



Kutnohorské nerosty manganaté.

Na starých haldách a ve zdech zahrad nalezl jsem mnohý zjev z říše nerostné, zajímavý zejména pro chemickou mineralogii. Jsou to isomorfní směsi karbonátů, novotvary a zvětraliny složitější povahy. Ve přítomné zprávě mohou býti podány výsledky chemického prozkoumání jen části oněch nerostů; i zvolil jsem nerosty manganaté, k nimž připojil jsem i dva typy dolomitů spoře manganatých ze hlubokých štol obnoveného kutání pokusného, jež nalezl jsem v materialu sebraném panem F. Hudou, c. k. cestmistrem. Všecky zde uvedené nerosty jsou pro Kutnou Horu nové, některé i pro Čechy.¹⁾

1. Ocelkový dolomit.

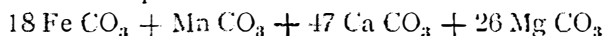
Klence o hraně asi 2 *mm*, typu normalního; bílé s odstínem do žluta, lesku perleťového, místy rezivě ovětralé. Sedí na druze křišťálové, jsouce samy podkladem drobně krystalovanému pyritu. Důl »Turkaňk« 300 *m*, vzácně.

V baniče žihán na prášek se rozletuje a barví se *žlutohnědě*. V plameni oxydačním *hnedne* a zbytek jest téměř *nemagnetický*. Ve zředěné a chladné kyselině solné velmi zvolna se rozpouští; roztok bezbarvý.

Rozpustný podíl (95·70%) nezávětralé hmoty obsahuje ve stu:

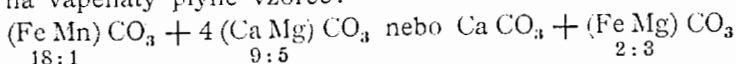
Fe CO ₃	21·79	Ca CO ₃	52·16
Mn CO ₃	1·35	Mg CO ₃	24·07

Poměr molekul přibližně:



¹⁾ Stručná zpráva obsažena jest ve Věstniku Č. lékařů a přírodopytců 1891.

Po přepočtení uhličitanu manganatého na železnatý a hořečnatého na vápenatý plyne vzorec:



Nerost zkoumaný jest isomorfní směsí karbonátů vápenatého, železnatého a hořečnatého s velmi podřízeným uhličitanem manganatým. Jest tedy onou odrůdou dolomitu, která tvoří přechod k ankeritu a zove se v německých učebnicích »Braunspath«. U nás bývá asi řaděm k ankeritu, nebo označován jako »varietta dolomitu železem bohatá« (Erbenův klíč). Rammelsberg¹⁾ shrnuje všechny dolomity tohoto druhu do společné značky $\text{Ca CO}_3 + (\text{Fe, Mg}) \text{CO}_3$ a liší je poměrem Fe : Mg. V našem nerostu jest tento poměr 2 : 3.

Zcela podobné složení našel jsem v dolomitu ze *Stříbrné Skalice*, jehož drobné klence seřazeny jsou schodovitě v ohýbané destičky a na nich narostlé jsou veliké ostré klence vápencové, dvojčatné. Hustota 2, 95. Nerozpustný podíl 0·43 % a

Fe CO ₃	21·98	Ca CO ₃	55·69
Mn CO ₃	1·13	Mg CO ₃	20·52

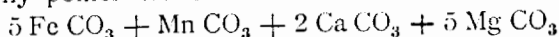
2. Ankerit.

Bílé lupeny nebo kusy slohu lupenitého, lesku perletového, obklopené pyritem, sfaleritem a křemenem. Ovětralé plochy silně rezivé. Hustota (malounko navětralého) 3·05. Z důlu »na Ptáku« 300 m, velmi vzácně. Od ocelkového dolomitu zřetelně se liší již při zkouškách suchých. V baničce žihán slabě třeští a *zčerná* úplně. V plameni oxydačním jen tenké lupínky silně třeští, prášek *zčerná* a stává se silně *magnetickým*. V kyselině solné podobně se chová, jako nerost předešlý.

