

Hausmannit a manganosit z manganového ložiska Čučma-Čierna baňa (Slovenská republika)

Hausmannite and manganosite from the Čučma-Čierna baňa manganese deposit (Slovak Republic)

MARTIN ŠTEVKO^{1)*}, JOSEF PLECHÁČEK²⁾, VIKTOR VENCLÍK³⁾ A RADANA MALÍKOVÁ⁴⁾

¹⁾Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava IV, Slovenská republika; *e-mail: stevko@fns.uniba.sk

²⁾Lhotecká 67, 500 09 Hradec Králové, Česká republika

³⁾Na drážce 1501, 530 03 Pardubice, Česká republika

⁴⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice, Česká republika

ŠTEVKO M., PLECHÁČEK J., VENCLÍK V., MALÍKOVÁ R. (2015) Hausmannit a manganosit z manganového ložiska Čučma-Čierna baňa (Slovenská republika). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 23, 1, 39-42. ISSN: 1211-0329.*

Abstract

Hausmannite and manganosite were identified at the Čierna baňa manganese deposit near Čučma, Slovenské rudohorie Mts., Gemeric Superunit, Slovak Republic. Hausmannite occurs as black, fine-grained masses up to 10 cm in size. It contains aggregates of manganosite and microscopic barite, rhodonite, rhodochrosite and spessartine inclusions. The refined unit-cell parameters of hausmannite from the powder X-ray diffraction data (for the tetragonal space group $I4_1/amd$) are $a = 5.786(11)$, $c = 9.411(2)$ Å with $V = 315.1(6)$ Å³. Manganosite forms anhedral, emerald to dark green grains and aggregates up to 2 mm in size embedded in hausmannite matrix. It is first documented occurrence of this species in Slovakia. The refined unit-cell parameters of manganosite from the powder X-ray diffraction data (for the cubic space group $Fm\bar{3}m$) are $a = 4.445(1)$ Å with $V = 87.801(2)$ Å³. Its chemical composition is close to the end member with the empirical formula (average of 6 point analyses) corresponding to $(Mn_{0.99}Mg_{0.01})_{\Sigma 1.00}O_{1.00}$ on the basis of O = 1.

Key words: hausmannite, manganosite, manganese oxides, X-ray powder data, chemical composition, Čučma, Gemeric Superunit, Slovak Republic

Obdrženo: 1. 1. 2015; přijato: 17. 3. 2015

Úvod

Hausmannit, $Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$ patrí v prírode k bežnejším minerálom mangánu. Jeho typovou lokalitou je žilné Mn ložisko Öhrenstock v Durínsku, Nemecko (Hausmann 1813). Hausmannit predstavuje hlavnú rudnú zložku na metamorfných Mn-Fe ložiskách Långban a Nordmark vo Švédsku (Holtstam, Langhorf 1999). Excelentné vzorky kryštalického hausmannitu pochádzajú z Mn ložísk v Kalahari v Južnej Afrike, najmä z bane N'Chwaning II pri Kurumane (Cairncross et al. 1997). Zvýšené obsahy Fe^{3+} v hausmannite môžu vyvolávať magnetické vlastnosti (Gutzmer et al. 1995; Baron et al. 1998).

Manganosit, $Mn^{2+}O$ je relatívne zriedkavý minerál, ktorý sa najčastejšie vyskytuje na Mn ložiskách metamorfného pôvodu. Prvýkrát bol opísaný z manganového ložiska Schavenholz pri Elbingerode v Nemecku (Jasche 1817; Witzke 2013). Medzi ďalšie klasické lokality manganositu patria napríklad Mn ložiská Långban, Garpenberg, Nordmark a Pajsberg vo Švédsku (Blomstrand 1874; Frondel 1940; Gavarri et al. 1985), Franklin v USA (Frondele 1940), Mn ložiská na ostrove Honšú v Japonsku (Fukuoka 1981) alebo ložisko Kombati v Namíbii (Dunn 1991).

