

Fosfouranylit z oxidačnej zóny žilnej kremenno-apatitovo-REE-U mineralizácie v Majerskej doline pri Čučme (Slovenské rudohorie, gemerikum)

Phosphuranylite from the oxidation zone of the vein quartz-apatite-REE-U mineralization at Majerská Valley near Čučma (Slovenské Rudohorie Mts., Gemeric Unit)

ŠTEFAN FERENC^{1)*}, ADRIÁN BIRŇ²⁾, JIŘÍ SEJKORA³⁾ A MARTINA SÝKOROVÁ⁴⁾

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

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

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

⁴⁾Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika

Táto práca je venovaná geológovi RNDr. Ladislavovi Novotnému zo Spišskej Novej Vsi, ktorý sa významne zaslúžil o rozvoj poznania uránových ložísk a výskytov na Slovensku.

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(1): 23-32 ISSN 2570-7337

Abstract

Phosphuranylite was found in quartz vein fragment near the Lower Clement gallery, in Majerská Valley, about 3.5 km to the NE from Čučma village (Rožňava district). Quartz-apatite veins with REE-U mineralization here are localized mainly in Silurian metarhyolites and their volcanoclastics of the Bystrý Potok Formation (Gemic Unit). A rich yellow phosphuranylite form filling of cavities (up to 2 cm) and cracks in the quartz gangue, in spatial association with brannerite. Its colloform aggregates have a boxwork microtexture. The average crystallochemical formula of phosphuranylite is: $K_{1.16}(Ca_{1.15}Ba_{0.01}Fe_{0.02}Pb_{0.09}Al_{0.03}Σ_{1.31})(H_3O)_{2.00}(UO_2)_{6.53}O_4[(PO_4)_{4/3.81}(SiO_4)_{0.18}(AsO_4)_{0.01}Σ_{4.00}] \cdot 8H_2O$. Its main diffraction maxima $d(l)$ are 7.922(100), 5.839(36), 3.962(40), 3.079(55), 2.872(54), unit cell parameters: $a = 15.860(1)$ Å, $b = 13.683(1)$ Å, $c = 17.308(1)$ Å, $V = 3756(1)$ Å³. Infrared vibrational spectra of studied phosphuranylite show the ν_4 (PO₄)³⁻ triply degenerate bending vibration at 491 cm⁻¹; water molecule libration modes at 595; 671; 692; 777 and 796 cm⁻¹; the ν_3 (UO₂)²⁺ antisymmetric stretching vibration at 908 cm⁻¹; the ν_3 (PO₄)³⁻ triply degenerate antisymmetric stretching vibration at 1002; 1044; 1084 cm⁻¹; the δ H₂O bending vibration at 1627 cm⁻¹ and ν OH stretching vibrations at 3228; 3350 and 3405 cm⁻¹. Weak bands at 2886 and 2837 cm⁻¹ may be assigned to organic impurities. The calculated U-O bond length 1.78 Å corresponds to short U-O bonds in phosphuranylite. In mineral structure are present weak hydrogen bonds $d(H \cdots O)$ 1.81 to 1.93 Å. Any assignment of infrared bands to H₃O⁺ ions remains open. Botryoidal uraninite aggregates were entirely replaced by uranyl-oxide hydroxy-hydrates. These were subsequently replaced by phosphuranylite under the slightly acidic to the slightly alkaline (nearly neutral) environment.

Key words: phosphuranylite, uranium mineralization, supergene zone, uraninite oxidation, uranyl minerals, Gemeric Unit, Western Carpathians

Obdrženo: 8. 12. 2016; přijato: 11. 7. 2017

Úvod

V posledných rokoch je všeobecne vo svete aj na Slovensku pozorovateľný neustále sa zvyšujúci záujem mineralógov o oxidačné zóny ložísk, najmä rudných surovín (ťažké a toxické prvky). Cieľom týchto výskumov je dokonalé poznanie procesov zániku primárnych minerálov ložiska, zrodu nových - supergenných minerálov a ich ďalšieho „života“. Získané poznatky sú veľmi dôležité z hľadiska objasnenia migrácie najrôznejších prvkov v životnom prostredí, ale aj z hľadiska optimálnych návrhov stabilizácie či neutralizácie potenciálnych environmentál-

nych rizík spätých s ťažbou rúd, respektíve depóniami po ich ťažbe či spracovaní. Jedným z takýchto „kritických“ prvkov je aj urán, ktorý je v prírode veľmi dobre mobilný.

Územie Slovenska je bohaté na menšie ložiská a výskyty U rúd. Ich najvýznamnejšie akumulácie sú viazané najmä na permské vulkanosedimentárne komplexy v gemeriku (Novoveská Huta, Kurišková...), hroniku (Kravany, Vikartovce...) a tatriku (Kálnica, Selec). Výskyty mineralogického až ložiskového charakteru sú známe napríklad v permských a spodnotriasových sedimentoch veporika a zemplinika (Podbrezová, Brezno, Ladmovce), staršom

paleozoiku gemerika (Čučma, Gemerská Poloma, Hnilec, Prakovce...), respektíve v pegmatitoch tatrika (Dúbrava). Komplexný obraz U mineralizácie na Slovensku podáva vo svojej práci Rojkovič (1997).

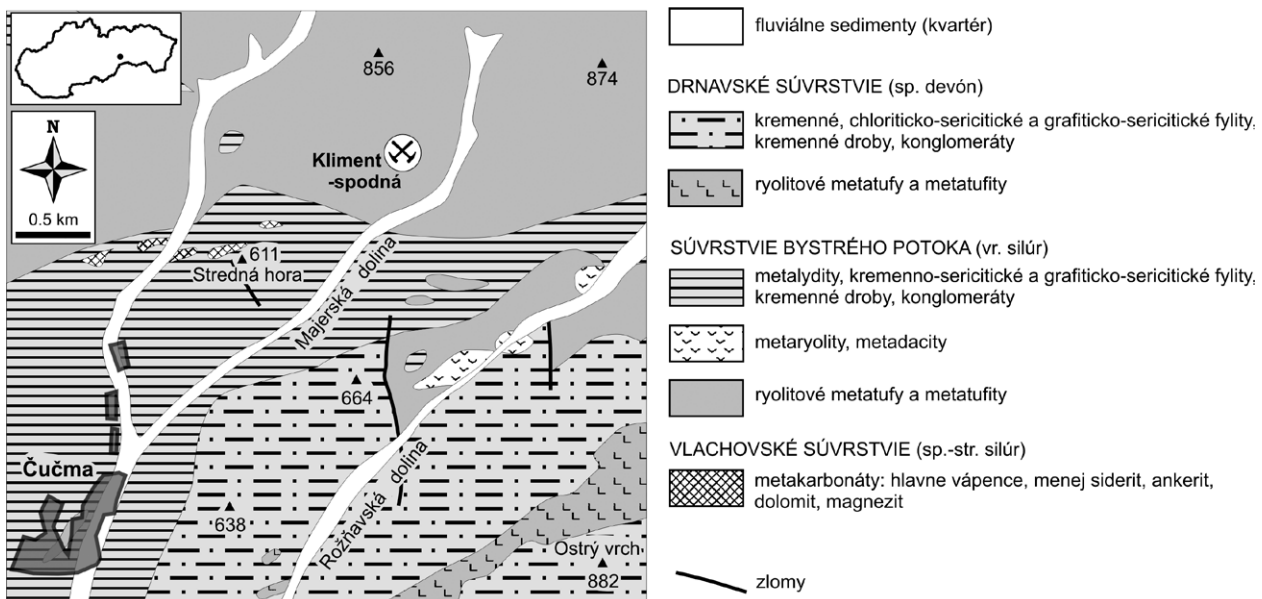
V rámci štúdia oxidačnej zóny U mineralizácie bolo v slovenskej časti Karpát opísaných niekoľko uranylových minerálov, hoci viac-menej sa nachádzali na okraji záujmu mineralógov. Najrozšírenejšími sú *autunit*, *torbernit* respektíve ich meta- formy, ktoré boli opísané zo značného množstva lokalít: Novoveská Huta, Kropachy, Prakovce, Čučma, Hnilec, Gemerská Poloma, Kravany, Vikartovce, Východná, Selce (okres Banská Bystrica), Kálnica a inde. *Sabugalit* bol zistený v Gemerskej Polome a pri Brezne, *metasaléit* v Selciach (okres Banská Bystrica). *Zeunerit/metazeunerit* sa vyskytuje v Kálnici, Novoveskej Hute, Prakovciach a Selciach (okres Banská Bystrica). V Západných Karpatoch neobvyklá asociácia uranylových minerálov: *natrium-zippeit*, *zinok-zippeit*, *andersonit* a *zellerit*, bola nájdená v Banskej Štiavnici. *Uranofán* vystupuje v oxidačnej zóne U mineralizácie v Kravanoch a Selciach (okres Banská Bystrica). *Iantinit* bol opísaný v Novoveskej Hute, pri Hnilčíku a spomína sa v súvislosti s U mineralizáciou pri Hnúšti. Iba orientačne sú identifikované *carnotit* a *tujamunit* z Novoveskej Huty, *fourmarierit* z Gemerskej Polomy, *uranopilit* z Hnilca, *trögerit* resp. *kahlerit* z Prakoviec a *bolwoodit* zo Seliec pri Banskej Bystrici (Kantor 1959; Drnzík 1965; Arapov et al. 1984; Koděra et al. 1986 - 1990; Rojkovič 1968, 1997; Ferenc et al. 2003; Ďuďa, Ozdín 2012; Števkó et al. 2012; Polák et al. 2015; Polák 2016; Kopáček, Ferenc 2016; Polák et al. 2016).

