

# Supergénna uranová mineralizácia na ložisku Banská Štiavnica (Slovenská republika)

## Supergene uranium mineralization on the Banská Štiavnica deposit (Slovak Republic)

MARTIN ŠTEVKO<sup>1)</sup>, JIŘÍ SEJKORA<sup>2)</sup> A JAKUB PLÁŠIL<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, stevko@fns.uniba.sk

<sup>2)</sup> Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice

<sup>3)</sup> Fyzikální ústav, Akademie věd České republiky, v.v.i., Na Slovance 1999/2, 182 21 Praha 8

ŠTEVKO M., SEJKORA J., PLÁŠIL J. (2012) Supergénna uranová mineralizácia na ložisku Banská Štiavnica (Slovenská republika). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 20, 1, 110-120. ISSN 1211-0329.*

### Abstract

An interesting association of supergene uranium minerals represented by natrozippeite, zinczippeite, andersonite and zellerite was found at the 12<sup>th</sup> level of Banská Štiavnica base metal deposit. The most abundant supergene phase, natrozippeite forms bright yellow crystalline coatings which consist of tiny tabular crystals up to 5 µm in size on quartz-sulfide gangue with disseminated uraninite. It is associated together with zinczippeite, gypsum and melanterite. Its refined unit-cell parameters are:  $a = 17.664(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.650(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.711(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104.45(1)^\circ$ ,  $V = 4438(1) \text{ \AA}^3$ . Electron microprobe analyses of natrozippeite yielded its average chemical composition  $\text{Na}_2\text{O} 3.05$ ,  $\text{K}_2\text{O} 0.25$ ,  $\text{CaO} 0.03$ ,  $\text{MgO} 0.13$ ,  $\text{PbO} 0.31$ ,  $\text{CuO} 0.15$ ,  $\text{MnO} 0.06$ ,  $\text{ZnO} 0.27$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 0.12$ ,  $\text{SiO}_2 0.36$ ,  $\text{SO}_3 10.12$ ,  $\text{UO}_3 76.90$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{calc.}} 8.05$ , total 99.80 wt. % corresponding to the empirical formula  $(\text{Na}_{2.97}\text{K}_{0.16}\text{Mg}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Al}_{0.07}\text{Cu}_{0.06}\text{Pb}_{0.04}\text{Mn}_{0.03}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 3.54}[(\text{UO}_2)_{8.12}(\text{SO}_4)_{3.82}(\text{SiO}_4)_{0.18}\text{O}_5(\text{OH})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  on the basis  $(\text{S}+\text{Si}) = 4 \text{ apfu}$ . Zinczippeite was found as orange-yellow fine crystalline irregular aggregates formed by tiny and imperfect thin-tabular crystals up to 10 µm in size together with natrozippeite, gypsum and melanterite on quartz-sulfide gangue with disseminated uranium mineralization. The refined unit-cell parameters of zinczippeite are:  $a = 8.655(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.261(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.691(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104.16(4)^\circ$ ,  $V = 2117(1) \text{ \AA}^3$  and its average chemical composition is  $\text{Na}_2\text{O} 0.26$ ,  $\text{K}_2\text{O} 0.48$ ,  $\text{CaO} 0.23$ ,  $\text{FeO} 1.12$ ,  $\text{MgO} 0.50$ ,  $\text{PbO} 0.60$ ,  $\text{CuO} 0.27$ ,  $\text{MnO} 0.25$ ,  $\text{ZnO} 4.33$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 0.14$ ,  $\text{SiO}_2 0.42$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 0.17$ ,  $\text{SO}_3 9.71$ ,  $\text{UO}_3 73.83$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{calc.}} 8.24$ , total 100.53 wt. % corresponding to the empirical formula  $(\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_{0.12}\text{Mg}_{0.09}\text{K}_{0.08}\text{Na}_{0.06}\text{Ca}_{0.03}\text{Cu}_{0.03}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{Pb}_{0.02})_{\Sigma 0.89}[(\text{UO}_2)_{1.97}(\text{SO}_4)_{0.93}(\text{SiO}_4)_{0.05}(\text{PO}_4)_{0.02}\text{O}_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  on the basis  $(\text{S}+\text{Si}+\text{P}) = 1 \text{ apfu}$ . Andersonite forms rare transparent apple-green irregular crystals up to 1 mm on quartz-sulfide gangue with disseminated uraninite and abundant coarse-grained aggregates of carbonate (calcite). Its refined unit-cell parameters are:  $a = 17.9184(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 23.752(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 6604.4(4) \text{ \AA}^3$ . Qualitative chemical analysis showed only presence of Ca, Na, U, C and O which is consistent with ideal chemical composition of this mineral. Zellerite is the rarest phase in the studied mineral association, it occurs as pale-yellow spherical or reniform aggregates up to 0.2 mm on quartz-sulfide gangue with disseminated uraninite and abundant coarse-grained aggregates of calcite. The refined unit-cell parameters of zellerite are:  $a = 11.268(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 19.11(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.900(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 1055.2(9) \text{ \AA}^3$  and its qualitative chemical analysis showed presence of Ca, U, C and O which agrees with the ideal chemical composition of this phase. Described association of supergene uranium minerals represents sub-recent alteration products of primary uraninite, coffinite and base metal sulfides in the environment of the abandoned mine adit.

**Key words:** supergene uranium minerals, zinczippeite, natrozippeite, zellerite, andersonite, Banská Štiavnica, Slovak Republic.

### Úvod

Na území Slovenskej republiky je známy len relatívne malý počet výskytov supergenných uránových minerálov a štúdiu týchto fáz na jednotlivých lokalitách sa doteraz venovala minimálna pozornosť. Z prevažnej časti lokalít sú supergénne uránové minerály uvádzané pod súhrnným názvom *uranové sfudy*. Výskyt autunitu, torbernitu, zeuneritu a ŕujamunitu bol zistený na uránovom ložisku Novoveská Huta (Rojkovič 1968, 1997). Novšie bol z tejto lokality opísaný aj carnotit (Ferenc et al. 2003). Autunit a torbernit boli identifikované aj na uránovom ložisku Kálnica (Rojkovič 1997) a Kravany (Rojkovič 1974) ako aj na výskytoch hydrotermálnej uránovej mineralizácie na lokalitách Hnilec-Peklisko, Prakovce-Zimná Voda (Varček 1977; Ferenc et al. 2003) a Čučma (Rojkovič et al. 1999; Uher, Števkó 2009). Z ložiska Kravany bol opísaný aj ura-

nofán a z lokality Hnilec-Peklisko fourmarierit (Ferenc et al. 2003). Neistý je výskyt trógeritu na lokalite Peklisko a Zimná Voda (Rojkovič 1997). Autunit bol zistený aj v puklinách pegmatitov pri Rimavskej Bani (Chovan, Határ 1978) a v pegmatitoch na antimonitovom ložisku Malé Železné pri Partizánskej Lupči (Stankovič, Jančula 1987). Zeunerit sa vyskytuje na výskytoch uránovej mineralizácie v oblasti Čiernej Hory (Rojkovič 1997).

