



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ



ΜΑΡΙΑ ΧΑΡΙΤΙΔΟΥ

ΟΡΥΚΤΑ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ: ΔΟΜΗ, ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ, ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2022





ΜΑΡΙΑ ΧΑΡΙΤΙΔΟΥ
Φοιτήτρια Τμήματος Γεωλογίας, ΑΕΜ: 5662

ΟΡΥΚΤΑ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ : ΔΟΜΗ, ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ, ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας, Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας

Επιβλέπουσα

Παπαδοπούλου Λαμπρινή, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Α.Π.Θ



© Μαρία Χαριτίδου, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας, 2022

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΟΡΥΚΤΑ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ: ΔΟΜΗ, ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ, ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ –
Διπλωματική Εργασία

© Maria Charitidou, School of Geology, Dept. of Mineralogy-Petrology, 2022

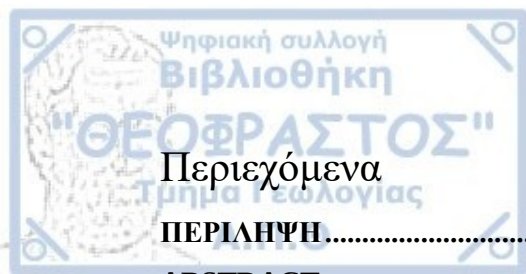
All rights reserved.

MANGANESE MINERALS: STRUCTURE, MINERAL CHEMISTRY,
OCCURRENCES – *Bachelor Thesis*

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

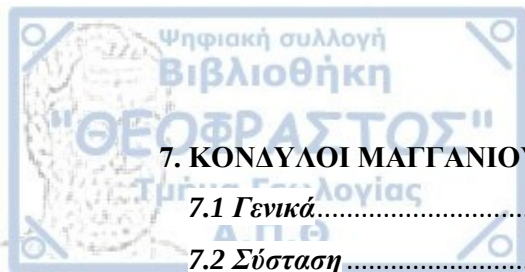
Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

Εικόνα Εξωφύλλου: Πυρολουσίτης (<https://www.mindat.org/>)



Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT	2
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	3
1.1 Γενικά για το μαγγάνιο	3
1.2 Το μαγγάνιο στα πετρώματα και στα ορυκτά	4
1.3 Ορυκτά οξείδια του Μαγγανίου	5
2. ΠΥΡΟΛΟΥΣΙΤΗΣ	8
2.1 Γενικά.....	8
2.2 Χημική Σύσταση.....	9
2.3 Δομή και πολύμορφα	10
2.3.1 Δομή Πυρολουσίτη	10
2.3.2 Δομή Ραμσδελίτη.....	11
2.3.3 Δομή νσουτίτη	12
2.4 Εμφάνιση του πυρολουσίτη	13
3. ΓΙΟΧΑΝΣΕΝΙΤΗΣ	14
3.1 Γενικά.....	14
3.2 Χημική Σύσταση.....	15
3.3 Δομή	15
3.4 Εμφάνιση	17
3.5 Σχέση του γιοχανσενίτη με τον ροδονίτη και τον βουσταμίτη	17
4. ΡΟΔΟΧΡΩΣΙΤΗΣ.....	21
4.1 Γενικά.....	21
4.2 Χημική Σύσταση.....	22
4.3 Δομή	22
4.4 Εμφάνιση	23
5. ΣΠΕΣΣΑΡΤΙΝΗΣ	24
5.1 Γενικά.....	24
5.2 Χημική Σύσταση.....	26
5.3 Δομή	26
5.4 Εμφάνιση	27
6. ΜΠΙΡΝΕΣΙΤΗΣ, ΒΕΡΝΑΛΙΤΗΣ, ΤΟΔΟΡΟΚΙΤΗΣ	29
6.1 Γενικά για τα ορυκτά.....	29
6.2 Χημική σύσταση.....	32
6.3 Δομή	33
6.4 Εμφάνιση	34



7. ΚΟΝΔΥΛΟΙ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ	36
7.1 Γενικά.....	36
7.2 Σύσταση	37
7.3 Η ύπαρξη μπιρνεσίτη, βερναδίτη, τοδοροκίτη	38
7.4 Ανάπτυξη	39
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	40



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά επτά ορυκτά του μαγγανίου που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Πρόκειται για τα ορυκτά οξειδία του μαγγανίου: Πυρολουσίτη, Μπιννεσίτη, Βερναδίτη και Τοδοροκίτη, για τον πυρόξενο Γιοχανσενίτη, για τον γρανάτη Σπεσσαρτίνη και για το ανθρακικό ορυκτό Ροδοχρωσίτη. Περιγράφονται γενικά χαρακτηριστικά αυτών, αλλά και πιο συγκεκριμένες πληροφορίες όπως είναι η χημική σύσταση, η δομή, η εμφάνιση, οι μετατροπές σε άλλα ορυκτά καθώς και η σχέση τους με αυτά. Μετά από την ανάλυση των ορυκτών αναφέρονται οι κόνδυλοι μαγγανίου και το πως αυτοί σχετίζονται με τρία από τα παραπάνω ορυκτά του μαγγανίου.



ABSTRACT

This diploma thesis concerns seven manganese minerals with particular interest. These are the manganese mineral oxides: Pyrolusite, Birnessite, Vernadite and Todorokite, the pyroxene Yohannsenite, the garnet Spessartine and the carbonate mineral Rhodochrosite. General characteristics are described, but also more specific information is given including chemical composition, structure, appearance, transformation to other minerals and the relationship with them. Finally, manganese nodules and how they relate to three of the above manganese minerals are mentioned.

