite, Nižný Chmelienc, Nízke Tatry Mts., Western Carpathians

Obdrženo 1. 2. 2021; přijato 3. 5. 2021

### Úvod

Supergénne U minerály boli na Slovensku systematickejšie skúmané najmä v rámci gemerika, hronika, menej v tatríku, severnom veporiku či neogénnych vulkanitoch (Rojkovič 1997; Ferenc 2002, 2018; Števkó et al. 2012; Kopáčik, Ferenc 2017; Ferenc et al. 2003, 2017, 2018, 2019; Polák et al. 2017; Števkó et al. 2018; Hoppánová 2020). Z hľadiska geologického prieskumu a ťažobných prác zameraných na U rudy, bolo územie hronika (po gemeriku) druhým najviac preskúmaným územím

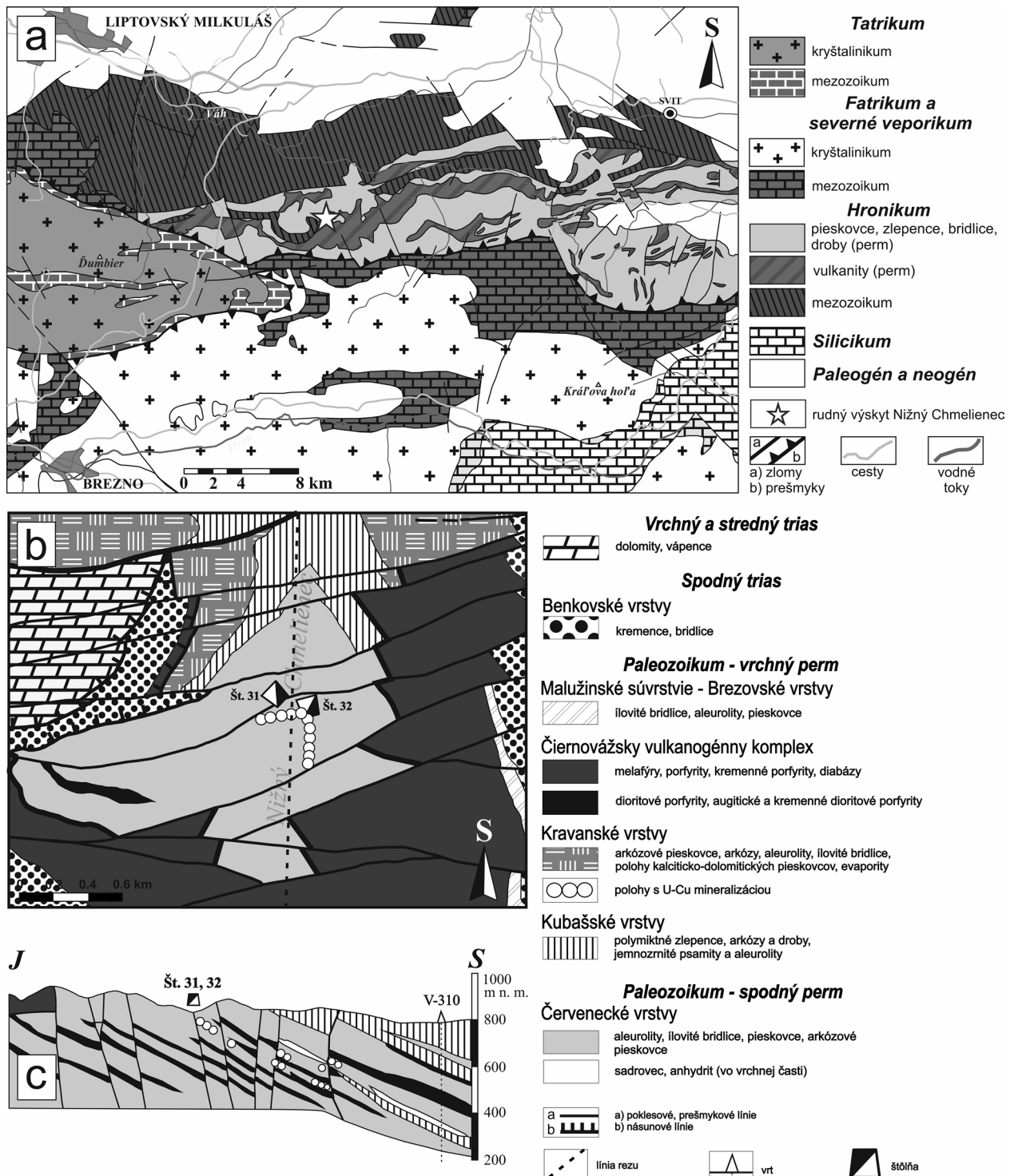
Slovenska (Tulis, Novotný 1998). Problematike zvetrávania U-Cu rúd v oblasti severných svahov Nízkych Tatier (prieskumná oblasť Čierny Váh, konkrétne rudný výskyt Východná-Nižný Chmelienc) sa v minulosti okrajovo venovali Drnzík (1969) a Rojkovič (1997, 1998). Predložený príspevok je venovaný charakteristike supergénnych minerálov prirodzene vznikajúcich vo zvyšku rudnej haldy na vyššie uvedenej lokalite, na základe mineralogického výskumu Hoppánovej (2020).

## Lokalizácia, geologické a mineralogické pomery študovanej lokality

Uránovo-medené (ďalej U-Cu) zrudnenie Nižný Chmelienec sa nachádza na severných svahoch západnej časti Nízkych Tatier (Kráľovoľské Nízke Tatry). Leží v dne doliny Nižný Chmelienec približne 2.5 km na J od jej ústia do doliny Čierneho Váhu, 23 km na JV od okresného mesta Liptovský Mikuláš, 8 km smerom na J od Východnej (obr. 1). Geografické koordináty rudného výskytu sú 48.987° N, 19.900° E.

Zistená produktívna poloha v Nižnom Chmelienci bola najskôr overená povrchovými vrtnými prácami v 60. rokoch 20. storočia. V roku 1965 začal prieskum lokality bankými dielami (štólne č. 31 a 32), doplnený podzemnými malopriemerovými vrtnými. Výsledky prieskumu však neboli uspokojivé, v dôsledku čoho boli prieskumné aktivity na tejto lokalite v roku 1966 ukončené (Tulis, Novotný 1998).

Začiatkom 60. rokov 20. storočia boli na severných svahoch Nízkych Tatier realizované i ďalšie prie-



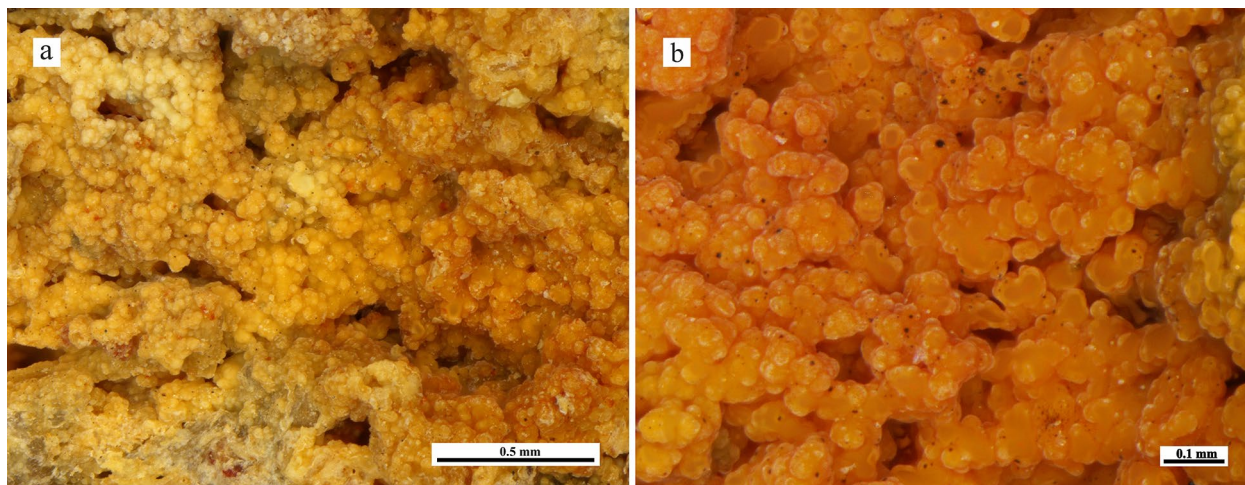
Obr.1 a) Geologická stavba sv. časti Nízkych Tatier a Kozích chrbtov s vyznačením rudného výskytu Východná-Nižný Chmelienec (podľa: Biely et al. 1992). b) Oblasť študovaného výskytu zobrazená v detailnej geologickej mape (podľa Badár, Novotný 1970 in Tulis, Novotný 1998). c) Geologický profil rudného výskytu (podľa Badár, Novotný 1970 in Tulis, Novotný 1998).

skumné práce (kutacie ryhy a povrchové vrty) doplnené mineralogickým výskumom. Okrem najperspektívnejšej lokality Východná-Nižný Chmelienec, tu boli zistené aj iné výskyty U-Cu mineralizácie: Svarín, Ipolitica a Benkovský potok. Rudné polohy so stratiformnou U-Cu mineralizáciou sú situované vo vrchnej časti červeneckých vrstiev malužinského súvrstvia ipoltickej skupiny hronika (Drnzík 1969; Vozárová, Vozár 1988; Tulis, Novotný 1998). Plošný rozsah rudných polôh je malý. Na lokalitách Ipolitica a Svarín dosahujú dĺžku sotva 50 m, na lokalite Benkovský potok sú zaznamenané tri polohy s dĺžkou do 200 m. Morfológia rudných telies je šošovkovitá a vrstevnatá s premenlivou veľkosťou (dĺžka do 10 m, hrúbka do 1 m). Zvýšené obsahy U (0.01 % Ipolitica; max. 0.45 % Benkovský potok) sú sprevádzané zvýšeným obsahom organického uhlíka (0.11 - 0.51 %), Cu (0.05 - 0.25 %), Pb a Co (Tulis, Novotný 1998).