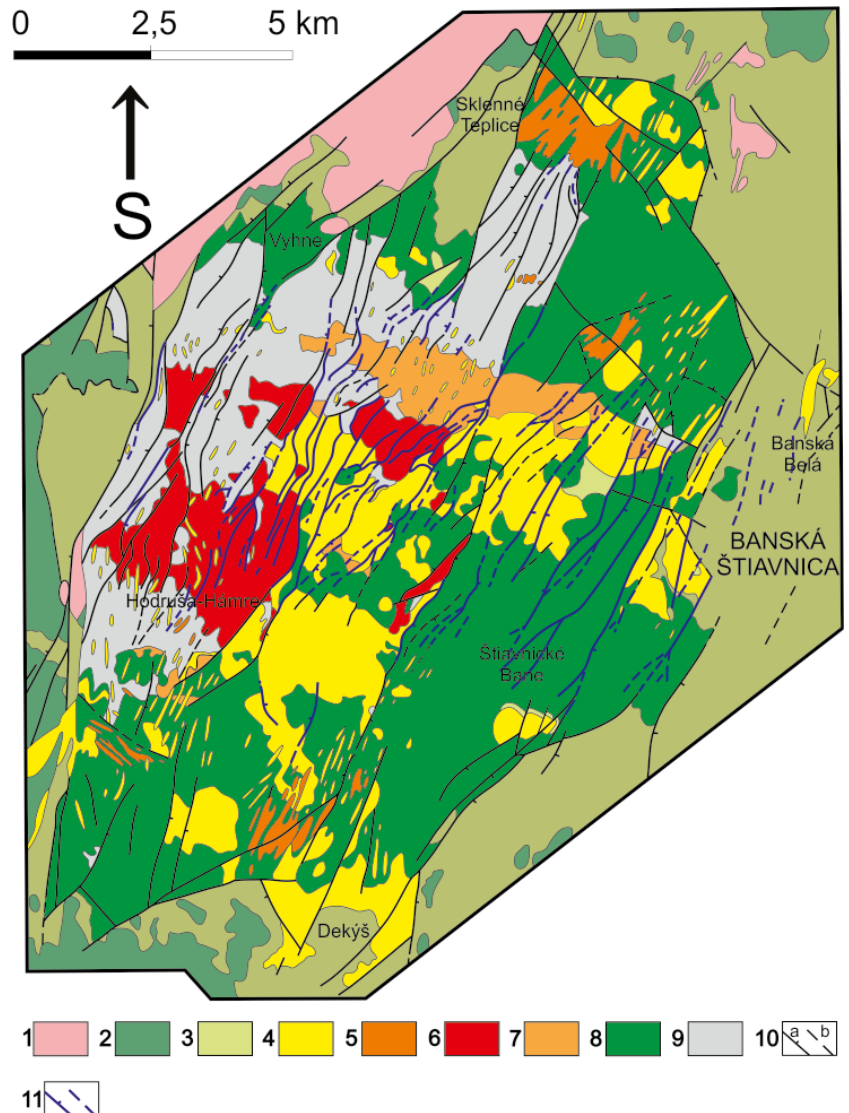
Výskyt primárnej a predovšetkým novoobjavenej supergennej uránovej mineralizácie na ložisku Banská Štiavnica predstavuje v rámci Západných Karpát unikátny typ mineralizácie, ktorý sa mineralogicky aj parageneticky výrazne odlišuje od doteraz známych výskytov supergennej uránovej mineralizácie v Slovenskej republike. Tento príspevok je zameraný na detailnú mineralogickú charakteristiku zistených supergenných uránových fáz a podmienky ich vzniku.

## Geologická situácia

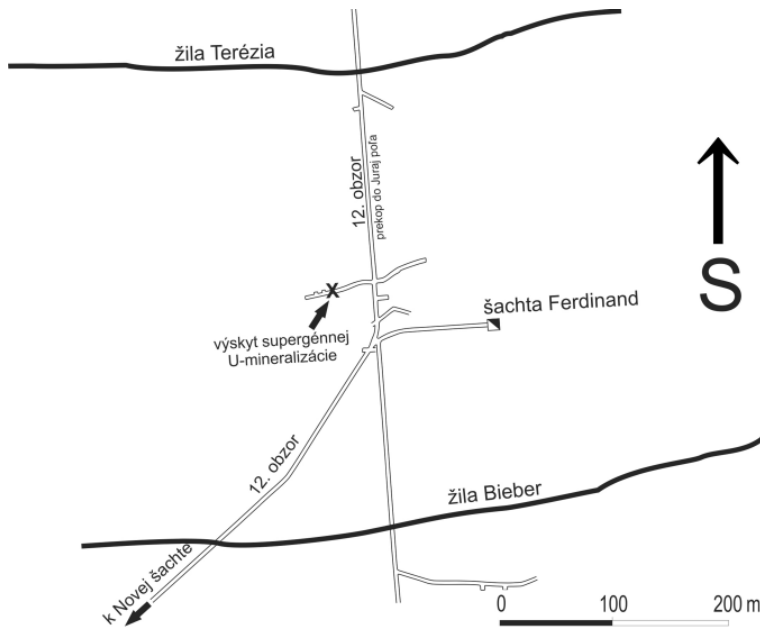
Ložisko Banská Štiavnica je situované v centrálnej zóne štiavnického stratovulkánu, ktorý je rozmermi viac ako 2000 km<sup>2</sup> najrozsiahlejším stratovulkánom stredoslovenských neovulkanitov (obr. 1). Epitermálna drahokovová a polymetalická (Cu, Pb, Zn) mineralizácia je na ložisku sústredená do rozsiahleho systému viac ako 120 rudných štruktúr, ktorý patrí k najväčším a najvýznamnejším akumuláciám rudnej mineralizácie v rámci celého Karpatského oblúka. Relatívne zložitý vývoj štiavnického stratovulkánu sa prejavil aj v jeho geologickej stavbe, na ktorej sa podieľajú najmä produkty andezitového vulkanizmu, menej ryolity a bazalty. Formovanie štiavnického stratovulkánu prebiehalo v neogéne (15.5 - 11.0 Ma) vo viacerých etapách: a) etapa vzniku andezitového stratovulkánu, b) etapa vzniku depresie vo vrcholovej časti stratovulkánu, c) etapa vzniku kaldery a extruzívneho komplexu, d) etapa vzniku satelitných vulkánov, e) etapa vzniku hraste a ryolitový vulkanizmus, f) finálny bazaltový vulkanizmus (Konečný et al. 1995; Lexa et al. 1999; Konečný, Lexa 2001). Datovanie andezitov metódou stôp po štiepení uránu poskytlo veku 15.6 ± 0.3 až 14.8 ± 0.8 Ma (Repčok 1978, 1981). Podložie stratovulkánu je tvorené horninovými komplexmi kryštalinika veporika a jeho paleozoického a mezozoického obalu ako aj sedimentárnymi komplexmi hronika a silicika (Konečný et al. 1995; Lexa et al. 1999). Žily s epitermálnou mineralizáciou sú viazané na systém postkalderových hrastových zlomov a sú vyvinuté predovšetkým v andezite, kremeň-dioritovom porfýre, granodiorite a diorite (Lexa et al. 1999; Lexa 2001; Jeleň et al. 2003). V miestach styku epitermálnych žíl s mezozoickými karbonátovými horninami došlo k vzniku metasomatického typu polymetalického zrudnenia, ktoré je najvýznamnejšie vyvinuté v priestore medzi žilami Špitáler a Bieber (Koděra et al. 1966; Lexa et al. 1999). Generálny smer žíl s drahokovovou a polymetalickou mineralizáciou je SSV - JJZ a sklon 60 - 90° k V (Koděra 1956). Maximálna mocnosť žíl dosahuje až 10 m a dĺžka až 8 km (Lexa et al. 1999). K najdôležitejšími žilám na ložisku patria žily Grüner, Ján, Špitáler, Bieber a Terézia. Charakteristická je vertikálna zonálnosť zrudnenia. Najvrchnejšie časti žíl reprezentujú zónu bohatú na Ag a Au, ktorá obsahuje Ag minerály (akantit, komplexní sulfidy Ag) a v minulosti bola hlavným predmetom ťažby. Nasleduje vrchná Pb-Zn zóna, pre ktorú je charakteristická prítomnosť rodonitu, polymetalický vývoj staršej a kremeňovo-karbonátový vývoj mladšej rudnej periódy. Spodná Pb-Zn zóna je typická prítomnosťou polymetalických rúd (galenit, sfalerit) v oboch rudných periódach.

V najhlbších častiach žíl je vyvinutá Cu-zóna s prevahou chalkopyritu nad galenitom a sfaleritom (Koděra 1963). Epitermálna mineralizácia na ložisku vznikala z nízko až stredne salinných (0.2 - 11.5 hm. % NaCl ekv.) vodných roztokov pri teplotách 380 - 50 °C (Kovalenker et al. 1991). Datovanie hydrotermálneho illitu zo žily Terézia Rb-Sr metódou poskytlo vek 11.2 ± 0.4 mil. rokov (Háber et al. 2001). Ťažba Ag-Au rúd na ložisku začala pravdepodobne už v 10. storočí. V roku 1947 sa ťažba preorientovala na získavanie polymetalických rúd a k jej definitívnemu ukončeniu došlo v roku 1993. V období od roku 1946 - 1993 sa na ložisku Banská Štiavnica vyťažilo 4520 kt polymetalických rúd s obsahom 81 470 t Zn, 59 049 t Pb, 7416 t Cu, 79.378 t Ag a 1.5 t Au (Bakos, Chovan 2004). Celková odhadovaná produkcia drahých kovov z ložiska Banská Štiavnica je 4000 t Ag a 80 t Au (Lexa et al. 1999).