Z uvedeného prehľadu vyplýva, že fosfáty a menej arzenáty uranylu sú najrozšírenejšími supergénnymi minerálmi na výskytoch U mineralizácie v slovenských Karpatoch. V zrudnom materiáli z Majerskej doliny pri Čučme sa podarilo identifikovať ďalší z palety uranylových fosfátov - fosfouranylit. Predložený príspevok je venovaný bližšiemu mineralogickému opisu tejto zaujímavej minerálnej fázy.

Geologicko-mineralogická charakteristika lokality

Vzorka s fosfouranylitom bola odobratá zo sutinového materiálu v blízkosti štólne spodná Kliment, na pravom svahu Majerskej doliny pri Čučme. Lokalita sa nachádza asi 7 km na SSV od okresného mesta Rožňavy, 3.5 km na SV od centra obce Čučma, 700 m na JJV od kóty 856 m (Lázpatak), v nadmorskej výške asi 650 m (obr. 1). Geografické koordináty výskytu sú E 20° 34' 13'' a N 48° 43' 5''.

Širšie okolie výskytu (resp. Majerskej doliny) leží v staropaleozoickom vulkanogénnom (ryolit-dacitovom) flyši gelnickej skupiny gemerika (Snopko, Ivanička 1978; Ivanička et al. 1989), ktorého vznik je spojený s aktívnym okrajom Gondwany (Vozárová 1993; Putiš et al. 2008). Sedimentárne, ako aj vulkanické horniny podľahli regionálnej metamorfóze v podmienkach chloritovej zóny fácie zelených bridlíc (Faryad 1991a,b). Na geologickej stavbe Majerskej doliny a jej okolia sa podieľajú všetky tri súvrstvia gelnickej skupiny (sensu Bajaník et al. 1983; Ivanička et al. 1989): vlachovské súvrstvie (sp. - str. silúr), súvrstvie Bystrého potoka (vr. silúr) a spodnovevonské drnavské súvrstvie (obr. 1). V zobrazenom území má najväčšie uplatnenie súvrstvie Bystrého potoka reprezentované hlavne lyditmi, kremenno-sericitickými, alebo grafitickými fylitmi a metamorfovanými ryolitmi, dacitmi s príslušnými pyroklastikami. Hoci, podľa geologických máp je súvrstvie Bystrého potoka stratigraficky zaraďované do silúru, U-Th SHRIMP datovania zirkónu z magmatických hornín tohto súvrstvia (465.8 ± 1.5 Ma) zodpovedajú strednému až vrchnému ordoviku (Putiš et al. 2008; Vozárová et al. 2010). Podľa koncepcie Greculu et al. (2009, 2011) sú ryolitové metapyroklastiká (tzv. porfyroidy) súvrstvia Bystrého Potoka zaradené do smolnickeho súvrstvia a horniny sú prezentované ako očkate až rulovité metapelity, kvarcitu a kvarcitickej ruly, metasedimenty sú začlenené do betliarskeho súvrstvia. Drnavské súvrstvie tvorené kremenými, chloriticko-sericitickými, alebo grafiticko-sericitickými fylitmi s vložkami kyslých metapyroklastík definujú Grecula et al. (2009, 2011) ako betliarske súvrstvie. Metakarbonáty vlachovského súvrstvia sú Greculom et al. (2009, 2011) považované tiež za súčasť betliarskeho súvrstvia. Títo autori uvádzajú stratigrafický rozsah smolnickeho ako aj betliarskeho súvrstvia ordovik až devón.



Obr. 1 Schéma geologickej stavby okolia Majerskej doliny pri Čučme (podľa: Bajaník et al. 1984) s vyznačením lokality nálezu fosfouranylitu.

V okolí Čučmy sa v minulosti ťažili najmä hydrotermálne žily s Sb mineralizáciou. Malého rozsahu, ale o to zvlášť charakteristickejšie je polygénne Mn zrudnenie viazané na šošovky karbonátov. Ďalší svojrázny prvok oblasti predstavujú kremenno-apatitové žily s REE-U mineralizáciou. Žily sú vyvinuté v prostredí staropaleozoických rhyolitových metatufov, menej v čiernych a sericitických fylitoch. Najdôležitejšou štruktúrou je asi 1700 m dlhá žila (Kutačka) so šošovkovitým vývojom, smeru SV - JZ a s úklonom 65° k JV, ktorá vystupuje 100 - 150 m v podloží (severne od) žíl s Sb mineralizáciou (Gabriela-Heinrich, Jozef). Jej hrúbka sa pohybuje v rozsahu 0.5 - 3 m. Menej významné žily vystupujú na pravom svahu Majerskej doliny a na hrebeni Rozgangu, medzi Majerskou a Rožňavskou dolinou. Žilný materiál (kremeň + apatit) obsahuje 5 - 9 % P_2O_5 , 0.6 % Y, 0.1 - 0.3 % La, 0.01 % Yb a 0.001 % Gd (Tréger 1973). Rojkovič et al. (1999) uvádzajú nasledovné obsahy najvýznamnejších prvkov: 2.42 - 5.62 % P_2O_5 , 68 - 1700 ppm U, 116 - 586 ppm La, 244 - 1430 ppm Ce, 330 - 1050 ppm Nd, Σ REE 886 - 6751 ppm a 114 - 6050 ppm Y. Rádioaktívne suroviny tu boli predmetom geologického prieskumu v 60. rokoch 20. storočia (Šváb et al. 1966). Mineralogickými pomermi kremenno-apatitových žíl (vrátane ich premien v oxidačnej zóne) sa zaoberalo viaceró autorov: Pelymskij (in Tréger 1973), Varček (1977), Rojkovič (1993, 1997), Rojkovič et al. (1999), Ferenc et al. 2003, Uher a Števko (2009) a Števko et al. (2014). Hlavnými žilnými minerálmi sú fluórapatit a kremeň, z ostatných primárnych minerálov tu boli zistené: xenotím-(Y), monazit-(Ce), monazit-(Nd), uranit, pyrit, arzenopyrit, chalkopyrit, galenit a molybdenit. Supergénne minerály reprezentuje: autunit/metautunit, torbernit, goyazit, florencit-(Ce), plumbogummit, goethit a opál.

Na genézu kremenno-apatitových žíl s REE-U mineralizáciou existujú dva principiálne odlišné názory. Rojkovič (1997) a Rojkovič et al. (1999) považujú mineralizáciu za hercýnsku, spätú s permskými gemerickými granitmi, ktoré predstavujú zdroj fluíd a tepelnej energie. Hydrotermálny vplyv granitov spôsobil mobilizáciu P, REE a U z okolných staropaleozoických čiernych bridlíc (grafitické fylity, lydity) a ich následnú koncentráciu v hydrotermálnych žilách. Novšie, Števko et al. (2014) na základe U-Pb datovania uraninitu na elektrónovom mikroanalýzátore preukázali paleoalpínsky vek jeho vzniku (207 ± 2 Ma), zodpovedajúci vrchnému triasu. O permských granitoch uvádzajú ako o možnom zdroji prvkov pre danú mineralizáciu. Mobilizácia P, F, U, REE, Y z granitov a ich depozícia v hydrotermálnych žilách však nastala až počas vrchnotriasovej tektonotermálnej rejuvenizácie gemerika (*sensu* Radvanec et al. 2009).

