

TLENKI MANGANU Z DIABAZÓW NIEDŹWIEDZIEJ GÓRY KOŁO KRAKOWA

**Manganese oxides from the diabases of Niedźwiedzia Góra
near Krakow**

**Marek MUSZYŃSKI, Grzegorz RZEPA
& Andrzej SKOWROŃSKI**

*Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska,
Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii; al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;
e-mail: mmuszyn@agh.edu.pl, grzesio@geol.agh.edu.pl, askowr@agh.edu.pl*

Treść: Czarne tlenki manganu z polimineralnych żył napotkanych w 1998 r. w tzw. diabazach z Niedźwiedziej Góry koło Krakowa zidentyfikowano (XRD, IR, DTA-TG, SEM/EDS, EPMA/WDS) jako czony pośrednie szeregu ranciéit-takanelit. W porównaniu z opisanymi w literaturze minerałami tego szeregu charakteryzują się podwyższonymi koncentracjami żelaza i baru oraz stosunkowo niewielkimi udziałami wapnia. W przypuszczalnej sukcesji składników powyższych żył tlenki te zajmują przedostatnią pozycję: goethyt +/- saponit → **tensja** → baryt, kwarc pręcikowo-igłowy → **ługowanie** → tlenki Mn, kwarc słupkowy. Wykryształizowały prawdopodobnie z wód descenzyjnych związanych z powierzchniowym wietrzeniem diabazów, które miało miejsce po zerodowaniu nadległych skał karbonu. Głównym źródłem manganu były zapewne wietrzejące diabazy.

Słowa kluczowe: dolny perm, Niedźwiedzia Góra, diabazy, żyły epitermalne, ranciéit-takanelit

Abstract: Black manganese oxides from the polymineral veins found in 1998 in the so-called diabases of Niedźwiedzia Góra near Kraków have been identified (XRD, IR, DTA-TG, SEM/EDS, EPMA/WDS) as intermediate members of the ranciéite-takanelite series. In comparison with the minerals of this series described in the literature, they reveal elevated contents of iron and barium and relatively low contents of calcium. In the probable succession of components of the veins mentioned, the Mn oxides occupy the before last position: goethite +/- saponite → **tension** → barite, thin prismatic-acicular quartz → **leaching** → Mn oxides, prismatic quartz. They must have crystallized from descensive waters associated with surface weathering of the diabases, which took place when overlying Carboniferous rocks had been eroded. The weathering diabases were a probable source of manganese.

Key words: Lower Permian, Niedźwiedzia Góra, diabases, epithermal veins, ranciéite-takanelite

CEL I METODYKA BADAŃ

W trakcie eksploatacji tzw. diabazów (mugearyty i shoshonity; Czerny & Muszyński 1997) w Niedźwiedziej Górze koło Krakowa (Fig. 1) odsłonięto w 1998 r. polimineralne żyły wyjątkowo zasobne w czarne związki manganu. Napotkano je w SE ścianach pierwszego i drugiego od góry poziomów eksploatacyjnych kamieniołomu. Wobec nielicznych jedynie wzmianek w dotychczasowych publikacjach (Cichoń 1982, Wolska 1984) oraz materiałach niepublikowanych (Cichoń 1979, Wrzak 1979) o minerałach manganu w wulkanitach okolicy Krakowa, zdecydowano się dokonać szczegółowej ich identyfikacji. Dodatkowym impulsem do podjęcia badań była odmienność zawierającego je zespołu minerałów żyłowych od dotychczas opisanych z diabazów z Niedźwiedziej Góry (Broder 1931a, b, Gucwa 1971, Wrzak 1979, Wolska 1984, Muszyński *et al.* 1999, Natkaniec-Nowak *et al.* 2007, Gawęł *et al.* 2008).

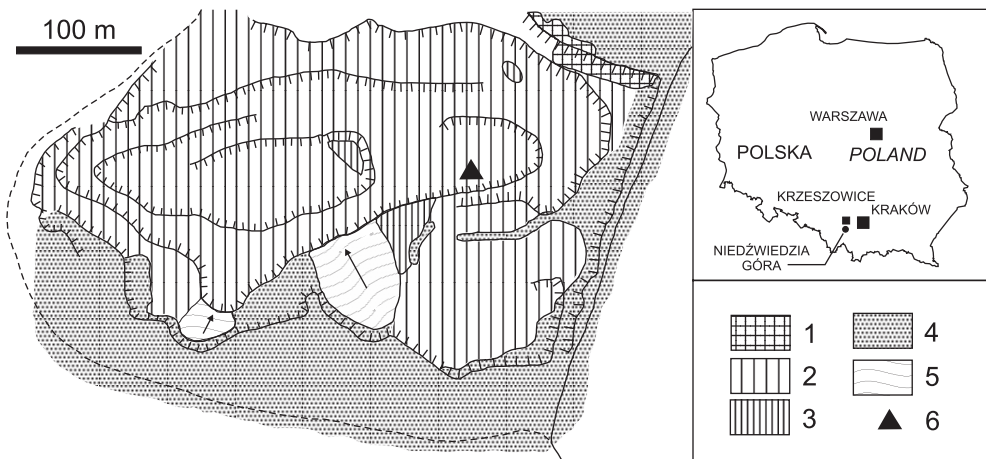


Fig. 1. Szkic kamieniołomu diabazów w Niedźwiedziej Górze (wg Rutkowskiego *et al.* 1998, uproszczony) z zaznaczonym miejscem opróbowania żył z tlenkami manganu: 1 – jura (piaski, piaskowce, wapienie), 2 – perm (diabazy), 3 – karbon (ilołupki, piaskowce), 4 – czwartorzęd (mułki, piaski, żwiry, ły), 5 – osuwiska, 6 – miejsce opróbowania

Fig. 1. A sketch of the diabase quarry in Niedźwiedzia Góra (after Rutkowski *et al.* 1998, simplified) showing occurrences of the veins with manganese oxides sampled: 1 – Jurassic (sands, sandstones, limestones), 2 – Permian (diabases), 3 – Carboniferous (clay-shales, sandstones), 4 – Quaternary (muds, sands, gravels, clays), 5 – landslides, 6 – sampling site

W badaniach laboratoryjnych stosowano – oprócz mikroskopii optycznej – dyfraktoometrię rentgenowską (dyfraktometr Philips X Pert APD), analizę termiczną (aparaturę Derivatograf-C, MOM Budapest), spektroskopię absorpcyjną w podczerwieni (spektrometr BIO-RAD FTS 165, preparaty w formie pastylek z KBr), elektronową mikroskopię skaningową połączoną z analizą chemiczną w mikroobszarze – SEM/EDS (mikroskop Hitachi S-4700 sprzężony ze spektrometrem Noran Vantage oraz mikroskop FEI Quanta 200 FEG ze spektrometrem EDAX i detektorem elektronów wstecznie rozproszonych – BS) oraz analizę

chemiczną w mikroobszarze techniką WDS (Cameca SX-100). Próbkę do analiz SEM/EDS i WDS napyłano uprzednio warstewką węgla. W przypadku analiz absorpcyjnych w podczerwieni tlenków manganu, wobec niemożności odseparowania domieszek kwarcu, wpływających istotnie na charakter spektrogramów (koincydencja większości pasm absorpcji), pełne widma tych minerałów uzyskano metodą komputerowego odfiltrowania pasm absorpcyjnych związanych z drganiami Si-O kwarcu (por. Franus *et al.* 2000). Analogicznego zabiegu nie wymagały natomiast uzyskane dyfraktogramy rentgenowskie i termogramy.