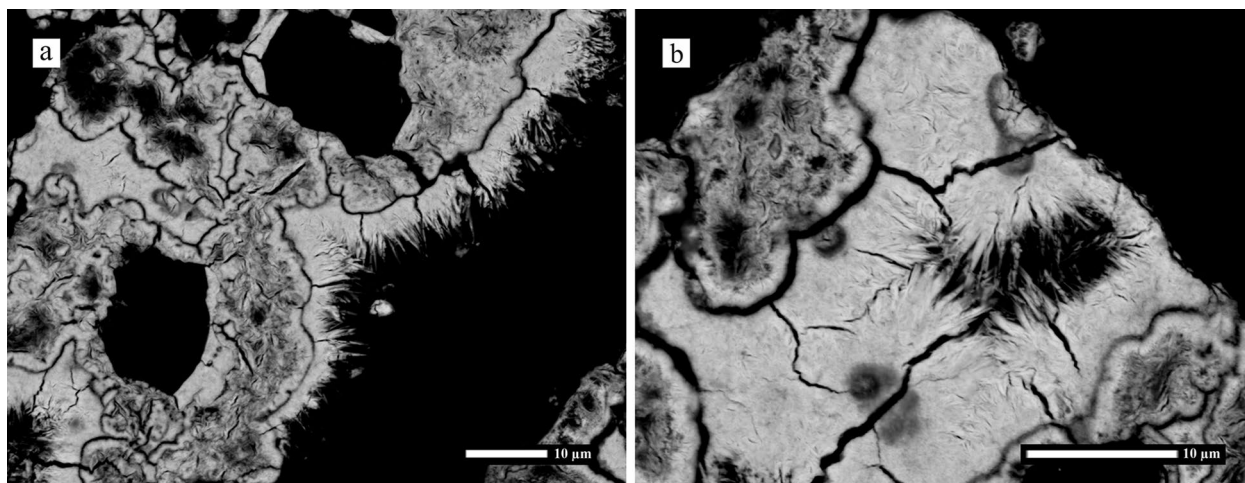
Lokalita Nižný Chmelienec sa nachádza v relatívne komplikovanej tektonickej pozícii (výrazná zlomová zóna; tzv. zóna čiernovážskeho zlomu), vďaka čomu boli polohy s U-Cu mineralizáciou postihnuté priečnou i pozdĺžnou tektonikou. Tektonická zóna je poklesového charakteru a má tri smery čiastkových štruktúr: I.) zlomy smeru SV - JZ pod uhlom približne 40° s úklonom k JV, pri amplitúdach poklesu 20 až 30 m; II.) ojedinelé zlomy smeru SZ - JV, s azimutom zhruba 310° so sklonom na JZ, s amplitúdou poklesávania blokov 10 až 15 m; a III.) najmladšie zlomy smeru SSV - JJZ so sklonom prevažne na Z, zriedkavo

i na V, s amplitúdami zdvihov približne 10 m. Okrem uvedených zlomov boli pozorované i medzivrstevnaté zlomy (Veselý, Badár 1984; Rojkovič 1995; Tulis, Novotný 1998). Zlomová tektonika v priestore Nižného Chmelieneca je výlučne porudná, bez známkov hydrotermálnej mineralizácie.

Primárna U mineralizácia sa nachádza v najvrchnejšej časti spodopermskej sekvencie, ktorú reprezentujú červenecké vrstvy malužinského súvrstvia hronika (Drnzík 1969; Vozárová, Vozár 1988; Tulis, Novotný 1998). Litologickú náplň červeneckých vrstiev tvoria hnedo-červené arkózy, aleurolity a drobové pieskovce, pričom U-Cu mineralizácia je koncentrovaná najmä v sivých až sivozelených jemno- až strednozrnných arkózových pieskovecoch, typu tzv. mednatých pieskovecov (Drnzík 1969). Rudonosný horizont má hrúbku približne 50 m, pričom rudné šošovky sú v ňom vertikálne i laterálne nepravidelne a sporadicky rozptýlené (Drnzík 1969; Novotný, Badár 1971; Veselý, Badár 1984; Rojkovič 1997; Tulis, Novotný 1998). Podľa Rojkoviča (1997) sa obsah U v nich pohybuje od 0.03 do 0.5 % (priemerne 0.06 %), maximálny zistený obsah Cu bol 0.16 % (priemerne 0.07 %), mierne vyšší je obsah Pb (0.02 %) a Co (0.02 %). Z rudného výskytu Nižný Chmelienec bolo celkovo vyťažených 89 kg kovového uránu (Tulis, Novotný 1998; Daniel 1999). Obsah organického uhlíka sa pohybuje okolo 0.2 % (Drnzík 1969; Rojkovič 1998), mikroskopicky ani makroskopicky tu neboli zistené žiadne zuhoľnatené fragmenty flóry.



Obr. 2 a-b) Kôry ľadvinovitých agregátov uranofánu z Nižného Chmelieneca v rôznych odtieňoch žltej a oranžovej farby. Foto: E. Hoppánová.



Obr. 3 a-b) Agregáty uranofánu zložené z typických ihlicovitých až vlákničitých kryštálov. BSE foto: T. Mikuš.

V zrudnených polohách hornín sú prítomné i kremeno-karbonátové žilky. Uránová mineralizácia spolu s Cu-Pb mineralizáciou je prítomná najmä v tmele pieskovca. Uránové minerály vytvárajú kolomorfné agregáty koncentrované do tenkých vrstvičiek, ktoré sú prerastané mladšími minerálmi meďi (najmä chalkopyritom). Rojkovič (1998) rozlišuje v Nižnom Chmelienci (resp. na SV Nízkych Tatier) dve generácie uránovej mineralizácie. Staršia, chudobnejšia uránová mineralizácia, reprezentovaná hlavne U-Ti oxidmi, má zreteľný vrstvomý charakter. Pretínaná je mladšou, bohatšou uraninitovou, respektíve U-Cu mineralizáciou kumulovanou v zhlukoch a žilkách (aj karbonátových). Primárnu rudnú výplň tvorí: uraninit, pyrit, chalkopyrit, pyrotit, barit, galenit, tetraedrit, hematit, bornit, chlority a U-Ti oxidy. Supergénnu zónu charakterizuje asociácia minerálov: chalkozín, digenit, covellit, autunit (?), torbernit (?), azurit, malachit, goethit, dolomit a limonit (Drnzík 1969; Rojkovič 1995, 1997, 1998; Tulis, Novotný 1998).

## Metodika výskumu

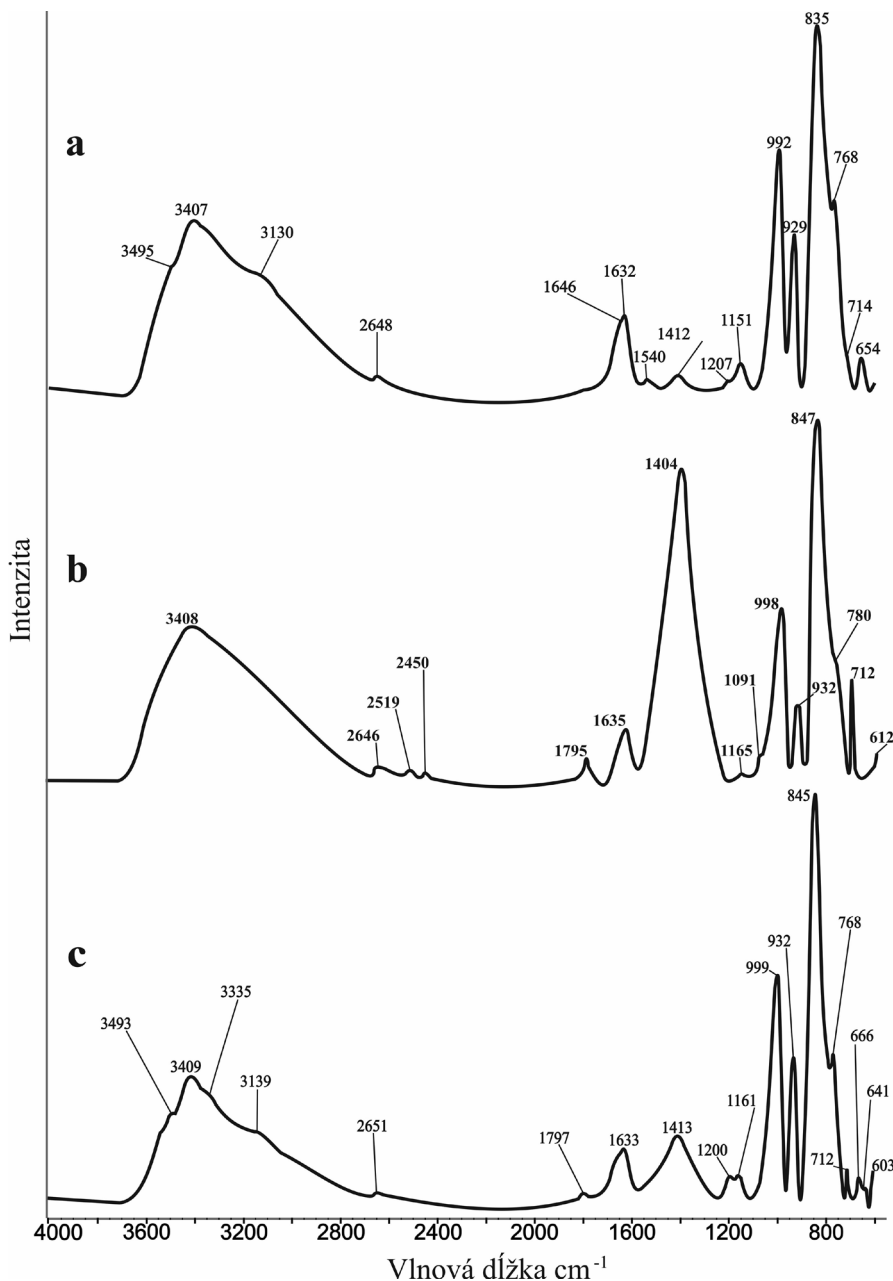
Vzorkový materiál bol odobraný pomocou scintilačného rádiometra SGR, pri meracom rozsahu 350 - 3000 KeV a frekvencii merania 0.2 s. Rádioaktivita vzoriek bola meraná v impulzoch za sekundu (cps).