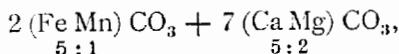
Rozpustný podíl (97·68 %) zcela bílé hmoty obsahuje ve stu:

Fe CO ₃	25·80	Ca CO ₃	51·49
Mn CO ₃	4·84	Mg CO ₃	17·28

Přibližný poměr molekul:



blíží se vzorci:



kterýž po přepočítání na vzorec Bořického: $\text{Ca Fe C}_2 \text{O}_6 + X \text{Ca Mg C}_2 \text{O}_6$ málo se liší od ankeritu »normalního«, maje slabou úchyku k paran-

¹⁾ Hdbch. d. Min.-Chemie.

keritu. I tento nerost může býti vyjádřen vzorcem Rammelsbergovým $\text{Ca CO}_3 + (\text{Fe Mg}) \text{CO}_3$ ale poměr $\text{Fe} : \text{Mg} = 5 : 4$. Klvaňa¹⁾ uvádí šest českých nalezišť ankeritu, moravské jedno.

3. Manganokalcit (spartait).

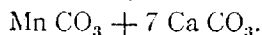
Růžový, hrubozrný, na štěpných klencových plochách skelně lesklý, tvrdší vápence. Nalezl jsem ho několikrát na haldách blíže sv. Trojice v podobě žil až 4 cm mocných, rulou ohraničených. Jeden kus jest zazděn s rudními nerosty v basinu Vlašského dvora.

Uprostřed žily jest nerost zřetelně růžovější a ten jsem volil k rozboru. Žihán v baničce, nerozpadává se, zbledne a nabývá lesku perleťového. V plameni oxydačním netřeští, zčerná a mění lesk na polokovový. Zbytek nemagnetický reaguje silně alkalicky. I ve zředěné a studené solné kyselině živě šumí. Roztok jest bezbarvý, po koncentraci žlutý, sušina bledě pleťová.

Hustota 2·775, bledší partie mají hustotu menší. Nerozpuštěný podíl 0·07 %

Fe CO_3	0·86	Ca CO_3	85·02
Mn CO_3	13·77	Mg CO_3	0·45

Po přepočtení velmi podřízených součástí Fe CO_3 a Mg CO_3 lze výsledek vyjádřiti vzorcem:



Tato isomorfní směs shoduje se téměř se směsí ze Sparty v New-Jersey, kterou Breithaupt nazval: spartait. V Čechách nalezen jest poprvé. Na Moravě nalezl jej prof. Fr. Kovář²⁾ v tuhovém lomu u Velkého Tresného na limonitu v prahorním vápenci v podobě růžových shluků hroznovitých, hutnoty 3·08. Obsahuje 1·86 nerozp. zbytku, Fe CO_3 2·65, Mn CO_3 14·44, Ca CO_3 76·12, Mg CO_3 5·20. Jiná známá naleziště jsou: Vester Silfberg ve Švédsku a Gastýn.³⁾ Nerost ze Štávnice v Uhrách, jež Breithaupt nazval manganokalcitem, měl býti zván spíše kalcitodialogitem, an dle rozboru Rammelsbergova obsahoval kolem 70 % Mn CO_3 ku 19 % Ca CO_3 ; novější rozbor⁴⁾ vykazuje i značné procento přimíšeného silikatu manganatého (rhodonitu?) a volného křemene.

1) Nerosty král. Českého 1886. a 1899. Nerosty Moravy a Slezska 1882.

2) Rozpravy Č. Akad. VIII. č. 28 a Chem. Listy XXIII. č. 9.

3) Rammelsberg uvádí nerost Gastýnský mezi dialogity; obsahuje 13·36 Mn CO_3 , 85·83 Ca CO_3 , 1·10 Fe CO_3

4) Rammelsberg, Supplem I. 157.

4. Ocelkové mangandolomity.

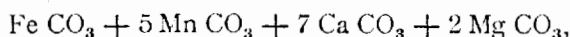
A) štěpný (kutnohorit).

Nerost bílý s nádechem růžovým, na veliké klence normalního tvaru štípatelný, perleťově lesklý, na ovětralých černohnědých plochách polokovově lesklý. Jest tvrdší vápence, hustoty 3·06. V baničce jen povrchně třestí, barví se tmavošedě a pozbývá lesku. V oxydačním plameni nerozletuje se, zčerná úplně a nabývá silného lesku, téměř kovového. Zbytek lne k magnetu, vodou se nehasí a reaguje silně alkalicky. Ve studené a zředěné kyselině solné žumí nepatrně, v teplé rozpouští se snadno. Roztok nažloutlý, sušina pleťová. Po vyžihání v plameni oxydačním rozpouští se v HCl žlutě, vybavuje mnoho chloru a zanechává pěkně červenou sušinu. Prášek z ovětralých ploch vybavuje z HCl chlor bez předchozí oxydace.