Το μαγγάνιο (Mn) είναι ένα από τα χημικά στοιχεία του περιοδικού πίνακα το οποίο ανήκει στην VIIB ομάδα και στην 4^η περίοδό του. Είναι ένα γκρίζο-λευκό, αρκετά σκληρό αλλά ταυτόχρονα εύθραυστο μέταλλο που τοποθετείται στην κατηγορία των μετάλλων μετάπτωσης. Το μαγγάνιο αναγνωρίστηκε σαν στοιχείο το 1774 από τον σουηδό χημικό Carl Wilhelm Scheele ο οποίος μελετούσε το ορυκτό πυρολουσίτη, ωστόσο ο Johan Gottlieb Gahn ήταν αυτός που κατάφερε τελικά να το διαχωρίσει (Britannica Encyclopedia, 2021). Θεωρήθηκε το δέκατο σε αφθονία στοιχείο που περιέχεται στον γήινο φλοιό και το δεύτερο πιο γνωστό βαρύ μέταλλο. Με κριτήριο την γεωχημεία, η συμπεριφορά του καθορίζεται ίδια με αυτή του μαγνησίου, του σιδήρου, του νικελίου και του κοβαλτίου και κατανέμεται σε ορυκτά τα οποία σχηματίζονται στα πρώτα στάδια της μαγματικής κρυστάλλωσης. Σημαντικές ποσότητες του μαγγανίου υπάρχουν στα τήγματα και μπορεί αυτές οι ποσότητες να είναι πολύ μεγάλες σε κοιτάσματα προχωρημένου σταδίου, όπως οι πηγματίτες. Επιπλέον, η εύκολη εξάντληση του Mn από τα πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα οφείλεται στην αλληλεπίδραση που έχει με τα επιφανειακά και υπόγεια νερά αλλά και στην ιδιαίτερη κινητικότητα του Mn(II) σε όξινα υδατικά συστήματα (Post J E, 1999).

Κάποιες από τις ιδιότητες του στοιχείου είναι πως παρουσιάζει ατομικό αριθμό (Z) 25 και το ατομικό του βάρος (AB) είναι 54,938. Επιπλέον, το σημείο τήξης του είναι 1.246 °C, ενώ ο βρασμός του γίνεται στη θερμοκρασία των 2.062 °C. Κατά την έκθεση του στον αέρα οξειδώνεται επιφανειακά, ενώ στον υγρό αέρα σκουριάζει. Ταυτόχρονα, διαλύεται σε αραιά ορυκτά οξέα με την δημιουργία υδρογόνου και τον σχηματισμό μεγάλης ποικιλίας αλάτων. Γενικά, με τον σίδηρο παρουσιάζουν αρκετές κοινές φυσικές και χημικές ιδιότητες, αλλά το μαγγάνιο, όπως αναφέρθηκε, είναι πιο σκληρό και πιο εύθραυστο (Britannica Encyclopedia, 2021).

Το Mn θεωρείται ένα αρκετά ηλεκτροθετικό στοιχείο, το οποίο σε θερμοκρασία δωματίου δεν αντιδρά με μη μεταλλικά στοιχεία, ωστόσο αν η θερμοκρασία είναι υψηλή μπορεί να αντιδράσει με πολλά από αυτά. Για παράδειγμα, μπορεί να προκύψει χλωριούχο μαγγάνιο (MnCl₂) όταν η αντίδραση γίνεται με το χλώριο και φθοριούχο μαγγάνιο (MnF₂, MnF₃) όταν αντιδράσει με φθόριο. Επιπλέον στη θερμοκρασία των 1.200°C καίγεται σε άζωτο κι έτσι προκύπτει το νιτρικό μαγγάνιο (Mn₃N₂). Η καύση γίνεται και με το οξυγόνο δίνοντας οξείδιο

του μαγγανίου (Mn_3O_4). Το μαγγάνιο μπορεί να συσχετιστεί και με άλλα στοιχεία όπως είναι το βόριο, το θείο, το πυρίτιο ή ο φώσφορος (Britannica Encyclopedia, 2021).

Όσο αναφορά τους αριθμούς οξείδωσης, το μαγγάνιο παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία αυτών, όμως οι πιο σταθεροί αριθμοί είναι το +2, +6 και το +7. Οι αριθμοί αυτοί μπορούν να δώσουν ενώσεις όπως είναι τα άλατα μαγγανίου (Mn^{2+}), τα μαγγανικά άλατα (MnO_4^{2-}) και τα υπερμαγγανικά άλατα (MnO_4^-). Η μεγαλύτερη κατάσταση οξείδωσης του μαγγανίου, που είναι το +7, δείχνει τον συνολικό αριθμό των 3d και 4s ηλεκτρονίων. Στη συγκεκριμένη κατάσταση οξείδωσης το μέταλλο είναι ισχυρά οξειδωτικό και κάποιες φορές ανάγεται στην κατάσταση +2. Πέρα από μερικές ενώσεις στις καταστάσεις +3 και +4, οι υπόλοιπες ενδιάμεσες δεν θεωρούνται αρκετά σημαντικές. Αξιοσημείωτη είναι η ένωση που βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση +4 και είναι το διοξείδιο του μαγγανίου, δηλαδή το ορυκτό πυρολουσίτης που είναι η κύρια πηγή του και όλων των ενώσεων αυτού (Britannica Encyclopedia, 2021). Οι πιο συνηθισμένοι αριθμοί οξείδωσής του στα πετρώματα και στα ορυκτά των εδαφών είναι +2, +3 και +4. Τα αντίστοιχα ιόντα Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} διατάσσονται οκταεδρικά με το οξυγόνο. Γενικά, στα ορυκτά παρουσιάζονται με οκταεδρική διατάξη με O_2^- , OH^- , ή H_2O^- , αν και τα ιόντα Mn^{2+} και Mn^{3+} μπορούν να υπάρχουν και σε τετραεδρική διάταξη. Το Mn^{4+} έχει την μικρότερη ιοντική ακτίνα από τα τρία αυτά ιόντα και παρόλο που το γεγονός αυτό ταιριάζει με τετραεδρική διάταξη, εμφανίζεται πάντα σε οκταεδρική (Gilkes and McKenzie, 1988).

