

Metavoltín z Dubníka v Slanských vrchoch

ZDENĚK MRÁZEK

Katedra mineralógie VŠCHT, Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6

(3 obr. a 3 tab. v texte)

Doručené 14. 6. 1982

Метаволтин месторождения Дубник в Сланских горах

На месторождении Дубник в Сланских горах было в парагенезисе с галотрихитом, алуногеном, фиброферитом и магнезиокопиапитом установлено сернистое железо и алкалические металлы (кадмий, натрий) — метаволтин. Приводятся его дифракционные свойства, спектральный анализ, ТГ кривая и интракрасный спектр. Параметры кристаллической решетки метаволтина является $a = 0,9546$ мм и $c = 1,824$ мм.

Metavoltine from Dubník in the Slanské vrchy Mts. (Eastern Slovakia)

A ferrous and alkaline metal (K, Na) sulphate, metavoltine, has been found in association with halotrichite, alunogene, fibroferrite and magnesiocopiapite on the Dubník locality in the Slanské vrchy Mts. Diffraction data, a spectral analytical record and infrared absorption spectrum are given. Unit cell parameters are $a = 0.9546$ nm and $c = 1.824$ nm.

Dubník v Slanských vrchoch je nielen náleziskom drahého opálu, lež aj významnou lokalitou sekundárnych síranov, ktoré vznikajú recentne na stenách banských chodieb po ťažbe drahého opálu vetraním pyritu a markazitu. Tunajšie sekundárne sírany skúmal predovšetkým A. Dubanský (1956) a opísal odtiaľ halotrichit, alunogén, melaniterit, fibroferit, magnéziocopiapit, glockerit a Al, Mg, Co síran kašparit. Novšie sa na tejto lokalite zistil aj sulfát že-

leza a alkalických kovov metavoltín.

Metavoltín opísal roku 1883 J. Blaas z iránskej lokality Madeni Zakh a dlhý čas nebolo úplne známe ani jeho chemické zloženie. Už J. Blaas (1883) predpokladal identitu metavoltínu s Mauseho soľou (Maus'-salt), ktorej vzorec je $K_5Fe_3^{3+}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 8 H_2O$. Tento vzorec metavoltínu nesprávne uvádza H. Strunz (1972). Neskôr R. Scharizer (1923, 1927) syntetizoval dve fázy s chemickým zložením Mauseho soli

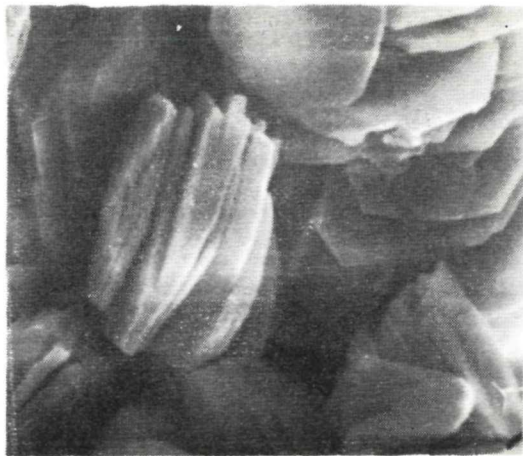
a označil ich ako α -metavoltín (hexagonálny) a β -metavoltín (monoklinický). Toto označenie prebral do svojich tabuliek aj H. Strunz (1972). Novšie sa otázkou vzťahu podrobne zaoberal F. Scordari et al. (1975). Autori dokázali, že metavoltín nie je s Mauseho soľou identický a na základe vlastných analýz vzorec metavoltínu uvádzajú $K_2Na_6Fe^{2+}Fe_6^{3+}(SO_4)_{12}(OH)_4 \cdot 16 H_2O$, s tým, že pomer sodíka a draslíka dosť kolíše. Štruktúru metavoltínu bádala G. Giacovazzo et al. (1976). Autori preukázali, že dvojmocné železo má v štruktúre metavoltínu nezameniteľnú pozíciu rovnako ako draslík a sodík. Podľa štruktúrnej analýzy uvádzajú vzorec metavoltínu bez obsahu hydroxylových skupín, ale ako oxysulfát — $K_2Na_6Fe^{2+}Fe_6^{3+}(SO_4)_{12}O_2 \cdot 18 H_2O$.