WYNIKI

Napotkane wśród diabazów w 1998 r. manganonośne żyły cechuje niemal pionowy upad i zmienna miąższość (także w obrębie poszczególnych żył), dochodząca maksymalnie do około 10 cm. Stwierdzono, że dominującym składnikiem tych utworów jest kwarc, któremu towarzyszą tlenki manganu, goetyt, baryt oraz w śladowych ilościach minerały ilaste i piryt. Ich rozmieszczenie w żyłach prezentuje figura 2.

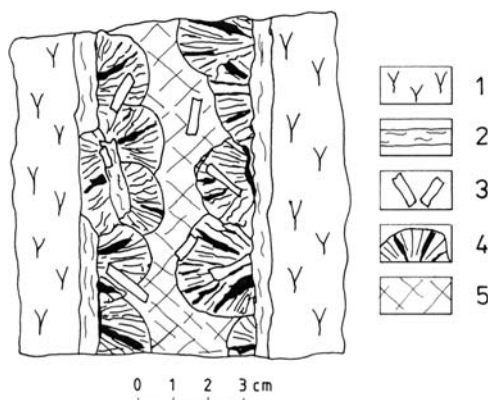


Fig. 2. Szkic fragmentu polimineralnej żyły z tlenkami manganu w diabazie z Niedźwiedziej Góry: 1 – diabaz, 2 – goetyt z domieszkami minerałów ilastych i kwarcu, 3 – baryt, 4 – kwarc igłowo-pręcikowy impregnowany tlenkami manganu, 5 – kwarc grubokrystaliczny

Fig. 2. A fragment of a polymineral vein with manganese oxides from the diabase of Niedźwiedzia Góra: 1 – diabase, 2 – goethite with admixtures of clay minerals and quartz, 3 – barite, 4 – thin prismatic-acicular quartz impregnated with manganese oxides, 5 – coarse-crystalline quartz

Tlenki manganu

Minerały te cechuje mikrokrystaliczne wykształcenie, barwa czarna lub brunatnoczarna i półmetaliczny połysk. Ich występowanie jest związane z igłowo-pręcikową odmianą kwarcu, opisaną poniżej, gdzie narastają na ścianach porów i drobnych kawern, wypełniając je częściowo lub całkowicie. Obserwacje SEM wykazały, że tlenki manganu mają zróżnicowane wykształcenie. Najpospolitsze są dendrytopodobne formy złożone z agrega-

tów o zaoblonym kształcie (Fig. 3–5), utworzonych z kryształów submikroskopowej wielkości. Często są również skupienia o charakterze pierzastym (Fig. 5). Miejscami na powierzchni tlenków Mn spotyka się bardzo małe (rzędu ułamków mikrometrów) ziarna i agregaty barytu.

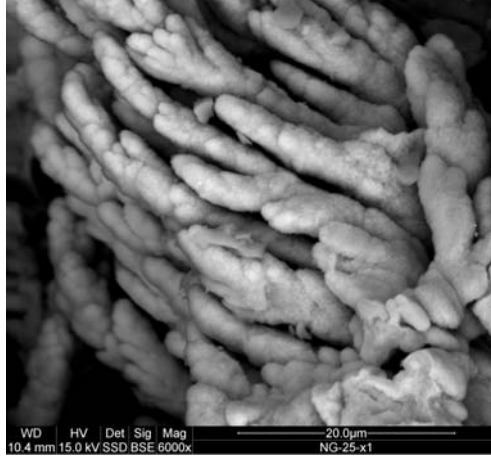


Fig. 3. Dendrytopodobne skupienie agregatów tlenków manganu o zaoblonych kształtach, w poliminerальной żyłce z diabazu Niedźwiedziej Góry. SEM

Fig. 3. Dendrite-like, round-shaped aggregates of manganese oxides in a polymineral vein from the diabase of Niedźwiedzia Góra. SEM

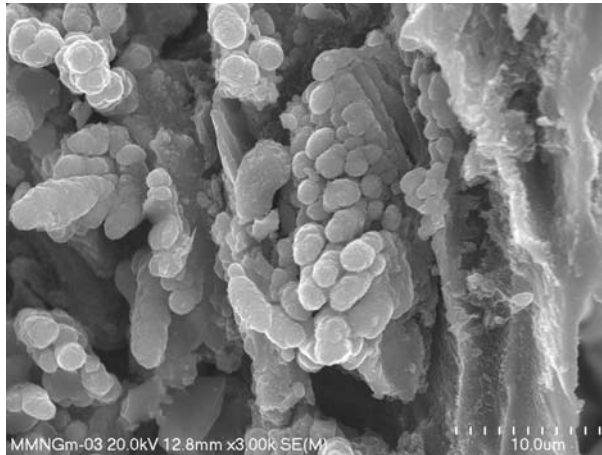


Fig. 4. Agregaty tlenków manganu o zaoblonych kształtach na ściankach porów w przeciskowej odmianie kwarcu, w poliminerальной żyłce z diabazu Niedźwiedziej Góry. SEM

Fig. 4. Round-shaped aggregates of manganese oxides developed on the pore walls in a thin-prismatic variety of quartz in a polymineral vein from the diabase of Niedźwiedzia Góra. SEM

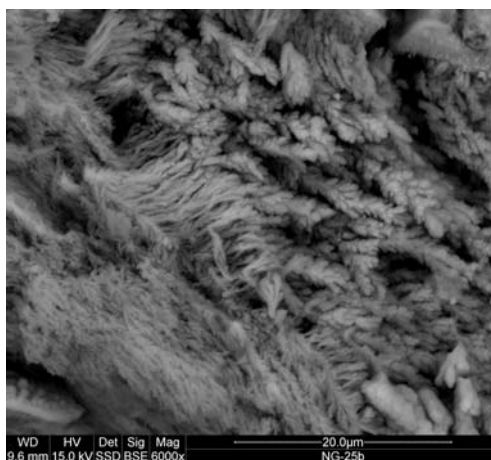


Fig. 5. Dendrytopodobne (prawy fragment fotografii) oraz pierzaste (lewy fragment) skupienia tlenków manganu w poliminerальной żyły z diabazu Niedźwiedziej Góry. SEM

Fig. 5. Dendrite-like (right-hand side) and feathery (left-hand side) aggregates of manganese oxides in a polymineral vein from the diabase of Niedźwiedzia Góra. SEM