1.2 Το μαγγάνιο στα πετρώματα και στα ορυκτά

Ο ανώτερος ηπειρωτικός φλοιός κατέχει 60% μεταμορφωμένα πετρώματα και 40% μαγματικά με μικρή ποσότητα ιζημάτων. Τα ιζήματα, μαζί με τα μεταμορφωμένα και τα μαγματικά πετρώματα αποτελούν μητρικά υλικά των περισσότερων εδαφών. Το μαγγάνιο βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό με τη μέση αφθονία του να είναι 650 mg kg^{-1} . Ταυτόχρονα, βρίσκεται σε αφθονία σε λεπτόκοκκα ιζήματα, κυρίως σε πυριτικά και ανθρακικά στρώματα, και λιγότερο συχνά σε χαλαζιακούς ψαμμίτες. Βρίσκεται, επίσης σε αδρομερή ιζήματα γραουβάκη, που μπορεί να αποτελούνται από μη αποσθρωμένα θραύσματα πετρωμάτων που περιλαμβάνουν σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά πλούσια σε μαγγάνιο. Στα μεταμορφωμένα πετρώματα το μαγγάνιο βρίσκεται στις ίδιες ποσότητες με

αυτές των μητρικών πετρωμάτων, δείχνοντας, έτσι, ότι είναι ακίνητο κατά τη διάρκεια της περιοχικής μεταμόρφωσης (Gilkes and McKenzie, 1988).

Τα ορυκτά που περιέχουν το μαγγάνιο ως κύριο στοιχείο στη σύστασή τους είναι πάνω από 250, ενώ τα ορυκτά στα οποία το μαγγάνιο λειτουργεί ως δευτερεύον συστατικό είναι χιλιάδες. Η κρυστάλλωση των περισσότερων μαγγανιούχων ορυκτών που υπάρχουν στα πετρώματα έχει πραγματοποιηθεί κάτω από αναγωγικές συνθήκες. Γι' αυτό, το νερό που απομένει ελεύθερο είναι ελάχιστο για να ενσωματωθεί στις δομές των ορυκτών. Το Mn^{2+} , πάντως, είναι η επικρατέστερη μορφή του Mn στα πετρώματα και εμφανίζεται κυρίως σε ένωση με το O^{2-} . Πιο σπάνια η ένωση αυτή γίνεται με το OH^- (Gilkes and McKenzie, 1988).

1.3 Ορυκτά οξειδία του Μαγγανίου

Από την οξείδωση του μαγγανίου κοντά στην επιφάνεια της γης μπορούν να προκύψουν πάνω από τριάντα γνωστά ορυκτά, οξείδια και υδροξείδια. Τα οξείδια αυτά καθορίζουν την ιστορία της ορυκτολογίας και της γεωχημείας του Mn στον ανώτερο φλοιό και αποτελούν την κύρια πηγή του βιομηχανικού μαγγανίου. Επιπλέον, απαντώνται σε διάφορες γεωλογικές συνθήκες και υπάρχουν σχεδόν πάντα στα ιζήματα και στα εδάφη. Εμφανίζονται ως λεπτόκοκα συσσωματώματα, φλέβες, κόνδυλοι θαλασσών και γλυκών υδάτων, δενδρίτες και επιστρώσεις σε άλλα ορυκτά και επιφάνειες πετρωμάτων. Τα περισσότερα έχουν χρώμα καφέ έως μαύρο και συνήθως υπάρχουν με τη μορφή αναμειγμένων, λεπτόκοκκων, φτωχά κρυσταλλικών μαζών (Post J E, 1999).

Ο διαχωρισμός των οξειδίων μεταξύ τους δεν είναι μία απλή διαδικασία. Παρόλο που τα οξείδια του μαγγανίου έχουν μελετηθεί αρκετά τα τελευταία χρόνια, η δομή των περισσότερων από αυτών παραμένει ένα ερωτηματικό. Η μέθοδος της περίθλασης σκόνης είναι μία βασική μέθοδος για την αναγνώριση καλά κρυσταλλωμένων δειγμάτων. Ωστόσο, η κρυσταλλική δομή των οξειδίων, και κατ' επέκταση τα αποτελέσματα της μεθόδου, είναι ίδια για τα περισσότερα από αυτά τα ορυκτά. Επομένως, σε αρκετές περιπτώσεις χρειάζεται να συνδυαστεί η περίθλαση ακτίνων X με άλλες μεθόδους, όπως είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, η φασματοσκοπία IR και η μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Post J E, 1999).