Metodika

Vzorka v ktorej bol identifikovaný fosfouranylit bola pre štúdium láskavo poskytnutá RNDr. Ladislavom Novotným zo Spišskej Novej Vsi z jeho súkromnej zbierky. Zo vzorky bol vyseparovaný žltý minerál. Z časti vyseparovanej fázy bol pripravený neorientovaný preparát pre RTG difrakčnú, respektíve aj pre IČ spektroskopickú analýzu, druhá časť bola zaliata do nábrusu kvôli zisteniu jej chemického zloženia na mikrosonde.

Rádioaktivita vzorky [imp./s] bola meraná scintilačným rádiometrom SGR, pri meracom rozsahu 400 - 3000 keV a kroku merania 10 s.

Minerálna fáza bola identifikovaná práškovou RTG difrakčnou analýzou (XRD) na prístroji Bruker D8 Advan-

ce (Ústav vied o Zemi SAV, Banská Bystrica) za použitia žiarenia CuK α (1.540562 Å). Práškový preparát bol nanesený v acetónovej suspenzii na nosič (monokryštál Si) a následne boli získané difrakčné dáta v režime step-scanning (krok 0.02° 2 θ /1.3 s, rozsah merania 2.0 - 65.0° 2 θ). Difrakčný záznam bol vyhodnotený pomocou programu ZDS (Ondruš 1993). Jednotlivé difrakčné reflexy boli indexované na základe záznamu zverejneného v „The American Mineralogist Crystal Structure Database“ (Downs, Hall-Wallace 2003), dostupnej na webe. Parametre základnej bunky boli vypočítané z RTG difrakčného záznamu metódou najmenších štvorcov, pomocou softvéru UnitCell (Holland, Redfern 1997).

Chemické zloženie fosfouranylitu bolo určené bodovými vlnovodisperznými mikroanalýzami (WDS) na elektrónovom mikroanalýzátore Cameca SX 100 (ŠGÚDŠ Bratislava, analyzovala Mgr. V. Kollárová, PhD.). Prístroj bol zároveň využitý aj pre fotodokumentáciu v späťne rozptýlených elektrónoch (BSE). Nábrus bol pred vlastným analyzovaním naprášený vrstvou uhlíka vo vákuu (Jeol JEE-4X, ŠGÚDŠ Bratislava). WDS mikroanalýzy sa robili za nasledujúcich podmienok: merací prúd 5 nA, urýchľovacie napätie 15 kV. Použité štandardy a spektrálne čiary: albit (NaK α), ortoklas (KK α , SiK α), wollastonit (CaK α), forsterit (MgK α), barit (BaL α , SK α), fayalit (FeK α), willemit (ZnK α), Cu (CuK α), PbCO $_3$ (PbM α), Al $_2$ O $_3$ (AlK α), GaAs (AsL α), Bi (BiL α), apatit (PK α), UO $_2$ (UM β). Detekčný limit pre jednotlivé prvky sa pohyboval v rozsahu 0.08 - 0.3 %. Prvky, ktorých zistený obsah bol pod detekčný limit, nie sú uvedené v tabuľke WDS analýz. Priemer elektrónového lúča kolísal v rozmedzí 15 - 20 μ m. Získané výsledky boli korigované pomocou funkcie PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Sumy chemických analýz môžu byť ovplyvnené nedokonalým povrchom nábrusu a zrejme aj čiastočnou dehydratáciou študovaného minerálu vo vákuu elektrónového mikroanalýzátora.

Fosfouranylit bol študovaný tiež pomocou infračervenej spektroskopie v spektrálnom rozsahu 4000 až 400 cm^{-1} 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 0.482 cm^{-1} .

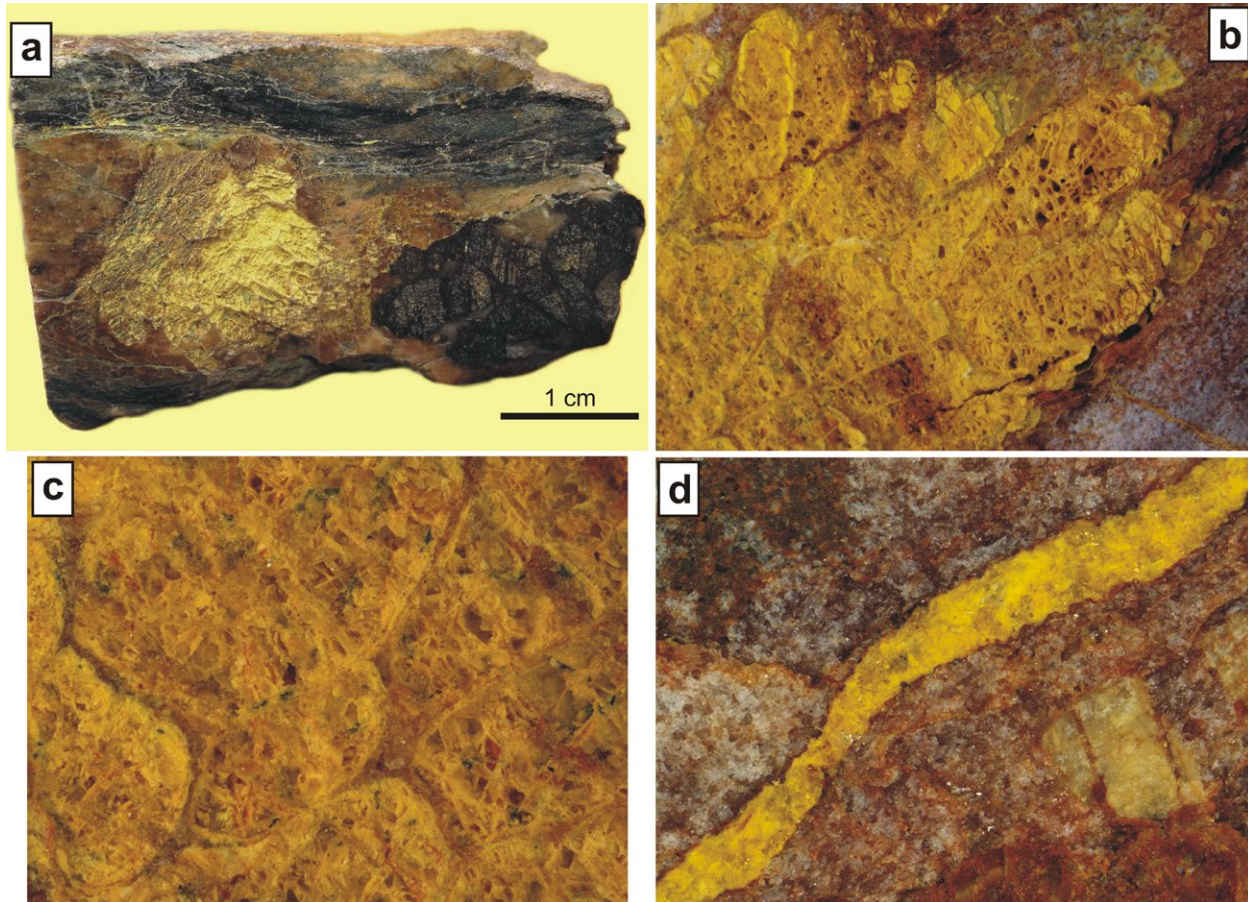
Charakteristika fosfouranylitu

Tento minerál bol identifikovaný v úlomku kremennej žiloviny s veľkosťou asi 5.5 × 3 × 1.5 cm (hmotnosť 66 g) a rádioaktivitou ~2000 imp./s. Kremeň je kompaktný, hnedastého až hnedoružového sfarbenia. V kremennej žilovine sú uzavreté limonitové pseudomorfózy, ktoré zrejme indikujú prítomnosť pôvodných Fe-karbonátov (?) alebo Fe-sulfidov (?), aj útržky mylonitizovaných okolných hornín charakteru tmavých kryštalických bridlíc (obr. 2a).