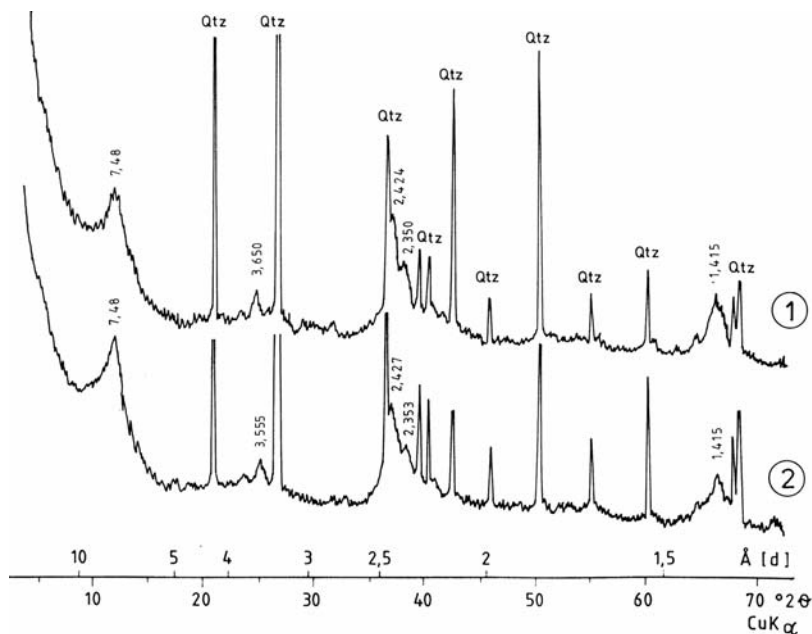


Fig. 6. Dyfraktogramy rentgenowskie tlenków manganu z poliminerальной żyły z diabazu Niedźwiedziej Góry (patrz też tabela 1 – próbki 1 i 2). Qtz – refleksy pochodzące od niedającej się odseparować domieszki kwarcu

Fig. 6. X-ray patterns of manganese oxides from a polymineral vein in the diabase of Niedźwiedzia Góra (see also table 1 – samples 1 and 2). Quartz reflections

Uzyskane na dyfraktogramach rentgenowskich refleksy, które można wiązać z tymi minerałami, są szerokie i rozmyte (Fig. 6), co świadczy o niskim stopniu doskonałości ich struktury (por. Barrese *et al.* 1986). Wartości refleksów i ich względne intensywności są najbardziej zbliżone z podawanymi w publikacjach w odniesieniu do członów izomorficznego szeregu ranciéit-takanelit $[(Ca, Mn^{2+})Mn^{4+}_4O_9 \cdot 3H_2O) - (Mn^{2+}, Ca)Mn^{4+}_4O_9 \cdot 3H_2O)]$ z grupy warstwowych uwodnionych tlenków manganu (Tab. 1, Richmond *et al.* 1969, Nambu & Tanida 1971 – *vide* Fleischer 1971, Čuhrov *et al.* 1979, Barrese *et al.* 1986, Franus *et al.* 2000, Ertl *et al.* 2005, Vassileva & Ruskov 2006). Są one także porównywalne z danymi dotyczącymi birnessytów (m.in. Jones & Milne 1956, Glover 1977, Čuhrov *et al.* 1978, Wieser 1985) – minerałów manganu również o warstwowej strukturze (Kämpf *et al.* 2000, Johnson & Post 2006). Dyfraktogramy rentgenowskie birnessytów wykazują jednak wyraźnie niższe wartości charakterystycznego najmocniejszego refleksu d_{001} (ok. 7.1–7.3 Å), w porównaniu z ranciéitami-takanelitami (ok. 7.3–7.6 Å).

Spektrogramy absorpcyjne w podczerwieni, zwłaszcza w zakresie 400–800 cm^{-1} , również generalnie odpowiadają powyższej grupie uwodnionych warstwowych tlenków manganu: birnessyt, ranciéit, takanelit. Diagnostyczne są zwłaszcza intensywne pasma 455 i 505–506 cm^{-1} (Fig. 7), wyróżniające się na wszystkich publikowanych krzywych absorpcyjnych w podczerwieni tych minerałów (Potter & Rossman 1979, Chukhrov *et al.* 1980, Barrese *et al.* 1986, Kim 1991, Franus *et al.* 2000).

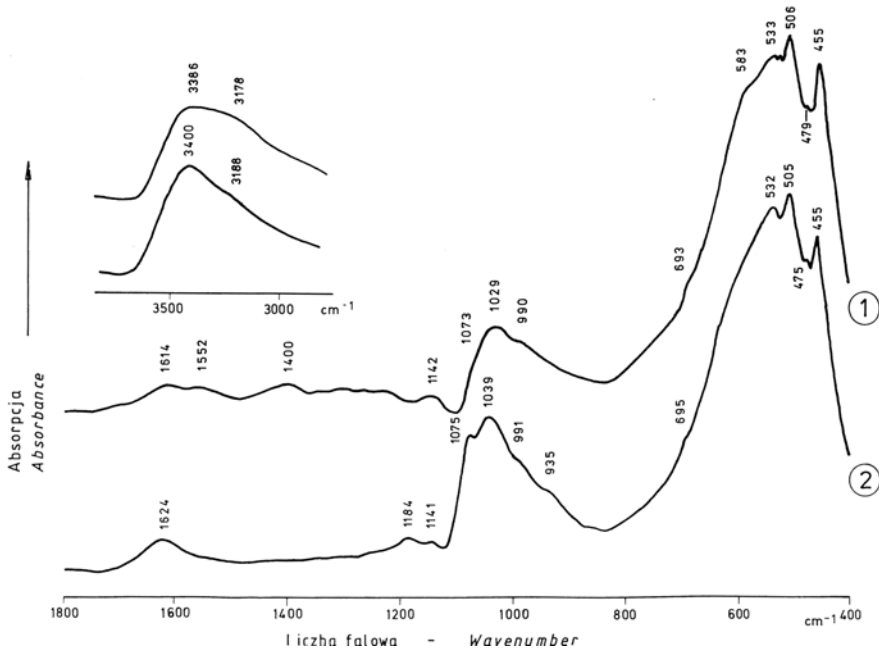


Fig. 7. Krzywe absorpcyjne w podczerwieni tlenków manganu z polimineralnej żyły z diabazu Niedźwiedziej Góry

Fig. 7. Infrared absorption spectra of manganese oxides from a polymineral vein in the diabase of Niedźwiedzia Góra

Tabela (Table) 1

Dane rentgenograficzne tlenków manganu z diabazów Niedźwiedziej Góry oraz rancieitów i takanelitów z różnych wystąpień
X-ray data of manganese oxides from the diabases of Niedźwiedzia Góra as well as of rancieites and takanelites from various occurrences

Niedźwiedzia Góra			Rancieity / Rancieites										Takanelit / Takanelites												
Próbka 1 Sample 1		Próbka 2 Sample 2		1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		hkl	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
7.48	100	7.48	100	7.50	10	7.57	s	7.492	100	7.50	s	7.56	100	7.50	10	7.50	10	7.31	s	7.57	100	7.25	s	001	
3.650	33	3.555	34	3.71	5	3.77	m	3.744	13	3.72	mw	3.77	20	3.75	8	3.74	8	3.60	w	3.765	25	3.619	wb	002	
2.424	55	2.427	34	2.46	4	2.46	mw	2.463	9	2.47	mw	2.46	12	2.48	7	2.48	7	2.44	m	2.462	15	2.451	m	100	
2.350	30	2.353	23	2.34	4	2.34	m	2.342	5	2.34	w	2.35	10	2.36	6	2.35	7	–	–	2.349	20	2.347	w	101	
–	–	–	–	2.04	1	2.06	m	2.064	2	2.03	w	2.06	10	2.08	3	2.07	4	–	–	2.065	10	–	–	102	
–	–	–	–	–	–	1.76	m	1.758	1	–	–	1.76	8	1.76	4	1.766	4	–	–	1.754	7	–	–	103	
1.415	44	1.415	26	–	–	1.423	m	1.425	4	1.425	w	1.42	7	1.427	7	1.433	7	1.418	m	1.420	17	1.429	m	110	
–	–	–	–	–	–	–	–	1.397	2	–	–	1.40	5	1.40	2	1.40	2	–	–	–	–	–	–	111	

Objaśnienia symboli określających intensywność refleksów: m – średni, mw – średnio słaby, s – mocny, w – słaby, wb – słaby szeroki.