Με τη δημιουργία του πυρολουσίτη λόγω καταβύθισης από υδάτινο διάλυμα, παρασέρνονται μαζί του και άλλα πολλά οξείδια και υδροξείδια του μαγγανίου και ορυκτά του σιδήρου. Για να περιγραφεί αυτό το μίγμα χρησιμοποιείται ο όρος 'wad' (Parker, 2017). Ως εκ τούτου, οι γεωλόγοι προσπαθώντας να διαχειριστούν το θέμα της διάκρισης, χρησιμοποίησαν τον όρο για να περιγράψουν όλα τα μαλακά, λεπτόκοκκα δείγματα οξειδίων του μαγγανίου (Σχ. 1). Από την άλλη, στα σκληρά και ογκώδη δείγματα έδωσαν την ονομασία του ψιλομέλα. Αυτά τα δείγματα, του λεγόμενου ψιλομέλα, στην πλειονότητα τους αποτελούνταν από ρομαχενίτη. Πέρα από αυτό, δεν βρέθηκε συσχέτιση μεταξύ των δειγμάτων με τον όρο 'wad' με κάποιο οξείδιο του μαγγανίου (Post J E, 1999).



Σχ. 1. Wad από τον Ειρηνικό ωκεανό (<https://www.mindat.org/>).

Τα οξείδια του μαγγανίου αξιοποιούνται ως μεταλλεύματα από πολύ παλιά. Πιο συγκεκριμένα, ο πυρολουσίτης χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική ουσία και ήταν αποτελεσματικός στην αφαίρεση του πράσινου χρώματος που αφήνει ο σίδηρος στο γυαλί. Το μαγγάνιο θεωρούνταν βασικό στοιχείο στην παραγωγή χάλυβα αλλά και κραμάτων σκληρού χάλυβα. Τα οξείδια του Mn αποτελούν τα σημαντικότερα μεταλλευτικά ορυκτά των πιο πολλών εμπορικών κοιτασμάτων μαγγανίου. Αυτά δημιουργούνται λόγω της αποσάθρωσης ανθρακικών ή πυριτικών αλάτων πλούσιων σε Mn, με *in situ* οξείδωση ή λόγω διάλυσης ακολουθούμενη από μεταφορά και επανακαθίζηση. Το ποσοστό κατανάλωσης της παγκόσμιας παραγωγής μεταλλεύματος Mn από τη χαλυβουργία είναι αρκετά υψηλό. Ο χάλυβας περιέχει κατά μέσο όρο 0,6% κατά βάρος Mn, ωστόσο το ποσοστό αυτό μπορεί να είναι μεγαλύτερο στους χάλυβες υψηλής αντοχής. Άλλες εφαρμογές είναι η παραγωγή ειδικών κραμάτων αργιλίου, χημικών ουσιών μαγγανίου, καταλυτών, μέσων καθαρισμού νερού, πρόσθετων σε ζωοτροφές, φυτικών λιπασμάτων, χρωστικών για τούβλα και μπαταρίες. Στις μπαταρίες ψευδαργύρου – άνθρακα το υλικό που χρησιμοποιείται είναι το φυσικό οξείδιο του Mn, και πιο συγκεκριμένα ο νσουτίτης. Μέχρι πρόσφατα, όμως, έχουν κυριαρχήσει στην αγορά οι αλκαλικές μπαταρίες, στις οποίες γίνεται χρήση συνθετικού, ηλεκτρολυτικού οξειδίου του Mn (Post J E, 1999).

Σημαντικό ρόλο στις δομές πολλών ορυκτών οξειδίων του μαγγανίου έχει το οκτάεδρο MnO_6 . Τα οκτάεδρα αυτά μπορούν να μοιράζονται τις ακμές ή τις γωνίες τους δίνοντας ένα μεγάλο εύρος δομικών διατάξεων. Ειδικότερα, οι διατάξεις αυτές μπορεί να έχουν τη μορφή: α) αλυσίδας ή δομή σωλήνα (tunnel) και β) δομή στρωμάτων. Όσο αναφορά τις δομές tunnel, δημιουργούνται από αλυσίδες του οκταέδρου MnO_6 που είναι μονές, διπλές ή τριπλές. Αυτές μοιράζονται τις ακμές μεταξύ τους για να φτιάξουν δομές που έχουν την μορφή σωλήνα με τετράγωνες ή ορθογώνιες διατομές. Επιπλέον, οι μεγαλύτερες δομές με μορφή σωλήνα περιέχουν μόρια ή/και κατιόντα νερού. Από την άλλη μεριά, όσον αφορά την δομή στρωμάτων, αποτελούνται από συσσωρευμένα φύλλα ή στρώματα MnO_6 οκταέδρων που μοιράζονται τις άκρες τους. Ταυτόχρονα, ο χώρος ανάμεσα στα στρώματα καταλαμβάνεται από μόρια νερού και πολλά άλλα κατιόντα (Post J E, 1999).