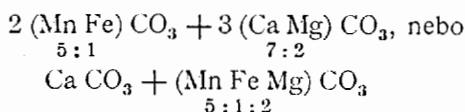
Tvoří na centimetry tlusté žily v rule, od níž bývá oddělen vrstvičkou pyritovou. Nalezl jsem jej několikrát na starých haldách od sv. Trojice přes Bylanku až k nové realce. V podílu rozpustném (99·45 %) nalezeno:

Fe CO ₃	6·88	Ca CO ₃	44·02
Mn CO ₃	38·55	Mg CO ₃	11 04

Poměr molekul:



blíží se vzorcům:



Tomuto nerostu nejpodobnějším jest růžový mangandolomit ze Stirlingu v New-Jersey, jenž jest směsí tří karbonátů: 44 % Mn CO₃, 50 Ca CO₃, 6 Mg CO₃, a lze jej vyjádřiti buď 2 Mn CO₃ + 3 (Ca Mg) CO₃ nebo Ca CO₃ + (Mn Mg) CO₃.
5:1 7:1

Ze zemí koruny české nebyl dosud žádný mangandolomit uveden.

B) Zrnitý.

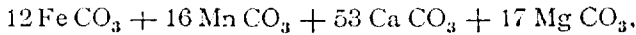
Nezřetelně zrnité kusy na podložce křemencové. Barva, lesk a všechny reakce jako u nerostu předchozího. Ovětralé plochy jsou však světlejší, kaštanově hnědé, slabšího lesku a hustota jen 3·01. Nalezen byl v témž okrsku jako nerost štěpný, ale častěji.

Nerozp. podíl 0·86, Fe CO₃ 13·64, Mn CO₃ 18·28, Ca CO₃ 52·53, Mg CO₃ 14·21 = 99·52.

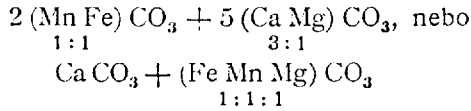
Rozpustný podíl obsahuje ve 100 částech:

Fe CO ₃	13·83	Ca CO ₃	53·24
Mn CO ₃	18·53	Mg CO ₃	14·40

Poměr molekul:



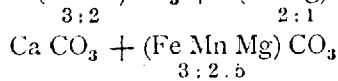
což lze okrouhle vyjádřiti buď:



Také tento mangandolomit jest asi vzácný. Rammelsberg¹⁾ uvádí jedinou příbuznou isomorfní směs z Freibergu, která dle Schmidovy (nepřesné) analýsy obsahuje okrouhle

16% Fe CO₃, 10 Mn CO₃, 56·5 Ca CO₃, 19 Mg CO₃ (= 101·37!)

a lze ji vyjádřiti: 2 (Mn Fe) CO₃ + 7 (Ca Mg) CO₃, nebo



5.—6. Dialogit s alabandinem.

Ve hromádce šterku na silnici k Sedlci nalezl jeden z našich žáků fragment zbarvením velmi nápadný: růžový dialogit (Mn CO₃) pruhován jest skoro černým alabandinem (MnS). K povrchu jest úlomek hlízovitě ohraničen a pokryt tenkou vrásčitou vrstvičkou beztvárného křemene. Šterk onen dle svědectví p. F. Hudy, c. k. cestmistra, vybrán byl z koryta Vrchlice. Třeba nebyla naprosto vyloučena domněnka, že by tento zajímavý exemplář nebyl snad odhozen z některé sbírky cizích nerostů, přece na zjev tento upozorňuji místní sběratele, aby po něm dále pátrali. Nálezy jiných nerostů silně manganatých mluví pro domácí původ.