Prejavy primárnej uránovej mineralizácie (anomália M-34-122-D-022) boli na ložisku Banská Štiavnica



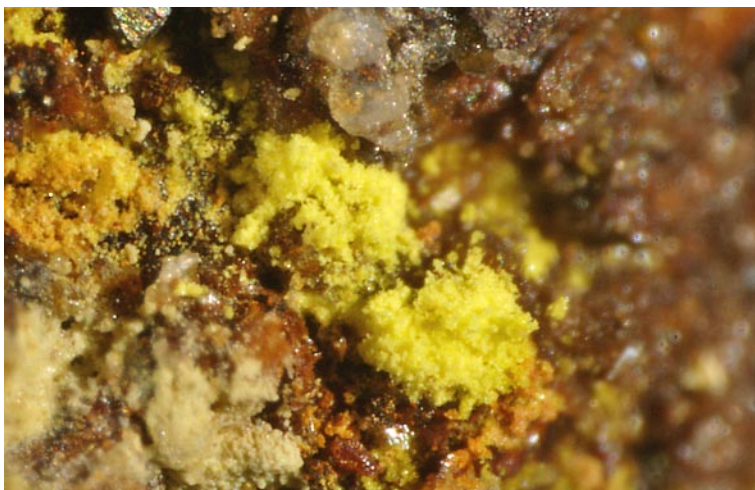
**Obr. 1** Geologicko-štruktúrna schéma centrálnej zóny štiavnického stratovulkánu (Lexa et al. 1999, upravené). Legenda: Postkalderové štádium: 1 - ryolity a ich vulkanoklastiká, 2 - andezity a ich vulkanoklastiká; Výplň kaldery: 3 - andezity, andezitové porfýry a ich vulkanoklastiká; Subvulkanický intruzívny komplex: 4 - dajky kremeňovo-dioritových porfýrov, 5 - dajky a intrúzie granodioritov a kremeňovo-dioritových porfýrov, 6 - intrúzia granodioritov, 7 - intrúzia dioritov; Predkalderové štádium: 8 - andezity a andezitové porfýry; 9 - horniny predvulkanického podložja; 10 - zlomy; 10 - epitermálne žily.



Obr. 2 Lokalizácia výskytu supergéennej uránovej mineralizácie na 12. obzore ložiska Banská Štiavnica.



Obr. 3 Detail na výskyt supergéennej uránovej mineralizácie v strope chodby razenej po polymetalickej žile s primárnou uránovou mineralizáciou. Šírka záberu je 50 cm, foto M. Števko, 2011.



Obr. 4 Mikrokryštalické žlté agregáty natrium-zippeitu, Banská Štiavnica, šírka obrázku 1.5 mm. Foto J. Sejkora.

objavené v roku 1970 pri rádiometrickej revízií banských chodieb na 12. obzore, v priestore medzi žilami Bieber a Terézia (obr. 2). Uránová mineralizácia je zastúpená na dvoch krátkych polymetalických žilách s maximálnou mocnosťou 15 cm, ktoré sú vyvinuté v hydrotermálne premenenom granodiorite. Sklon a smer týchto žíl je zhodný s ostatnými žilnými štruktúrami na ložisku (Koděra 1974). Obe žily boli v 70-tych rokoch 20. storočia smerne sledované krátkym prekopom (Tulis, Novotný 1999). Podstatnú časť žilnej výplne týchto žíl tvoria minerály IV. prínosovej periódy predstavované kremeňom, pyritom, sfaleritom, galenitom, chalkopyritom a kalcitom. Primárna uránová mineralizácia (coffinit, uraninit) je viazaná na najmladšiu VI. prínosovú periódu, ktorá vytvára žilky a výplne dutín v mineráloch staršej IV. periódy. Žilky a výplne sú dominantne tvorené hrubozrnným kalcitom a menším množstvom kremeňa, svetlého sfaleritu, pyritu a galenitu. Coffinit a uraninit vytvárajú prevažne mikroskopické kolomorfné agregáty na styku kremeňa s kalcitom, často v asociácii spolu s mladším pyritom. Zriedkavo boli v drúzových dutinách zistené aj radiálne agregáty goethitu, povlaky uránových černí a bližšie neidentifikované uránové sludy žltej farby. Za zdroj uránu sú považované okolité granodiority (Koděra 1974, 1987; Tulis, Novotný 1999). Vzorky supergéennej uránovej mineralizácie boli odobraté v decembri roku 2011, zo žily v strope sledného prekopu, v mieste najväčšej koncentrácie uránového zrudnenia (obr. 3).

### Metodika výskumu

Povrchová morfológia vzoriek bola sledovaná v dopadajúcom svetle pomocou optického mikroskopu Nikon SMZ1500 s digitálnou kamerou DXM1200F (Národní muzeum, Praha); tento mikroskop bol použitý aj pri detailnej separácii monominerálnych fáz pre ďalší podrobný výskum. Detailná morfológia supergéenných minerálov bola študovaná pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu Jeol Superprobe JXA-840A (PriF UK, Bratislava) za týchto podmienok: urýchľovacie napätie 15 kV, vzorkový prúd 6 nA.

Röntgenové práškové difrakčné údaje študovaných fáz boli získané pomocou práškového difraktometra Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozične citlivým detektorom LynxEye s využitím CuK $\alpha$  žiarenia (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty boli nanosené v acetónovej suspenzii na nosiče zhotovené z kremíkového monokryštálu a následne boli získané difrakčné údaje režime step-scanning (krok 0.01°, vzhľadom k minimálnemu množstvu štúdiijného materiálu bol načítací čas 30 s/krok detektoru, celkový čas jedného experimentu cca 50 hod.). Získané údaje boli vyhodnotené pomocou softvéru ZDS pre DOS (Ondruš 1993) s použitím profilovej funkcie Pearson VII. Zistené röntgenové práškové údaje boli

indexované na základe teoretického záznamu, ktorý bol vypočítaný programom Lazy Pulverix (Yvon et al. 1977) zo štruktúrnych dát a mriežkové parametre boli spresnené pomocou programu Burnhama (1962).

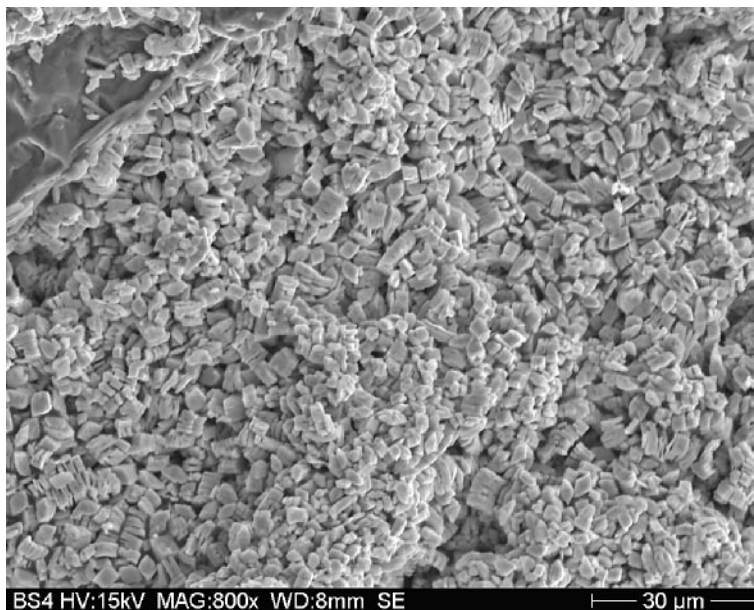
Chemické zloženie natrium-zippeitu a zinok-zippeitu bolo kvantitatívne študované pomocou elektrónového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU Brno) za podmienok: vlnovo-disperzná analýza, napätie 15 kV, prúd 2 nA, priemer elektrónového lúča 20  $\mu\text{m}$ , štandardy: andradit (Ca, Fe), barit (Ba, S), albit (Na), vanadinit (Pb, V), lammerit (Cu, As), sanidín (Si, Al, K),  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (Mg), ZnO (Zn), Bi (Bi), fluóropatit (P), Co (Co), Ni (Ni), NaCl (Cl), spessartín (Mn) a U (U). Obsahy meraných prvkov, ktoré nie sú uvedené v tabuľke, boli pod detekčným limitom prístroja (cca 0.03 - 0.05 hm. %). Získané údaje boli korigované pomocou softvéru PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Premenné sumy chemických analýz sú pravdepodobne spôsobené mikropórovitým charakterom analyzovaných agregátov a nedokonalým povrchoch lešteného nábrusu. Chemické zloženie andersonitu a zelleritu bolo semikvantitatívne overené pomocou energiovo-disperzného analyzátoru Bruker integrovaného v elektronovom mikroanalyzátoře Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha) na prirodzenom povrchu úlomkov vzoriek, ktoré boli pokryté uhlíkom.