Supergénne minerály boli študované pomocou binokulárnej lupy Nikon SMZ-1500 v spojení s digitálnou kamerou typu SD-Fi2 (Univerzita Mateja Bela, Banská Bystrica); lupa bola použitá aj pri detailnej separácii monominerálnych fáz pre IR meranie (infračervené spektroskopické štúdium) a pre vyhotovenie nábrusov.

Spektroskopická analýza v infračervenom spektre (spektrálny rozsah 4000 až 400  $\text{cm}^{-1}$ ) bola realizovaná na prístroji Nicolet iS50 (Univerzita Mateja Bela, Banská Bystrica), za použitia konvenčnej techniky zoslabenej úplnej refrakcie (ATR) so syntetickým diamantom ako meracím kryštálom. Pri každom meraní bolo uskutočnených 32 skenov s krokom 4  $\text{cm}^{-1}$ . Zistené infračervené spektrá

boli porovnané s viacerými internetovými databázami (RRUFF; lisa.chem.ut.ee) a zahraničnými prácami.

Chemické zloženie jednotlivých minerálov bolo kvantitatívne študované pomocou elektrónového mikroanalýzátora Jeol-JXA-8530F (Ústav vied o Zemi SAV, Banská Bystrica). Mikroanalýzator bol využitý okrem bodových vlnovodisperzných mikroanalýz (WDS) aj pre účely fotodokumentácie v spätne rozptylených elektrónoch (BSE) a neštandardizované (orientačné) analýzy (EDS). WDS mikroanalýzy sa robili za nasledujúcich podmienok: urýchľovacie napätie 15 kV, merací prúd 15 nA a priemer elektrónového lúča 10  $\mu\text{m}$ . Detekčné limity sú uvádzané v ppm, aplikovaná bola korekcia ZAF. Použité prírodné/syntetické štandardy a ich spektrálne čiary boli: Ca ( $K_{\alpha}$ , PETL, 37-70) - diopsid, K ( $K_{\alpha}$ , PETL, 45-50) - ortoklas, U ( $M_{\beta}$ , PETL, 103-116) -  $\text{UO}_2$ , Th ( $M_{\alpha}$ , PETL, 75-79) - thorianit, Pb ( $M_{\beta}$ , PETL, 126-173) - krokoit, S ( $K_{\alpha}$ , PETL, 46-53) - baryt, P ( $K_{\alpha}$ , PETL, 68-89) - apatit, Y - ( $L_{\alpha}$ , PETL, 131-166) -  $\text{YPO}_4$ , F ( $K_{\alpha}$ , LDE1, 159-334) - fluorit, Na ( $K_{\alpha}$ , TAP, 68-126) - albit, Sr ( $L_{\alpha}$ , TAP, 120-269) - celestín, Si ( $K_{\alpha}$ , TAP, 82-95) - ortoklas, Al ( $K_{\alpha}$ , TAP, 52-60) - albit, As ( $L_{\alpha}$ , TAP, 133-257) - GaAs, Mg ( $K_{\alpha}$ , TAP, 48-101) - diopsid, Lu ( $L_{\alpha}$ , LIFH, 204-210) -  $\text{LuPO}_4$ , Ho ( $L_{\beta}$ , LIFH, 355-365) -  $\text{HoPO}_4$ , Yb ( $L_{\alpha}$ , LIFH, 186-189) -  $\text{YbPO}_4$ , Tm ( $L_{\alpha}$ , LIFH, 175-183) -  $\text{TmPO}_4$ , Er ( $L_{\alpha}$ , LIFH, 173-176) -  $\text{ErPO}_4$ , Gd ( $L_{\beta}$ , LIFH, 283-293) -  $\text{GdPO}_4$ , Dy ( $L_{\alpha}$ , LIFH,



Obr. 4 a-c) Infračervené spektrá uranofánu z Nižného Chmelienci. Rozsah vlnovej dĺžky 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ : a) žltý, b) oranžový a c) sýtožltý uranofán.

148-153) - DyPO<sub>4</sub>, Tb (L<sub>a</sub>, LIFH, 130-138) - TbPO<sub>4</sub>, Sm (L<sub>b</sub>, LIFH, 251-269) - SmPO<sub>4</sub>, Eu (L<sub>a</sub>, LIFH, 130-135) - EuPO<sub>4</sub>, Pr (L<sub>b</sub>, LIFH, 230-242) - PrPO<sub>4</sub>, Nd (L<sub>a</sub>, LIFH, 123-127) - NdPO<sub>4</sub>, Ce (L<sub>a</sub>, LIFH, 121-130) - CePO<sub>4</sub>, La (L<sub>a</sub>, LIFH, 130-139) - LaPO<sub>4</sub>, Co (K<sub>a</sub>, LIFH, 94-109) - Co, Zn (K<sub>a</sub>, LIF, 308-372) - gahnit, Cu (K<sub>a</sub>, LIF, 214-253) - kuprit, Fe (K<sub>a</sub>, LIF, 225-297) - olivín, Ti (K<sub>a</sub>, LIF, 211-247) - rutil, Ba (L<sub>a</sub>, LIF, 546-864) - barit, Bi (M<sub>a</sub>, PETJ, 310-664) - Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. V tabuľkách uvádzaných v ďalšom texte nie sú zahrnuté prvky, ktorých hodnoty obsahu sú pod detekčným limitom.

## Výsledky

### Supergénne minerály

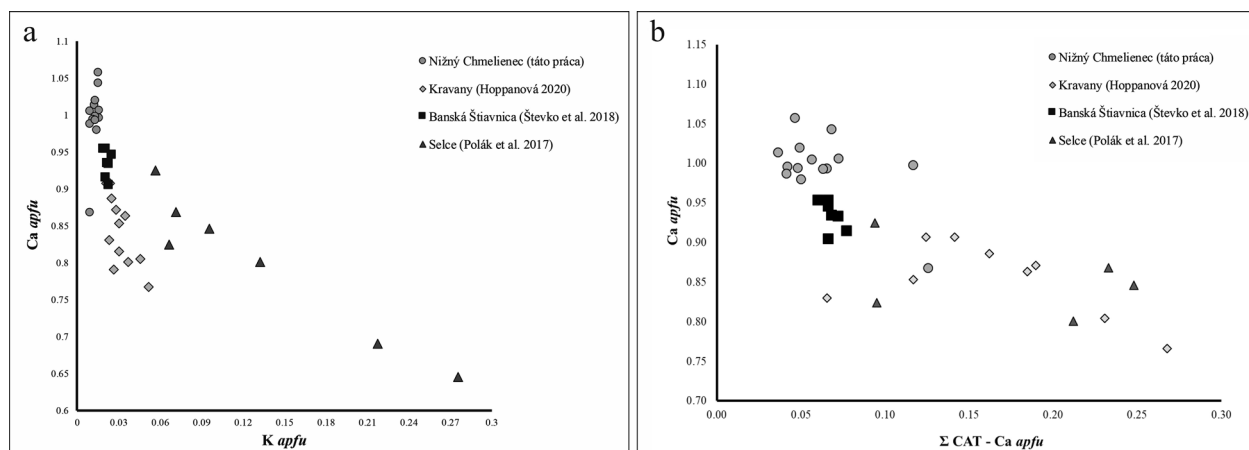
**Uranofán** bol identifikovaný IR spektroskopiou a WDS analýzami. Tvorí hlavnú súčasť žltých/žltozelených kryštálických kôrok na puklinách hornín, alebo vystupuje samostatne. Vytvára ľadvinovité agregáty a nátekovité povlaky, alebo kôrky na plochách (0.1 × 0.5 cm). Sfarbenie uranofánu je v rôznych odtieňoch žltej, alebo oranžovo-sýtooranžové (obr. 2a, b). Jeho globulárne útvary pozostávajú z vejárovitých (resp. snopcovitých) agregátov

**Tabuľka 1** Výsledky infračerveného a Ramanovho spektra uranofánu

a (táto práca)	b (táto práca)	c (táto práca)	Frost et al. (2006 a)	Frost et al. (2006 b)	Frost et al. (2006 b)	Frost et al. (2006 b)	Frost et al. (2006 a)	Colmenero et al. (2018)
Nižný Chmelienc	Nižný Chmelienc	Nižný Chmelienc	Shaba, Kongo	Shaba, Kongo	Poison Canyon, Nové Mexico	Eagle Pass, West Texas	Shaba, Kongo	
IR pozícia (cm <sup>-1</sup> )	IR pozícia (cm <sup>-1</sup> )	IR pozícia (cm <sup>-1</sup> )	IR pozícia (cm <sup>-1</sup> )	IR pozícia (cm <sup>-1</sup> )	IR pozícia (cm <sup>-1</sup> )	IR pozícia (cm <sup>-1</sup> )	Raman pozícia (cm <sup>-1</sup> )	Raman pozícia (cm <sup>-1</sup> )
-	-	-	-	3749	-	-	-	-
-	-	-	-	-	3696	3693.6	-	-
-	-	-	-	-	3619	3614.3	-	-
-	-	-	3546	3550	3581	3540	-	-
-	-	-	-	-	3526	-	-	-
-	-	-	-	-	3524	-	-	-
3495	-	3493	-	-	-	3495	3492	3485
-	-	-	-	-	3435	3424	3463	3478
3407	3408	3409	3407	3409	3403	-	-	-
-	-	-	-	-	3392	-	-	-
-	-	-	-	-	3371	3365	-	3359
-	-	-	-	-	-	-	-	3357
-	-	3335	-	-	-	3332	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	3295
-	-	-	-	-	-	-	-	3272
-	-	-	-	-	-	-	-	3238
-	-	-	-	-	-	3225	-	3222
-	-	-	-	-	3205	-	3215	-
-	-	-	3177	3175	-	-	-	-
3130	-	3139	-	-	3123	3135	-	3149
-	-	-	-	2957	2956	-	-	-
-	-	-	2920	2921	2922	-	-	-
-	-	-	2918	-	2908	2913	-	-
-	-	-	-	2893	-	-	2900	-
-	-	-	2867	2869	2870	-	-	-
-	-	-	2849	2851	2851	-	-	-
-	-	-	-	-	2830	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	2729	-
2648	2646	26508	-	-	-	-	-	-
-	2516	-	-	-	-	-	-	-
-	2450	-	-	-	-	-	2477	-
-	-	-	-	2235	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	2137	-
-	1795	1797	-	-	-	-	-	-
-	-	-	1665	1665	1666	1668	-	-
1646	-	-	-	-	-	-	-	-
1633	1635	1633	-	-	-	-	-	-
-	-	-	1624	1624	1625	1627	-	-
-	-	-	-	1582	1567	-	-	-
-	-	-	1558	-	-	15548	-	-
1540	-	-	-	1539	-	-	-	-