Explanations of symbols: m – medium, mw – medium weak, s – strong, w – weak, wb – weak broad.

Źródła danych: 1 – Rancie, Ariège, Francja (Perseil 1967 – *fide* Richmond *et al.* 1969), 2 – prowincja Oriente, Kuba (Richmond *et al.* 1969), 3 – Jaskinia Paxtona, Bolling Springs, Wirginia (Richmond *et al.* 1969), 4 – Jaskinia Mamutowa, Kentucky (Richmond *et al.* 1969), 5 – Itéa, Grecja (Bardossy & Brindley 1978), 6 – złożo Sheliya, USSR (Chukhrov *et al.* 1979), 7 – złożo Akkerman, USSR (Chukhrov *et al.* 1979), 8 – kopalnia Anson Betts, Plainfield, Ma., U.S.A. (Frondel *et al.* 1960 – *fide* Kim 1991), 9 – kopalnia Nomura, Japonia (Nambu & Tanida 1971 – *fide* Kim 1991), 10 – kopalnia Janggun, Korea (Kim 1991).

The source of data: 1 – Rancie, Ariège, France (Perseil 1967 – fide Richmond et al. 1969), 2 – Oriente Province, Cuba (Richmond et al. 1969), 3 – Paxton's Cave, Bolling Springs, Virginia (Richmond et al. 1969), 4 – Mammoth Cave, Kentucky (Richmond et al. 1969), 5 – Itéa, Greece (Bardossy & Brindley 1978), 6 – Sheliya deposit, USSR (Chukhrov et al. 1979), 7 – Akkerman deposit, USSR (Chukhrov et al. 1979), 8 – Anson Betts mine, Plainfield, Ma., U.S.A. (Frondel et al. 1960 – fide Kim 1991), 9 – Nomura mine, Japan (Nambu & Tanida 1971 – fide Kim 1991), 10 – Janggun mine, Korea (Kim 1991).

Krzywą DTA badanych związków manganu cechują tylko dwa efekty endotermiczne, z maksimumami w 129 i 676°C oraz jeden egzotermiczny z maksimum w 230°C (Fig. 8). Efekt w 129°C, któremu towarzyszy 14.5% ubytku masy próbki, wiąże się niewątpliwie z dehydratacją minerałów manganu, podczas gdy bardzo słaby efekt w 676°C z ubytkiem 2.5% masy można tłumaczyć redukcją MnO_2 do Mn_2O_3 , ewentualnie z dehydroksylacją pośrednich produktów dysocjacji termicznej analizowanych minerałów, połączoną z rozpadem ich struktury (por. Liptay 1971, Barrese *et al.* 1986, Bish & Post 1989, Franus *et al.* 2000, Prieto *et al.* 2003). Niskotemperaturowy efekt egzotermiczny został przypuszczalnie spowodowany rekryształizacją amorficznej substancji manganowej (ewentualnie utlenianiem Mn^{2+} do Mn^{4+}). Podobne efekty obserwuje się bowiem w przypadku geli manganowych i niektórych tzw. wadów (Ivanova 1961).

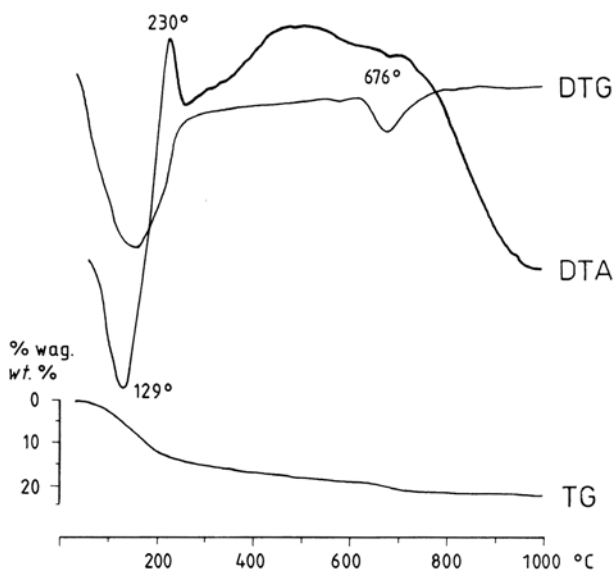


Fig. 8. Krzywe termiczne tlenków manganu z diabazu Niedźwiedziej Góry

Fig. 8. Thermal analysis curves of manganese oxides from the diabase of Niedźwiedzia Góra

Skład chemiczny analizowanych tlenków manganu zmienia się w stosunkowo niewielkim zakresie. Zawierają one od około 37 do ponad 46% wag. Mn, co odpowiada *ca.* 58–73% wag. MnO_2 (Tab. 2). Główną domieszkę stanowi żelazo, którego zawartość dochodzi do 6.6% wag. Fe (~ 9.4% wag. Fe_2O_3). Stosunek Mn/Fe jest w analizowanych punktach zbliżony (6.3–7.9) i średnio wynosi około 7. W ilościach do 2.6% wag. pojawia się wapń, stosunkowo wysokie są również udziały baru (~ 0.8–1.5% wag. Ba). Zawartości pozostałych domieszek są rzędu ułamków procenta (Tab. 2). Ponadto sporadycznie stwierdzano śladowe ilości arsenu, kobaltu i niklu. Nie odnotowano natomiast istotnych statystycznie różnic w składzie chemicznym między głównymi odmianami morfologicznymi tlenków Mn, co sugeruje, że reprezentują one raczej różne formy wykształcenia tego samego tlenku, a nie odrębne mineralogiczne fazy.

Tabela (Table) 2

Porównanie składu chemicznego tlenków manganu z Niedźwiedziej Góry z rancieitami (1–8) i takanelitami (9) z różnych wystąpień [% wag.]