### Charakteristika zistených supergénnych fáz

#### Natrium-zippeit

Natrium-zippeit spolu so zinok-zippeitom reprezentujú prevládajúce minerálne fázy zistenej subrecentnej supergénnej U-mineralizácie. Natrium-zippeit vytvára jasnožlté, veľmi jemne kryštalické povlaky (obr. 4) narastajúce na povrchu polymetalickej žiloviny ojedinele na plochách až 1 x 1 cm; častejšie však dosahujú jeho agregáty len mm rozmery. Jednotlivé kryštály natrium-zippeitu sú tabuľkovité a veľmi drobné a ich veľkosť sa zvyčajne pohybuje v rozmedzí 2 - 5  $\mu\text{m}$  (obr. 5). V krátkovlnnom (254 nm) UV-žiarení vykazuje stredne intenzívnu žltozelenú fluorescenciu bez dosvitových efektov. Mikrokryštalické agregáty natrium-zippeitu obvykle narastajú na zrná a agregáty sulfidov (galenit, sfalerit, vzácnejšie aj pyrit) a pozorované boli aj na kremeňovej žilovine so žilkami primárnych U-minerálov. Na žilovine s výraznejším zastúpením karbonátov sa minerály skupiny zippeitu nevyskytujú alebo sú len veľmi ojedinelé (a aj v tomto prípade vystupujú v blízkosti primárnych U-minerálov alebo sulfidov). V asociácii spolu s natrium-zippeitom sa vyskytujú číre kryštály sadrovca a zriedkavejšie aj bielozeleňé práškovité a ihlicovité agregáty melanteritu.

Röntgenové práškové údaje natrium-zippeitu (tab. 1) sa zhodujú s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu ako aj s teoretickým záznamom vypočítaným zo štruktúrnych dát, ktoré publikovali Burns et al. (2003). Pre získané údaje je charakteristická výrazná prednostná orientácia (0k0) typu, ktorá je vyvolaná výbornou štiepatelnosťou natrium-zippeitu v tomto smere. Spresnené mriežkové parametre natrium-zippeitu z Banskej Štiavnice sú v tabuľke 2 porovnané s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu.



Obr. 5 Agregáty drobných paralelne zrastených kryštálov natrium-zippeitu, Banská Štiavnica. SEM foto M. Števk.

Tabuľka 1 Röntgenové práškové údaje natrium-zippeitu z Banskej Štiavnice

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>
0	2	0	7.326	100.0	7.325
0	2	2	5.572	0.2	5.570
0	3	1	4.695	0.7	4.697
4	0	-2	4.278	0.5	4.277
0	3	2	4.243	0.5	4.244
0	1	4	4.114	1.7	4.115
4	1	-2	4.104	1.8	4.105
4	1	0	4.104	1.8	4.105
2	3	1	4.003	1.0	4.003
0	4	0	3.661	25.2	3.663
4	0	-4	3.495	19.2	3.495
4	0	2	3.495	19.2	3.494
0	3	4	3.219	0.9	3.222
4	2	-4	3.154	8.2	3.154
4	2	2	3.154	8.2	3.154
0	0	6	2.859	4.7	2.858
2	5	1	2.704	0.5	2.702
0	2	6	2.663	1.9	2.663
4	4	-4	2.528	1.8	2.529
4	4	2	2.528	1.8	2.528
0	6	0	2.4406	1.9	2.4417
0	4	6	2.2530	0.8	2.2534
8	0	-2	2.2075	1.0	2.2080
2	2	7	2.1198	1.4	2.1190
1	5	-6	2.0767	0.3	2.0758
0	7	2	2.0343	0.1	2.0332
4	6	2	2.0019	1.1	2.0015
4	3	6	1.9621	0.5	1.9618
0	8	0	1.8306	0.7	1.8313
8	0	-8	1.7478	1.8	1.7476
4	2	8	1.7009	1.2	1.7017
0	3	10	1.6180	0.2	1.6182
4	4	8	1.5788	0.3	1.5787
8	4	4	1.5771	0.4	1.5770

**Tabuľka 2** Mriežkové parametre natrium-zippeitu z Banskej Štiavnice (indexácia v monoklinickej priestorovej grupe  $P2_1/n$ ) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	Banská Štiavnica	synt.	synt.	Yellow Cat	Příbram-Háje
	táto práca	Burns et al. (2003)	McCollam (2004)	McCollam (2004)	Plášil et al. (2008)
a [Å]	17.664(3)	17.643(1)	17.648(4)	17.64(1)	17.637(9)
b [Å]	14.650(1)	14.6272(9)	14.590(3)	14.561(3)	14.630(2)
c [Å]	17.711(2)	17.692(1)	17.701(7)	17.71(1)	17.694(8)
$\beta$ [°]	104.45(1)	104.461(1)	104.51(2)	104.61(5)	104.48(4)
V [Å <sup>3</sup> ]	4438(1)	4421.0(5)	4412	4402	4420(3)

Burns et al. (2003) uvádzajú pre synteticky pripravený natrium-zippeit ideálny vzorec  $\text{Na}_5[(\text{UO}_2)_8(\text{SO}_4)_4\text{O}_5(\text{OH})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , ktorý bol potvrdený aj difrakčným štúdiom monokryštálov prírodných natrium-zippeitov (Plášil, *nepublikované údaje*). Pri kvantitatívnom štúdiu chemického zloženia natrium-zippeitu z Banskej Štiavnice (tab. 3) bol potvrdený pomer U : S = 2 : 1, ktorý je charakteristický pre uranyl-sulfátové vrstvy v kryštálovej štruktúre všetkých doteraz známych minerálov skupiny zippeitu; zistený obsah kationov 3.36 - 3.89 *apfu* je však zreteľne nižší

než ideálna hodnota 5 *apfu*, ktorá bola publikovaná Burnson et al. (2003). Jedná sa pravdepodobne o analogickú situáciu, ktorá je známa napríklad v prípade kryštálových štruktúr zippeitu (Burns et al. 2003; Peeters et al. 2008; Plášil et al. 2011a), ktoré poukazujú na značnú variabilitu obsahu K, a to až o 4 atómy. Z kationov boli v medzivrství študovaného natrium-zippeitu okrem dominantného obsahu Na (2.86 - 3.18 *apfu*) zistené aj minoritné obsahy K (0.06 - 0.31 *apfu*) a lokálne aj obsahy Al, Cu, Zn a Mg (do 0.06 - 0.30 *apfu*). Zastupovanie  $\text{Me}^+/\text{Me}^{2+}$  kationov v

**Tabuľka 3** Chemické zloženie natrium-zippeitu a zinok-zippeitu z Banskej Štiavnice (hm. %)

	natrium-zippeit				zinok-zippeit					
	mean	1	2	3	mean	1	2	3	4	5
Na <sub>2</sub> O	3.05	3.16	2.78	3.21	0.26	0.44	0.34	0.26	0.13	0.13
K <sub>2</sub> O	0.25	0.20	0.45	0.10	0.48	0.64	0.53	0.36	0.43	0.44
CaO	0.03	0.00	0.09	0.00	0.23	0.11	0.12	0.15	0.26	0.50
FeO	0.00	0.00	0.00	0.00	1.12	1.91	0.55	0.19	2.80	0.14
MgO	0.13	0.13	0.00	0.25	0.50	0.52	0.36	0.57	0.48	0.56
PbO	0.31	0.17	0.54	0.22	0.60	0.00	0.03	0.21	2.74	0.00
CuO	0.15	0.45	0.00	0.00	0.27	0.00	0.29	0.63	0.00	0.40
MnO	0.06	0.07	0.00	0.12	0.25	0.19	0.00	0.19	0.69	0.18
ZnO	0.27	0.00	0.00	0.81	4.33	4.49	4.66	4.87	3.56	4.06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.10	0.17	0.10	0.14	0.18	0.21	0.00	0.00	0.31
SiO <sub>2</sub>	0.36	0.15	0.65	0.28	0.42	0.52	0.15	0.13	0.52	0.78
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.25	0.06	0.30	0.25	0.00
SO <sub>3</sub>	10.12	11.12	9.19	10.06	9.71	8.41	10.63	9.90	10.10	9.52
UO <sub>3</sub>	76.90	80.57	71.75	78.37	73.83	73.63	75.29	73.92	71.40	74.88
H <sub>2</sub> O*	8.05	8.60	7.63	7.92	8.24	7.39	8.58	8.20	8.73	8.31
Suma	99.80	104.72	93.25	101.44	100.53	98.67	101.80	99.87	102.11	100.21
Na <sup>+</sup>	2.973	2.882	2.858	3.182	0.064	0.121	0.080	0.064	0.031	0.031
K <sup>+</sup>	0.159	0.119	0.306	0.062	0.078	0.116	0.083	0.058	0.066	0.071
Ca <sup>2+</sup>	0.017	0.000	0.053	0.000	0.031	0.016	0.016	0.020	0.034	0.067
Fe <sup>2+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.119	0.227	0.056	0.020	0.281	0.015
Mg <sup>2+</sup>	0.097	0.093	0.000	0.194	0.094	0.109	0.065	0.109	0.086	0.105
Pb <sup>2+</sup>	0.042	0.021	0.077	0.031	0.020	0.000	0.001	0.007	0.089	0.000
Cu <sup>2+</sup>	0.056	0.159	0.000	0.000	0.026	0.000	0.027	0.061	0.000	0.039
Mn <sup>2+</sup>	0.027	0.026	0.000	0.053	0.027	0.023	0.000	0.021	0.070	0.020
Zn <sup>2+</sup>	0.100	0.000	0.000	0.304	0.407	0.470	0.421	0.460	0.316	0.378
Al <sup>3+</sup>	0.073	0.057	0.103	0.061	0.021	0.031	0.030	0.000	0.000	0.047
$\Sigma$ Me	3.543	3.357	3.397	3.886	0.887	1.112	0.780	0.820	0.974	0.772
Si <sup>4+</sup>	0.180	0.071	0.343	0.143	0.053	0.074	0.018	0.016	0.063	0.098
P <sup>5+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.018	0.030	0.006	0.033	0.026	0.000
S <sup>6+</sup>	3.820	3.929	3.657	3.857	0.928	0.896	0.976	0.951	0.911	0.902
$\Sigma$ T	4.000	4.000	4.000	4.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
U <sup>6+</sup>	8.121	7.968	7.991	8.414	1.974	2.196	1.935	1.987	1.803	1.986
H <sup>+</sup>	26.997	27.006	26.984	27.000	6.998	6.999	7.001	7.000	6.999	6.997