Ο Πυρολουσίτης με τύπο MnO_2 , είναι ένα σταθερό ορυκτό που κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα. Έχουν αναγνωριστεί δύο μορφές, η πρώτη είναι η σπάνια πρωτογενής μορφή του πυρολουσίτη και η δεύτερη είναι η πιο κοινή δευτερογενής μορφή. Η τελευταία αντικαθιστά άλλα ορυκτά οξείδια του μαγγανίου, κυρίως τον μαγγανίτη, ορυκτό που ανήκει στο μονοκλινές σύστημα. Η σκληρότητα του πυρολουσίτη έχει ένα σχετικά μεγάλο εύρος, αφού ο πρωτογενής πυρολουσίτης έχει σκληρότητα 7, ενώ ο δευτερογενής έχει χαμηλότερη τιμή. Εκτός από αυτό φαίνεται πως διαφέρει και η συμμετρία των δύο μορφών. Ειδικότερα, τα χαρακτηριστικά του δευτερογενή υποδηλώνουν συμμετρία μικρότερη από την τετραγωνική. Επίσης, ο δευτερογενής πυρολουσίτης, κάτω από το μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός, εμφανίζει μόνο μία διεύθυνση σχισμού και ανισοτροπία στο επίπεδο (001). Μέχρι να διαπιστωθεί πως οι δύο αναφερόμενες μορφές του πυρολουσίτη έχουν πανομοιότυπες κρυσταλλικές δομές, για τον πρωτογενή πυρολουσίτη χρησιμοποιούνταν το όνομα πολιανίτης και θεωρούνταν διαφορετικό ορυκτό (Rask J. H. and Buseck P. R., 1986).

Όσο αναφορά το χρώμα του πυρολουσίτη, είναι πολύ σκούρο γκρι έως μαύρο και έχει μεταλλική, θαμπή ή γήινη λάμψη. Συνήθως συναντάται σε ινώδη μορφή, βοτρυοειδή συσσωματώματα ή σε στήλες και σπανιότερα σε μικρούς πρισματικούς, μεταλλικούς κρυστάλλους (Σχ. 2.1). Η διάκρισή του από παρόμοια ορυκτά του μαγγανίου θεωρείται δύσκολη. Ειδικότερα, μπορεί να συγχέεται με ορισμένα άλλα οξείδια του μαγγανίου όπως ο τοδοροκίτης, στην ινώδη του μορφή και ο μαγγανίτης με τη μορφή πλακωδών κρυστάλλων (<https://www.mindat.org/>).



Σχ. 2.1. Πυρολουσίτης από ορυχείο σιδήρου της Αυστρίας με χαρακτηριστική ινώδη μορφή (<https://www.mindat.org/>).

2.2 Χημική Σύνσταση

Η σύνσταση του πυρολουσίτη είναι 63.19% μαγγάνιο και 36.81% οξυγόνο (<http://www.webmineral.com/>). Επιπλέον μέταλλα που μπορούν να ενσωματωθούν στον πυρολουσίτη είναι το κοβάλτιο, ο μόλυβδος, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το νικέλιο, το βανάδιο και το βάριο. Εκτός από αυτά, ο πυρολουσίτης μπορεί να συσχετιστεί με ορυκτά όπως είναι ο ολλανδίτης, ο βερναδίτης, ο λιθιοφορίτης, ο μαγγανίτης, ο χαουσμανίτης, ο μπιρνεσίτης, ο τοδοροκίτης, ο κρυπτομέλας, ο ρομανεχίτης και ο κοροναδίτης (Parker, 2017).