Comparison of the chemical composition of manganese oxides from Niedźwiedzia Góra with rancieites (1–8) and takanelites (9) from various occurrences [wt. %]

Składnik Component	Niedźwiedzia Góra			Dane literaturowe / Literature data								
	Zawartość minimalna Minimum content	Zawartość maksymalna Maximum content	Zawartość średnia z 48. analiz Mean of 48 analyses	1	2	3	4	5	6	7	8	9
MnO ₂	58.18	72.95	65.06	70.80	75.04	64.80	76.22	69.21	71.9	73.46	69.56	66.66–79.08
MnO	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	3.31	3.0	n.o.	0.88	n.o.	4.27	6.75	10.42–16.07
Mn ₂ O ₃	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	7.08	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
Fe ₂ O ₃	7.02	9.43	8.29	9.20	0.12	2.9	0.15	0.18	0.06	0.71	8.50	0.26–0.86
CaO	2.37	3.69	3.14	2.30	8.10	6.1	8.20	10.56	6.11	8.12	7.78	0.30–3.64
BaO	0.94	1.61	1.32	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	0.20	2.85	0.09	n.o.	n.o.
MgO	0.13	0.27	0.18	n.o.	0.16	0.32	n.o.	0.21	1.53	0.45	0.10	0.23–0.59
Na ₂ O	0.05	1.18	0.30	n.o.	0.12	0.11	n.o.	–	0.53	0.10	0.02	0.16–0.40
K ₂ O	0.04	0.33	0.16	n.o.	0.26	0.12	0.25	0.55	0.86	0.21	0.08	0.09–1.40
SiO ₂	0.19	0.50	0.27	n.o.	0.62	0.7	0.09	–	0.41	0.40	–	–
Al ₂ O ₃	0.00	0.10	0.01	n.o.	0.12	2.6	0.61	–	0.14	0.15	–	–
SO ₃	0.04	0.39	0.19	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
P ₂ O ₅	0.14	0.32	0.24	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
H ₂ O	11.38	29.53	20.73	15.00	12.62	13.69	14.48	11.13	n.o.	12.10	7.21	7.97–11.50

Objaśnienia symboli: n.o. – składnika nie oznaczono.

Explanations of symbols: n.o. – component not analysed for.

Źródła danych: 1 – Rancie, Ariège, Francja (Persel 1967 –fide Richmond et al. 1969), 2 – prowincja Oriente, Kuba (Richmond et al. 1969), 3 – Itéa, Grecja (Bardossy & Brindley 1978), 4 – złoża Sheliya, USSR (Chukhrov et al. 1979), 5 – Friesach, Carinthia, Austria (Ertl et al. 2005), 6 – Mazzano Romano, Włochy (Barrese et al. 1986), 7 – Apeniny, Włochy (Cortesogno et al. 1979), 8 – kopalnia Anson Betts, Plainfield, Ma., USA (Kim 1993), 9 – takanelity (Kim 1993).

The source of data: 1 – Rancie, Ariège, France (Persel 1967 –fide Richmond et al. 1969), 2 – Oriente Province, Cuba (Richmond et al. 1969), 3 – Itéa, Greece (Bardossy & Brindley 1978), 4 – Sheliya deposit, USSR (Chukhrov et al. 1979), 5 – Friesach, Carinthia, Austria (Ertl et al. 2005), 6 – Mazzano Romano, Italy (Barrese et al. 1986), 7 – Apeniny, Italy (Cortesogno et al. 1979), 8 – Anson Betts mine, Plainfield, Ma., U.S.A. (Kim 1993), 9 – takanelites (Kim 1993).

Tlenki Mn z Niedźwiedziej Góry mają generalnie skład chemiczny zbliżony do ranciéitów opisanych w literaturze (Tab. 2). Zauważalne są jednak pewne różnice. Dotyczą one głównie zawartości żelaza i wapnia. Koncentracja Fe_2O_3 w badanych tlenkach manganu dochodzi do 8–9% wag. Fe_2O_3 , a zatem do wartości znacznie przewyższających domieszki tego pierwiastka w większości ranciéitów z innych lokalizacji, poza holotypem z Rancié i kopalni Anson Betts w Massachusetts (Tab. 2). Z kolei udziały CaO są wyraźnie niższe (do 3.5% wag.) w porównaniu z dotychczas stwierdzanymi w ranciéitach (~ 6–10% wag.). Skład chemiczny tlenków Mn z Niedźwiedziej Góry cechuje ponadto znaczna ilość baru (~ 0.9–1.6% wag. BaO), porównywalna jedynie do odnotowanej uprzednio przez Barrese *et al.* (1986) (2.83–2.97% wag. BaO) oraz Vassilevą & Ruskova (2006) (2.89–2.94% wag. BaO).

Konsekwencją powyższych różnic chemicznych jest trudność precyzyjnego nazwania badanych tlenków. Wskaźnikiem pozwalającym odróżnić ranciéit od birnessytu jest bowiem stosunek zawartości Ca^{2+} do wszystkich kationów międzywarstwowych (IC). Dla ranciéitu wynosi on zazwyczaj ~ 0.4–0.8, natomiast w przypadku birnessytu jest mniejszy: 0.02–0.25 (Chukhrov & Gorshkov 1981). Kationami zaś międzywarstwowymi w tlenkach Mn mogą być, poza wapniem, m.in. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , a także Fe^{2+} (Fe^{3+}) i Al^{3+} . Z uwagi na bardzo dużą zawartość żelaza w analizowanych próbkach jego obecność może w znaczącym stopniu wpłynąć na wartość IC, a przez to bezpośrednio na charakter struktury i nazwę minerału. W literaturze charakterystyczna jest pewna dowolność w traktowaniu tego pierwiastka, gdyż przez niektórych autorów bywa on przyjmowany – w zasadzie bez prezentacji dowodów mineralogicznych – jako kation międzywarstwowy (np. Franus *et al.* 2000, Ertl *et al.* 2005), kation podstawiający Mn^{4+} w warstwie oktaedrycznej (Chukhrov *et al.* 1980) bądź „zanieczyszczenie” wynikające z mechanicznej domieszki goethytu (np. Bardossy & Brindley 1978, Kim 1993). Powyższemu towarzyszy ponadto dość swobodne operowanie jego stopniem utlenienia. W opisywanych w literaturze ranciéitach domieszki żelaza były jednak zazwyczaj na tyle małe, że praktycznie nie wpływały na wartość IC. W analizowanych próbkach można w zasadzie wykluczyć obecność domieszek tlenków żelaza. Ich obecności przeczą zarówno obserwacje elektronomikroskopowe (SEM), jak i w przybliżeniu stała wartość stosunku Mn/Fe. Można zatem przyjąć, że żelazo jest w danym przypadku elementem struktury. Jego obecność w przestrzeniach pomiędzy warstwami oktaedrów manganotlenowych jest również mało prawdopodobna. Ze względu na fakt, że przestrzenie te okupują głównie duże kationy (jak Na^+ , Ca^{2+} etc.), faworyzowane byłoby raczej Fe^{2+} , którego kation jest bardzo nietrwały w środowisku silnie utleniającym, z jakim mamy zapewne do czynienia w przypadku Niedźwiedziej Góry. Założyć więc można (choć wymagałoby to potwierdzenia np. spektroskopią móssbauerowską, której nie wykonano wobec braku dostatecznej ilości próbki), że w badanych związkach żelazo występuje w formie trójwartościowej, prawdopodobnie zastępując Mn^{4+} w warstwie oktaedrycznej. W takim przypadku głównym kationem międzywarstwowym staje się Ca^{2+} , co pozwala na nazwanie badanego tlenku ranciéitem.