Tabuľka 1 Výsledky infračerveného a Ramanovho spektra uranofánu - pokračovanie

a (táto práca)	b (táto práca)	c (táto práca)	Frost et al. (2006 a)	Frost et al. (2006 b)	Frost et al. (2006 b)	Frost et al. (2006 b)	Frost et al. (2006 a)	Colmenero et al. (2018)
Nižný Chmelienec	Nižný Chmelienec	Nižný Chmelienec	Shaba, Kongo	Shaba, Kongo	Poison Canyon, Nové Mexico	Eagle Pass, West Texas	Shaba, Kongo	
IR pozícia (cm <sup>-1</sup> )	IR pozícia (cm <sup>-1</sup> )	IR pozícia (cm <sup>-1</sup> )	IR pozícia (cm <sup>-1</sup> )	IR pozícia (cm <sup>-1</sup> )	IR pozícia (cm <sup>-1</sup> )	IR pozícia (cm <sup>-1</sup> )	Raman pozícia (cm <sup>-1</sup> )	Raman pozícia (cm <sup>-1</sup> )
-	-	-	1530	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1462	1460	-	-	-
-	-	-	-	1438	1430	-	-	-
1412	-	1413	1420	-	-	-	-	-
-	1404	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	1377	-	-	-
-	-	-	1323	-	1326	-	-	-
-	-	-	1284	1292	-	1297	-	-
-	-	-	-	-	1278	-	-	-
1207	-	1200	-	-	-	-	-	1222
1151	-	1161	1145	1145	1144	1146	-	1146
-	-	-	-	-	-	-	1005	-
992	998	999	-	996	990	-	-	-
-	-	-	989	987	-	989	-	-
-	-	-	-	-	-	-	964	-
-	-	-	-	-	-	-	961	958
-	-	-	-	-	-	945	950	942
9230	932	932	932	931	936	923	-	-
-	-	-	915	914	9167	-	-	-
-	-	-	-	-	878	880	886	884
-	-	-	-	856	-	852	-	857
835	847	846	833	838	841	836	839	837
-	-	-	827	825	829	829	-	813
-	-	-	-	800	796	-	797	804
-	-	-	792	-	-	-	793	-
-	780	-	-	-	-	786	-	776
768	-	768	767	-	766	766	-	766
-	-	-	-	764	-	763	-	760
-	-	-	740	758	758	-	-	-
-	-	-	-	-	733	-	-	-
714	712	712	-	-	-	-	711	717
-	-	-	-	-	-	697	-	686
654	-	666	653	653	659	655	-	-
-	613	603	-	-	-	-	-	618



Obr. 5 a) Závislosť obsahov prvkov v kationovej pozícii v uranofánoch zo Slovenska. a) Závislosť obsahu Ca vs. K (apfu). b) Závislosť obsahu Ca vs. ostatné prvky (apfu).

jemných ihlicovitých až vláknitých kryštálov s dĺžkou okolo 20  $\mu\text{m}$  (obr. 3a, b). Vystupuje v paragenetickej asociácii so vzácnejším baritom, zálesitom a (meta)zeuneritom.

Infračervené spektrá uranofánu z Nižného Chmeliencia (obr. 4a - c) mali vzhľadom na menšie množstvo materiálu a tesnú asociáciu s inými minerálnymi fázami (nedokonalá separácia) mierne odchýlky v porovnaní s publikovanými spektrami v prácach Čejka, Urbanec (1990), Čejka (in Burns, Finch 1999) a Frost et al. (2006 a, b). Porovnanie výsledkov IR analýz s údajmi vybraných prác prehľadne uvádza tabuľka 1. Najintenzívnejší pás na pozíciách oblasti 850 - 760  $\text{cm}^{-1}$  je v zmysle prác Frost et al. (2006 a, b) a Čejka (in Burns, Finch 1999) priradený valenčným vibráciám  $\nu_3(\text{UO}_2)^{2+}$ . Z vlnovej dĺžky týchto pásov (835  $\text{cm}^{-1}$ , 847  $\text{cm}^{-1}$ , 845  $\text{cm}^{-1}$ ) bola na základe vzťahu publikovaného v práci Bartletta a Cooneyho (1989) vypočítaná dĺžka väzby U-O v uranyle: 1.83 Å, ktorá korešpon-

duje s publikovanými údajmi (1.80 Å). Je v dobrej zhode i s údajmi uranofánu zo Seliec (hodnota pásu: 835  $\text{cm}^{-1}$ ; hodnota U-O v uranyle: 1.82 Å; Polák et al. 2016). Pásky vo vlnovej dĺžke 1000 až 900  $\text{cm}^{-1}$  sú náznakom prítomnosti antisymetrických valenčných vibrácií  $\nu_3(\text{SiO}_4)^{4-}$  (Čejka in Burns, Finch 1999; Frost et al. 2006 a, b). V infračervených spektrách uranofánu možno pozorovať i pásky na pozíciách 1150 - 1199  $\text{cm}^{-1}$ , ktoré súvisia so symetrickou valenčnou vibráciou  $\nu_1(\text{SiO}_4)^{4-}$  (Chernorukov, Kortikov 2002). Ako vo svojej práci uvádza Čejka (in Burns, Finch 1999), pásky na pozíciách 600 - 560  $\text{cm}^{-1}$  dokumentujú symetrické ohýbanie  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ . Výsledky infračerveného spektra uranofánu z Nižného Chmeliencia pozitívne korelujú s týmto údajom. Prítomnosť vody (napínanie valenčnej vibrácie O-H väzby) v uranofáne charakterizujú pásky v oblasti 3550 - 3100  $\text{cm}^{-1}$ . Najintenzívnejšie pásky tejto oblasti (3407  $\text{cm}^{-1}$ , 3408  $\text{cm}^{-1}$ , 3409  $\text{cm}^{-1}$ ) študované-

**Tabuľka 2** Chemické zloženie uranofánu z rudného výskytu Východná - Nižný Chmelienc

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
K <sub>2</sub> O	0.16	0.10	0.15	0.14	0.17	0.14	0.16	0.15	0.18	0.11	0.15	0.13	0.11	0.15
MgO	0.08	0.29	0.04	0.08	0.04	0.07	0.02	0.05	0.07	0.01	0.08	0.06	0.01	0.08
CaO	6.59	5.50	6.55	6.64	6.64	5.81	6.71	6.70	6.67	6.69	6.67	6.74	6.59	6.64
BaO	0.00	0.15	0.03	0.00	0.25	0.19	0.27	0.00	0.00	0.13	0.02	0.25	0.00	0.20
FeO	0.06	0.09	0.00	0.05	0.09	0.04	0.01	0.12	0.04	0.20	0.64	0.23	0.14	0.07
UO <sub>3</sub>	71.23	66.76	70.12	70.47	70.66	58.46	71.16	70.00	70.63	70.55	68.01	71.72	70.71	70.73
SiO <sub>2</sub>	13.47	12.96	13.00	12.86	12.68	10.77	11.32	12.89	13.49	13.21	13.48	13.55	13.49	13.30
H <sub>2</sub> O*	11.76	11.78	11.72	11.65	11.66	11.81	11.33	11.73	11.79	11.74	12.04	11.76	11.76	11.75
Σ hm. %	103.35	97.63	101.61	101.89	102.19	87.29	100.98	101.64	102.87	102.64	101.09	104.44	102.81	102.92
atómové koeficienty														
K <sup>+</sup>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg <sup>2+</sup>	0.02	0.06	0.01	0.02	0.01	0.02	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.02
Ca <sup>2+</sup>	0.98	0.87	0.99	1.01	1.01	1.04	1.06	1.02	1.00	1.01	1.00	0.99	0.99	0.99
Ba <sup>2+</sup>	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
Fe <sup>2+</sup>	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.07	0.03	0.02	0.01
U <sup>6+</sup>	2.08	2.07	2.09	2.11	2.10	2.06	2.20	2.09	2.07	2.08	2.00	2.07	2.08	2.07
Σ CAT	1.02	0.96	1.01	1.05	1.06	1.10	1.10	1.05	1.03	1.05	1.10	1.05	1.02	1.04
Si <sup>4+</sup>	1.87	1.91	1.84	1.83	1.79	1.80	1.66	1.83	1.88	1.85	1.88	1.86	1.89	1.86
OH*	0.59	0.36	0.76	0.80	0.95	0.87	1.61	0.79	0.53	0.71	0.55	0.66	0.52	0.65

Normalizované na 5 atómov. Obsah H<sub>2</sub>O dopočítaný na základe ideálneho vzorca uranofánu a nábojovej bilancie.