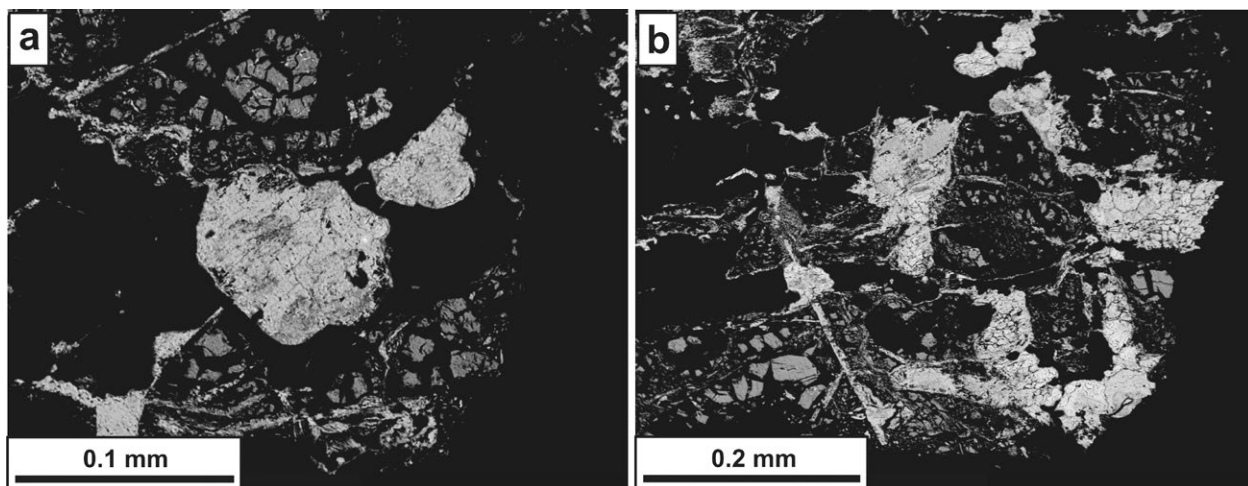
Fosfouranylit má nápadnú sýtožltú farbu a vyplňa dutinu v kremeň s priemerom do 2 cm (obr. 2a-c). V kremeň tiež vytvára žilky hrubé do 0.5 mm (obr. 2d), alebo sa koncentruje v drobných dutinkách medzi útržkami okolnej horniny a kremeňom. Má kryptokryštalický charakter, je pomerne kompaktný bez lesku. Fosfouranylitový agregát v dutine kremeňa obsahuje lokálne domény (veľkosť do 1 mm), ktoré sú o niečo intenzívnejšie žlté sfarbené, majú nevýrazný sklený lesk a náznaky lastúrnatého lomu. Pozoruhodná je bunkovitá respektíve krabičkovitá (boxwork) textúra veľkého fosfouranylitového agregátu (obr. 2b,c). Čistý fosfouranylit sa koncentruje do dutiniek (veľkosť max. 0.3 mm), ktoré sú obmedzené vlásočnicovitými

žilkami kremeňa, tvoriacimi kostru celej textúry. Usporiadanie kremenných žíliek je viac-menej nepravidelné, miestami však možno pozorovať, že žilky tvoria dva systémy, zhruba kolmo na seba orientované (obr. 2b). Celkový vzhľad dutiny s fosfouranylitom jednoznačne indikuje pôvodne ľadvinovité agregáty primárneho U^{IV} minerálu, ktorý bol prežilkovaný kremeňom (obr. 2b,c). V mikro-

mierke tvorí fosfouranylit izometrické ľadvinovité, tiež aj nepravidelné agregáty veľkosti do 0.2 mm, alebo vlásoknicové žilky (obr. 3a,b). Vystupuje v priestorovej asociácii s kataklázovanými zrnami branneritu (veľkosť do 50 μm), ktorých puklinky niekedy vyhojuje spoločne s kremeňom (obr. 3a). Ojedinele bola vo fosfouranylite zistená žilka (dĺžka 30 μm) bližšie nešpecifikovanej oxo-soli Pb.



Obr. 2 a) Celkový pohľad na úlomok kremennej žiloviny so žltým fosfouranylitom. b) Kričkovitý vzhľad fosfouranylitového agregátu a jeho bunkovitá textúra. Šírka záberu 9 mm. c) Detailný pohľad na fantómy koloformných útvarov z predchádzajúceho obrázku. Šírka záberu 3.5 mm. d) Žilka fosfouranylitu vyplňajúca puklinu v čiastočne limonitizovanej kremennej žilovine. Šírka záberu 3.5 mm. Foto: Š. Ferenc.



Obr. 3 a) Izometrické ľadvinovité agregáty fosfouranylitu (sivobiely) narastené na branneritovo (tmavosivý)-kremenom (čierny) agregáte. b) Nepravidelné agregáty a žilky fosfouranylitu (sivobiele) zatlačujúce branneritovo-kremené agregáty. V oboch prípadoch tvoria agregáty fosfouranylitu výplň voľných dutín medzi rezistentnými minerálmi. Foto: V. Kollárová.

Röntgenový difrakčný záznam fosfouranylitu z Čučmy (tab. 1) sa dobre zhoduje s doposiaľ publikovanými dátami pre túto minerálnu fázu (napr. Frondel 1950; Hogarth, Nuffield 1954; Pauliš et al. 2014; Pauliš et al. 2016; Piret, Piret-Meunier 1991; Plášil et al. 2009; Sejkora et al. 2007). Mriežkové parametre študovaného fosfouranylitu v porovnaní s publikovanými údajmi sú ilustrované v tabuľke 2. Fosfouranylit a štruktúrne veľmi blízky dewindtit majú veľmi podobné RTG difrakčné záznamy, čo značne sťažuje ich jednoznačnú identifikáciu výlučne cestou RTG analýz. Pomerne dobre ich ale možno odlišiť porovnaním *b* vs. *c* parametrov ich základnej bunky (obr. 4), ako to navrhol Sejkora et al. (2003). Pomer *b/c* mriežkových parametrov fosfouranylitu z Čučmy spadá nanešťastie presne do „hraničnej“ oblasti medzi dewindtitom a fosfouranylitom (obr. 4).

V infračervenom vibračnom spektre študovaného fosfouranylitu (obr. 5) bolo zistených niekoľko pásov. Rozštiepený pás s maximom pri 491 cm^{-1} reprezentuje trojnásobne degenerovanú deformačnú vibráciu $\nu_4(\text{PO}_4)^{3-}$. Pásky pri $595; 671; 692; 777$ a 796 cm^{-1} zrejme zodpovedajú libračným módom molekulárnej vody (Čejka, Urbanec 1990). Pás pri 908 cm^{-1} možno priradiť k antisymetrickej valenčnej vibrácii $\nu_3(\text{UO}_2)^{2+}$. Trojnásobne degenerovanú antisymetrickú valenčnú vibráciu $\nu_3(\text{PO}_4)^{3-}$ reprezentujú pásky pri $1002; 1044$ a 1084 cm^{-1} . Ramienko pri 1164 cm^{-1} je pravdepodobne prejavom deformačnej vibrácie $\nu_2\text{H}_3\text{O}^+$, ale jednoznačné priradenie ostatných slabých infračervených pásov iónom H_3O^+ je problematické. Nevýrazné pásky pri $1244; 1365$ a 1511 cm^{-1} môžu odrážať vyššie harmonické a kombinované pásky. Deformačnej vibrácii molekulárnej vody $\delta\text{H}_2\text{O}$ zodpovedá pás pri 1627 cm^{-1} ,

Tabuľka 1 Záznam röntgenovej difrakčnej analýzy fosfouranylitu z Čučmy

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}
1	0	1	10.345	19	10.371	0	5	2	3.079	55	3.093	8	1	2	1.8931	9	1.8905
0	2	2	8.648	19	8.662	4	3	2	2.949	19	2.948	4	3	6	1.8704	7	1.8734
2	0	0	7.922	100	7.918	2	5	2	2.872	54	2.881	2	5	6	1.8518	14	1.8557
2	2	0	5.839	36	5.844	5	1	3	2.567	10	2.575	2	8	4	1.7978	7	7.7842
0	2	2	5.355	6	5.379	5	4	1	2.529	15	2.513	5	8	1	1.7730	9	1.7726
2	1	2	4.946	4	4.968	4	2	4	2.481	13	2.484	6	6	4	1.7031	5	1.6940
0	3	2	4.401	24	4.418	7	1	1	2.2129	7	2.2137	5	6	5	1.6869	4	1.6846
4	0	0	3.962	40	3.959	0	3	6	2.1281	7	2.1266	2	0	8	1.6738	12	1.6766
0	4	2	3.657	3	3.663	6	0	4	2.0796	16	2.0919	7	4	5	1.6190	5	1.6191
0	0	4	3.416	21	3.431	6	5	2	1.9828	17	2.0076	0	10	4	1.5434	16	1.5464
2	0	4	3.140	43	3.142	0	5	6	1.9020	13	1.9089						

Tabuľka 2 Parametre základnej bunky fosfouranylitu (pre ortorombickú priestorovú grupu *Cmcm*) z Čučmy, v porovnaní s publikovanými údajmi