V rámci systematického mineralogického výskumu na

lokalite Čučma našiel jeden z autorov (J. P.) rudné vzorky s hausmannitom a manganositom. Na území Slovenskej republiky manganosit doteraz nebol identifikovaný a vyskyt sa v SR uvádza bez bližších údajov len Tóth (1882) z lokality Pukanec. Tento krátky príspevok preto venujeme mineralogickej charakteristike nového nálezu hausmannitu a manganositu na Mn ložisku Čučma.

Lokalizácia a geologicko-ložisková situácia výskytu

Ložisko mangánu známe pod názvom Čierna baňa (Feketebánya) alebo baňa Roszty sa nachádza pri severnom okraji obce Čučma na západnom svahu kóty Stredná hora, približne 6 km na SSV od Rožňavy. Polygénna mangánová mineralizácia vytvára šošovkovité telesá viazané na pruh staropaleozoických sericiticko-grafitických fylitov so šošovkami a polohami mramorov, lyditov a diabázových metatufov, ktoré patria do gelnickej skupiny gemerika a sú tiež označované ako holecké vrstvy (Faryad 1994; Grecula et al. 1995; Rojkovič 2001). Dĺžka rudných telies je 50 až 100 m, hrúbka 1 - 4 m, smer VSV a sklon 50 - 60° na J (Maderspach 1875; Grecula et al. 1995). Mangánové rudy boli na ložisku Čučma ťažené povrchovým a banským spôsobom od druhej polovice 19. storo-



Obr. 1 Spodná etáž terasovitej haldy pri najväčšej dobývke na lokalite Čučma. Ústie povrchovej dobývky je dobre viditeľné ako ryha v dolnej časti obrázku. Miesto nálezu úlomkov rudniny s hausmannitom a manganositom je vyznačené žltou elipsou. Foto M. Šteško, marec 2015.

Vzorky hausmannitu s manganositom boli nájdené na spodnej etáži terasovitej haldy (obr. 1), ktorá je situovaná asi 6 m západne od ústia druhej a najväčšej povrchovej dobývky. GPS súradnice výskytu sú: 48° 42' 31.62" severnej šírky, 20° 32' 55.91" východnej dĺžky, nadmorská výška 486 m n. m.

čia až do začiatku 20. storočia v banských poliach János, Lőrincz a Malvina. Predmetom ťažby bola najmä supergénna zóna ložiska (Maderspach 1875; Eisele 1907; Grecula et al. 1995).

Primárne zrudnenie je zložené prevažne z rodonitu, pyroxmangitu, spessartínu, tefroitu, kutnohoritu, rodochrozi, kalcitu a kremeňa. Vzácnnejšie sa vyskytuje antofylit, barit, bementit, caryopilit, fluórapatit, húbnerit, magnetit, pyrofanit, pyrosmalit-(Mn), stilpnomelán a tremolit. Lokálne sú hojné aj sulfidy ako napríklad alabandit, arzenopyrit, bizmutinit, galenit, gersdorffit, glaukodot, chalkopyrit, kobaltit, pentlandit, pyrit, pyrotit, sfalerit a ullmannit. V supergénnnej zóne zrudnenia sa vyskytuje goethit, kryptomelán, manganit, melantherit, pyroluzit, síra a todorokit (Maderspach 1875; Kantor 1953, 1954; Faryad 1994; Rojkovič 2001; Peterec, Ďuďa 2003; Peterec, Ďuďa 2009). Mangánová mineralizácia v Čučme predstavuje pôvodne stratiformný sedimentárny typ Mn zrudnenia, ktorý bol neskôr hercýnsky metamorfovaný pri teplotách okolo 400 °C a tlaku 350 MPa (Faryad 1991; Faryad 1994; Rojkovič 1999, 2001).