Výskyt a paragenéza

Metavoltín sa spolu s ďalšími sekundárnymi síranmi vyskytuje na stenách starých banských chodieb. Tvorí maximálne 2 mm veľké agregáty zložené z veľmi drobných tabuľkovitých šesťbokých kryštálikov. Veľkosť tabuliek nepresahuje 0,05 mm. Agregáty narastajú na drúzach ihličkovitých kryštálov halotrichitu a sprevádzajú ich drobné zhľuky oranžových ihličiek doteraz neurčeného síranu železa a alkalických kovov. Metavoltín sa nikdy nespozoroval v úzkej paragenéze s fibroferitom alebo magnéziocopiapitom, ktoré na iných miestach banských chodieb tiež narastajú na kôre halotrichitu.

Fyzikálne vlastnosti a chemizmus

Metavoltín je citrónovožltý a agregáty kryštálikov majú sklený lesk, vizuálne odlišný od zemitých agregátov copiapitu (resp. magnéziocopiapitu). Šesťboké tabuľky (obr. 1) sú opticky jednoosové a prechádzajúcom svetle tmavožlté. Index sve-



Obr. 1. Nedokonalé tabuľkovité kryštály metavoltínu. Riadkovací elektrónový mikroskop. Veľkosť tabuliek 0,05 mm

Fig. 1. Imperfect tabular crystals of metavoltine. SEM picture, size of tables is 0.05 mm

tného lomu n_ω — kolíše v rozmedzí 1,589 až 1,591, index lomu n_z sa nepodarilo zmerať. Emisnou kvantitatívnou spektrálnou analýzou sa zistil obsah Fe (nad $X 0\%$), K, Na, Cu (nad $X 0\%$), Al, Mn, Ca (nad $0, X 0\%$), Si, Mg (nad $0,0 X 0\%$) a Co, Cr (nad $0,00 X 0\%$). Tieto výsledky korešpondujú s uvádzaným chemickým zložením metavoltínu. Pomerne vysoký obsah medi nie je pri tomto mineráli nezvyčajný. F. Scordari et al. (1975) zistili v metavoltíne z rozličných lokalít 0,34 až 1,18 0% Cu. Nízky obsah Al ($0, X 0\%$) svedčí o vysokej čistote analyzovanej vzorky (pokiaľ zistený obsah Al nepatrí halotrichitu). Nedostatok materiálu (celkove bolo k dispozícii 5 mg čistého materiálu) nedovolil vykonať úplnú chemickú analýzu. Obsah sulfátových skupín a kryštálovej vody potvrdila infračervená absorpčná spektroskopia.

Röntgenometrická analýza

Získané práškové difrakčné údaje dubníckeho metavoltínu (tab. 1) sú s dátami

F. Scordariho et al. (1975) v dobrom súlade. Z meraných údajov sa podľa indexovania F. Scordariho et al. (1975) vypočítali mriežkové parametre metódou najmenších štvorcov podľa programu C. W. Burnhama (1962). Vypočítané mriežkové parametre dubníckeho metavoltínu a ich porovnanie s údajmi z literatúry sú v tab. 2.