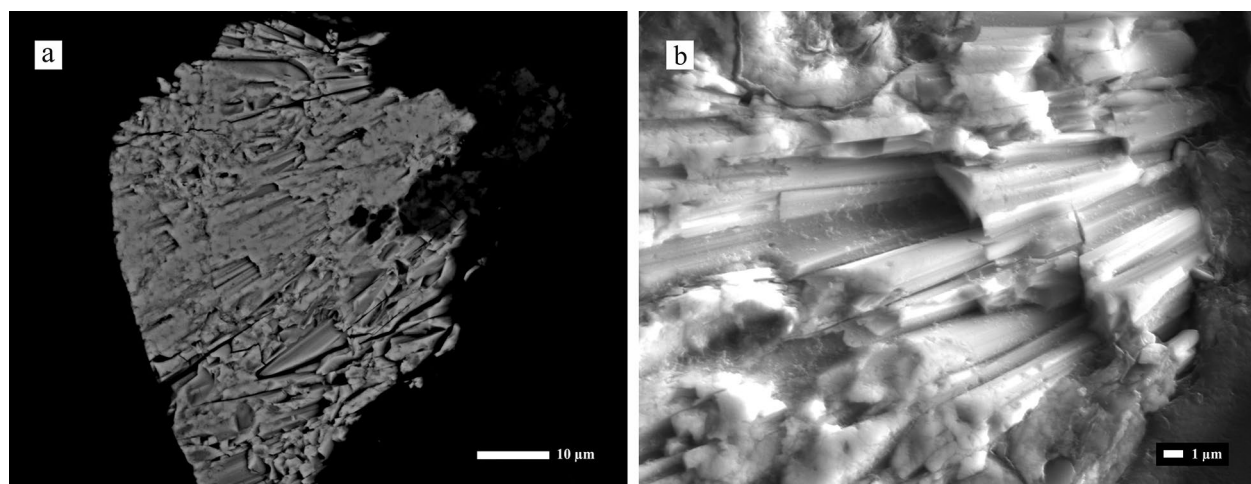
**Obr. 6** Detailný pohľad na kryštalické povlaky (meta)zeuneritu. Foto: E. Hoppanová.

**Tabuľka 3** Mikroanalýzy (meta)zeuneritu z lokality Východná - Nižný Chmelienec

	1	2	3	4	5
K <sub>2</sub> O	0.13	0.12	0.11	0.19	0.11
CaO	0.04	0.04	0.05	0.23	0.01
BaO	0.00	0.13	0.17	0.00	0.00
FeO	0.07	0.06	0.12	0.13	0.18
CoO	0.04	0.05	0.00	0.02	0.05
CuO	6.19	5.80	4.65	6.13	5.59
ZnO	0.00	0.05	0.05	0.04	0.00
TiO <sub>2</sub>	0.09	0.01	0.00	0.00	0.03
UO <sub>3</sub>	64.71	65.28	65.25	65.36	64.62
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.11	0.07	0.06	0.04	0.06
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24.45	23.34	23.64	24.10	25.56
SO <sub>3</sub>	0.01	0.02	0.04	0.01	0.00
H <sub>2</sub> O*	24.13	23.46	23.33	23.88	24.40
Σ hm. %	119.97	118.43	117.47	120.13	120.61
atómové koeficienty					
K <sup>+</sup>	0.03	0.02	0.02	0.04	0.02
Ca <sup>2+</sup>	0.01	0.01	0.01	0.04	0.00
Ba <sup>2+</sup>	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
Fe <sup>2+</sup>	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
Co <sup>2+</sup>	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01
Cu <sup>2+</sup>	0.72	0.69	0.55	0.71	0.64
Zn <sup>2+</sup>	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
Ti <sup>4+</sup>	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
U <sup>6+</sup>	2.09	2.15	2.16	2.11	2.07
Σ CAT	2.86	2.90	2.78	2.92	2.76
P <sup>5+</sup>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
As <sup>5+</sup>	1.97	1.91	1.95	1.94	2.04
S <sup>6+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ AN	1.98	1.93	1.96	1.95	2.04
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0.22	0.00	0.35	0.01	0.62
Normalizované na 12 kyslíkov. Obsah H <sub>2</sub> O dopočítaný na základe ideálneho vzorca (meta)zeuneritu.					

**Tabuľka 4** Chemické zloženie zálesítu z lokality Východná - Nižný Chmelienec

	1	2	3	4	5	6	7
CaO	4.64	4.18	4.44	3.83	4.03	5.22	4.73
FeO	0.51	0.45	0.50	0.52	0.41	0.42	0.46
ZnO	0.21	0.22	0.20	0.22	0.24	0.12	0.06
PbO	0.05	0.01	0.00	0.06	0.14	0.10	0.01
UO <sub>2</sub>	1.27	1.42	1.04	1.59	0.71	1.01	1.33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.19	0.14	0.08	0.41	0.85	0.28	0.09
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.03	0.13	0.20	0.00	0.05	0.08
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.06	3.14	2.73	3.34	3.67	2.99	3.07
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	0.25	0.50	0.21	0.15	0.18	0.19
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.46	0.50	0.52	0.78	0.64	0.55	0.57
CuO	43.89	42.88	43.16	43.74	43.43	44.51	45.21
SiO <sub>2</sub>	0.56	0.58	0.43	0.89	0.49	0.60	0.56
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.13	0.08	0.09	0.17	0.10	0.09	0.12
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	28.67	27.00	31.11	28.58	32.07	33.51	30.70
SO <sub>3</sub>	0.04	0.04	0.27	0.16	0.03	0.10	0.07
H <sub>2</sub> O*	15.28	15.24	15.27	15.29	15.26	15.33	15.26
Σ hm. %	99.16	96.16	100.47	99.99	102.22	105.06	102.51
atómové koeficienty							
Ca <sup>2+</sup>	0.87	0.81	0.85	0.73	0.77	0.95	0.86
Fe <sup>2+</sup>	0.07	0.07	0.07	0.08	0.06	0.06	0.07
Zn <sup>2+</sup>	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.01	0.01
Pb <sup>2+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
U <sup>6+</sup>	0.05	0.06	0.04	0.06	0.03	0.04	0.05
Al <sup>3+</sup>	0.02	0.01	0.01	0.04	0.09	0.03	0.01
Ti <sup>4+</sup>	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.01	0.01
Y <sup>3+</sup>	0.14	0.15	0.13	0.16	0.17	0.14	0.14
Nd <sup>3+</sup>	0.01	0.01	0.02	0.01	0	0.01	0.01
Dy <sup>3+</sup>	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
Σ Y+REE	0.16	0.17	0.16	0.19	0.19	0.17	0.17
Cu <sup>2+</sup>	5.79	5.84	5.82	5.85	5.82	5.73	5.83
Si <sup>4+</sup>	0.21	0.23	0.15	0.31	0.16	0.19	0.19
P <sup>5+</sup>	0.02	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02
As <sup>5+</sup>	2.76	2.75	2.77	2.62	2.82	2.78	2.77
S <sup>6+</sup>	0.01	0.01	0.07	0.04	0.01	0.02	0.02
OH	5.08	5.1	5.21	5.13	5.19	5.11	5.12
H <sub>2</sub> O	3	3	3	3	3	3	3
Normalizované na 10 atómov. H <sub>2</sub> O* - obsah vody bol vypočítaný na základe ideálneho vzorca zálesítu a vyrovnania nábojov.							

**Obr. 7** a) Agregát ihlicovitých kryštálov zálesítu. b) Detail obrázku a. BSE foto: T. Mikuš.



ho uranofánu sú takmer identické s hodnotou pásu ( $3407\text{ cm}^{-1}$ ), ktorú uvádzajú Frost et al. (2006 a, b) a Čejka (in Burns, Finch 1999). Dĺžka vodíkovej väzby vypočítaná na základe vzťahu publikovaného Libowitzky (1999), sa pohybovala v rozmedzí  $2.67 - 2.99\text{ \AA}$ . V porovnaní s výsledkami prác Emsley (1980), Čejka, Urbanec (1990), Libowitzky (1999), Čejka (in Burns, Finch 1999) a Polák et al. (2016) možno konštatovať, že ide o slabú vodíkovú väzbu. Pásky na pozíciách  $1800 - 1600\text{ cm}^{-1}$  prislúchajú deformačnej vibrácii  $\nu_2(\delta)$  molekulárnej vody ( $\text{H}_2\text{O}$  s relatívne slabou väzbou v štruktúre), zatiaľ čo pásky v spektrálnej oblasti  $1600 - 1400\text{ cm}^{-1}$  sa objavujú v dôsledku napínania  $\text{H}_2\text{O}$  väzby, súvisia však aj s deformačnou vibráciou ( $\delta$ ) SiOH (Čejka, Urbanec 1990; Chernorukov, Kortikov 2002; Frost et al. 2006 a, b). Nevýrazný pás v oblasti  $2650\text{ cm}^{-1}$  je pravdepodobne prejavom nečistôt organického pôvodu v analyzovanom materiáli.