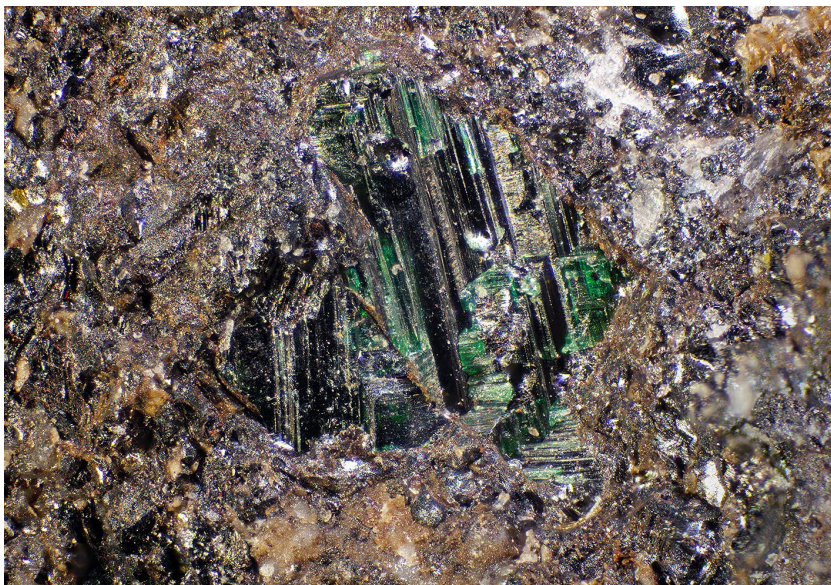
Metodika

Röntgenové práškové difrakčné údaje hausmannitu a manganositu boli získané pomocou práškového difraktometra Bruker D8 Advance (Katedra mineralógie a petrológie, PriF UK, Bratislava) s polovodičovým pozíciou citlivým detektorom LynxEye s využitím CuK α žiarenia za nasledovných podmienok: napätie 40 kV, prúd 40 mA, krok 0.01° 2 θ , čas 3 s/krok. Pripravený práškový preparát bol pre zníženie pozadia záznamu nanosený v acetónovej suspenzii na nosič zhotovený z monokryštálu Si. Získané difrakčné údaje boli vyhodnotené pomocou softvéru Bruker DIFFRAC^{plus} EVA a boli indexované na základe teoretického práškového záznamu, ktorý bol vypočítaný z publikovaných údajov o kryštálovej štruktúre hausmannitu (Baron et al. 1998) a manganositu (Zhang 1999). Mriežkové parametre hausmannitu a manganositu boli vypočítané a spresnené Rietveldovou metódou pomocou programu Bruker DIFFRAC^{plus} TOPAS s využitím profilovej funkcie Pearson VII.

Chemické zloženie manganositu bolo kvantitatívne študované pomocou elektrónového mikroanalýzátora Cameca SX100 (Štátny geologický ústav Dionýza Štúra,

Bratislava) za týchto podmienok: WD analýza, 15 kV, 20 nA, priemer elektrónového lúča 3 μ m, použité štandardy: MgO (MgK α), wollastonit (SiK α), TiO₂ (TiK α), wollastonit (CaK α), fyalit (FeK α), rodonit (MnK α), Cr (CrK α), willemite (ZnK α), Ni (NiK α) a V (VK α). Obsahy vyššie uvedených prvkov, ktoré nie sú zahrnuté v tabuľke, boli kvantitatívne analyzované, ale zistené koncentrácie boli pod detekčným limitom elektrónovej mikroanalýzy (cca 0.03 - 0.05 hm. % pre jednotlivé prvky). Získané údaje boli korigované pomocou softvéru PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Obr. 2 Tmavozelené zrnko manganositu s charakteristickou štiepatelnosťou zarastené v zrnitom hausmannite, šírka záberu je 2.5 mm. Foto P. Škacha.