	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å ³]
táto práca	15.860(1)	13.683(1)	17.308(4)	3756(1)
Pauliš et al. (2016)	15.893(6)	13.738(5)	17.302(7)	3777.6(4)
Pauliš et al. (2014)	15.827(4)	13.729(5)	17.310(7)	3761(2)
	15.793(7)	13.768(5)	17.323(7)	3766(1)
Plášil et al. (2009)	15.769(5)	13.759(7)	17.313(8)	3757(2)
	15.770(9)	13.757(9)	17.319(9)	3757(3)
	15.793(6)	13.75(1)	17.320(7)	3761(3)
Plášil et al. (2006)	15.774(4)	13.791(3)	17.318(4)	3767,5
Sejkora et al. (2007)	15.734(2)	13.729(4)	17.295(4)	3736(1)
Pauliš et al. (1999)	15.820	13.730	17.340	3766
Ondruš et al. (1997)	15.48(2)	13.82(2)	17.41(4)	3725
Sejkora et al. (1994)	15.780(7)	13.725(8)	17.307(8)	3748(2)
	15.772(4)	13.734(4)	17.291(5)	3745
Sejkora (1993)	15.83(2)	13.70(1)	17.27(2)	3745
	15.85(1)	13.70(1)	17.31(1)	3759
	15.899(2)	13.740(2)	17.300(3)	3779
	15.778(3)	13.769(2)	17.330(3)	3765
Demartin et al. (1991)	15.890(6)	13.790(5)	17.322(5)	3796
	15.862(6)	13.702(5)	17.253(7)	3750
Piret, Piret-Meunier (1991)	15.835(5)	13.724(4)	17.326(6)	3765
Hogarth, Nuffield (1954)	15.850	13.760	17.420	3799

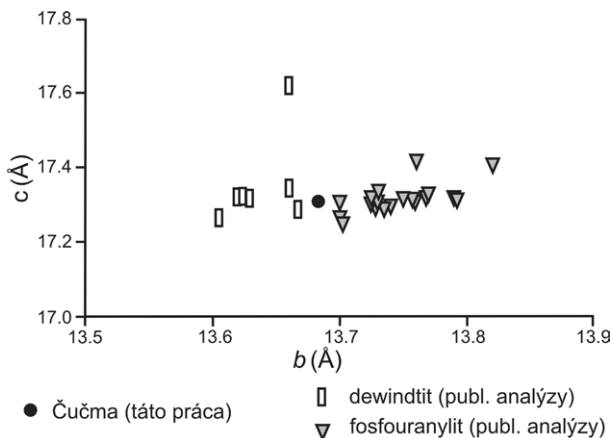
pásky pri 3228; 3350 a 3405 cm^{-1} zase valenčným vibráciám v OH molekúl vody. Slabé pásky pri 2886 a 2837 cm^{-1} sú pravdepodobne spôsobené prítomnosťou organických nečistôt. Získané spektrum veľmi dobre korešponduje s dosiaľ publikovanými infračervenými spektrami pre fosfouranylit, respektíve pre minerálne fázy radu fosfouranylit-dewindtit (Sejkora et al. 1994; Čejka 1999; Frost et al. 2008; Plášil et al. 2009). Vlnová dĺžka valenčnej vibrácie $\nu_3(\text{UO}_2)^{2+}$ bola použitá pre výpočet dĺžky väzby U-O v uranyle, podľa rovnice: $R_{\text{U-O}} = 91.41\nu_3^{-2/3} + 0.804$ (Bartlett, Cooney 1989). Zistená hodnota 1.78 Å zodpovedá dĺžke krátkych U-O väzieb vo fosfouranylite (1.77 - 1.80 Å; *sensu* Demartin et al. 1991). Pre výpočet približnej dĺžky vodíkových mostíkov v štruktúre minerálu (podľa Li-bowitzkého 1999) boli využité vlnové dĺžky v OH 3228; 3350 a 3405 cm^{-1} , ktoré zodpovedajú $d(\text{H}\cdots\text{O})$ 1.81; 1.88 a 1.93 Å, respektíve $d(\text{O}\cdots\text{O})$ 2.71; 2.77 a 2.80 Å. Ide teda o slabú vodíkovú väzbu (*sensu* Emsley 1980).

Chemické zloženie fosfouranylitu možno podľa práce Demartin et al. (1991) vyjadriť vzorcom $\text{KCa}(\text{H}_3\text{O})_3(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Fosfouranylit z Čučmy, vzhľadom na uvedený vzorec, obsahuje iba pomerne málo iných prímiesí (tab. 3). Stabilne je v štruktúre minerálu prítomné Pb, ktorého obsah nevykazuje významnejšie kolísanie (0.52 - 1.12 hm. % PbO), ukazuje sa však jeho nevýrazná pozitívna korelácia s Ca ($r = 0.64$; obr. 6a). Z iných prvkov v kationovej pozícii boli zriedkavo zistené mierne zvýšené obsahy Ba (do 0.17 hm. % BaO), Fe (0.31 hm. % FeO) a Al (max. 0.33 hm. % Al_2O_3), je však otázne, či čiastočne nejde o kontamináciu „z pozadia“ pri meraní fosfouranyli-

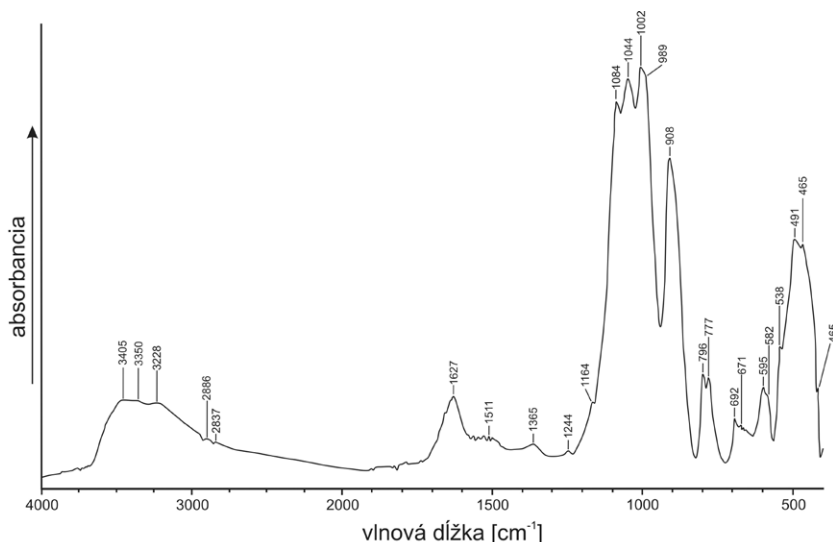
tu na mikrosonde. Priemerný pomer hlavných konštrukčných prvkov kationovej pozície K/Ca (1.01; tab. 3) je blízky ich pomeru v „ideálnom“ vzorci (1.0) ktorý definovali Demartin et al. (1991). V aniónovej pozícii je absolútne dominantný P (priemerne 9.93 hm. % P_2O_5). V malej miere je uplatnený Si (0.28 - 0.48 hm. % SiO_2), ktorý s fosforom vykazuje nevýraznú negatívnu koreláciu ($r = -0.69$; obr. 6b). Obdobný vzťah P vs. Si bol zistený napríklad vo fosfouranylite z Medvedína v Čechách (Plášil et al. 2009). Zvýšený obsah As (max. 0.22 hm. % As_2O_5) bol zistený iba ojedinele. Na základe chemického zloženia patrí fosfouranylit z Čučmy k „nízkoolovnatým“ fázam bez výrazných prímiesí. Pomery hlavných kationov Ca+K/Pb kladú študovanú fázu jednoznačne do poľa fosfouranylitu (obr. 6c) a nie do poľa príbuzného dewindtitu, respektíve na hranicu fáz fosfouranylit-dewindtit, ako tomu naznačovala röntgenová difrakčná analýza (obr. 4). Priemerné zloženie fosfouranylitu z Majerskej doliny pri Čučme možno vyjadriť nasledujúcim empirickým vzorcom: $\text{K}_{1.16}(\text{Ca}_{1.15}\text{Ba}_{0.01}\text{Fe}_{0.02}\text{Pb}_{0.09}\text{Al}_{0.03})_{\Sigma 1.31}(\text{H}_3\text{O})_{2.00}(\text{UO}_2)_{6.53}\text{O}_4[(\text{PO}_4)_{3.81}(\text{SiO}_4)_{0.18}(\text{AsO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 4.00} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

O genéze fosfouranylitu z Čučmy

Vývoj, asociácie a pestrosť tzv. sekundárnych minerálov v supergénných zónach rôznych typov mineralizácií sa riadi určitými pravidlami, ktoré sú dané zložením primárnej mineralizácie, okolnými horninami, respektíve ich tektonickým porušením, klímou atď. To sú faktory, ktoré priamo ovplyvňujú fyzikálochemické podmienky ich vzniku. Nie je tomu inak ani v prípade primárnej U mine-



Obr. 4 Graf porovnania mriežkových parametrov *b* vs. *c* minerálov radu fosfouranylit - dewindtit. Hodnoty mriežkových parametrov fosfouranylitu a sčasti aj dewindtitu boli čerpané zo zdrojov uvedených v tabuľke 2, okrem toho boli údaje pre dewindtit prevzaté z prác Piret et al. (1990) a Sejkora et al. 2016.