2.3 Δομή και πολύμορφα

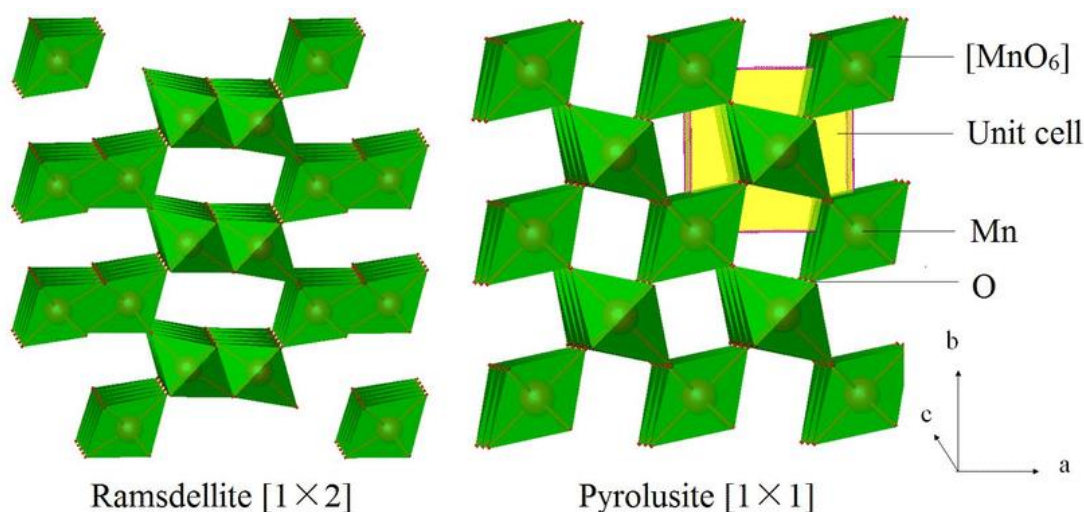
2.3.1 Δομή Πυρολουσίτη

Το πλέγμα του πυρολουσίτη αποτελείται από δύο ισοδύναμα διανύσματα a_1 και a_2 , τα οποία θα έπρεπε να έχουν την ίδια πιθανότητα μετάθεσης σε a (ή b) διάνυσμα μαγγανίτη, στην περίπτωση που ο πυρολουσίτης μεταβάλλεται σε μαγγανίτη. Όμως, αυτό δεν διακρίνεται, αφού στην αλλαγή του πρωτογενούς μαγγανίτη σε δευτερογενή πυρολουσίτη και έπειτα σε δευτερογενή μαγγανίτη, οι προσανατολισμοί του πρωτογενούς και του δευτερογενούς μαγγανίτη είναι ίδιοι. Η απόκλιση του δευτερογενούς πυρολουσίτη από την τετραγωνική συμμετρία μπορεί να οφείλεται στον σχηματισμό μικροδομών στον πυρολουσίτη κατά τη δημιουργία του από μαγγανίτη. Τα διανύσματα a και c του πλέγματος του μαγγανίτη μειώνονται στο μισό, σχηματίζοντας τα a και c της κυψελίδας του πυρολουσίτη, καθώς και το b του μαγγανίτη αλλάζει ώστε να σχηματιστεί το άλλο a διάνυσμα του πυρολουσίτη. Το b συρρικνώνεται κατά 15% δείχνοντας έτσι την πιθανότητα οι μικροσκοπικές ρωγμές να είναι παράλληλες με το επίπεδο (010) του μαγγανίτη και να διαχωρίζουν τους νέο-δημιουργούμενους κρυστάλλους του πυρολουσίτη. Η ύπαρξη μικρο-πόρων στον δευτερογενή πυρολουσίτη επιβεβαιώνεται από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Τέτοιες μικρές ρωγμές μπορούν να δικαιολογήσουν τις παρεκκλίνουσες οπτικές ιδιότητες, τη μειωμένη σκληρότητα και τη μεγάλη χημική ενεργότητα του δευτερογενούς πυρολουσίτη. Ωστόσο οι αποκλίσεις από την τετραγωνική συμμετρία δεν μπορούν να δικαιολογηθούν με αυτόν τον τρόπο (Rask J. H. and Buseck P. R., 1986).

Υπάρχουν, γενικά, τρία σημαντικά πολύμορφα του MnO_2 , ο πυρολουσίτης, ο ραμσδελίτης και ο νσουτίτης, από τα οποία ο πυρολουσίτης (β - MnO_2) είναι το πιο σταθερό και το πιο άφθονο. Στον πυρολουσίτη μονές αλυσίδες από οκτάεδρα $Mn(IV)O_6$ που μοιράζονται τις ακμές τους, μοιράζονται τις γωνίες με γειτονικές αλυσίδες έτσι ώστε να σχηματίσουν μία δομή σαν πλαίσιο που θα περιέχει τις 'σήραγγες' με τετράγωνες διατομές και θα είναι 1×1 οκτάεδρο σε μία πλευρά (Σχ. 2.2). Η δομή αυτή είναι παρόμοια με αυτή του ρουτιλίου. Πάντως, οι 'σήραγγες' στον πυρολουσίτη είναι αρκετά μικρές επομένως δεν μπορούν να χωρέσουν παραπάνω χημικά στοιχεία. Επιπλέον, οι χημικές αναλύσεις δείχνουν ότι η σύνθεσή του αποκλίνει ελάχιστα από το καθαρό MnO_2 (Post J E, 1999).

Στον ραμσδελίτη τα Mn(IV)O_6 οκτάεδρα συνδέονται σε διπλές αλυσίδες. Η κάθε μια από αυτές αποτελείται από δύο γειτονικές μονές αλυσίδες που μοιράζονται οκταεδρικές ακμές. Οι διπλές αλυσίδες συνδέουν γωνίες μεταξύ τους για να σχηματίσουν ένα πλαίσιο που θα έχει σωλήνες με ορθογώνιες διατομές που θα είναι 1×2 οκτάεδρα σε μία πλευρά (Σχ. 2.2). Ενώ τα tunnel είναι άδεια, χημικές αναλύσεις έδειξαν πως περιέχουν μικρές ποσότητες νερού, νατρίου και ασβεστίου (Post J E, 1999).

Ο ραμσδελίτης, λοιπόν, θεωρείται ένα σπάνιο ορυκτό, που συχνά συναντάται σε υδροθερμικά κοιτάσματα χαμηλής θερμοκρασίας. Πιθανώς συνδέεται με τον πυρολουσίτη, και ειδικότερα μπορεί να αλλοιωθεί και να μετατραπεί σε αυτόν. Ο ραμσδελίτης έχει ίδια δομή με τον γκαϊτίτη και τον γκιβίτη. (Post J E, 1999).



Σχ. 2.2. Στα αριστερά φαίνεται η δομή του ραμσδελίτη και στα δεξιά η δομή του Πυρολουσίτη. Φανερώνεται ο τρόπος σύνδεσης των οκταέδρων MnO_6 και η δομή tunnel (Liu et al., 2013).