Quantitativně analysoval jsem pouze dialogit Nechtěje zmařiti větší kousek jediného dosud exempláře, upotřebil jsem k rozboru material i s křemenem nesnadno oddělitelným. Rozpustný podíl (81·45%) přepočten na 100, obsahuje:

Mn CO ₃	92·86	Ca CO ₃	4·80
Fe CO ₃	0·32	Mg CO ₃	2·02

Ze zemí koruny české znám jest pouze dialogit (Příbram, Ratibořice a šest nalezišť na Moravě). Alabandin dosud nebyl nalezen. Dle sdělení dvorního rady prof. Dra. Vrby podobá se nález Kutnohorský velice kusům Sedmihradským. Analýsa dialogitu z Nagyagu vykazuje²⁾:

¹⁾ Hdbch. 1 vyd. 216.

²⁾ Rammelsberg Hdb. 2 vyd. 233.

Mn CO ₃	86·6	Ca CO ₃	10·6
Fe CO ₃	—	Mg CO ₃	2·4

Poznámky analytické. Všech šest uvedených rozborů prováděno bylo dle tohoto schematu: Prášek byl sušen před vážením při 100°. Chlorovodíkový roztok odpařen na vodní lázni k suchu a znovu upraven roztok jen mírně kyselý. Po filtraci určen nerozp. podíl žíháním. Z filtratu oxydovaného vyloučen zás. mravenčan železitý (*a*) a ten přímo vyžíhán jen při rozbořech spartaitu a dialogitu; v ostatních případech byl mravenčan přeměněn v hydrat (*b*). Ze spojených filtratů po *a*, *b* vyloučen za varu sirník manganatý (*c*) a žíhán uhličitan. Z filtratu po *c* vyloučen štovan vápenatý (*d*) vždy dvakrát, vážen uhličitan a pro kontrolu síran (kysličník dával vyšší výsledky, patrně vinou svítíplynu). V prvních dvou případech stanoven hořčík (z filtratu po *d*) po předchozím vypálení ammonatých solí. Tato práce vyžadovala mnoho času a veliké opatrnosti; proto při dalších rozbořech soli ammonaté oddělovány nebyly. Váha sloučenin kovových přepočtena byla přímo na uhličitany. Nerozpustný podíl považován byl za příměs mechanickou a proto ku počtu procentovému rozpustná část položena rovnou stu.

Manganaté zvětraliny.

V posledních dvou létech objevil jsem v jihozápadní části obvodu městského na haldách i ve zdech mnoho rud manganatých, temných i červenavě zbarvených, zarostlých buď v křemenci nebo v rule značně zkřemenatělé. Hlavní jejich částí vedle přimíšeného beztvareho křemene jest uhličitan manganatý, ve všech případech částečně zvětralý na vodnatý hyperoxyd. Analysoval jsem dva kusy zvláště typické strukturou a stupněm zvětrání.

I.

Kusy slohu zrnitého, černošedé, vrypu hnědého, lesku polokovového, prohozené zrny sericitu, místy drobounkým pyritem. Podklad rulový. I nejpečlivěji vybrané kousky, vyžíhány byvše, ukazují pod lupou světlejší proužky a skvrny na tmavé půdč. V plameni oxydačním netaví se a jest pak magnetický. V baničce pouští vodu. V solné kyselině snadno se rozkládá, silně šumí, zahřetím přechá trochu chloru. Nerozpustný bělavý zbytek ncreaguje na mangan. Roztok zažloutlý, sušina žlutě červená. V koncent. kyselině sírové dává kalný roztok zelený, zředěním červenající. Tento červený roztok odbarvuje se kyselinou šfavelovou. S kyselinou orthofosforečnou dává průba roztok bledě fialový.

K rozboru vybrány drobné kousky na pohled jednorodé. Vlhkost (a) určena sušením při 120°. Hyperoxyd považován byl předběžně za manganit $Mn_2O_3 \cdot aq$, k čemuž sváděla barva vrypu i voda vázaná. Mn_2O_3 určen byl titrací arsehanem po předchozí destilaci vybaveného chloru do $NaHCO_3$; pro kontrolu absorbován chlor též v KJ a titrováno s výsledkem stejným. K určení vody vázané (b) žihán byl prášek na ložce v rouře spojené s přístrojem chlorkalciovým (upraveným, aby neabsorboval CO_2) a s aspirátorem, jenž prossával celým apparatusem sušený vzduch. Je-li přírůstek na váze absorbního přístroje m , pak $b = m - a$. CO_2 (c) určen v novém podílu nejprudším žiháním v tyglu do konstantní váhy. Ze ztráty (f) počítáno $c = f - (m + d)$, kdež d značí váhu kyslíka, vypočítanou z rovnice $3Mn_2O_3 = 2Mn_3O_4 + O$. K určení všeho Mn a ostatních oxydů upraven roztok tak, jako by šlo o rozbor silikatu kyselinou solnou rozpustného. Dělení provedeno dle Fresenia 6. vyd. II. 390 a I. 575—3.