Výsledky

Hausmannit tvorí podstatnú zložku až 20 cm veľkých úlomkov rudniny. Makroskopicky je jemnozrnný až strednozrnný (maximálna veľkosť zrn je 2 mm), má čiernu až čiernohnedú farbu, polokovový lesk (obr. 2) a na niektorých zrnách je dobre pozorovateľná štiepatelnosť. Mikroskopicky majú zrná hausmannitu alotriomorfny až hypidiomorfny tvar (obr. 3). Obsahuje makroskopické zrná a agregáty manganositu a tiež mikroskopické agregáty baritu, jakobsitu, rodonitu, rodochrozitu a spessartinu.

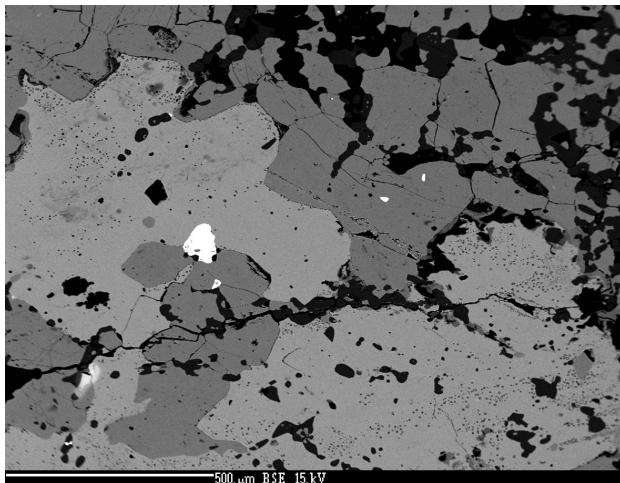
Röntgenové práškové údaje hausmannitu z Čučmy (tab. 1) sú v dobrej zhode s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu ako aj s teoretickým záznamom, ktorý bol vypočítaný zo štruktúrnych dát, ktoré publikoval Jarosch (1987) pre prírodný hausmannit z lokality Långban vo Švédsku. Spresnené mriežkové parametre študovaného manganositu sú v tabuľke 2 porovnané s publikovanými údajmi.

Chemické zloženie hausmannitu z Čučmy bolo orientačne študované pomocou EDX analýzy. Okrem Mn a O ako hlavných prvkov boli zistené len minoritné obsahy Fe.

Manganosit bol zistený len v troch vzorkách hausmannitovej rudniny. Vytvára maximálne 3 mm veľké, smaragdovozelené až čiernozelené, alotriomorfne izolované zrná alebo ich agregáty (obr. 2, 3), ktoré sú zarastené v čiernom jemnozrnnom agregáte hausmannitu. Má charakteristickú výbornú štiepatelnosť a sklený lesk. V asociácii spolu s manganositom a hausmannitom boli pozorované aj mikroskopické agregáty baritu, rodonitu, rodochrozitu a spessartinu.

Röntgenové práškové údaje manganositu z Čučmy (tab. 3) sú v dobrej zhode s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu ako aj s teoretickým záznamom, ktorý bol vypočítaný zo štruktúrnych dát, ktoré publikoval Zhang (1999) pre synteticky pripravený manganosit. Spresnené mriežkové parametre študovaného manganositu sú v tabuľke 4 porovnané s publikovanými údajmi.

Chemické zloženie manganositu z Čučmy (tab. 5) zodpovedá teoretickému zloženiu tejto minerálnej fázy. V kationovej pozícii boli zistené len minoritné obsahy Mg (do 0.01 apfu). Empirický vzorec manganositu (priemer 6 bodových analýz) je možné na bázu O = 1 vyjadriť ako $(\text{Mn}_{0.99}\text{Mg}_{0.01})_{\Sigma 1.00}\text{O}_{1.00}$.



Obr. 3 Alotriomorfne zrná manganositu (svetlosivý) v hausmannite (tmavosivý). Biele inklúzie sú barit. BSE foto M. Števkó.

Záver

Na Mn ložisku Čučma-Čierna baňa bol zistený makroskopický výskyt hausmannitu a manganositu, ktorý rozširuje doterajšie poznatky o mineralógii tejto zaujímavej lokality. V prípade manganositu ide o prvý výskyt tejto minerálnej fázy na území Slovenskej republiky.