Rozróżnienie z kolei między wapniowym skrajnym członem szeregu izomorficznego, czyli ranciéitem, a członem manganawym, czyli takanelitem (Kim 1991, 1993), wymaga znajomości proporcji Mn^{2+} do Mn^{4+} , czego nie można uzyskać w efekcie analiz techniką mikrosondową. Na podstawie półilościowych testów – opierających się na różnej rozpusz-

czalności związków Mn^{2+} i Mn^{4+} (w kwasie azotowym związki Mn^{2+} rozpuszczają się łatwo, a Mn^{4+} znacznie trudniej) – stwierdzono, że prawdopodobnie nie więcej niż około 10–15% całkowitej ilości manganu w badanych próbkach przypada na formę dwuwartościową. Wskazywałoby to, że badane tlenki manganu stanowią fazę pośrednią pomiędzy dwoma wymienionymi powyżej minerałami. Potwierdzenie jednak tego wymaga wykonania bardziej szczegółowych analiz chemicznych, co obecnie uniemożliwił brak wystarczającej ilości materiału próbkowego. Podanie proporcji cząsteczki ranciéitowej do takanelitowej możliwe jest również na podstawie położenia refleksu d_{002} (Kim 1993), gdyż Ca^{2+} i Mn^{2+} różnią się wielkością promienia jonowego. W przypadku tlenków Mn z Niedźwiedziej Góry takie pomiary są jednak w zasadzie niewykonalne z uwagi na słabe uporządkowanie struktury i w konsekwencji niemożność podania precyzyjnego położenia powyższego refleksu na dyfraktogramie.

Inne składniki żył

Kwarc występuje w dwojakiej formie wykształcenia. W przewodzie jest on reprezentowany przez pręcikowe i igłowe kryształy, o maksymalnej długości około 20 mm i grubości do około 1.5 mm, tworzące promieniste skupienia (Fig. 2, 9). Wydłużenie tych kryształów jest dodatnie, a więc odmienne niż chalcedonu. Obserwowany makroskopowo kwarc ten ma barwę od jasno- do ciemnoszarej, a miejscami szaroczarną, którą nadają mu tlenki manganu, obficie występujące w porach wyługowań pomiędzy jego kryształami (Fig. 10).



Fig. 9. Makrofotografia przekroju polimineralnej żyły z diabazu Niedźwiedziej Góry. Fragment zewnętrzny (czarnoszary) tworzy pręcikowo-igłowy kwarc impregnowany tlenkami manganu, w którego obrębie są widoczne dwa częściowo wyługowane tabliczkowe kryształy barytu, zaś fragment centralny (białoszary) – kwarc grubiej krystaliczny, słupkowy

Fig. 9. A cross-section of a polymineral vein from the diabase of Niedźwiedzia Góra. The outer fragment (dark grey) is made up of thin prismatic-acicular quartz impregnated with manganese oxides; within the quartz there are two partly leached, tabular crystals of barite. The central fragment (white-grey) is made up of coarser-crystalline, prismatic quartz

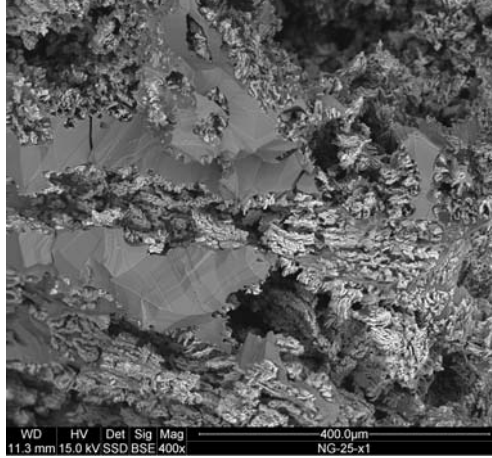


Fig. 10. Skupienia tlenków manganu w mikrokawernach w kwarcu; polimineralna żyła z diabazu Niedźwiedziej Góry. SEM

Fig. 10. Aggregates of manganese oxides in quartz microcaverns; a polymineral vein from the diabase of Niedźwiedzia Góra. SEM

Drugą, podrzędną formę wykształcenia kwarcu stanowią subhedralne słupkowe kryształy o maksymalnej długości 10 mm, tworzące masywne skupienia lub rzadziej niewielkie szczotki, w których orientacja kryształów jest chaotyczna. Kwarc ten ma barwę wodnistą, rzadziej jest bezbarwny, a wyjątkowo bladofioletowy. Ta forma kwarcu występuje w centralnych fragmentach żył, podczas gdy pręcikowo-igłowa – w ich obu brzeżnych strefach (Fig. 2, 9). W tych ostatnich generalny kierunek narastania kryształów kwarcu jest od brzegów ku wnętrzu żył. Obydwa typy kwarcu, a zwłaszcza pierwszy z nich, wykazują w płytach cienkich niejednorodne wygaszanie światła. Rentgenograficzny wskaźnik stopnia uporządkowania struktury badanych kwarców, wyznaczony metodą zaproponowaną przez Muratę & Normana (1976), jest w przypadku obu form ich wykształcenia identyczny i wynosi 8.4. Jego wartość, w zestawieniu z danymi tychże autorów, wskazuje na jedynie niewielkie zdefektowanie struktury obu form kwarcu.

Goethyt ma barwę brunatnożółtawą i ziemiste wykształcenie. Jego jednoznacznej identyfikacji dokonano rentgenograficznie na podstawie diagnostycznych refleksów: d_{hkl} (I) = 4.99 (22), 4.18 (100), 2.700 (49), 2.585 (47), 2.195 (28), 1.917 (12), 1.720 (42), 1.566 (24), 1.512 (24), 1.457 Å (23) – por. ICDD 29-713. W mineralie tym analizą chemiczną w mikroobszarze stwierdzono domieszki Mn, Ca, oraz P i Si, typowe dla większości goethytów spotykanych w środowiskach hipergenicnych (Cornell & Schwertmann 2003). Goethyt współwystępuje z kwarcem oraz z niewielkimi ilościami minerałów ilastych. Te ostatnie ujawniają swoją obecność na dyfraktogramach rentgenowskich jedynie bardzo słabymi refleksami 15.1 i 4.52 Å, które jednak wraz z łuseczkową formą wykształcenia (widoczną na obrazach SEM) oraz wykazaną analizami chemicznymi w mikroobszarze wysoką zawartością magnezu i żelaza pozwalają zidentyfikować je jako smektyty typu saponitu (por. Gawęł *et al.* 2008). Goethyt wraz z domieszkami substancji ilastej i kwarcu koncentruje się w najbardziej zewnętrznych fragmentach żył. Po obu ich stronach tworzy nieregularne warstewki

maksymalnie o miąższości kilku milimetrów. Stanowią one rodzaj kory oddzielającej zasadniczą treść żył od otaczających diabazów. Warstewki te są fragmentami porozrywane, a powstałe z nich klasty występują w obrębie zasadniczej treści żył, w bezpośrednio przyległej strefie złożonej z pręcikowo-igłowej odmiany kwarcu (Fig. 2). Kwarce te narastają na nich radialnie.