2.3.3 Δομή νσουτίτη

Ο νσουτίτης, δηλαδή $\gamma\text{-MnO}_2$, θεωρείται πως είναι ορυκτό, ωστόσο στην πραγματικότητα είναι μία αλληλοανάπτυξη μεταξύ πυρολουσίτη και ραμσδελίτη. Η δομή του είναι άτακτη και αποτελείται από μέρη μίας φάσης που είναι παρόμοια με του ραμσδελίτη και μέρη που εμφανίζονται αλληλοαναπτύξεις πυρολουσίτη και ραμσδελίτη. Επομένως, το αποδεκτό μοντέλο δομής του νσουτίτη είναι μία εναλλασσόμενη ανάπτυξη ραμσδελίτη και πυρολουσίτη. Επιπλέον, κάποιες μελέτες έδειξαν ότι τα πλαίσια ήταν μεγαλύτερα από αυτά του πυρολουσίτη και του ραμσδελίτη, ήταν δηλαδή 1×3 και 3×3 (Post J E, 1999).

Ο νσουτίτης περιέχει μικρές ποσότητες νατρίου, ασβεστίου, μαγνησίου, καλίου, ψευδαργύρου, νικελίου, σιδήρου, αργιλίου και πυριτίου, καθώς και 2 έως 4% κατά βάρος νερό. Όλα αυτά, περιέχονται στους μεγαλύτερους σωλήνες ή κατά μήκος των ορίων των κόκκων και η ισορροπία του φορτίου παραμένει ίδια χάρη στην αντικατάσταση ενός μέρους του Mn^{+4} με Mn^{+3} (Post J E, 1999).

Ο νσουτίτης έχει βρεθεί σε κοιτάσματα μεταλλευμάτων σε όλον τον κόσμο. Ταυτόχρονα, σημαντική ήταν η εμφάνιση του στους ωκεάνιους κονδύλους μαγγανίου. Είναι, λοιπόν, ένα δευτερογενές ορυκτό που συχνά δημιουργείται με την οξείδωση των ανθρακικών ορυκτών μαγγανίου (Post J E, 1999).

Ο Γιοχανσενίτης, που πήρε το όνομα του από τον καθηγητή Albert Johannsen του Πανεπιστημίου του Σικάγο, είναι μαγγανιούχος πυρόξενος ($\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$) που ανήκει στο μονοκλινές σύστημα. Ο γιοχανσενίτης σχηματίζει στυλοειδή, ακτινωτά, σφαιροειδή, ινώδη και πρισματικά συσσωματώματα και έχει χρώμα καφέ, γκριζωπό ή πρασινωπό (Σχ. 3.1). Το χρώμα του μοιάζει με γκριζωπό διοψίδιο και ανοιχτόχρωμο εδενβεργίτη. Βέβαια στον γιοχανσενίτη η ύπαρξη του μαγγανίου φανερώνεται από τις μαύρες κηλίδες που εμφανίζονται στον κρύσταλλο. Επιπλέον, η πυκνότητα του καθαρού γιοχανσενίτη, απαλλαγμένου από μαγνήσιο και σίδηρο, έχει υπολογιστεί περίπου 3,6, όμως λόγω της μερικής αλλοίωσης και της παρουσίας προσμίξεων, ασβεστίτη και χαλαζία, τα συμπαγή κομμάτια του ορυκτού δίνουν χαμηλότερες τιμές πυκνότητας (Schaller W T, 1938).



Σχ. 3.1. Γιοχανσενίτης από την Αριζόνα με ακτινωτά συσσωματώματα και χαρακτηριστικό καφέ χρώμα (<https://www.mindat.org/>).

3.2 Χημική Σύσταση

Ο γιοχανσενίτης με χημικό τύπο $\text{MnO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ περιέχει 28,68% MnO (Schaller W T, 1938). Ειδικότερα, αποτελείται από 16,21% ασβέστιο, 22,23% μαγγάνιο, 22,72% πυρίτιο και 38,84% οξυγόνο (<http://www.webmineral.com/>).

3.3 Δομή

Γενικά, οι κρυσταλλικές δομές των πυροξένων ταξινομούνται σύμφωνα με την επανάληψη των πυριτικών αλυσίδων του SiO_3 . Ταυτόχρονα, οι αλυσίδες των στενά στοιβαγμένων ατόμων οξυγόνου αποτελούν την πιο σπουδαία δομική μονάδα στις δομές αυτές. Με βάση αυτό, οι οκταεδρικές αλυσίδες συνδεδεμένων κατιόντων εναλλάσσονται με αλυσίδες τετραεδρικές συνδεδεμένων ατόμων πυριτίου μεταξύ αλυσίδων οξυγόνου. Η επανάληψη της αλυσίδας SiO_3 επηρεάζεται από την κατανομή των μεταλλικών κατιόντων στις οκταεδρικές θέσεις. Έτσι, οι δομές των μεταπυριτικών αλάτων προσδιορίζονται από δύο αλληλεξαρτώμενα κριτήρια: την επανάληψη των πυριτικών αλυσίδων και την κατανομή των κατιόντων στις οκταεδρικές θέσεις. Συμπληρωματικά, η μεταβολή από γιοχανσενίτη σε βουσταμίτη μελετήθηκε με σκοπό να προσδιοριστεί γενικά ο μηχανισμός μετασχηματισμού στις δομές των πυριτικών αλυσίδων, και ειδικότερα η συμπεριφορά των οκταεδρικά συνδεδεμένων κατιόντων κατά την αλλαγή (Morimoto N. et al., 1966).