Tabuľka 1 Röntgenové práškové údaje hausmannitu z Čučmy

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}
0	1	1	4.943	25	4.929
1	1	2	3.091	62	3.087
0	2	0	2.897	11	2.893
0	1	3	2.761	68	2.758
1	2	1	2.4971	100	2.4951
0	0	4	2.3535	20	2.3526
2	2	0	2.0468	29	2.0457
2	1	3	2.0090	5	1.9961
0	2	4	1.8247	4	1.8253
0	1	5	1.7910	13	1.7898
1	3	2	1.7049	10	1.7054
3	0	3	1.6433	7	1.6430
2	3	1	1.5732	1	1.5820
2	2	4	1.5430	47	1.5437
1	1	6	1.4628	1	1.4645
3	1	4	1.4468	5	1.4443

Tabuľka 2 Mriežkové parametre hausmannitu z Čučmy (indexované v tetragonálnej priestorovej grupe $I4_1/amd$) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	táto práca	Jarosch (1987)
<i>a</i> [Å]	5.786(11)	5.765(1)
<i>c</i> [Å]	9.411(2)	9.442(2)
<i>V</i> [Å ³]	315.1(6)	313.81

Tabuľka 3 Röntgenové práškové údaje manganositu z Čučmy

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}
1	1	1	2.566	100	2.567
0	0	2	2.2222	84	2.2229
0	2	2	1.5714	76	1.5719
1	1	3	1.3401	11	1.3405
2	2	2	1.2830	7	1.2834
0	0	4	1.1113	3	1.1115

Tabuľka 4 Mriežkové parametre manganositu z Čučmy (indexované v kubickej priestorovej grupe $Fm3m$) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	táto práca	Zhang (1999)
<i>a</i> [Å]	4.445(1)	4.4459
<i>V</i> [Å ³]	87.801(2)	87.8788

Tabuľka 5 Chemické zloženie manganositu z Čučmy (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6
Mg	0.29	0.11	0.29	0.42	0.33	0.14	0.43
Mn	99.66	99.87	99.69	99.56	99.62	99.83	99.37
suma	99.94	99.98	99.98	99.98	99.95	99.97	99.80
Mg ²⁺	0.005	0.002	0.005	0.007	0.006	0.002	0.008
Mn ²⁺	0.995	0.998	0.995	0.993	0.994	0.998	0.992
suma	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
O ²⁻	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

koeficienty empirických vzorcov počítané na bázu O = 1

PodĎakovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0375-12 pro MŠ a Ministerstvom kultúry ČR (DKRVO 2015/01, 00023272) pro RM. Autori tiež ďakujú P. Škáchovi za vyhotovenie fotografie manganositu a recenzentom P. Paulišovi a Š. Ferencovi za podnetné pripomienky, ktoré pomohli zlepšiť úroveň príspevku.