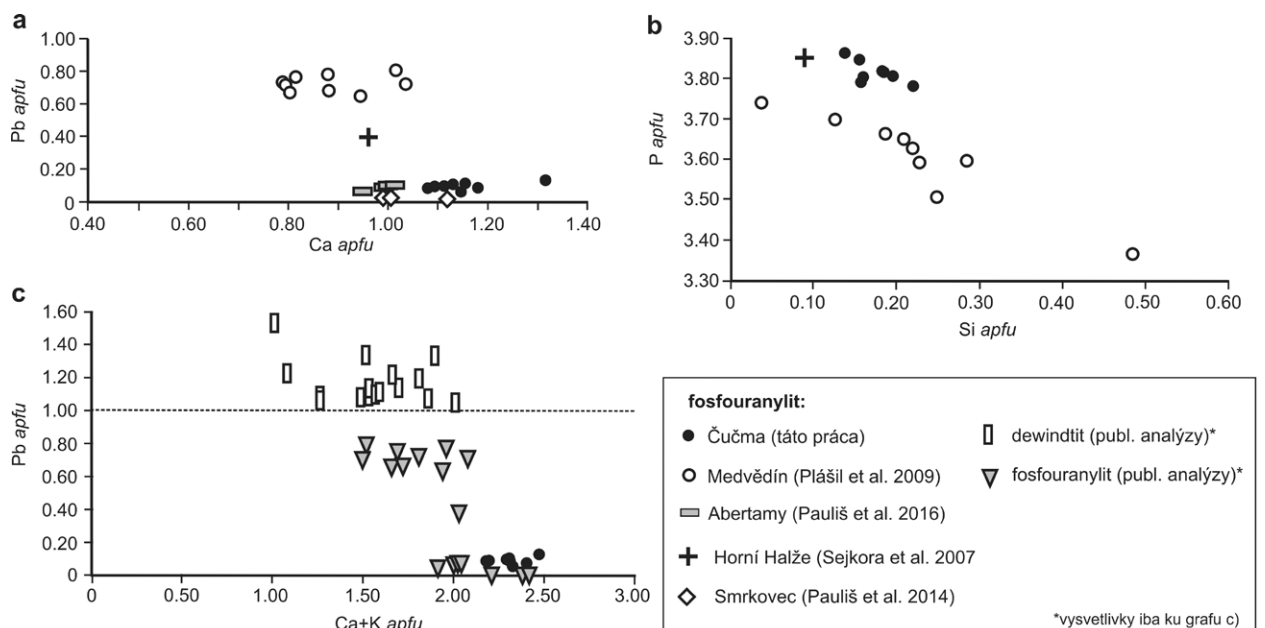


Obr. 5 Infračervené vibračné spektrum fosfouranylitu z Majerskej doliny pri Čučme.

Tabuľka 3 Chemické zloženie fosfouranylitu z Čučmy

	1	2	3	4	5	6	7	8	priemer
K ₂ O	2.01	1.98	2.13	2.59	2.11	2.22	2.02	2.13	2.15
CaO	2.41	2.42	2.54	2.51	2.61	2.57	2.33	2.88	2.54
BaO	0.11	0.00	0.00	0.14	0.17	0.00	0.00	0.00	0.05
FeO	0.00	0.31	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06
PbO	0.78	0.80	0.93	0.70	0.71	0.52	0.82	1.12	0.80
Al ₂ O ₃	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33	0.07
SiO ₂	0.44	0.36	0.44	0.42	0.35	0.33	0.28	0.48	0.39
P ₂ O ₅	10.14	10.08	10.61	10.17	9.99	9.53	9.24	9.68	9.93
As ₂ O ₅	0.00	0.16	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00	0.05
UO ₃	74.13	73.20	73.17	77.19	74.28	75.51	69.64	69.63	73.34
H ₂ O*	6.23	6.23	6.28	6.31	6.25	6.25	6.23	6.46	6.28
Tot. hm. %	96.46	95.55	96.30	100.04	96.69	96.92	90.57	92.72	95.66
atómové koeficienty									
K	1.087	1.084	1.154	1.326	1.135	1.180	1.165	1.159	1.161
Ca	1.094	1.112	1.155	1.079	1.180	1.148	1.129	1.316	1.152
ΣA _{site}	2.181	2.197	2.309	2.405	2.316	2.328	2.294	2.475	2.313
Ba	0.019	0.000	0.000	0.022	0.027	0.000	0.000	0.000	0.008
Fe	0.000	0.113	0.068	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.023
Pb	0.089	0.092	0.106	0.076	0.080	0.058	0.100	0.129	0.091
Al	0.105	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.166	0.034
ΣB _{site}	0.213	0.205	0.175	0.098	0.108	0.058	0.100	0.295	0.156
Si	0.196	0.161	0.185	0.184	0.158	0.156	0.138	0.221	0.175
P	3.804	3.801	3.815	3.816	3.790	3.844	3.862	3.779	3.814
As	0.000	0.038	0.000	0.000	0.050	0.000	0.000	0.000	0.011
ΣT _{site}	4.000	4.000	4.000	4.000	3.999	4.000	4.000	4.000	4.000
U	6.607	6.598	6.516	6.497	6.577	6.614	6.606	6.231	6.531
H ₃ O ⁺	1.980	1.980	1.996	2.005	1.986	1.986	1.980	2.053	1.996
H ₂ O	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000
P/U	0.58	0.58	0.59	0.59	0.58	0.58	0.58	0.61	0.58
P/U _{id.}	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57
K/Ca	0.99	0.97	1.00	1.23	0.96	1.03	1.03	0.88	1.01
K/Ca _{id.}	1	1	1	1	1	1	1	1	1

obsah H₂O* - H₂O a H₃O⁺ bol vypočítaný na základe vyrovnania náboja a predpokladu 8 molekúl H₂O vo fosfouranylite



Obr. 6 a) Variácie chemického zloženia fosfouranylitu v grafe Ca vs. Pb; b) v diagrame Si vs. P. c) Porovnanie zloženia dewindtítu a fosfouranylitu na základe závislosti obsahu Ca+K vs. Pb. Údaje pre fosfouranylit a dewindtít použité v grafe c, boli prevzaté z prác Pauliš et al. (2014, 2016), Plášil et al. (2009), Sejkora et al. (2007) a Sejkora et al. (2016).

realizácie. Vývoj supergénnych premien akumulácií U^{IV} minerálov a ich klasifikácia je súborne podaná napríklad v prácach: Ščerbina (1963), Belova (1975, 2000), alebo Krivovichev, Plášil (2013).

Primárne U minerály (brannerit, uraninit) sú v prvotnej fáze (pred oxidáciou sulfidov) supergéennej premeny zatlačané iantinitom (prítomnosť U^{4+} , U^{6+} v štruktúre) a neskôr oxihydroxidmi uranylu (napr. fourmarierit, becquerelit...). Následne sa môžu tvoriť uranylové silikáty (uranofán, sklodovskit...). Uvedené supergéenne minerály vznikajú v alkalickom až neutrálnom ($pH \geq 7$) prostredí. V prípade súčasnej oxidácie primárnych uránových a sulfidických minerálov vedľa seba, sa tieto podmienky vďaka kyseline sírovej uvoľnenej zo sulfidov zmenia na kyslé. V kyslom prostredí ($pH < 7$) sa tvoria prevažne fosfáty/arzenáty uranylu typu tzv. uránových slúd (autunit, zeunerit, uranocircit...), zatiaľ čo pre vznik fosfátov/arzenátov fosfouranylitovej skupiny je potrebné neutrálne až mierne alkalické prostredie ($pH \geq 7$). V rámci oxidačnej zóny U mineralizácie dochádza k takýmto podmienkam na konci kyslého štádia jej vývoja (po zvetraní sulfidov), teda minerály fosfouranylitovej skupiny zatlačujú napríklad autunit pri pH 7.5-8.5 (pozri Krivovichev a Plášil 2013 a citácie tu uvedené). Oproti tomu Korzeb et al. (1997) pri mineralogickom štúdiu U minerálov v pegmatitoch Ruggles a Palermo (New Hampshire, USA) zistil zatlačenie fosfouranylitu metaautunitom, pričom tieto fosfáty vznikli v kyslom prostredí. Uranylové fosfáty/arzenáty typu uránových slúd sú na ložiskách a výskytoch U mineralizácie v slovenskej časti Karpát najbežnejšími minerálmi supergéennej zóny. Vznikajú v kyslom prostredí, ktoré je zabezpečené kyselinou sírovou uvoľnenou hlavne z pyritu (a iných sulfidických minerálov), ktoré sa v hojnom množstve nachádzajú spolu s U^{IV} minerálmi, najmä v stratiformných ložiskách. Kremenno-apatitové žily s REE-U mineralizáciou pri Čučme sú naopak charakteristické veľmi nízkym obsahom sulfidov, teda pri ich zvetrávaní možno uvažovať o vzniku uranylových minerálov v slabo kyslom až mierne zásaditom (relatívne neutrálnom) prostredí, ktoré je vhodné aj na tvorbu fosfouranylitu.