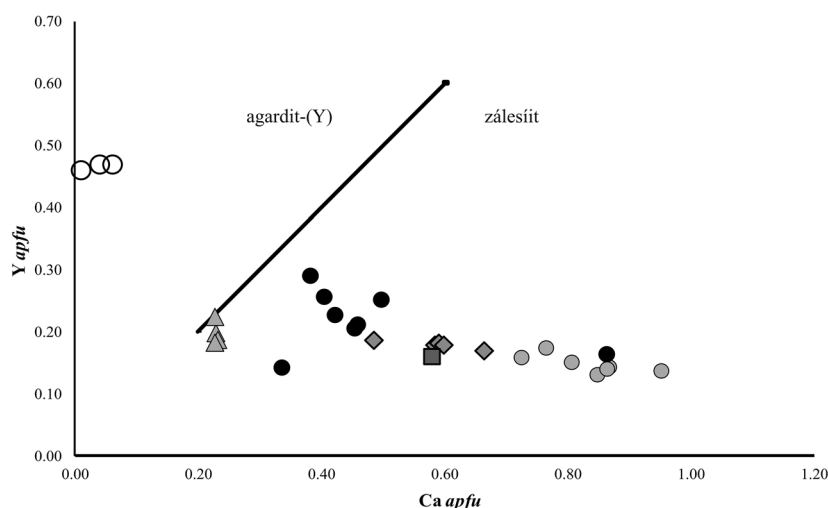
Chemické zloženie uranofánu z Nižného Chmeliencu je uvedené v tabuľke 2 a obrázku 5. Študovaný uranofán je blízky ideálnemu vzorcu  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Stohl, Smith 1981; Viswanathan, Harnett 1986). Okrem dominantných prvkov Ca, Si, U vstupujú na kationovú pozíciu aj menšie množstvá K (do  $0.01\text{ apfu}$ ), Mg ( $0.02\text{ apfu}$ ), Ba (do  $0.01\text{ apfu}$ ) a Fe (do  $0.01\text{ apfu}$ ; tab. 2). Priemerný empirický vzorec (14 bodových WDS analýz) uranofánu z Nižného Chmeliencu možno vyjadriť ako  $(\text{Ca}_{1.0}\text{Mg}_{0.02}\text{K}_{0.01}\text{Fe}_{0.01}\text{Ba}_{0.01})_{\Sigma 1.05}(\text{UO}_2)_{2.08}(\text{SiO}_3\text{OH})_{1.84} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . V porovnaní s uranofánmi z iných lokalít Slovenska možno konštatovať, že obsah Ca je v tomto prípade len minimálne ovplyvnený prítomnosťou draslíka, respektíve iných kationov, na rozdiel napríklad od uranofánu zo Seliec, ktorý sa vyznačuje výraznejšou boltwooditovou substitúciou  $\text{Ca} \leftrightarrow \text{K}$  (Polák et al. 2017; obr. 5). Uranofán z Kravan je zase charakteristický nižším obsahom Ca, ktorý je čiastočne substituovaný draslíkom. Banskooštiavnický uranofán (Števkó et al. 2018) je charakteristický len minoritným obsahom prímies a svojím zložením sa veľmi podobá študovanému uranofánu.

**(Meta)zeunerit** (WDS) tvorí akcesóriu v žltých až žltozelených povlakoch tvorených hlavne uranofánom. Ojedinele vytvára na povrchu hornín samostatné jemné povlaky tabuľkovitých kryštálov (veľkosť do  $0.5\text{ mm}$ ) svetlozelenej až smaragdovozelenej farby s perleťovým leskom (obr. 6), roztrúsené na ploche až  $7 \times 5\text{ cm}$ .

Na základe množstva (a aj veľkosti zŕn) minerálnej fázy nebolo možné stanoviť obsah vody pomocou práškovej röntgenovej difrakcie. Je však

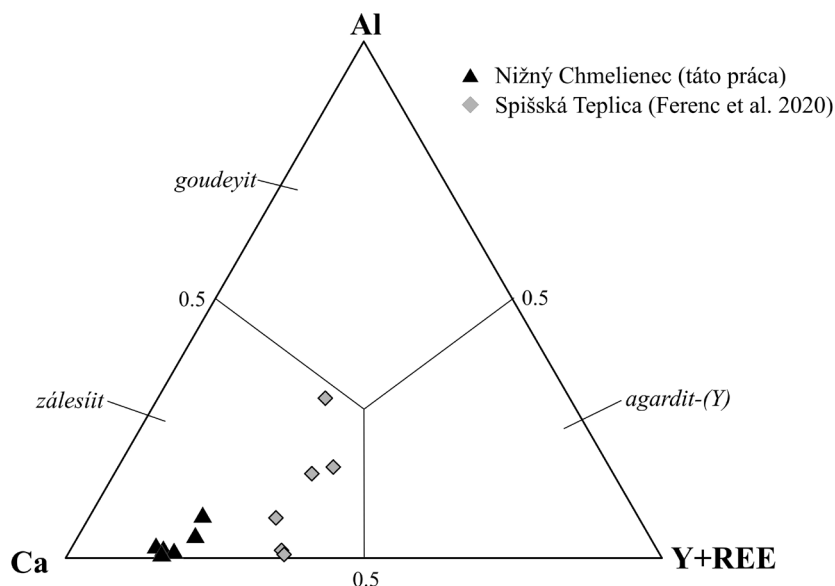
preukázané, že pri bežných atmosférických podmienkach dochádza k dehydratácii zeuneritu za vzniku stabilnejšej metaformy - metazeuneritu. Vzhľadom na uvedený fakt je vyslovene pravdepodobná prítomnosť metazeuneritu.

(Meta)zeunerit bol určený iba pomocou bodových vlnovodisperzných mikroanalýz (tab. 3). Okrem hlavných konštrukčných prvkov (U, As, Cu) boli v študovanom (meta)zeunerite zistené mierne zvýšené obsahy najmä K ( $0.02 - 0.04\text{ apfu}$ ) a Fe ( $0.01 - 0.02\text{ apfu}$ ) v kationovej pozícii. Aniónová pozícia je dominantne obsadená As ( $1.95 - 2.04\text{ apfu}$ ), veľmi nevýrazné je zastúpenie P ( $0.01\text{ apfu}$ ). Priemerné chemické zloženie (meta)zeuneritu z Nižného



- zálesit, Nižný Chmelienc (táto práca)
- ◆ zálesit, Běloves (Sejkora et al. 2019)
- agardit-(Y), Jáchymov (Plášil et al. 2014)
- zálesit, Spišská Teplica (Ferenc et al. 2020)
- zálesit, Lavrion (Pekov et al. 2011)
- △ agardit-(Y) / zálesit, Medvědin (Plášil et al. 2009)

Obr. 8 Závislosť obsahu Ca vs. Y (apfu) študovaného zálesitu v porovnaní s inými minerálmi mixitovej skupiny z vybraných lokalít.



Obr. 9 Chemické zloženie zálesitu zo Slovenska v systéme Al-Ca-Y+REE (apfu).

Chmeliencia (5 bodových WDS analýz) možno charakterizovať ako  $(\text{Cu}_{0.66}\text{K}_{0.03}\text{Fe}_{0.01}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 0.71}(\text{UO}_2)_{2/2.11}[(\text{AsO}_4)_{1.96}(\text{PO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 1.97} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

**Zálesiit** bol zistený pomocou WDS analýz ako ďalšia prímies povlakov a kôrok uranofánu. Tvorí jemné kryštalické agregáty, hniezda, zložené z ihlicovitých kryštálov s dĺžkou do 100  $\mu\text{m}$  (obr. 7a, b). Ide o druhý nález tohto minerálu na Slovensku.

Chemické zloženie minerálov skupiny mixitu možno vo všeobecnosti vyjadriť chemickým vzorcom  $\text{ACu}_6(\text{TO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Olmí et al. 1991). V štruktúrnej pozícii A v tomto prípade jednoznačne prevláda zálesiitová molekula (0.73 - 0.95 *apfu* Ca) nad yttrioagarditovou (0.13 - 0.17 *apfu* Y), plumboagarditovou (0.00 - 0.01 *apfu* Pb) a goudeyitovou (0.01 - 0.09 *apfu* Al). Na aniónovej T-pozícii dominuje As (2.62 - 2.82 *apfu*) a Si (do 0.31 *apfu*), sprevádzané mierne zvýšenými obsahmi S (do 0.07 *apfu*) a P (do 0.03 *apfu*). Priemerné chemické zloženie (tab. 4) zálesiitu z Nižného Chmeliencia možno na základe

**Tabuľka 5** Chemické zloženie baritu z rudného výskytu Východná - Nižný Chmelienc

	1	2
BaO	62.41	62.51
SrO	1.53	1.77
Na <sub>2</sub> O	0.16	0.02
FeO	0.19	0.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.23	0.00
SO <sub>3</sub>	35.15	36.04
$\Sigma$ hm. %	99.67	100.38
atómové koeficienty		
Ba <sup>2+</sup>	0.93	0.92
Sr <sup>2+</sup>	0.03	0.04
Na <sup>+</sup>	0.01	0.00
Fe <sup>3+</sup>	0.01	0.00
Al <sup>3+</sup>	0.01	0.00
S <sup>6+</sup>	1.00	1.01
$\Sigma$ kat.	1.00	0.96
Ba/S	0.93	0.91
Cat/S	1.00	0.95

Empirický vzorec bol prepočítaný na 4 kyslíky.

siedmich bodových WDS analýz vyjadriť nasledovným empirickým vzorcom:  $(\text{Ca}_{0.83}\text{REE}_{0.18}\text{U}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Ti}_{0.01})_{\Sigma 1.10}(\text{Cu}_{5.81}\text{Fe}_{0.06}\text{Zn}_{0.02})_{\Sigma 5.90}[(\text{AsO}_4)_{2.75}(\text{SiO}_4)_{0.21}(\text{PO}_4)_{0.02}(\text{SO}_4)_{0.03}]_{\Sigma 3.01}(\text{OH})_{5.10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . V chemickom zložení zálesiitu z Nižného Chmeliencia explicitne dominuje Ca (zálesiitová molekula), na rozdiel od zálesiitu zo Spišskej Teplice, v ktorom je podstatne nižší obsah tejto zložky zapríčinený vyšším obsahom yttrioagarditovej molekuly (Ferenc et al. 2020; obr. 8). Na základe tohto faktu možno zálesiit zo Spišskej Teplice považovať za hraničný typ zálesiitu v systéme mixitovej skupiny minerálov agardit-(Y) - zálesiit (obr. 9).