Termická analýza

Termická analýza metavoltínu z Dubníka sa pre malé množstvo materiálu obmedzila iba na záznam TG krivky na mikrováhach Stanton Redcroft Thermoba-

Práškové difrakčné dáta metavoltínu z Dubníka
X-ray diffraction data of metavoltine from Dubník on powdered sample

Tab. 1

I _{mer}	d _{mer}	d _{poc}	hkl	I _{tab} *	d _{tab} *
30	1,818	1,824	001	50	1,81
100	0,910	0,9117	002	100	0,907
52	0,827	0,8266	100	60	0,828
10	0,752	0,7529	101	20	0,755
37	0,612	0,6124	102	25	0,614
22	0,489	0,4898	103	—	—
26	0,477	0,4773	110	10	0,478
22	0,4617	0,4617	111	20	0,462
15	0,4230	0,4228	112	5	0,422
22	0,4136	0,4133	200	20	0,414
19	0,4029	0,4031	201	15	0,403
52	0,3760	0,3765	202	40	0,375
11	0,3414	0,3417	203	15	0,343
70	0,3297	0,3297	114	60	0,329
60	0,3068	0,3065	204	60	0,308
20	0,2955	0,2956	212	15	0,296
51	0,2899	0,2898	115	45	0,289
37	0,2780	0,2779	213	25	0,278
9	0,2579	0,2577	214	5	0,258

mer — merané, poč — počítané, tab — tabuľkové, * — Metavoltín (Scordari et al., 1975)

Podmienky: difraktograf Geigerflex, CoK α , Fe-filter, 0,5°.min⁻¹, vnútorný štandard Pb(NO₃)₂.

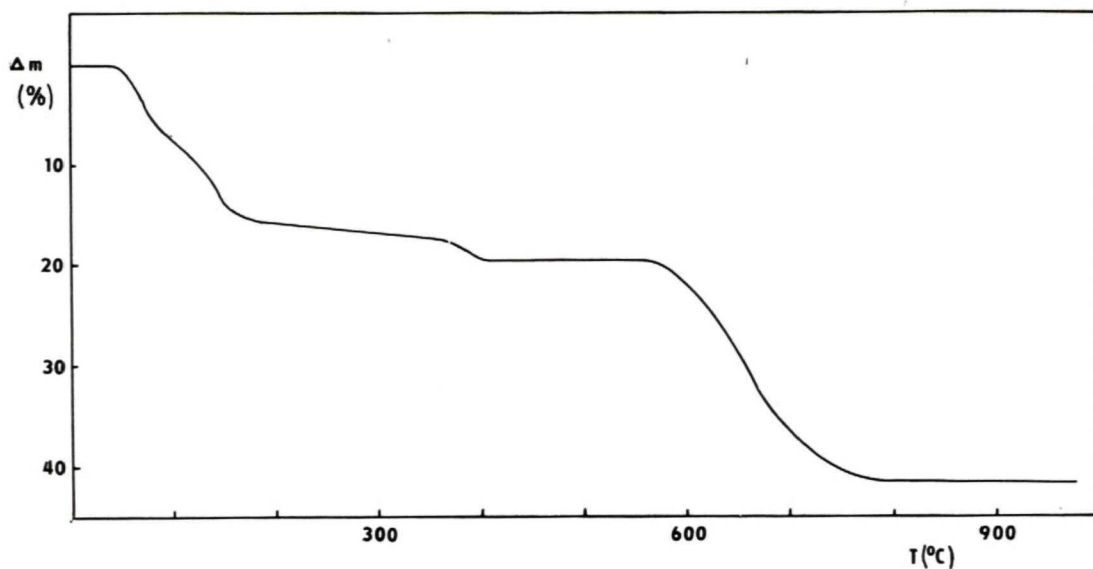
Conditions: Geigerflex diffractograph, CaK α , Fe filter, 0,5°.min⁻¹, Pb(NO₃)₂ internal standard

Mriežkové parametre metavoltínu z Dubníka a ich porovnanie s údajmi z literatúry
Unit cell parameters of metavoltine from Dubník and data from literature