H<sub>2</sub>O\* - obsah dopočítaný na základe ideálnych vzorcov natrium-zippeitu a zinok-zippeitu navrhnutých Burnson et al. (2003); koeficienty empirických vzorcov sú vypočítané na bázu S+P+Si = 4 (natrium-zippeit) a 1 (zinok-zippeit).

kryštálovej štruktúre minerálov skupiny zippeitu uvádzajú McCollam (2004), Peeters et al. (2008) a Plášil et al. (2011b). Empirický vzorec natrium-zippeitu z Banskej Štiavnice (priemer 3 bodových analýz) je možné na báze (S+Si) = 4 vyjadriť ako  $(\text{Na}_{2.97}\text{K}_{0.16}\text{Mg}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Al}_{0.07}\text{Cu}_{0.06}\text{Pb}_{0.04}\text{Mn}_{0.03}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 3.54}[(\text{UO}_2)_{2.8.12}(\text{SO}_4)_{4/3.82}(\text{SiO}_4)_{0.18}\text{O}_5(\text{OH})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

### Zinok-zippeit

Zinok-zippeit patrí spolu s natrium-zippeitom k hojnejším supergénnym minerálom uránu, ktoré boli zistené na študovaných vzorkách. Vytvára jemnokryštalické nepravidelné agregáty a povlaky na plochách až 1 x 2 cm s nápadnou žltlooranžovou farbou (obr. 6), na povrchu miestami s vývojom nedokonalých pologuľovitých agregátov s priemerom do niekoľkých mm (obr. 7). Agregáty zinok-zippeitu sú tvorené nedokonalými často prehnutými tenkotabulkovitými kryštálmi s dĺžkou do 10  $\mu\text{m}$  (obr. 8) V krátkovlnnom UV-žiarení (254 nm) vykazuje iba veľmi nevýraznú svetložltú fluorescenciu bez dosvitových efektov. Agregáty zinok-zippeitu najčastejšie narastajú na zrná a agregáty galenitu alebo sfaleritu a vzácnejšie aj kremeňa. Na žilovine s významnejším zastúpením karbonátov sa minerály skupiny zippeitu nevyskytujú alebo sú len veľmi ojedinelé (a aj v tomto prípade vystupujú v blízkosti primárnych U-minerálov alebo sulfidov). V asociácii spolu so zinok-zippeitom sa vyskytuje natrium-zippeit, sadrovec a melanterit.

Röntgenová prášková údaje zinok-zippeitu z Banskej Štiavnice (tab. 4) zodpovedajú údajom, ktoré boli publikované pre túto mine-

**Tabuľka 4** Röntgenové práškové údaje zinok-zippeitu z Banskej Štiavnice

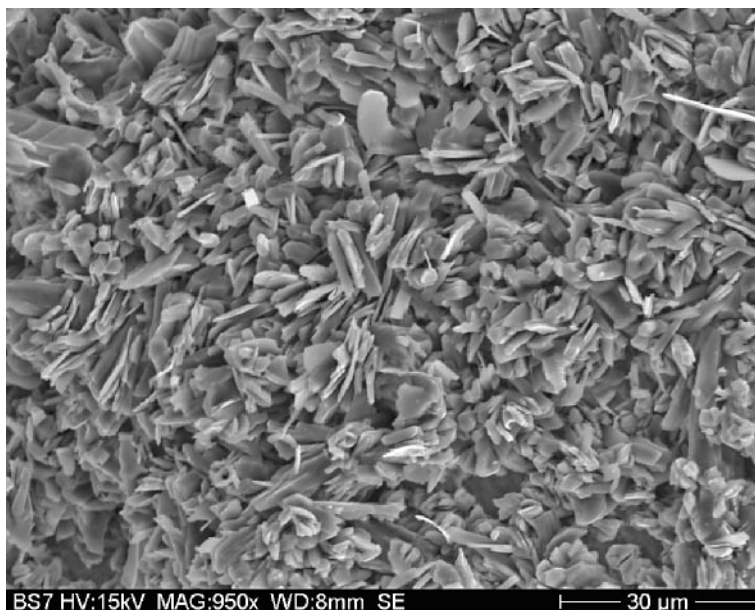
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>
0	0	2	8.580	8	8.577
0	2	0	7.144	100	7.131
0	2	2	5.484	3	5.483
0	0	4	4.289	4	4.288
2	0	0	4.202	2	4.196
2	0	-2	4.202	2	4.196
1	3	1	3.915	2	3.915
0	4	0	3.568	25	3.565
2	0	2	3.451	8	3.451
2	0	-4	3.451	8	3.451
0	4	2	3.287	1	3.292
2	2	2	3.107	6	3.106
2	2	-4	3.107	6	3.106
0	0	6	2.857	3	2.859
0	2	6	2.653	3	2.654
2	4	-4	2.4811	2	2.4795
2	4	2	2.4811	2	2.4795
0	6	0	2.3787	2	2.3768
0	6	2	2.2902	1	2.2905
0	4	6	2.2311	1	2.2304
4	0	-2	2.1617	1	2.1638
2	6	-4	1.9563	2	1.9574
2	6	2	1.9563	2	1.9574



**Obr. 6** Mikrokryštalické žltlooranžové agregáty zinok-zippeitu, Banská Štiavnica, šírka obrázku 2.2 mm. Foto J. Sejkora.



**Obr. 7** Nedokonalé pologuľovité žltlooranžové agregáty zinok-zippeitu, Banská Štiavnica, šírka obrázku 2 mm. Foto J. Sejkora.



**Obr. 8** Nedokonalé tenkotabulkovité kryštály zinok-zippeitu, Banská Štiavnica. SEM foto M. Šteško.

**Tabuľka 5** Mriežkové parametre zinok-zippeitu z Banskej Štiavnice (indexácia v monoklinickej priestorovej grupe  $C2/m$ ) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	Banská Štiavnica	synt.	Příbram-Jánská	synt.	synt.
	táto práca	Burns et al. (2003)	Sejkora et al. (2003)	Spicyn et al. (1982)	Čejka, Sejkora (1994)
$a$ [Å]	8.655(4)	8.644(1)	8.661(2)	8.654(3)	8.673(3)
$b$ [Å]	14.261(4)	14.166(2)	14.275(4)	14.182(6)	14.236(4)
$c$ [Å]	17.691(8)	17.701(2)	17.682(3)	17.714(7)	17.666(8)
$\beta$ [°]	104.16(4)	104.041(3)	104.18(2)	103.92(2)	104.21(3)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	2117(1)	2102.7(4)	2119.7(9)	2110.2	2114.5

rálnu fázu ako aj teoretickému záznamu vypočítanému zo štruktúrnych dát publikovaných Burnsom et al. (2003); intenzity jednotlivých experimentálne zistených difrakcií sú zreteľne ovplyvnené prednostnou orientáciou preparátu (0k0) typu. V tabuľke 5 sú spresnené mriežkové parametre študovaného zinok-zippeitu porovnané s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu.