Uraninit je na prevažnej väčšine výskytov U mineralizácie v gemeriku veľmi jemnozrný a makroskopicky zriedka pozorovateľný. Obličkovité a dendritické agregáty uraninitu veľké niekoľko mm sú typické práve pre kremenno-apatitové žily s REE-U mineralizáciou v okolí Čučmy, alebo kremenité žily ktoré sú nositeľmi U-Au zrudnenia na lokalite Zimná Voda pri Prakovciach (Đuđa, Ozdín 2012). Koloformná morfológia fosfouranylitového agregátu z Majerskej doliny pri Čučme a jeho vnútorná bunkovitá mikrotextúra (obr. 2b, c) môže naznačovať jeho nasledujúci vývoj: I. kryštalizácia uraninitu (uraninitovo-branneritového agregátu) z gélu a tvorba systému desikačných prasklín, ktoré boli vyplnené kremeňom; II. úplné zatlačenie uraninitu iantinitom, respektíve uranylovými oxihydroxidmi; III. priame a úplné zatlačenie uranylových oxihydroxidov fosfouranylitom.

Uraninit je vo všeobecnosti menej odolný voči zvetrávaniu ako U-Ti oxidy (Ščerbina 1963). V študovanej vzorke je jeho prítomnosť indikovaná už len vzhľadom fosfouranylitového agregátu. Z ostatných sprievodných primárnych minerálov sa v tomto agregáte zachovali už len voči zvetrávaniu relatívne rezistentné minerály brannerit a kremeň (obr. 3a, b). Priame zatlačenie oxihydroxidov uranylu fosfouranylitom podporuje aj fakt, že vo fosfouranylitu neboli zistené reliktické minerály typu uránových slúd, alebo uranylové silikáty.

PodĎakovanie

Tento príspevok mohol vzniknúť vďaka finančnej podpore grantovej štruktúry APVV-15-0050 a projektu ITMS 26210120024 Obnova a budovanie infraštruktúry pre ekologický a environmentálny výskum na UMB a Ministerstva kultúry ČR v rámci inštitucionálneho financovania dlhodobého koncepčného rozvoja výskumnej organizácie Národní muzeum (00023272 - cieľ DKRVO 2017/01) pre JS. Za podrobné preštudovanie textu a pripomienky ktoré výrazne skvalitnili rukopis ďakujeme oponentom J. Čejkovi, P. Paulišovi a J. Plášilovi. Veľká vďaka patrí aj V. Kollárovej za vyhotovenie kvalitných mikroanalýz.

Literatúra

- ARAPOV JA, BOJCOV VJ, ČESNOKOV NI, DJAKONOV AV, HALBRŠTÁT J, JAKOVJENKO AM, KOLEK M, KOMÍNEK J, KOZYREV VN, KREMČUKOV GA, LAŽANSKÝ M, MILOVANOV IA, NOVÝ V, SORF F (1984) Československá ložiska uranu. 1-365, SNTL, Praha
- BAJANÍK Š, HANZEL V, MELLO J, PRISTAŠ J, REICHWALDER P, SNOPOK L, VOZÁR J, VOZÁROVÁ A (1983) Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského rudohoria - východná časť, M 1 : 50 000. 1-223, Geol Úst D Štúra Bratislava
- BAJANÍK Š, IVANIČKA J, MELLO J, REICHWALDER P, PRISTAŠ J, SNOPOK L, VOZÁR J, VOZÁROVÁ A (1984) Geologická mapa Slovenského rudohoria - východná časť 1: 50 000. Geol Úst D Štúra Bratislava
- BARTLETT JR, COONEY RP (1989) On the determination of uranium-oxygen bond lengths in dioxouranium (VI) compounds by Raman spectroscopy. J Molecular Struct 193: 295-300
- BELOVA LN (1975) Zony okislenija gidrotermal'nych mestorozhdenij urana. 1-173, Nedra, Moskva
- BELOVA LN (2000) Formation conditions of oxidation zones of uranium deposits and uranium mineral accumulations in the gipergenesis zone. Geol Ore Dep 42: 103-110
- ČEJKA J (1999) Infrared spectroscopy and thermal analysis of the uranyl minerals. In Burns PC, Finch R (eds.) 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
- DEMARTIN F, DIELLA V, DONZELLI S, GRAMACCIOLLI C, PILATI T (1991) The importance of accurate crystal structure determination of uranium minerals. I. Phosphouranylite $KCa(H_3O)_3(UO_2)_7(PO_4)_4O_4 \cdot 8H_2O$. Acta Cryst B47: 439-446
- DOWNS RT, HALL-WALLACE M (2003) The American Mineralogist Crystal Structure Database. Am Mineral 88: 247-250
- DRNÍK E (1965) K vzájomným vzťahom osobitných typov zrudnení v perme severnej časti gemeríd. Geol Pr Spr 35: 23-32
- ĐUĐA R, OZDÍN D (2012) Minerály Slovenska. 1-480, Granite, Praha
- EMSLEY J (1980) Very strong hydrogen bonding. Chem Soc Rev 9: 91-124
- FARYAD SW (1991a) Metamorfóza sedimentov staršieho paleozoika gemerika. Mineral Slov 23: 315-324
- FARYAD SW (1991b) Metamorfóza kyslých až intermedialných vulkanitov staršieho paleozoika gemerika. Mineral Slov 23: 325-332