Tab. 2

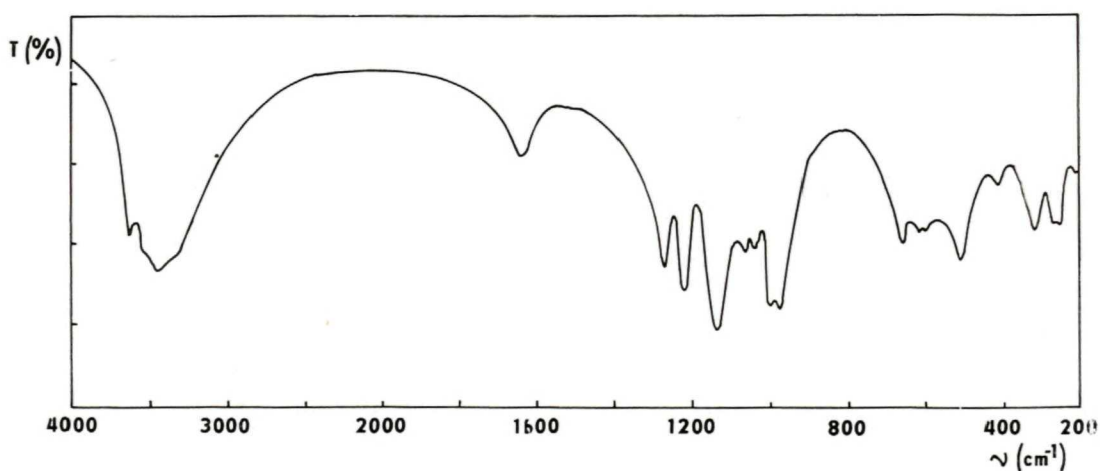
	Dubník	Sierra Gorda F. Scordari	San Bernardino et al. (1975)
a(nm)	0,9546(5)	0,9575(5)	0,956(1)
c(nm)	1,824(2)	1,817(1)	1,817(2)

lance TG 750 (obr. 2). Rozklad metavoltínu do teploty 980 °C prebiehal v dvoch základných stupňoch. Prvý stupeň v oblasti 50—420 °C tvoria, ako je to zrejme z priebehu TG krivky, viaceré na seba tesne nadväzujúce deje, pri ktorých nastáva postupná dehydratácia minerálu. Hmotnostný úbytok v tomto stupni je 22,7 %. Druhý hmotnostný úbytok v oblasti 500—900 °C je plynulý a zodpovedá rozkladu síranov železa (je 19,4 %). Rozklad metavoltínu pri teplote 980 °C (maximálna teplota, do ktorej môžu termováhy pracovať) nie je ešte ukončený, lebo sírany alkalických kovov Na₂SO₄ a K₂SO₄ vznikajúce počas reakcie sa rozkladajú až nad 1000 °C. Vo zvyšku po termickej analýze sa röntgenometricky preukázal Fe₂O₃, Fe₃O₄ a Na₂SO₄. Vznik magnetitu potvrdzuje prítomnosť Fe²⁺ v štruktúre minerálu. Teoretický úbytok zodpovedá strate 18 molekúl kryštálovej vody a 8 molekúl oxidu sírového (ostatné štyri molekuly zostávajú viazané v sulfátoch alkalických kovov) a je podľa uvedeného ideálneho vzorca 45,59 %. Celkový zistený hmotnostný úbytok je 42,10 %, čo je pri takej vysokej hodnote v korešpondencii s teoretickým údajom. Rozdiel mohol vyvolať najmä iný pomer alkalických kovov, ako zodpovedá ideálnemu chemickému zloženiu vo vzorci. Doteraz jediný údaj o termickej analýze metavoltínu publikoval G. Gocco (1952). Zverejnené dáta sú



Obr. 2. Tg krivka metavoltínu z Dubníka. Podmienky: Stanton Redcroft Thermobalance TG 750. Návažok 2,424 mg, rýchlosť ohrevu 10° za min^{-1} , atmosféra — vzduch, prietok — $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

Fig. 2. TG curve of metavoltine from Dubník. Apparatus and conditions: Stanton Redcroft Thermobalance TG 750, sampleweight 2.424 mg, heating velocity $10^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$, atmosphere — air, flow rate $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$