Burns et al. (2003) uvádzajú pre synteticky pripravený zinok-zippeit (rovnako ako pre analogické  $M^{2+}$  členy) ideálny vzorec  $Zn[(UO_2)_2(SO_4)_2O_2] \cdot 3.5H_2O$ . Kvantitatívna chemická analýza zinok-zippeitu z Banskej Štiavnice (tab. 3) potvrdila pomer  $U : S = 2 : 1$ , ktorý je charakteristický pre minerály skupiny zippeitu. V medzivrstvách oxouranylsulfátových vrstiev okrem prevládajúceho Zn (0.32 - 0.47 *apfu*) vystupujú aj vyššie obsahy ďalších  $Me^{2+}$  kationov, najmä Fe (do 0.28 *apfu*) a Mg (do 0.11 *apfu*) a lokálne (do 0.12 *apfu*) aj  $Me^+$  kationov - Na a K. Izomorfné zastupovanie kationov v medzivrstevnom priestore je v mineráloch skupiny zippeitu opísané v prácach Burnsa et al. (2003), McCollam (2004), Peetersa et al. (2008) a Plášila et al. (2011b). Empirický vzorec zinok-zippeitu z Banskej Štiavnice (priemer 5 bodových analýz) je možné na bázu  $(S+Si+P) = 1$  vyjadriť ako  $(Zn_{0.41}Fe_{0.12}Mg_{0.09}K_{0.08}Na_{0.06}Ca_{0.03}Cu_{0.03}Mn_{0.03}Al_{0.02}Pb_{0.02})_{\Sigma 0.89}[(UO_2)_{1.97}(SO_4)_{0.93}(SiO_4)_{0.05}(PO_4)_{0.02}O_2] \cdot 3.5H_2O$ .

#### Andersonit

Andersonit patrí v študovanej minerálnej asociácii k vzácnejším fázam. Zistený bol iba na niekoľkých vzorkách v podobe zhlukov jablkovozelených priehľadných, nedokonale vyvinutých izometrických kryštálov s veľkosťou do 1 mm (obr. 9). V krátkovlnnom UV-žiarení (254 nm) vykazuje veľmi intenzívnu zelenú fluorescenciu bez dosvitových efektov. Agregáty andersonitu narastajú výhradne na karbonátové partie polymetalickej žiloviny.

Röntgenové práškové údaje andersonitu z Banskej Štiavnice (tab. 6) veľmi dobre zodpovedajú údajom, ktoré

boli publikované pre túto minerálnu fázu ako aj teoretickému záznamu vypočítanému z štruktúrnych dát Coda et al. (1981); zistené boli len nevýrazné rozdiely v intenzitách jednotlivých difrakcií vyvolané prednostnou orientáciou (00l) typu. V tabuľke 7 sú spresnené mriežkové parametre študovaného andersonitu porovnané s údajmi uvedenými pre túto minerálnu fázu.

Vzhľadom k minimálnym rozmerom andersonitu z Banskej Štiavnice bolo možné jeho chemické zloženie overiť len pomocou semikvantitatívnej energiovo-disperznej analýzy - zistené boli obsahy Ca, Na, U, C a O, ktoré zodpovedajú chemickému zloženiu tohto minerálneho druhu.

#### Zellerit

Zellerit patrí v študovanej minerálnej asociácii k najvzácnejším fázam. Identifikovaný bol len na jednej vzorke, kde vytvára svetložlté ploguľovité až guľovité útvary, ktoré sa zhľukujú do nepravidelných hroznovitých agregátov s veľkosťou do 0.2 mm (obr. 10). V krátkovlnnom UV-žiarení (254 nm) vykazuje intenzívnu svetlozelenú fluorescenciu bez dosvitových efektov. Agregáty zelleritu narastajú výhradne na navetralé karbonátové partie polymetalickej žiloviny s vtrúseným pyritom a obvykle zasahujú do útvarov jemne vláknitej bielej plesne neurčeného druhu.

Röntgenové práškové údaje zelleritu z Banskej Štiavnice (tab. 8) sú v zhode s údajmi publikovaným pre tento minerálny druh z Jáchymova (Ondruš et al. 1997) ako aj s najintenzívnejšími maximami uvedenými v pôvodnom popise zelleritu z Lucky Mc mine vo Wyomingu, USA (Coleman et al. 1966). Absencia niektorých difrakčných maxím v zázname študovaného zelleritu a rozdiely v ich intenzitách v porovnaní s publikovanými údajmi sú najpravdepodobnejšie vyvolané minimálnym množstvom materiálu (menej ako 0.1 mg) dostupným pre difrakčný experiment, prípadne aj nízkym stupňom usporiadania,



**Obr. 9** Jablkovozelené agregáty andersonitu, Banská Štiavnica, šírka obrázku 2 mm. Foto J. Sejkora.

Tabuľka 6 Röntgenové práškové údaje andersonitu z Banskej Štiavnice

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>
1	0	1	12.981	47	12.991	3	3	3	2.794	9	2.794	0	7	5	2.0089	6	2.0089
0	1	2	9.420	12	9.431	3	3	-3	2.794	9	2.794	0	0	12	1.9791	4	1.9794
0	0	3	7.916	100	7.917	2	0	8	2.773	4	2.773	2	6	5	1.9601	11	1.9602
2	0	2	6.494	18	6.496	5	1	-2	2.713	1	2.713	6	2	-5	1.9601	11	1.9602
2	1	1	5.694	27	5.694	1	5	2	2.713	1	2.713	6	1	-7	1.9410	1	1.9410
1	2	-1	5.694	27	5.694	1	2	8	2.646	18	2.649	1	6	7	1.9410	1	1.9410
1	0	4	5.545	6	5.546	2	1	-8	2.646	18	2.649	1	3	-11	1.9302	2	1.9300
2	1	-2	5.259	18	5.259	4	2	-4	2.628	1	2.629	3	1	11	1.9302	2	1.9300
1	2	2	5.259	18	5.259	2	4	4	2.628	1	2.629	3	6	3	1.8985	1	1.8980
3	0	0	5.168	46	5.173	5	0	5	2.598	2	2.598	6	3	-3	1.8985	1	1.8980
0	2	4	4.714	2	4.716	6	0	0	2.585	7	2.586	5	4	4	1.8836	5	1.8842
0	3	3	4.330	20	4.330	6	0	3	2.4576	3	2.4585	4	5	-4	1.8836	5	1.8842
3	1	-1	4.234	12	4.235	1	3	-8	2.4445	5	2.4439	2	7	-2	1.8718	2	1.8721
1	3	1	4.234	12	4.235	3	1	8	2.4445	5	2.4439	7	2	2	1.8718	2	1.8721
2	1	4	4.172	14	4.173	5	1	-5	2.4039	3	2.4039	6	0	9	1.8470	6	1.8472
1	2	-4	4.172	14	4.173	1	5	5	2.4039	3	2.4039	1	0	13	1.8153	1	1.8146
2	0	5	4.048	10	4.051	3	3	-6	2.3847	3	2.3841	5	5	0	1.7914	1	1.7918
0	0	6	3.960	10	3.959	3	3	6	2.3847	3	2.3841	5	3	8	1.7764	2	1.7763
4	0	1	3.830	5	3.829	6	1	-1	2.3550	1	2.3548	3	5	-8	1.7764	2	1.7763
2	1	-5	3.690	31	3.692	1	6	1	2.3550	1	2.3548	7	2	5	1.7608	1	1.7608
0	4	2	3.690	31	3.688	0	3	9	2.3497	5	2.3509	2	7	-5	1.7608	1	1.7608
3	1	-4	3.485	4	3.485	1	6	-2	2.3207	2	2.3208	3	6	6	1.7530	2	1.7529
1	3	4	3.485	4	3.485	6	1	2	2.3207	2	2.3208	2	1	13	1.7446	3	1.7444
1	0	7	3.315	4	3.315	2	3	8	2.2797	3	2.2801	1	2	-13	1.7446	3	1.7444
4	0	4	3.248	2	3.248	3	2	-8	2.2797	3	2.2801	3	7	2	1.7275	5	1.7273
1	3	-5	3.190	4	3.190	2	1	10	2.2014	9	2.2016	7	3	-2	1.7275	1	1.7273
3	1	5	3.190	4	3.190	1	2	-10	2.2014	9	2.2016	9	0	0	1.7239	6	1.7242
0	3	6	3.144	11	3.144	1	6	4	2.1989	6	2.1983	1	5	11	1.7070	1	1.7070
4	1	-3	3.115	4	3.113	6	1	-4	2.1989	6	2.1983	5	1	-11	1.7070	1	1.7070
1	4	3	3.115	4	3.113	0	7	2	2.1789	1	2.1792	0	9	3	1.6850	2	1.6847
0	5	1	3.079	2	3.077	6	0	6	2.1653	5	2.1652	9	0	3	1.6850	2	1.6847
0	4	5	3.005	6	3.005	5	0	8	2.1463	1	2.1454	4	5	8	1.6512	2	1.6512
3	3	0	2.987	16	2.986	0	1	11	2.1390	1	2.1387	5	4	-8	1.6512	2	1.6512
2	1	7	2.937	7	2.937	6	2	-2	2.1178	4	2.1174	2	3	-13	1.6257	4	1.6255
1	2	-7	2.937	7	2.937	2	6	2	2.1178	4	2.1174	3	2	13	1.6257	4	1.6255
2	4	1	2.910	1	2.910	5	1	-8	2.0324	1	2.0321	0	7	11	1.5470	6	1.5468
4	2	-1	2.910	1	2.910	1	5	8	2.0324	1	2.0321						
2	3	5	2.848	14	2.849	6	2	4	2.0233	1	2.0232						
3	2	-5	2.848	14	2.849	2	6	-4	2.0233	1	2.0232						

Tabuľka 7 Mriežkové parametre andersonitu z Banskej Štiavnice (indexácia v trigonálnej priestorovej grupe R-3m) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	Banská Štiavnica	synt.	synt.	Jáchymov
	táto práca	Coda et al. (1981)	Mereiter (1986)	Ondruš et al. (1997)
<i>a</i> [Å]	17.9184(6)	17.902(4)	17.904(2)	17.912(6)
<i>c</i> [Å]	23.752(1)	23.734(4)	23.753(3)	23.36(4)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	6604.4(4)	6587	6594.0	6491

ktorý je pre túto fázu charakteristický. Vzhľadom k tomu, že kryštálová štruktúra zelleritu nebola doteraz vyriešená, boli pre indexáciu experimentálneho záznamu použité teoretické hodnoty *hkl/d* vypočítané z mriežkových parametrov publikovaných Ondrušom et al. (1997). Spresnené mriežkové parametre zelleritu z Banskej Štiavnice sú v tabuľke 9 porovnané s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu.