- FERENC Š, ROJKOVIČ I, MAŤO Ľ (2003) Uranylové minerály Západných Karpát. Mineralogie Českého masívu a Západních Karpat (Olomouc a Horní Údolí), 17-23. Univerzita Palackého, Olomouc
- FRONDEL C (1950) Studies of uranium minerals (V): phosphuranylite. Am Mineral 35: 756-763
- FROST RL, ČEJKA J, AYOKO G (2008) Raman spectroscopic study of the uranyl phosphate minerals phosphuranylite and yingjiangite. J Raman Spectrosc 39: 495-502
- GRECULA P, KOBULSKÝ J, GAZDAČKO Ľ, NÉMETH Z, HRAŠKO Ľ, NOVOTNÝ L, MAGLAY J (2009) Geologická mapa Spišsko-gemerského rudohoria, M 1 : 50 000. Štát Geol Úst D Štúra, Bratislava
- GRECULA P, KOBULSKÝ J, GAZDAČKO Ľ, NÉMETH Z, HRAŠKO Ľ, NOVOTNÝ L, MAGLAY J, PRAMUKA S, RADVANEC M, KUCHARIČ Ľ, BAJTOŠ P, ZÁHOROVÁ Ľ (2011) Vysvetlivky ku geologickej mape Spišsko-gemerského rudohoria, M 1 : 50 000. 1-308, Štát Geol Úst D Štúra, Bratislava
- HOGARTH DD, NUFFIELD EW (1954) Studies of radioactive compounds: VII - phosphuranylite and dewindtite. Am Mineral 39: 444-447
- HOLLAND TJB, REDFERN SAT (1997) Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. Mineral Mag 61: 65-77
- IVANIČKA J, SNOPKO L, SNOPKOVÁ P, VOZÁROVÁ A (1989) Gelnica Group - Lower Unit of Spišsko-gemerské rudohorie Mts. (West Carpathians), Early Paleozoic. Geol Zbor Geol Carpath 40(4): 483-501
- KANTOR J (1959) Niekoľko poznámok k uránovému zrudneniu v perme severogemeridnej synklinály. Acta geol geogr Univ Comen 2: 157-166
- KODÉRA M, ANDRUSOVÁ-VLČEKOVÁ G, BELEŠOVÁ O, BRIATKOVÁ D, DÁVIDOVÁ Š, FEJDOVÁ V, HURAI V, CHOVAN M, NELIŠEROVÁ E, ŽENIŠ P (1989-1990) Topografická mineralógia Slovenska, I-III. 1-1590, Veda - vydavateľstvo SAV, Bratislava
- KOPÁČIK R, FERENC Š (2016) Sabugalit z lokality Brezno - Skalka (stredné Slovensko). Minerál 24: 297-300
- KORZEB SL, FOORD EE, LICHTER F (1997) The chemical evolution and paragenesis of uranium minerals from the Ruggles and Palermo granitic pegmatites, New Hampshire. Can Mineral 35: 135-144
- KRIVOVICHEV SV, PLÁŠIL J (2013) Mineralogy and crystallography of uranium. Burns PC, Sigmon GE (eds.) Uranium: From cradle to grace, (Short Course 43) 15-119. Mineral Assoc of Canada, Winnipeg
- LIBOWITZKY E (1999) Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. Monatsh Chem 130: 1047-1059
- ONDRUŠ P (1993) ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. Materials Science Forum, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enchede.
- ONDRUŠ P, VESELOVSKÝ F, HLOUŠEK J, SKÁLA R, VAVŘIN I, FRÝDA J, ČEJKA J, GABAŠOVÁ A (1997) Secondary minerals of the Jáchymov (Joachimstal) ore district. J Czech Geol Soc 42: 3-76
- PAULIŠ P, KOPECKÝ S, KOPECKÝ S JR, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R, VRTIŠKA L (2014) Fosfuranylit z uránového rudního výskytu Smrkovec u Lázní Kynžvart (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 22(1): 99-104
- PAULIŠ P, SEJKORA J, URBAN M, NESRSTA M, VRTIŠKA L, MALÍKOVÁ R, POUR O, LAUFEK F (2016) Uranová mineralizace s fosfuranylitom z Abertam, Krušné hory (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 24(1): 46-55
- PAULIŠ P, ŠEVCŮ J, NOVOTNÝ J, RENDL J (1999) Saléit a minerál izomorfní řady fosfuranylit-yingjiangitové skupiny z uránového ložiska Kladská u Mariánských Lázní. Bull Czech Geol Surv 74: 47-49
- PIRET P, PIRET-MEUNIER J (1991) Composition chimique et structure cristalline de la phosphuranylite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_{4/2}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Eur J Mineral 3: 69-77
- PIRET P, PIRET-MEUNIER J, DELIENS M (1990) Composition chimique et structure cristalline de la dewindtite $\text{Pb}_3[\text{H}(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Eur J Mineral 2: 399-405
- 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
- PLÁŠIL J, SEJKORA J, ONDRUŠ P, VESELOVSKÝ F, BERAN P, GOLIÁŠ V (2006) Supergene minerals in the Horní Slavkov uranium ore district, Czech Republic. J Czech Geol Soc. 51: 149-158
- POLÁK Ľ (2016) Uránová mineralizácia v Selciach pri Banskej Bystrici. Minerál 24: 118-122
- POLÁK Ľ, FERENC Š, BIRÓN A, ŠYKOROVÁ M (2016) Uranofán zo Seliec pri Banskej Bystrici (Starohorské vrchy, Slovenská republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 24(2): 178-182
- POLÁK Ľ, FERENC Š, OLŠAVSKÝ M (2015) Výskyt uránovej mineralizácie v Selciach pri Banskej Bystrici. Mineralogicko-petrologická konferencia Petros 2015 (Bratislava), 28-31. Vydavateľstvo Univerzity Komenského, Bratislava
- POUCHOU JL, PICHOR F (1985) "PAP" (ϕ - ρ -Z) procedure for improved quantitative microanalysis. Microbeam Analysis (JT Armstrong, ed.), 104-106. San Francisco Press, San Francisco
- PUTIŠ M, SERGEEV S, ONDREJKA M, LARIONOV A, SIMAN P, SPIŠIAK J, UHER P, PADERIN I (2008) Cambrian-Ordovician metaigneous rocks associated with Cadomian fragments in the West-Carpathian basement dated by SHRIMP on zircons: a record the Gondwana active margin setting. Geol Carpath 59: 3-18
- RADVANEC M, KONEČNÝ P, ONDREJKA M, PUTIŠ M, UHER P, NÉMETH Z (2009) The Gemeric granites as an indicator of the crustal extension above the Late-Variscan subduction zone during the Early Alpine riftogenesis (Western Carpathians): an interpretation from the monazite and zircon ages dates by CHIME and SHRIMP methods. Mineral Slov 41: 381-394
- ROJKOVIČ I (1968) Mineralogical-geochemical characterization of U-Mo-Cu mineralization in the Permian of the Spišsko-gemerské Rudohorie Mts. Geol Carpath 19(1): 179-204
- ROJKOVIČ I (1993) Minerály crandallitovej skupiny v kremeňovo-apatitovej žile pri Čučme. Mineral Slov 25: 151-153
- ROJKOVIČ I (1997) Uranium mineralization in Slovakia. 1-117, Comenius University, Bratislava
- ROJKOVIČ I, KONEČNÝ P, NOVOTNÝ L, PUŠKELOVÁ Ľ, STREŠKO V (1999) Quartz-apatite-REE vein mineralization in Early Paleozoic rocks of the Gemeric Superunit, Slovakia. Geol Carpath 50: 215-227
- SEJKORA J (1993) Výskyt fosfuranylitu v České republice. Sbor. V. mineral. cykl. Sem. (Horní Bečva), 79-81. Ústí n. Labem

- SEJKORA J, ČEJKA J, PAULIŠ P (2003) Vzácný fosfát olova a uranylu - dewindtit z uranového rudního výskytu Rýžoviště u Harrachova (Krkonoše). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 11: 177-183.
- SEJKORA J, ČEJKA J, ŠREIN V (2007) Supergene uranium mineralization from Horní Halže near Mědenec (Krušné hory Mountains), Czech Republic. J Geosci 52: 199-210
- SEJKORA J, PAULIŠ P, TOEGEL V, VRTIŠKA L, MALÍKOVÁ R (2016) Dewindtit z uranového ložiska Zálesí u Javorníka v Rychlebských horách (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 24: 63-69
- SEJKORA J, VESELOVSKÝ F, ŠREIN V (1994) The supergene mineralization of uranium occurrence Rýžoviště near Harrachov (Krkonoše Mts., Czech Republic). Sbor Nár Muz Ř.B 50: 55-91
- SNOPKO L, IVANIČKA J (1978) Úvahy o paleogeografii v staršom paleozoiku Spišsko-gemerského rudohoria. Paleogeografický vývoj Západných Karpát (Bratislava), 269-275. Geol Úst D Štúra, Bratislava
- ŠČERBINA VV (1963) Geochimija urana v zone okislenija. In: Vinogradov A. P. (ed.): Osnovnye čerty geochimii urana. 220-237. Izd AN SSSR, Moskva
- 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
- ŠTEVKO M, UHER P, ONDREJKA M, OZDÍN D, BAČÍK P (2014) Quartz-apatite-REE phosphates-uraninite vein mineralization near Čučma (eastern Slovakia): a product of early Alpine hydrothermal activity in the Gemeric Superunit, Western Carpathians. J Geosci 59: 209-222
- ŠVÁB J, TULIS J, BADÁR J (1966) Záverečná správa o výsledkoch geologicko-prieskumných prác lokality Čučma. MS, archív ŠGÚDŠ, Bratislava
- TRÉGER M (1973) Výskyty uránonosných fosfátov v Spišsko-gemerskom rudohorí. Mineral Slov 5(1): 61-64
- UHER P, ŠTEVKO M (2009) Apatitovo-vzácnozemínovo-uránová mineralizácia v Čučme pri Rožňave. Minerál 17: 415-419
- VARČEK C (1977) Niektoré zriedkavejšie typy mineralizácie v Spišsko-gemerskom rudohorí. Ložiskotvorné procesy Západných Karpát (Bratislava), 93-99, PriF UK, Bratislava
- VOZÁROVÁ A (1993) Proveniencia metapieskovcov gelnickej skupiny a vzťah k paleo-tektonike sedimentačného bazénu. Záp Karp, Sér Mineral Petrogr Geochém Metalogen 10: 7-54
- VOZÁROVÁ A, ŠARINOVÁ K, SERGEEV S, LARIONOV A, PRESNYAKOV S (2010) Late Cambrian/Ordovician magmatic arc type volcanism in the Southern Gemericum basement, Western Carpathians, Slovakia: U-Pb (SHRIMP) data from zircons. Int J Earth Sci 99: 17-37