Baryt jest reprezentowany generalnie przez dwie populacje osobników: dostrzegalnych makroskopowo oraz – dopiero przy zastosowaniu mikroskopii, zwłaszcza elektronowej. Baryt identyfikowalny makroskopowo ma barwę wodnistoszarą, niekiedy z beżowym odcieniem i jest słabo przeświecający. Występuje w postaci eu- i subhedralnych kryształów o symetrii rombowej, wykształconych w formie tabliczek według (001), stosunkowo dużych rozmiarów, o długości dochodzącej do około 30 mm. Narastają one od brzegów ku centrum żył. Są one rozrzucone pojedynczo i nieregularnie w obrębie zasadniczej, kwarcowej treści żył, układając się ukośnie w stosunku do wydłużonych kryształów kwarcu (Fig. 2, 9). Znaczna część kryształów barytu jest wyługowana, nawet całkowicie. Powstałe kawerny mają w pełni zachowany pierwotny kształt kryształów tego minerału. Analizą SEM/EDS w barytach powyższej populacji stwierdzono niewielką domieszkę strontu (do kilku % mol. SrSO_4). Nie ma jej w drugiej populacji tych minerałów, reprezentowanej przez nieregularne, pierzaste i amebopodobne agregaty, złożone z drobnoigielkowych (nawet wielkości ułamka mikrometra) kryształów, a ponadto podrzędnie – przez kryształy tabliczkowe o symetrii rombowej, wykształcone według (001), wielkości do kilku mikrometrów (Fig. 11). Ta populacja barytu była obserwowana głównie w obrębie skupień tlenków manganu i substancji ilastej.

Sporadycznie obserwowany piryty występuje w formie ziarn anhedralnych oraz euhedralnych (sześciennych) kryształów o bardzo małych rozmiarach (do kilku mikrometrów). W minerale tym stwierdzono podwyższone ilości V (ok. 3.6% wag.) oraz Ni (ok. 1.6% wag.).

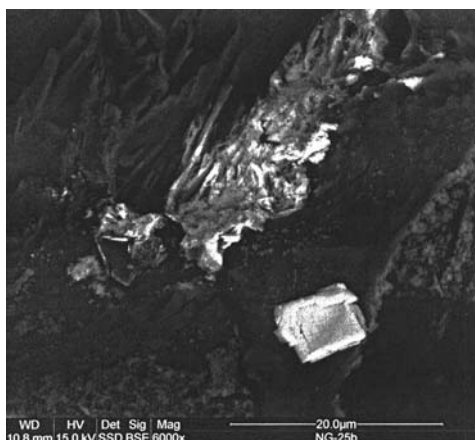


Fig. 11. Baryt (jasne elementy) w polimineralnej żyłce z diabazu Niedźwiedziej Góry, reprezentowany przez tabliczkowy kryształ oraz nieregularny, mikroigielkowy agregat. SEM

Fig. 11. Barite (light fragments), represented by a tabular crystal and an irregular, microacicular aggregate, in a polymineral vein from the diabase of Niedźwiedzia Góra

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Stwierdzono, że związki manganu występujące w polimineralnych żyłach w diabazach z Niedźwiedziej Góry koło Krakowa są członami pośrednimi szeregu ranciéit-takanelit – rzadko spotykanymi w przyrodzie minerałami z grupy uwodnionych warstwowych tlenków manganu (ang. *phylломanganates*). W Polsce jest to zatem dopiero drugie, po Karpatach fliszowych (Franus *et al.* 2000), udokumentowane wystąpienie tych minerałów, a pierwsze wśród skał magmowych. Od większości opisywanych w literaturze ranciéitów różnią się one wyraźnie podwyższonymi zawartościami Fe_2O_3 (do 9.4% wag.) oraz niższymi koncentracjami CaO (do 3.69% wag.). Zawierają ponadto spore domieszki baru (do około 1.6% wag. BaO).

Precyzyjne ustalenie sukcesji mineralnej w badanych żyłach, a zatem i względnego czasu powstawania tlenków manganu, nie jest możliwe. Najprawdopodobniej jako pierwszy utworzył się goethyt (+/- domieszki minerałów ilastych), zapewne w efekcie przeobrażenia drobnodziarnistego szczelinowego rumoszu diabazowego zasobnego w minerały maficzne. Następnie, po etapie ponownego rozwarcia szczelin, miała miejsce krystalizacja barytu, a po niej lub niemal równocześnie, pręcikowo-igłowego kwarcu. W kolejnym etapie precypitowały tlenki manganu, poprzedzone częściowym wyługowaniem barytu i pręcikowo-igłowego kwarcu. Pozostałe jeszcze wolne przestrzenie w szczelinach niemal całkowicie zablźnił grubiej krystaliczny, słupkowy kwarc.

Minerały szeregu ranciéitu-takanelitu mogą się tworzyć w wyniku: a) działalności hydrotermalnej, b) powierzchniowego lub podpowierzchniowego lądowego wietrzenia oraz c) diagenety jeziornych i morskich osadów (*vide* Franus *et al.* 2000). W przypadku wystąpienia w Niedźwiedziej Górze minerały te mogły wykryształizować zarówno z wód juvenilnych, jak i związanych z powierzchniowym wietrzeniem wód descenzyjnych.

Bardziej prawdopodobna wydaje się ta druga możliwość. Żyły z tymi tlenkami Mn występują bowiem w tej części sillu diabazowego, gdzie zerodowane zostały nadległe skały karbonu i częściowo diabazy (Wrzak 1979, Rutkowski *et al.* 1993, 1998). W okresie tworzenia się pokrywy wietrzeniowej na diabazach, jak i później, poprzez porowate, w przewadze klastyczne utwory czwartorzędu (Rutkowski *et al.* 1993, 1998), niższe partie diabazów były z pewnością penetrowane przez dobrze natlenione wody powierzchniowe. Wysoka aktywność tlenu jest niezbędna do precypitacji tego typu tlenków manganu (Mn^{4+}). Podstawowym źródłem manganu oraz innych pierwiastków składowych ranciéitów-takanelitów były zapewne wietrzejące diabazy.

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej Katedry Mineralogii, Petrografii i Geochemii, finansowanej przez KBN (umowa nr 11.11.140.158).

Autorzy są wdzięczni mgr. Andrzejowi Górnemu z Muzeum Geologicznego Akademii Górniczo-Hutniczej za udostępnienie większości objętych badaniami próbek oraz kolegom z macierzystej Katedry za wykonanie analiz: mgr. Adamowi Gawłowi – rentgenograficznych, oraz mgr. Stanisławowi Olkiewiczowi – spektroskopowych w podczerwieni.