Obr. 3. Infračervené absorpčné spektrum metavoltínu z Dubníka. Podmienky: Perkin Elmer 325, tableta KBr

Fig. 3. Infrared absorption spectrum of metavoltine from Dubník. Conditions: Perkin Elmer 325, KBr tablet

veľmi neúplné, chýba záznam TG krivky a neuvádzajú sa ani podmienky merania. Uvedené teploty, pri ktorých nastávajú hmotnostné zmeny, spadajú do oblasti teploty, pri ktorej sa zistil hmotnostný úbytok aj pri dubníckom metavoltíne.

Infračervené absorpčné spektrum

Infračervené absorpčné spektrum metavoltínu z Dubníka bolo zmerané v rozsahu $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ na prístroji Perkin Elmer 325 s použitím tablety KBr. Spektrum je na obr. 3, pokusné priradenie absorpčných pásov a ich opis v tab. 3. V spektre

Infračervené absorpčné spektrum metavoltínu z Dubníka
Infrared absorption spectrum of metavoltine from Dubník

Tab. 3

frekvencia (cm^{-1})	priradenie		
3610	w, sp	b	νOH
3520	sh		
3430	s		
3380	sh		
1635	m	m	$\delta\text{H}_2\text{O}$
1264	m		
1214	m	vb	$\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$
1130	s		
1056	w		
1036	w		
1025	sh	b	$\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$
999	s		
972	s		
654	w		
610	w	b	$\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$
598	w		
508	m		
411	w		
315	m	sh	$\nu\text{Fe—O}$
265	sh		
246	m		

Pokusné priradenie absorpčných pásov.
Attempt to compare the relative absorption bands.

Stupnica intenzity: s — silná, m — stredná, w — slabá

Charakter pásov: sp — ostrý, b — široký, vb — veľmi široký, sh — bočné rameno

sú výrazné dva absorpčné pásy asymetrickej valenčnej vibrácie $\nu_3\text{ SO}_4^{2-}$ ležiace v oblasti $1264\text{--}1025\text{ cm}^{-1}$. Pomerne vysoká hodnota frekvencie pásu pri 1264 cm^{-1} a väčší počet pásov patriacich tejto vibrácii svedčí o prítomnosti niekoľkých neekvivaletných pozícií sulfátových tetraédrov a ich značnej deformácii. Tieto zistenia sú v plnom súlade s údajmi G. Giovazzioho et al. (1976), ktorí v štruktúre uvedeného minerálu opisujú štyri kryštalograficky neekvivalentné pozície deformovaných sulfátových tetraédrov. Tomu zodpovedá aj zdvojenie absorpčného pásu symetrickej valenčnej vibrácie $\nu_1\text{SO}_4^{2-}$. Výrazný valenčný pás v oblasti 3500 cm^{-1} patrí valenčnej vibrácii νOH , pás pri 1635 cm^{-1} prislúcha deformačnej vibrácii molekulárnej vody a potvrdzuje prítomnosť väčšieho počtu molekúl kryštálovej vody v štruktúre metavoltínu. Pásy 654 cm^{-1} , 610 cm^{-1} a 598 cm^{-1} patria trojnásobne degenerovanej deformačnej vibrácii $\nu_4\text{SO}_4^{2-}$. Doteraz jediné infračervené absorpčné spektrum metavoltínu publikoval K. Omori — P. F. Kerr (1963). Zo záznamu aj ostatných spektier uvedených v článku je zrejmé, že sa merania urobili na prístroji s veľmi malou rozlišovacou schopnosťou, a preto uvedené spektrum metavoltínu môže mať iba ak orientačný charakter.

Záver

Dubník v Slanských vrchoch je prvou československou lokalitou, v ktorej sa metavoltín potvrdil. Neistý je výskyt metavoltínu v Smolníku (opísal ho Kenner in Zepharovich, 1893), pretože ho neskoršie bádania tamojších síranov nepotvrdili. Rovnako nie je potvrdený ani výskyt metavoltínu z Rospensavy (uvádza ho Blumrich in Kratochvíl, 1962).