Z dôvodu minimálnych rozmerov zelleritu z Banskej Štiavnice bolo možné jeho chemické zloženie overiť len pomocou semikvantitatívnej energiovo-disperznej analýzy. Zistené boli majoritné obsahy Ca, U, C a O, ktoré zodpovedajú chemickému zloženiu tohto minerálneho druhu.





Obr. 10 Hroznovité agregáty zelleritu, Banská Štiavnica, šírka obrázku 1 mm. Foto J. Sejkora.

Tabuľka 8 Röntgenové práškové údaje zelleritu z Banskej Štiavnice v porovnaní s údajmi zelleritu z Jáchymova (Ondruš et al. 1997)

Banská Štiavnica					Jáchymov		
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs.</sub></i>	<i>I<sub>obs.</sub></i>	<i>d<sub>calc.</sub></i>	<i>d<sub>obs.</sub></i>	<i>I<sub>obs.</sub></i>
0	2	0	9.541	100	9.556	9.537	100
1	2	0				7.393	7
1	3	0	5.567	8	5.546	5.558	12
2	2	0	4.863	8	4.853	4.851	28
0	4	0	4.775	21	4.778	4.776	36
1	4	0	4.400	1	4.399		
0	2	1	4.349	13	4.360	4.334	26
2	3	0				4.241	9
0	5	0	3.811	9	3.822	3.810	23
2	0	1				3.713	10
1	3	1				3.659	8
3	2	0	3.4987	4	3.4956	3.495	15
2	2	1	3.4549	2	3.4481	3.461	10
0	6	0	3.1871	3	3.1853	3.190	9
1	6	0	3.0659	3	3.0652	3.085	10
2	4	1	2.9259	3	2.9240	2.924	20
4	1	0	2.7874	4	2.7868	2.788	10
3	5	0	2.6744	4	2.6790	2.678	10
1	0	2	2.3969	2	2.3940	2.4078	9
4	4	1	2.1725	2	2.1745	2.1748	7
3	7	1				2.0132	5
3	3	2	1.9530	4	1.9531	1.9567	12
2	5	2	1.9351	2	1.9369	1.9326	8
0	10	0	1.9127	1	1.9112	1.9021	8

### Podmienky vzniku supergéennej uránovej mineralizácie

Popisovaná uránová supergéenna mineralizácia na ložisku Banská Štiavnica vznikla alteráciou primárneho uraninitu a coffinitu v prostredí starého banského diela. Minerálna asociácia reprezentovaná prevažne uranylovými sulfátmi zo skupiny zippeitu, vznikla pravdepodobne z kyslých,  $\text{SO}_4^{2-}$  bohatých, roztokov, ktoré boli derivované alteráciou žilného pyritu (ľahko atakovateľného v banskom prostredí s relatívne vysokou vzdušnou vlhkosťou). Uraninit, atakovaný takýmito roztokmi ľahko podlieha oxidačne - hydrolytickému zvetrávaniu a uvoľňuje do prostredia  $\text{U}^{6+}$ , ktorý komplexuje ako uranylový ión ve forme uranyl - sulfátových komplexov. V takýchto roztokoch, označovaných tiež ako AMD (acid mine drainage), je  $\text{U}^{6+}$  veľmi mobilný na značné vzdialenosti (napr. Fernandez et al. 1995). Z týchto roztokov dochádza k zrážaniu a precipitácii pevných fáz - minerálov, napríklad v prípade zmeny pH/Eh, presýteniu voči pevnej fáze (v mikromerítke), prítomnosti vhodnej komponenty v roztoku (katiónu) atp. V takomto prípade je potom v obdobnom prostredí (identický mechanizmus funguje aj v prostredí hald alebo starých úpravárenských depónií) možné nájsť celú radu uranylových sulfátov, často práve zo skupiny zippeitu. Vznik a výskyt týchto minerálov v obdobnom prostredí uvádzajú napr. Brugger et al. (2003) pre výskyt sulfátov uranylu v podzemnej alterácii uraninitu na lokalite La Creusaz alebo Plášil et al. (2008), ktorý uvádzajú výskyt sulfátov uranylu z haldy šachty č. 16 v Hájích neďaleko Příbrami.

Študovaná minerálna asociácia z Banskej Štiavnice je zaujímavá vďaka prítomnosti karbonátov uranylu, aj napriek tomu, že sa vyskytujú len v podružnom množst-

Tabuľka 9 Mriežkové parametre zelleritu z Banskej Štiavnice v porovnaní s publikovanými údajmi

	Banská Štiavnica	Jáchymov	Lucky Mc mine
	táto práca	Ondruš et al. (1997)	Coleman et al. (1966)
<i>a</i> [Å]	11.268(9)	11.29(2)	11.22(1)
<i>b</i> [Å]	19.11(1)	19.06(2)	19.25(1)
<i>c</i> [Å]	4.900(3)	4.892(8)	4.93(1)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1055.2(9)	1053	1065(2)

ve. Kyslé oxidačné roztoky, derivované alteráciou žilného pyritu, totiž musia byť na lokalite do značnej miery pufrované žilnými karbonátmi. Coleman (1966) uvádza, že zellerit vzniká pri pH vyššom než 7 a parciálnom tlaku  $\text{CO}_2$  vyššom než je atmosferický; obvykle v asociácii spolu s liebigitom. V našom prípade sa jedná pravdepodobne o situáciu, kedy sa roztok stáva lokálne presýtený voči andersonitu alebo zelleritu, vďaka dostatku  $\text{CO}_2$  z rozpušteného karbonátu. Študovaná asociácia tak poukazuje na značné geochemické mikrogradienty, ktoré v danom alteračnom systéme existujú.

## Záver

Na polymetalickom ložisku Banská Štiavnica bola zistená asociácia supergénnych uránových minerálov reprezentovaná natrium-zippeitom, zinok-zippeitom, andersonitom a zelleritom, ktorá svojim minerálnym zložením predstavuje v rámci Západných Karpát unikátnu a v Slovenskej republike doteraz nezistenú supergénnu mineralizáciu s prevahou sulfátov a karbonátov uranylu. Vznik tejto supergéennej uránovej mineralizácie súvisí s alteráciou primárnej uránovo-sulfidickej mineralizácie v podmienkach opusteného banského diela.

## PodĎakovanie

Milou povinnosťou autorov je poďakovať za spoluprácu pri laboratórnom štúdiu R. Škodovi (Masarykova univerzita, Brno). Poďakovanie za spoluprácu pri terénnom výskume patrí Miroslavovi Volejníkovi a Josefovi Plecháčkovi. Predložená práca vznikla za finančnej podpory Ministerstva kultúry ČR v rámci inštitucionálneho financovania dlhodobého koncepčného rozvoja výskumnej organizácie Národní muzeum (00023272).