LITERATURA

- Bardossy G. & Brindley G.W., 1978. Rancieite associated with a karstic bauxite deposit. *American Mineralogist*, 63, 762–767.
- Barrese E., Giampaolo C., Grubessi O. & Mottana A., 1986. Ranciéite from Mazzano Romano (Latium, Italy). *Mineralogical Magazine*, 50, 111–118.
- Bish D.L. & Post J.E. 1989. Thermal behavior of complex, tunnel-structure manganese oxides. *American Mineralogist*, 64, 177–186.
- Broder J., 1931a. Diabase von Niedźwiedzia Góra bei Krzeszowice und die begleitenden sie Gebilde. *Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres, Cracovie, Ser. A*, 1, 546–569.
- Broder J., 1931b. Diabazy z Niedźwiedziej Góry i twory im towarzyszące. Studium chemiczno-petrograficzne. *Sprawozdania z Czynności i Posiedzeń PAU w Krakowie*, 36, 2, 17–18.
- Chukhrov F.V., Gorshkov A.I., Rudnitskaya E.S., Beresovskaya V.V., & Sivtsov A.V., 1980. Manganese minerals in clays: a review. *Clays and Clay Minerals*, 28, 5, 346–354.
- Chukhrov F.V. & Gorshkov A.I., 1981. On the nature of some hypergene manganese minerals. *Chemie der Erde*, 40, 207–216.
- Cichoń G., 1979. *Minerały wtórne w melafirach z Rudna*. Instytut Geologii i Surowców Mineralnych. Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, 1–172 (praca doktorska).
- Cichoń G., 1982. *Minerały wtórne w melafirach z Rudna koło Krzeszowic*. *Prace Mineralogiczne PAN*, 73, 1–55.
- Cornell R.M. & Schwertmann U., 2003. *The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and uses*. VCH, New York.
- Czerny J. & Muszyński M., 1997. Co-magmatism of the Permian volcanites of the Krzeszowice area in the light of petrochemical data. *Mineralogia Polonica*, 28, 2, 3–25.
- Čuhrov F.V., Gorškov A.I., Rudnickaja E.S. & Sivcov A.V., 1978. K charakteristike bërnesita. *Izvestija Akademii Nauk SSSR, Serija Geologičeskaja*, 9, 67–76.
- Čuhrov F.V., Gorškov A.I., Sivcov A.V., Berezovskaja V.V. & Rudnickaja E.S., 1979. O prirode ranseita. *Izvestija Akademii Nauk SSSR, Serija Geologičeskaja*, 11, 71–81.
- Ertl A., Pertlik F., Prem M., Post J.E., Kim S.J., Brandstätter F. & Schuster R., 2005. Ranciéite crystals from Friesach, Carinthia, Austria. *European Journal of Mineralogy*, 17, 163–172.
- Franus W., Manecki A. & Wieser T., 2000. Rancieite from clinoptilolite-montmorillonite claystones of the Skole Unit (the Polish Flysch Carpathians). *Mineralogia Polonica*, 31, 2, 59–73.
- Fleischer M., 1971. New mineral names. *American Mineralogist*, 56, 1487–1489.
- Gaweł A., Muszyński M., Pieczka A., Skowroński A. & Stoch P., 2008. Żelazowo-żelazawe odmiany sepiolitu i saponitu z diabazów z Niedźwiedziej Góry koło Krakowa. *Geologia (kwartalnik AGH)*, 34, 1, 19–42.
- Glover E.D., 1977. Characterization of a marine birnessite. *American Mineralogist*, 62, 278–285.

- Gucwa R., 1971. O występowaniu ferrierytu w Niedźwiedziej Górze koło Krzeszowic. *Sprawozdania z Posiedzeń Komisji Naukowych Oddziału PAN w Krakowie*, VII–XII, 1970, 14 (2), 670–671.
- Ivanova V.P., 1961. Termogrammy mineralov. *Zapiski Vsesojuznogo Mineralogičeskogo Obščestva*, 90, 1, 50–89.
- Johnson E.A. & Post J.E., 2006. Water in the interlayer region of birnessite: importance in cation exchange and structural stability. *American Mineralogist*, 91, 609–618.
- Jones L.H.P. & Milne A.A., 1956. Birnessite, a new manganese oxide mineral from Aberdeenshire, Scotland. *The Mineralogical Magazine*, 31, 235, 283–288.
- Kämpf N., Scheinost A.C., & Schulze D.G., 2000. Oxide minerals. W: Sumner M.E. (ed.), *Handbook of soil science*, CRC Press, New York, F125-F168.
- Kim S.J., 1991. New characterization of takanelite. *American Mineralogist*, 76, 1426–1430.
- Kim S.J., 1993. Chemical and structural variations in rancieite-takanelite solid solution series. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 5, 233–240.
- Liptay G., 1971. *Atlas of thermoanalytical curves, 1*. Akademiai Kiado, Budapest.
- Murata K.J. & Norman M.B., 1976. An index of crystallinity for quartz. *American Journal of Science*, 276, 1120–1130.
- Muszyński M., Czerny J. & Leśniak T., 1999. Footwall endocontact rock from the diabase sill of Niedźwiedzia Góra near Krzeszowice. *Mineralogia Polonica*, 30, 2, 43–62.
- Natkaniec-Nowak L., Dumańska-Słowik M. & Heflik W., 2007. Produkty procesów hydrotermalnych i kontaktowych w diabazach Niedźwiedziej Góry koło Krakowa. *Przegląd Geologiczny*, 55, 4, 301.
- Potter R.M. & Rossman G.R., 1979. The tetravalent manganese oxides: identification, hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy. *American Mineralogist*, 64, 1199–1218.
- Prieto O., del Arco M., & Rives V., 2003. Structural evolution of heating of sol-gel prepared birnessites. *Thermochimica Acta*, 401, 95–109.
- Richmond W.E., Fleicher M. & Mrose M.E., 1969. Studies on manganese oxide minerals. IX. Rancieite. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, 92, 191–195.
- Rutkowski J., Zuchiewicz W. & Hoffmann M., 1993. Uwagi o utworach zlodowacenia Sanu w Niedźwiedziej Górze koło Krzeszowic. *Sprawozdania z Posiedzeń Komisji Naukowych Oddziału PAN w Krakowie*, I–XII, 1991, 1–2, 293–295.
- Rutkowski J., Zuchiewicz W., Bluszcz A. & Helios-Rybicka E., 1998. Lithology of glacial sediments of Sanian-2 (Esterian-2) stage in Tenczynek Basin, Kraków region, Southern Poland. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, 68, 247–265.
- Vassileva M. & Ruskov K., 2006. Mineralogical features of Ca-phyllomanganate (rancieite) from the Kremikovtsi deposit. *Geosciences*, 135–138.
- Wieser T., 1985. Birnessite micronodules in the Polish Carpathians Flysch deposits. *Mineralogia Polonica*, 16, 2, 23–34.

- Wolska A., 1984. Skład petrograficzny i chemiczny diabazu z Niedźwiedziej Góry. *Przegląd Geologiczny*, 7, 391–396.
- Wrzak J., 1979. *Charakterystyka mineralogiczno-geochemiczna zmienionych diabazów z Niedźwiedziej Góry*. Wydział Geologiczno-Poszukiwawczy, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków (praca magisterska).

Summary

Polymneral veins rich in black manganese oxides (Figs 1, 2, 9) were found in 1998 in the so-called diabases quarried in Niedźwiedzia Góra near Kraków. The minerals were studied using XRD (Fig. 6, Tab. 1), IR (Fig. 7), DTA-TG (Fig. 8), SEM/EDS (Figs 3–5, 10) and spot chemical analyses EPMA/WDS (Tab. 2). They have been established to represent intermediate members of the ranciéite-takanelite series, belonging to hydrated manganese oxides with the layered structure. In comparison with most of the minerals of this series described in the literature, they differ in elevated amounts of Fe_2O_3 (to 9.4 wt. %) and BaO (to about 1.6 wt. %), and lower concentrations of CaO (to 3.69 wt. %).

The Mn oxides studied are associated with dominant quartz (two morphological varieties – Figs 2, 9), barite (Figs 2, 9, 11), goethite, saponite and pyrite. A probable succession of these minerals is as follows: goethite +/- saponite → **tension** → barite, thin prismatic-acicular quartz → **leaching** → Mn oxides, prismatic quartz. The minerals of the ranciéite-takanelite series crystallized probably from descensive waters associated with surface weathering of the diabases, which took place when overlaying Carboniferous rocks had been eroded. The weathering diabases were a probable source of manganese.