Nalezeno bylo:

Nerozp. zbytek . . .	15·38	Mn_2O_3	1·96
vláhy	1·03	Mn O	39·59
vody vázané	1·18	Ca O	1·77
CO_2	26·82	Mg O	1·85
Fe_2O_3	9·84		<hr/> 99·42

Výsledek ten, přepočten byv na hmotu suchou a v kys. solné rozpustnou, dává ve 100 č.:

CO_2	32·32	Mn O	47·71
Aq	1·42	Ca O	2·13
Fe_2O_3	11·83	Mg O	2·23
Mn_2O_3	2·36		<hr/> 100—

I podobá se, jakoby Fe_2O_3 a Mn_2O_3 byly obsaženy v podobě hydratů, Mn O, Ca O a Mg O v podobě uhličitanů. Průpočet dá pro ten případ čísla:

Fe_2O_3	11·83	} hydraty
Mn_2O_3	2·36	
aq	1·42	
$MnCO_3$	77·27	žádá 29·56 CO_2
$CaCO_3$	3·81	» 1·67 »
¹⁾ $MgCO_3$	4·58	» 2·53 »
	<hr/> 101·27	33·76 »

1) Ve Věstníku Č. lékařů a přír. 1901. str. 293. uvedeno číslo menší následkem chyby početní.

Že součet ten jest asi o 1·3 % vyšší než by předpokládaná theorie žádala, lze vysvětliti na dvojí způsob. Buď jest v oné zvětralině obsaženo málo silikatu kyselinou (s volným chlorem) rozložitelného, nebo místo předpokládaného manganitu přítomen jest jiný vodnatý hyperoxyd kyslíkem chudší. Příslušný průpočet vede ku hmotě: $4\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{MnO} \cdot (\text{aq})$ t. j. k nějaké hmotě wadové. Tato druhá domněnka se pravdě více podobá, poněvadž při rozboru níže uvedeném (II) většímu deficitu CO_2 odpovídá více hyperoxydu.

II.

Celistvý, modravě šedý, lomu hrbolatého, bez lesku. Zarostlý v křemenci a křemenem jest proniknut, jak svědčí nestejně zbarvení po vyžihání; také velmi drobná zrníčka pyritu jsou přimíšena. Reakce podobné jako u zvětrality I. s těmito rozdíly: Vryp značně tmavší, v baničce pouští mnoho vody, v prudkém žáru (v tyglu) taví se na černou strusku, z kys. solné vybavuje mnoho chloru, konc. roztok jest žlutočervený, sušina červenohnědá. Zelený kalný roztok v H_2SO_4 varem zbledá a zředěn byv po té, již nezčervená. Roztok v H_3PO_4 za stejných poměrů jest temně fialový.

Poněvadž by mechanické dělení bylo velmi pracné a přece nejspíše, analysován byl celek a postupováno většinou jako u I. Jen CO_2 určen byl cestou volumetrickou dle metody, kterou jsem popsal ve Věstniku Č. lék. a přír. 1901. str. 283. Mechanická příměs pyritu, jenž se rozpouští snadno v HCl s volným chlorem, vypočtena byla ze množství síry (0·997 %) nalezené v průběh oxýdované. Nalezeno ve 100:

nerozp. zbytek . . .	27·27	Mn_2O_3	19·30
vlahy	1·87	MnO	16·55
FeS_2	1·88	CaO	8·75
vody vázané	4·22	MgO	0·99
Fe_2O_3	3·12	CO_2	15·62
			<hr/>
			99·48

Považujeme-li veškeren nerozp. zbytek za příměs, odečteme li jej s vláhou a pyritem od 99·48 a přepočteme ostatní rozpustné hmoty na 100, obdržíme: CO_2 22·83

aq	6·16	MnO	24·17
Fe_2O_3	4·55	CaO	12·78
Mn_2O_3	28·19	MgO	1·44
$\text{MnO} + \text{CaO} + \text{MgO}$ ve způsobě uhličitanů vyžadují			26·46 CO_2
			nalezeno 22·83
			<hr/>
			deficit 3·63