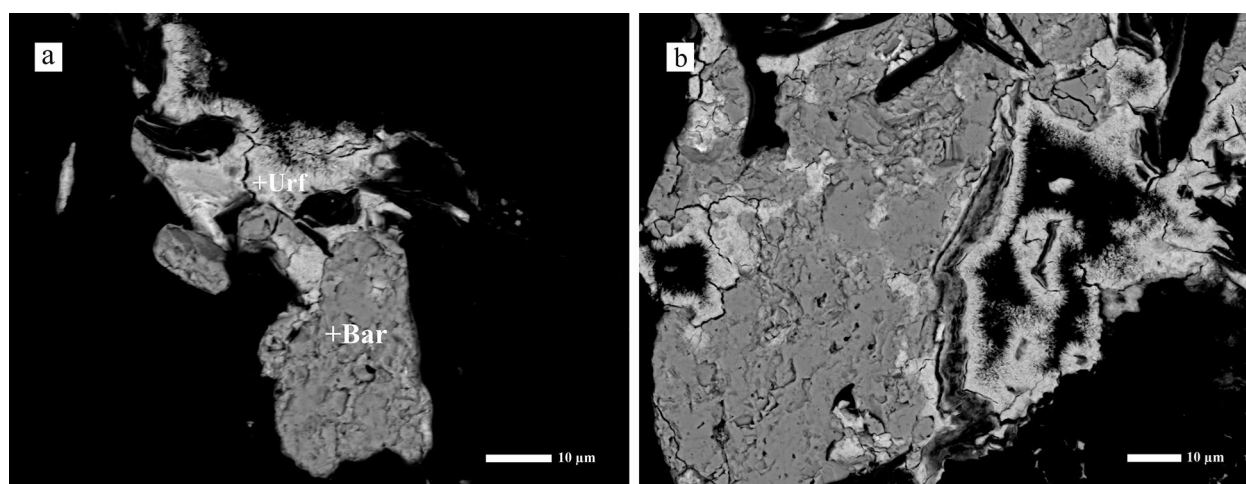
**Malachit** je na študovanej lokalite len podradne rozšíreným minerálom. Identifikovaný bol neštandardizovanou EDS analýzou. Tvorí tenké povlaky svetlozelennej farby na povrchu (plocha max. 0.5 - 1.5  $\text{cm}^2$ ) a na puklinách hornín zložené z drobných ihlicovitých kryštálov dlhých maximálne do 5  $\mu\text{m}$ .

**Barit** (WDS analýza) tvorí alotriomorfné zrná, s veľkosťou do 140  $\mu\text{m}$ , prerastané/zatláčané, miestami lemované uranofánom (obr. 10a, b). Z prímies je relatívne výraznejšie zvýšený iba obsah Sr, obsah ostatných prvkov je nepodstatný (tab. 5). Priemerný empirický vzorec baritu (2 bodové WDS analýzy) z Nižného Chmeliencia je  $(\text{Ba}_{0.92}\text{Sr}_{0.04}\text{Na}_{0.01}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 0.98}(\text{SO}_4)_{1.01}$ .

## Diskusia a záver

Študovaná asociácia U-Cu supergénnych minerálov je reprezentovaná uranofánom, (meta)zeuneritom, malachitom, v menšej miere sú zastúpené barit a zálesiit. Goethit je pomerne hojný v podradných množstvách (nebol predmetom tohto štúdia). Minerály uranylu vznikli supergénou alteráciou primárneho uraninitu (a sprievodných rudných i nerudných minerálov), v prostredí reliktu starej rudnej haldy na výskute Východná - Nižný Chmelienc.

Uranofán ( $\text{U}^{6+}$  silikát) je jedným z najbežnejších uranových minerálov typickým pre supergénne zóny uranových ložísk a výskytov (rozšírenie na viac ako 920 lokalitách po celom svete; databáza mindat.org; Frondel 1958; Stohl, Smith 1981; Viswanathan, Harnett 1986). V rámci Slovenska bol doposiaľ identifikovaný na štyroch lokalitách vrátane študovaného výskytu: na ložisku stratiformnej U-Cu-Pb mineralizácie v permských pieskovochoch Kravany (Kozie Chrby); na výskute U-Cu mineralizácie v permských arkózach neďaleko obce Selce (Starohor-



**Obr. 10** a) Barit (Bar) zatláčaný uranofánom (Urf). b) Agregáty ihlicovitých kryštálov uranofánu (svetlosivý) lemujúce agregát baritu (tmavosivý). BSE foto: T. Mikuš.

ské vrchy) a uranofán viazaný na U mineralizáciu v kremenno-kalcitovo-sulfidickej žile vyvinutej v hydrotermálne premenenom granodiorite v Banskej Štiavnici (Koděra 1974; Rojkovič 1997; Ferenc et al. 2003; Polák et al. 2016; Števkó et al. 2018; Hoppanová 2020). Uranofán vzniká počas pôsobenia alkalických - neutrálnych zvetrávacích podmienok  $Eh > 0.2$  a pri  $pH \geq 7$  v prostrediach bohatých na  $Si^{4+}$  (Langmuir 1978; Finch, Ewing 1992; Finch, Murakami 1999; Kubatko, Burns 2006; Read et al. 2008; Krivovichev, Plášil 2013; Plášil 2018). Zdrojom Si, K a Ca potrebných pre tvorbu uranofánu na výskyte Východná - Nižný Chmelienec boli vylúhované horninotvorné minerály (sludy, živce, apatit) z arkóz.

Napriek tomu, že sú náleziská zálesítu známe z celého sveta (93 lokalít; mindat.org), vzácné rozšírený zálesít zo študovanej lokality je len druhým analyticky overeným výskytom na Slovensku, po lokalite Spišská Teplica (Ferenc et al. 2020). Zálesít bol na oboch lokalitách rozšírený len v nepatrnom množstve a v mikroskopickej veľkosti. Zdrojom Y, respektíve aj REE, sú bežné akcesórie prítomné v okolitých i hostiteľských horninách (zirkón, monazit, xenotím; Rojkovič 1998). Na základe predpokladov Rojkoviča (1975) však podstatná časť Y pravdepodobne pochádza z uraninitu, ktorý je menej odolný oxidačným procesom ako stabilnejšie a odolnejšie vyššie uvedené akcesórie (Plášil et al. 2009; Sejkora et al. 2019; Ferenc et al. 2020).

Oxidačná zóna rudného výskytu Nižný Chmelienec je len nevyrazne vyvinutá a bol tu zistený len chudobnejší výskyt supergénnych minerálov U-Cu (Hoppanová 2020). Takýto stav naznačujú i staršie práce zamerané na študovanú lokalitu (Drnčík 1969; Rojkovič 1997, 1998). Na základe starších, vyššie uvedených prác je zrejmé, že v supergénej zóne študovaného výskytu sú zastúpené iba uranylové fosfáty (autunit, torbernit). Paradoxom však je, že predložené výsledky výskumu supergénej zóny rudného výskytu Východná - Nižný Chmelienec naopak preukázali fundamentálny výskyt práve silikátov uránu (reprezentovaných uranofánom) a len minoritné zastúpenie skupiny uranylových arzenátov (zeunerit/metazeunerit). V zmysle prác Dall'Aglio et al. (1974), Belova (1975, 2000), Finch, Murakami (1999) a Krivovichev, Plášil (2013) možno konštatovať, že vznik a vývoj asociácií uranylových minerálov, ako aj ich chemické zloženie a distribúcia, sú podmienené mnohými faktormi (napr. zloženie primárnej mineralizácie, fyzikálno-teplotné parametre hornín, podzemných vôd, klíma, atď.). Proces oxidačných premien primárnych  $U^{4+}$  minerálov (uraninit, coffinit, brannerit...) a členenie supergénej zóny sú detailne podané napríklad v prácach: Černikov (1981), Belova (1975, 2000), Krivovichev, Plášil (2013) a Plášil (2014).

Vznik recentnej supergénej mineralizácie v Nižnom Chmelienci súvisí so zvetrávaním primárnych rudných minerálov U-Cu mineralizácie - najmä sulfidov (pyrit, galenit, chalkopyrit) a uraninitu (Rojkovič 1997, 1998). Uvoľnenie kyseliny sírovej pri rozklade sulfidov spôsobuje rozpúšťanie a oxidáciu uraninitu (obohatenie supergénnych roztokov o mobilný kation  $UO_2^{2+}$ ) a zároveň privádza do roztoku aj mnohé iné prvky a anióny, v tomto prípade Cu, Ca, Si, P, As, Y a i. (Finch, Ewing 1992; Rojkovič 1998; Števkó et al. 2012; Krivovichev, Plášil 2013; Plášil 2014; Ferenc et al. 2018; Hoppanová 2020). Vznik uranylových silikátov (uranofánu) a minerálov skupiny mixitu (zálesít) prítomných na študovanej lokalite, teda môže naznačovať neutralizáciu kyslých supergénnych fluid, prípadne prechod charakteru prostredia do ne-

utrálneho až mierne zásaditého, čo indikuje prítomnosť karbonátov (malachit). Fosfáty/arzenáty uranily (zeunerit/metazeunerit), typické pre kyslé prostredie sú preto vzácnejšie. Uvedený predpoklad modelu vývoja supergénnych zón U rúd výskytu Východná - Nižný Chmelienec je v dobrej zhode so schémou publikovanou v práci Krivovicheva, Plášila (2013).