## Literatúra

- Bakos F., Chovan M. (2004) Zlato na Slovensku. 1-298, Slovenský skauting, Bratislava.
- Brugger J., Burns P. C., Meisser N. (2003) Contribution to the mineralogy of acid drainage of uranium minerals: Marécottite and the zippeite group. *Am. Mineral.* 88, 4, 676-685.
- Burnham Ch. W. (1962) Lattice constant refinement. *Carnegie Inst. Washington Year Book* 61, 132-135.
- Burns P. C., Deely K. M., Hayden L. A. (2003) The crystal chemistry of the zippeite group. *Can. Mineral.* 41, 3, 687-706.
- Coda A., Giusta A. D., Tazzoli V. (1981) The structure of synthetic andersonite,  $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x \approx 5.6$ ). *Acta Cryst.* B37, 8, 1496-1500.
- Coleman R. G., Ross D. R., Meyrowitz R. (1966) Zellerite and metazellerite, new uranyl carbonates. *Am. Mineral.* 51, 11-12, 1567-1578.
- Čejka J., Sejkora J. (1994) Minerály skupiny zippeitu. In: *Sbor. sem. Mineralogie, geochemie a životní prostředí (Ostrava-Poruba)*, 28-30. Čes. geol. úst. Praha.
- Ferenc Š., Rojkovič I., Maťo L. (2003) Uranylové minerály Západných Karpát. In: *Mineralogie Českého masívu a Západných Karpát*, 17-23. Univerzita Palackého, Olomouc.
- Fernandes H. M., Veiga L. H. S., Franklin M. R., Prado V. C. S., Taddei J. F. (1995) Environmental impact assessment of uranium mining and milling facilities; a study case at the Pocos de Caldas uranium mining and milling site, Brazil. In: *R. J. Allan and W. Salomons, Eds., Heavy metal aspects of mining pollution and its remediation*. 52 p. 161-173. Elsevier, Amsterdam-New York.
- Háber M., Jeleň S., Kovalenker V., Černyšev I. (2001) Model epitermálneho zrudnenia banskoštiavnického rudného poľa. *Miner. Slov.* 33, 3, 215-224.
- Chovan M., Határ J. (1978) Akcesorické minerály niektorých typov hornín kryštalinika veporid. *Miner. Slov.* 10, 4, 349-359.
- Jeleň S., Háber M., Koděra P., Lexa J. (2003) Ore mineralization of the Banská Štiavnica stratovolcano, Slovakia. *Acta Miner.-Petrogr., Abstract Series* 1, 49.
- Koděra M. (1956) Paragenéza a chemizmus Terézia žily v Banskej Štiavnici. *Geol. Práce, Zoš.* 42, 3-110.
- Koděra M. (1963) Gesetzmäßigkeiten der zonalen Verteilung der Mineralisation in der subvulkanischen polymetalischen Lagerstätte Banská Štiavnica. In: *Symposium: Problems of postmagmatic ore deposition, ÚÚG, Praha*, 184-188.
- Koděra M. (1974) Mineralógia rádioaktívnych minerálov a ich vzťah k polymetalickej mineralizácii v stredoslovenských neovulkanitoch. *MS, ŠGÚDŠ-Geofond, Bratislava*, 1-141, i. č. 57411.
- Koděra M. (1987) Výskyt uránovej mineralizácie v štiavnicko-hodrušskom rudnom obvode. In: *Mineralógia uránových a s nimi súvisiacich nerastných surovín*, 161-163. Uránový prieskum, Spišská Nová Ves.
- Koděra M., Michalenko J., Pastor J. (1966) Nové poznatky o metasomatickom zrudnení a jeho perspektívach na polymetalickom ložisku Banská Štiavnica. *Geol. Práce, Zpr.* 39, 5-30.
- Konečný V., Lexa J., Hojstřičová V. (1995) The Central Slovakian Volcanic Field: a review. *Acta Vulcanol.* 7, 63-78.
- Konečný V., Lexa J. (2001) Stavba a vývoj štiavnického stratovulkánu. *Miner. Slov.* 33, 3, 179-196.
- Kovalenker V. A., Jeleň S., Levin K. A., Naumov V. B., Prokofyev V. Y., Rusinov V. I. (1991) Mineral assemblages and physical-chemical model of the formation of gold-silver-polymetallic mineralization on the deposit Banská Štiavnica (Central Slovakia). *Geol. Carpath.* 42, 5, 291-302.
- Lexa J. (2001) Metalogenéza štiavnického stratovulkánu. *Miner. Slov.* 33, 3, 203-214.
- Lexa J., Štohl J., Konečný V. (1999) The Banská Štiavnica ore district: relationship between metallogenic processes and the geological evolution of a stratovolcano. *Miner. Deposita* 34, 5-6, 639-654.
- McCollam B. E. (2004) Zippeites: chemical characterization and powder X-ray diffraction studies of synthetic and natural samples. *MS, MSc. thesis*, 129 s., University of Notre Dame, Indiana, USA.
- Mereiter K. (1986) Neue kristallographische Daten ueber das Uranmineral Andersonit. *Anz. Oesterreich. Akad. Wissenschaft., Math.-Naturwissenschaft. Kl.*, 39-41.
- 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., Vavřín I., Frýda J., Čejka J., Gabašová A. (1997) Secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. *J. Czech Geol. Soc.* 42, 4, 3-6.
- Peeters O. M., Vochten R., Blaton N. (2008) The crystal structures of synthetic potassium - transition-metal zippeite-group phases. *Can. Mineral.* 46, 1, 173-182.

- Plášil J., Mills S. J., Fejfarová K., Dušek M., Novák M., Škoda R., Čejka J., Sejkora J. (2011a) The crystal structure of natural zippeite,  $K_{1.85}H^{+}_{0.15}[(UO_2)_4O_2(SO_4)_2(OH)_2](H_2O)_4$ , from Jáchymov, Czech Republic. *Can. Mineral.* 49, 4, 1089-1103.
- Plášil J., Sejkora J., Čejka J., Škácha P., Goliáš V., Pavlíček R., Hofman P. (2008) Supergení mineralizace z haldy šachty č. 16 Příbram-Háje. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 16, 1, 43-55.
- Plášil J., Škoda R., Dušek M. (2011b) The role of  $Y^{3+}$  and REE in the crystal structures of the zippeite group minerals. In: „SGA student conference: Mineral resources for the society“ Prague, April, 15-19, 2011, p. 25.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) “PAP” ( $\phi\rho Z$ ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Micro-beam Analysis* (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, pp 104-106.
- Repčok I. (1978) Vek niektorých stredoslovenských neovulkanitov zistený metódou stôp po delení uránu. *Geol. Práce, Spr.* 71, 69-76.
- Repčok I. (1981) Datovanie niektorých stredoslovenských neovulkanitov metódou stôp po delení uránu. *Západ. Karpaty, Sér. Mineral. Petrogr. Geochém. Metalogen.* 8, 59-104.
- Rojkovič I. (1968) Mineralogical-geochemical characterization of U-Mo-Cu mineralization in the Permian of the Spišsko-gemerské Rudohorie Mts. *Geol. Zbor. Geol. Carpath.* 19, 1, 179-204.
- Rojkovič I. (1974) Mineralogija uranovogo orudnenija v permi chočskej tektoničeskoj jedincy v oblasti Vikartovskogo chrebtá. *Geol. Zbor. Geol. Carpath.* 25, 1, 65-77.
- Rojkovič I. (1997) Uranium mineralization in Slovakia. *Acta geol. Univ. Comen., Monogr. Ser.*, 1-117.
- Rojkovič I., Konečný P., Novotný L., Puškelová L., Streško V. (1999) Quartz-apatite-REE vein mineralization in Early Paleozoic rocks of the Gemeric Superunit, Slovakia. *Geol. Carpath.* 50, 215-227.
- Sejkora J., Čejka J., Škácha P., Gabašová A., Novotná M. (2003) Minerály skupiny zippeitu z Jánské žily, Březové Hory, Příbram. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 11, 183-189.
- Spicyn V. I., Kovba L. M., Tabačenko V. V., Tabačenko N. V., Michajlov J. N. (1982) K issledovaniju struktury osnovnych solej uranila i polyuranatov. *Izv. AN SSSR, Ser. Chim.*, 807-812.
- Stankovič J., Jančula D. (1987) U-mineralizácia na Sb-Mo zrudnení Malé Železné v Nízkych Tatrách. In: *Mineralógia uránových a s nimi súvisiacich nerastných surovín*, 159-160. *Uránový prieskum, Spišská Nová Ves.*
- Tulis J., Novotný L. (1999) Revízne a ukončujúce práce na rádioaktívne suroviny. Čiastková správa: Zhodnotenie geologickoprieskumných prác na U rudy v oblasti stredoslovenských neovulkanitov. *MS, ŠGÚDŠ-Geofond, Bratislava*, 1-65, i. č. 83223.
- Uher P., Števkó M. (2009) Apatitovo-vzácnozemínovo-uránová mineralizácia v Čučme pri Rožňave. *Minerál* 17, 5, 415-419.
- Varček C. (1977) Niektoré zriedkavejšie typy mineralizácie v Spišsko-gemerskom rudohorí. In: *Ložiskotvorné procesy Západných Karpát*, 93-99, *Katedra nerastných surovín, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava.*
- Yvon K., Jeitschko W., Parthé E. (1977) Lazy Pulverix, a computer program for calculation X-ray and neutron diffraction powder patterns. *J. Appl. Cryst.* 10, 1, 73-74.