Dle domněnky při zvětralině I. odůvodněné i v tomto případě nepokročilo větrání až ku vzniku hmoty manganitové $Mn_2O_3 \cdot aq$, se kterou bylo počítáno. Abychom se vyhnuli deficitu, bylo by třeba mysliti si 5·85% MnO (aeq. 3·63 CO_2) sloučeno s Mn_2O_3 , čímž nabudeme vzorce hyperoxydu: $MnO \cdot 2Mn_2O_3 (aq)$.

V literatuře naléztí lze celou řadu analys zvětralin, které vedle $MnCO_3$ obsahují nejen hyperoxyd a volný křemen, ale na mnoze i značnější podíl křemičitanu manganatého. Bývají označovány zvláštními názvy, jako allagit, hydropit, foticit, černý rhodonit (schwarzer Mangankiesel), bustamit a j. O těchto zvětralinách právem soudí Rammelsberg, že vznikly rozvětráním některého křemičitanu manganatého, bezpochyby rhodonitu. Zvětralinu kutnohorské z důvodů nahoře podaných sotva obsahují křemičitan a jest velmi pravděpodobno, že vznikly z roztoků, jako všechny uvedené »isomorfní směsi«. Z té příčiny odkládám názvy, (allagit? a klipsteinit?) které jsem jim loni provisorně přiložil.

Vznik pramenů manganatých v Kutné Hoře lze vysvětliti luhováním hornin, obsahujících třeba jen velmi skromné podíly přimíšeného křemičitanu manganatého. Za takové možno označiti zejména amfibol $(MgFe)_3CaSi_4O_{12}$ a biotit, kteréž u nás jsou zjevy obecnými i ve svrchním pásmu a byly vyváženy právě z těchto štol, z nichž pocházejí nerosty manganaté: prvý v balvanech aktinolitových s přechodem v asbest, druhý slohu břidličnatého, se mnohými do červena zvětralými šupinkami. Obě tyto naše horniny reagují na mangan, amfibol silněji.¹⁾

Prvotní roztoky k povrchu stoupající obsahovaly zajisté kyselé uhličitany, hlavně vápenatý, podřízeně železnatý a hořečnatý, a jen skrovný podíl uhličitanu manganatého. Uvolňováním tlaku a chlazením prechal nadbytečný CO_2 a vylučovaly se karbonaty normalní.

Původní hmotou byla asi hlavně hmota vápencová, na kterou po věky působily různé roztoky, rozpouštěly její $CaCO_3$ a hromadily karbonaty méně rozpustné dle Gibbsova pravidla o fasích. Za nepřístupu vzduchu a zdlouhavým chodem ve hlubších vrstvách vznikly tak krystalované isomorfní směsi: ankerit, dolomit ocelkový i dolomity manganaté. V puklinách nejsvrchnějších vylučoval se nečistý vápenec rychle, v podobě bahnitě. Nejvyšš pravděpodobně bylo

¹⁾ Rammelsberg uvádí zelený asbestový amfibol ze Sulzbachthalu (Pinzgau) s 1·16% MnO ; variata »richterit« z Pajsbergu obsahuje 5—11·4 MnO . Některé biotity obsahují 0·1—1·8% MnO .

toto bahno prosakováno svrchní vodou, t. j. roztokem CO_2 , vzduchu a kyseliny křemičité (z větrající ruly); za těchto okolností musily se dít tyto proměny:

1. CaCO_3 ze všech čtyř karbonátů nejrozpuštěnější se odplavoval, ostatní se tedy hromadily.

2. Vzniklý $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ snižoval rozpustnost kyseliny křemičité, až se vyloučila v podobě křemene v původní hmotě vápencové i v okolní rule.

3. Proměna dovršuje se oxydací; té rychle propadl FeCO_3 a zvětral na hydrat železitý, kdežto MnCO_3 jen zvolna se oxyduje na vodnaté hyperoxydy.

Přítomnost zrníček pyritových v některých kusech lze vysvětliti asi tak, že infiltrující svrchní voda obsahovala také některý sírník (na př. CaS), jenž vznikl redukcí síranu organickými hmotami.

Ant. Bukovský.