### Pod'akovanie

*Tento príspevok mohol vzniknúť vďaka finančnej podpore grantových štruktúr VEGA1/0237/18, APVV 19-0065 a projektu ITMS 26210120024 Obnova a budovanie infraštruktúry pre ekologický a environmentálny výskum na UMB. Za podrobné preštudovanie textu a pripomienky, ktoré výrazne skvalitnili rukopis ďakujeme recenzentom Jiřimu Čejkovi a Martinovi Števkovi.*

### Literatúra

- BARTLETT JR, COONEY RP (1989) On the determination of uranium-oxygen bond lengths in dioxouranium (IV) compounds by Raman spectroscopy. *J Mol Struct* 193: 295-300
- BELOVA LN (1975) Zony okislenija gidrotermal'nykh mestorozhdenij urana. 1-173, Nedra, Moskva
- BELOVA LN (2000) Formation conditions of oxidation zones of uranium deposits and uranium mineral accumulations in the gipergeneses zone. *Geol Ore Dep* 42: 103-110
- 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
- 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
- COLMENERO F, TIMÓN V, BONALES LJ, COBOS J (2018) Structural, mechanical and Raman spectroscopic characterization of the layered uranyl silicate mineral, uranophane- $\alpha$ , by density functional theory methods. *Clay Miner* 53: 337-392
- ČEJKA J (1999) Infrared spectroscopy and thermal analysis of the uranyl minerals. In Burns PC, Finch R (ed.) *Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment: 521-622*. Mineral Soc Of America, Washington
- 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
- DALL'AGLIO M, CRAIGINI R, LOCARDI E (1974) Geochemical factors controlling the formation of the secondary minerals of uranium. In: *Formation of Uranium Ore Deposits: 33-48*, International Atomic Energy Agency, Vienna
- DANIEL J (1999) Záverečná správa: Revízná a ukončujúce práce na rádioaktívne suroviny, Čiastková správa: Zhodnotenie geologických prác na U rudy v oblasti stredoslovenských neovulkanitov. Ministerstvo životného prostredia SR, sekcia geológie a prírodných zdrojov. Bratislava URANPRES - s.r.o. Spišská Nová Ves, 195
- DRNČÍK E (1969) O zrudnení typu mednatých pieskocov v perme melafýrovej série na severovýchodných svahoch Nízkych Tatier. *Miner Slov* 1: 7-38
- EMSLEY J (1980) Very strong hydrogen bonding. *Chem Soc Rev* 9: 91-124

- FERENC Š (2002) Uranium mineralization in the Permian volcanic rocks at the Kravany, Kozie chrbty Mts. Western Carpathians, Slovak Republic-information. In: Uranium Deposit: From their genesis to their environmental aspect: 49-52
- FERENC Š (2018) Výskum vybraných genetických typov mineralizácie vo veporskom pásme (veporikum, hronikum). Habilitačná práca. PRF UK, Bratislava, 56
- FERENC Š, BIRŇ A, SEJKORA J, SÝKOROVÁ M (2017) Fosfouranylit z oxidačnej zóny žilnej kremenno-apatitovo-REE-U mineralizácie v Majerskej doline pri Čučme (Slovenské rudohorie, gemerikum). Bull Mineral Petrolog 25: 23-32
- FERENC Š, BIRŇ A, MIKUŠ T, SPIŠIAK J, BUDZÁK Š (2018) Initial replacement stage of primary uranium (U<sup>IV</sup>) minerals by supergene alteration: association of uranyl-oxide hydroxy-hydrates and "calciolepersonnite" from the Krátka Dolina Valley (Gemerská Poloma, Gemeric Unit, Western Carpathians, Slovakia). J Geosci 63: 277-291
- FERENC Š, HOPPANOVÁ E, KOPÁČIK R, MIKUŠ T, BUDZÁK Š (2020) Supergénne minerály stratiformnej U-Cu mineralizácie pri Spišskej Teplici (hronikum, Kozie chrbty, východné Slovensko). Bull Mineral Petrolog 28: 295-306
- FERENC Š, MIKUŠ T, SPIŠIAK J, MILOVSKÁ S (2019) Supergene minerals in quartz ± fluorapatite hydrothermal veins with U-Mo and U-REE mineralization near Čučma (Gemeric Unit, Western Carpathians, eastern Slovakia): preliminary study. In: ONDREJKA M, FRIDRICHOVÁ J (eds.), Mineralogicko-petrologická konferencia Petros 2019, Zborník recenzovaných abstraktov a príspevkov (29.-30. máj 2019): 17-19. UK Bratislava
- FERENC Š, ROJKOVIČ I, MAŤO Ľ (2003) Uranylvé minerály Západných Karpát. Zbor konf Mineralogie Českého masívu a Západných Karpát (Olomouc a Horní Údolí): 17-23. Univerzita Palackého Olomouc
- FINCH R, MURAKAMI T (1999) Systematics and paragenesis of uranium minerals. In: BURNS PC, FINCH R (ed.), Uranium: Mineralogy, Geochemistry, and the Environment: 91-179. Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- FINCH RJ, EWING RC (1992) The corrosion of uraninite under oxidizing conditions. J Nucl Mater 190: 133-156
- FRONDEL C (1958) Systematic mineralogy of uranium and thorium. US Geol Survey Bull 1064: 1-400
- FROST RL, ČEJKA J, WEIER ML, MARTENS WN (2006a) Molecular structure of the uranyl silicates - a Raman spectroscopic study. J Raman Spectrosc 37: 538-551
- FROST RL, ČEJKA J, WEIER ML, MARTENS WN (2006b) Raman spectroscopy study of selected uranophanes. J Mol Struct 788: 115-125
- GAO J, YUAN X (2020) Vibrational investigation of pressure-induced phase transition of hydroxycarbonate malachite Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>. Minerals 10: 14
- 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, 88
- ČERNIKOV AA (1981) Povedenie urana v zone gipergeneza. 1-208, Nedra, Moskva
- CHERNORUKOV NG, KORTIKOV VE (2002) Synthesis and study of Sr[HSiUO<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and Ba[HSiUO<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Radioch 44: 446-451
- KODÉRA M (1974) Mineralógia rádioaktívnych minerálov a ich vzťah k polymetalickej mineralizácii v stredoslovenských neovulkanitoch. MS, ŠGÚDŠ - Geofond Bratislava Eč. 57411
- KOPÁČIK R, FERENC Š (2017) Uránová mineralizácia pri Brezne (veporikum): predbežné výsledky. Zbor konf PETROS 2017 (Bratislava): 24-27. Univerzita Komenského Bratislava
- KRIVOVICHEV S, PLÁŠIL J (2013) Mineralogy and crystallography of uranium. In: Burns PC, Sigmon GE (2013) Uranium: From Cradle to Grave. Canada: Mineralogical Association of Canada Short Courses 43: 15-119
- KUBATKO KA, BURNS PC (2006) A novel arrangement of silicate tetrahedra in the uranyl silicate sheet of oursinite, (Co<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>)[(UO<sub>2</sub>)(SiO<sub>3</sub>OH)]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>. Am Mineral 91: 333-336
- 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
- LANGMUIR D (1978) Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. Geochim Cosmochim Acta 42: 547-569
- LIBOWITZKY E (1999) Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. Monatsh Chem 130: 1047-1059
- 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 11.8. 2020 na adrese <https://www.mindat.org/min-7026.html>
- 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: 487-499
- PEKOV I, CHUKANOV NV, ZADOV AE, VOUDOURIS P, MAGGANAS A, KATERINOPOULOS A (2011) Agardite-(Nd) NdCu<sub>6</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O from the Hilarion Mine, Lavrion, Greece: Mineral description and chemical relations with other members of the agardite-zálesiite solid-solution system. J Geosci 56: 249-255
- PLÁŠIL J (2018) Structural complexity of uranophane and uranophane-β: implications for their formation and occurrence. Eur J Miner 30: 253-257
- PLÁŠIL J, HLOUŠEK J, KASATKIN A (2014) Pozoruhodný výskyt metaťujamunitu a minerálov 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
- POLÁK L, FERENC Š, BIRŇ A, SÝKOROVÁ M (2016) Uranofán zo Seliec pri Banskej Bystrici (Starohorské vrchy, Slovenská republika). Bull Mineral Petrolog 24: 178-182
- POLÁK L, FERENC Š, MIKUŠ T, SEJKORA J (2017) Nové údaje o uranylových mineráloch z lokality Selce pri Banskej Bystrici (severné veporikum, Slovenská republika). Bull Mineral Petrolog 25: 162-169
- READ K, BLACK S, BUCKBY T, HELLMUTH KH, MARCOS N, SIITARI-KAUPPI M (2008) Secondary uranium mineralization in southern Finland and its relationship to recent glacial events. Global Planet Change 60: 253-249
- 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 (1995) Uránová mineralizácia v permských horninách Západných Karpát. Habilitačná práca, Bratislava 1995
- ROJKOVIČ I (1997) Uranium mineralization in Slovakia. 1-117, Comenius University, Bratislava
- ROJKOVIČ I (1998) Stratiformná U-Cu mineralizácia v perme Nízkych Tatier. Miner Slov 30: 66-71
- SEJKORA J, ŠKÁCHA P, ČEJKA J (2019) REE-bohatý zálesíť z Bělovsí u Náchoda (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 27: 297-303
- SPECTRABASE. Prístup 25. 9. 2020 na adrese <http://spectrabase.com/spectrum/ENlrYngNX61>
- 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
- 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. Spectrochim Acta A 58: 2051-2059
- STOHL FV, SMITH DK (1981) The crystal chemistry of the uranyl silicate minerals. Am Mineral 66: 610-625
- ŠTEVKO M, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R (2018) Nové údaje o supergénnych mineráloch z ložiska Banská Štiavnica (Slovenská republika). Bull Mineral Petrolog 26: 90-101
- ŠTEVKO M, SEJKORA J, PLÁŠIL J (2012) Supergénna uránová mineralizácia na ložisku Banská Štiavnica (Slovenská republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 20: 110-120
- 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 Eč. 82752
- VESELÝ Z, BADÁR J (1984) Malá uránová ložiská v Západných Karpatoch. Geol Hydrometal Uran 8: 3-36
- VISWANATHAN K, HARNETT O (1986) Refined crystal structure of beta-uranophane,  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Am Mineral 71: 1489-1493
- VOZÁROVÁ A, VOZÁR J (1988) Late Paleozoic in West Carpathians. 1-314, Geol Inst of D. Štúr, Bratislava