Literatúra

- Baron V., Gutzmer J., Rundlöf H., Tellgren R. (1998) The influence of iron substitution on the magnetic properties of hausmannite, Mn²⁺(Fe, Mn)³⁺₂O₄. *Am. Mineral.* 83, 786-793.
- Blomstrand C. W. (1874) Manganosit, ett nytt från Vermeland. *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar* 2, 179-183.
- Cairncross B., Beukes N. J., Gutzmer J. (1997) The Manganese Adventure - The South African Manganese Fields. 1-236, *Associated Ore & Metal Corporation Limited, Johannesburg, Republic of South Africa.*
- Dunn P. J. (1991) Rare minerals of the Kombat Mine. *Mineral. Record* 22, 421-425.
- Eisele G. (1907) Gömör és Borsod vármegyék bányászati és kohászati monografiája. 1-546, *Agost Joerges, Selmezbánya.*
- Faryad S. W. (1991) Metamorphism of the Early Paleozoic sedimentary rocks in Gemericum. *Miner. Slov.* 23, 315-324.
- Faryad S. W. (1994) Mineralogy of Mn-rich rocks from green-schist facies sequences of the Gemericum, West Carpathians, Slovakia. *N. Jb. Miner. Mh.* 10, 464-480.
- Frondel C. (1940) Exsolution growths of zincite in manganosite and of manganosite in periclase. *Am. Mineral.* 25, 534-538.
- Fukuoka M. (1981) Mineralogical and genetical study on alabandite from the manganese deposits of Japan. *Memoirs of the Faculty of Science, Kyusu University, Series D, Geology* 24, 207-251.
- Gavarrí J. R., Arabski J., Jasienska S., Janowski J., Garek C. (1985) Structural evolution of manganosite: comparison of properties of nonstoichiometric manganese and iron monoxides. *J. Solid State Chem.* 58, 56-70.
- Grecula P., Abonyi A., Abonyiová M., Antaš J., Bartalický B., Bartalický J., Dianiška I., Ďuďa R., Gargulák M., Gazdačko L., Hudáček J., Kobulský J., Lőrincz, L., Macko J., Návesňák D., Németh Z., Novotný L., Radvanec M., Rojkovič I., Rozložník L., Varček C., Zlocha Z. (1995) Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria 1. 1-834, *Geocomplex, Bratislava.*
- Gutzmer J., Beukes N. J., Kleyenstuber A. S. E., Burger M. (1995) Magnetic hausmannite from hydrothermally altered manganese ore in the Palaeoproterozoic Kalahari manganese deposit, Transvaal Supergroup, South Africa. *Mineral. Mag.* 59, 703-716.
- Hausmann J. F. L. (1813) Blättricher Schwarz-Braunstein. *Handbuch der Mineralogie. Erste Band. 1-352, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen.*
- Holtstam D., Langhof J. (1999) Långban: The mines, their minerals, geology and explorers. 1-216, *Swedish Museum of Natural History and Raster Förlag, Stockholm & Chr. Weise Verlag, Munich.*
- Jarosch D. (1987) Crystal Structure Refinement and Reflectance Measurements of Hausmannite, Mn₃O₄. *Mineral. Petrol.* 37, 15-23.
- Jasche C. F. (1817) Das Grün-Manganerz. *Kleine mineralogische Schriften vermischten Inhalts, Band 1, 10-12.*
- Kantor J. (1953) Mangánové ložisko pri Čučme. *MS, archív Geofond, Bratislava, 1-32, 3559.*
- Kantor J. (1954) O genéze mangánových rúd v Spišsko-gemerskom rudohorí. *Geol. Práce, Zpr.* 1, 70-71.
- Maderspach L. (1875) Manganerze von Csucsom und Betlör bei Roseunau im Gömörer Comitete. *Oesterr. Z. Berg. u. Hüttenwes.* 23, 548-550.
- Peterec D., Ďuďa R. (2003) Zriedkavé minerály Mn-ložiska pri Čučme. *Natura Carpatica* 44, 229-236.
- Peterec D., Ďuďa R. (2009) Mangánová mineralizácia na lokalite Čučma. *Minerál* 17, 410-414.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106.*
- Rojkovič I. (1999) Manganese mineralization in the Western Carpathians, Slovakia. *Geol. Carpath.* 50, 191-192.
- Rojkovič I. (2001) Early Paleozoic Manganese Ores in the Gemericum Superunit, Western Carpathians, Slovakia. *Geolines* 13, 34-41.
- Tóth M. (1882): Magyarország ásványai különös tekintettel termőhelyeik megállapítására. 1-509, *Hunyadi Mátyás, Budapest.*
- Witzke T. (2013) Die Minerale der Manganlagerstätte Schavenholz bei Elbingerode, Harz. *Aufschluss* 64, 69-80.
- Zhang J. (1999) Room-temperature compressibilities of MnO and CdO: further examination of the role of cation type in bulk modulus systematics. *Phys. Chem. Miner.* 26, 644-648.