Na lokalite Dubník vzniká metavoltín na záver kryštalizácie sekundárnych síranov na stenách starých banských chodieb.

Po kryštalizácii hlavných síranov — halotrichitu a alunogénu — sa vo zvyškových roztokoch zvyšuje koncentrácia alkálií do takej miery, že vzniká metavoltín. Ďalšou podmienkou jeho vzniku je ešte neúplná oxidácia dvojmocného železa v týchto roztokoch. V opačnom prípade z roztokov by kryštalizoval oveľa hojnejší fibroferit. Za neprítomnosti alkálií sa zo zvyškových roztokov vylučuje magnéziocopiapit.

Recenzoval M. Kodéra

LITERATÚRA

- Blaas, J. 188: Beiträge zur Kenntnis natürlicher wasserhaltiger Doppelsulfate. *Sitz.-Ber. Akad. Wiss. (Wien)*, 87, S. 141—163.
- Burnham, C. W. 1962: Lattice constant refinement. *Carnegie Instit. Year Book*, 61, pp. 132—135.
- Dubanský, A. 1956: Príspevek k poznání geochemie sekundárních sulfátů III. Sulfáty z Dubníka u Prešova. *Chemické listy*, 50, s. 1347—1361.
- Gocco, G. 1952: Differential thermal analysis of some sulfate minerals. *Periodico mineral.*, 21, pp. 103—138.
- Giacovazzo, G. — Scordari, F. — Todisco, A. — Menchetti, S. 1976: Crystal structure for metavoltine from Sierra Gorda. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.*, 23, pp. 155—166.
- Kratochvíl, F. 1962: Topografická mineralogie. Čech. Díl V. *Praha, Naklad. ČSAV*, 392 s.
- Omori, K. — Kerr, P. F. 1963: Infrared studies of saline sulfate minerals. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 74, pp. 709—734.
- Scordari, F. — Vurro, F. — Menchetti, S. 1975: The metavoltine problem relationship between metavoltine and Maus'salt. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.*, 22, pp. 88—97.
- Scharizer, R. 1923: Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate, XI. *Zs. Krist.* 58, s. 420—444.
- Scharizer, R. 1927: Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate XII. *Z. Kristallogr.*, 65, S. 1—22.
- Strunz, H. 1977: Mineralogische Tabellen. 6. auflage. *Leipzig*, 657 S.
- Zepharovich, V. 1893: Mineralogische Lexikon für Kaiserthum Österreich. *Wien*, 163 S.

Metavoltine from Dubník in the Slanské vrchy Mts. (Eastern Slovakia)

ZDENĚK MRÁZEK

A sulphate of iron and alkaline metals (K, Na), metavoltine, has been identified in association with halotrichite, alunogene, fibroferite and magnesiocopiapite from the Dubník locality in the Slanské vrchy Mts. (Eastern Slovakia). The mineral has been proved using X-ray analysis. Unit cell parameters are $a = 0.9546$ nm and $c = 1.824$ nm. Chemical composition of the mineral has been proved by semiquantitative spectral analysis.

The TG curve of metavoltine (fig. 2) reveals two main temperature intervals of weight loss i. e. in the 50—420 °C (22.7 weight per cent) and 500—800 °C domains (19.4 w. p.

c.). The decomposition of the mineral has not been accomplished at 980 °C. There remained, besides Fe_2O_3 and Fe_3O_4 , also some amounts of sulphates of alkaline metals in the sample. The infrared absorption spectrum of metavoltine is in fig. 3, the index of relative absorption bands is in tab. 3.

Metavoltine originated during final stages of secondary sulphate crystallization on walls of abandoned mining workings. Aggregates of imperfectly cleaved hexagonal tabular crystals (fig. 1) grow on druses of halotrichite.

Preložil I. Varga