Αν και δεν έχουν αναφερθεί πολλές λεπτομέρειες σχετικά με την ακριβή δομή του γιοχανσενίτη, έχει αναγνωριστεί ότι έχει παρόμοια δομή με τον διοψίδιο, με το μαγγάνιο να αντικαθιστά το μαγνήσιο. Δεδομένα ακτίνων X από τη μελέτη των Morimoto et al. (1966) δείχνουν ότι οι μετατοπίσεις των a και c παραμέτρων του γιοχανσενίτη είναι μεγαλύτερες από εκείνες της σειράς διοψιδίου – εδενβεργίτη, σύμφωνα με την αντικατάσταση του Mg ή του Fe από Mn. Πληροφορίες για την κρυσταλλική του δομή προέκυψαν από τρισδιάστατα δεδομένα, τα οποία συνέβαλαν και στον προσδιορισμό της διάταξης των ατόμων Ca και Mn. Ειδικότερα, η δομή του γιοχανσενίτη, όπως και του βουσταμίτη, αποτελείται από αλυσίδες στενά στοιβαγμένων ατόμων οξυγόνου. Οι αλυσίδες αυτές είναι παράλληλες προς τα επίπεδα $(100)_\gamma$ και $(101)_\beta$, όπου οι δείκτες γ και β υποδηλώνουν τον γιοχανσενίτη και τον βουσταμίτη αντίστοιχα. Επιπλέον, μεταξύ των αλυσίδων οξυγόνου, οι αλυσίδες κατιόντων εναλλάσσονται με αυτές των ατόμων πυριτίου. Οι αλυσίδες SiO_3 είναι παράλληλες με τις c_γ και b_β γωνίες. Οι

δομές αυτών των μεταπυριτικών αλάτων προβάλλονται στο $(100)_\gamma$ επίπεδο κατά μήκος του άξονα a και στο $(101)_\beta$ επίπεδο κατά μήκος του $[101]_\beta$. Τα άτομα Mn και Ca , τα οποία συνδέονται οκταεδρικά με άτομα οξυγόνου, είναι πλήρως διατεταγμένα και στις δύο δομές. Τα οκτάεδρα αυτά δημιουργούν ζώνες που είναι παράλληλες με τις αλυσίδες των τετραέδρων. Στο γιοχανσενίτη ειδικότερα, αλυσίδες τεσσάρων οκταέδρων ενώνονται ώστε να σχηματιστεί μία ζώνη κατά μήκος του c_γ . Στο βουσταμίτη, από την άλλη, η ζώνη αποτελείται από τρεις συνεχείς αλυσίδες από οκτάεδρα, τα οποία μοιράζονται τα άκρα και διατρέχουν κατά μήκος του b_β . Και στις δύο δομές, τα άτομα του οξυγόνου δεν είναι ιδανικά στοιβαγμένα. Έτσι, προκειμένου να είναι ικανοποιητική η διάταξη μεταξύ τους, αλλά και με τα κατιόντα μετάλλων και τα άτομα του πυριτίου, μπορούν κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού να μετατοπιστούν λίγο χωρίς να διαταραχθεί η διάταξη αυτή (Morimoto N. et al., 1966).

Σύμφωνα με τους Morimoto N. et al. (1966) για τον μετασχηματισμό του γιοχανσενίτη σε βουσταμίτη ισχύουν τα εξής:

- 1) Δεν διατηρούνται τα στοιβαγμένα στρώματα ατόμων οξυγόνου στον γιοχανσενίτη.
- 2) Δεν διατηρείται, κατά τον μετασχηματισμό, το πλαίσιο οξυγόνου κατά μήκος μίας πυκνής ζώνης μεταλλικών κατιόντων και ατόμων πυριτίου στον γιοχανσενίτη. Τα κατιόντα μετάλλων και τα άτομα πυριτίου αλλάζουν την κατανομή τους μεταναστεύοντας μέσα από διάκενα μεταξύ των ατόμων οξυγόνου.
- 3) Η μετανάστευση αυτή πραγματοποιείται με τέτοιο τρόπο ώστε τα κατιόντα να μετακινούνται σε πιο ομοιόμορφα κατανεμημένες θέσεις και τα άτομα πυριτίου να γεμίζουν διάκενα μεταξύ των οκταέδρων. Στον αρχικό γιοχανσενίτη, τα άτομα πυριτίου κατανέμονται πιο ομοιόμορφα και τα κατιόντα καταλαμβάνουν διάκενα μεταξύ των τετραέδρων πυριτίου.

3.4 Εμφάνιση

Ο γιοχανσενίτης αποτελεί σπάνια φάση στα μεταλλεύματα μαγγανίου των Βόρειων Απεννίνων. Εμφανίζεται μαζί με μπραουνίτη, ροδονίτη, ασβεστίτη και χαλαζία με τη μορφή κηλίδων ή φλεβών που διασχίζουν τον μαζώδη μπραουνίτη. Επιπλέον, ο πρισματικός γιοχανσενίτης γεμίζει τις φλέβες των λεπτόκοκκων συσσωματωμάτων ροδονίτη και ασβεστίτη. Συγχρόνως, μπορεί να υπάρχει σε μεταλλοφορίες skarn Pb – Zn – Cu (Cabella et al., 1991).

Το ορυκτό αυτό συναντάται στις ΗΠΑ, σε περιοχές της Ιταλίας, στην Ουγγαρία, την Αλγερία και το Μεξικό. Επιπλέον, έχει βρεθεί ως προϊόν μεταμόρφωσης επαφής σε ασβεστόλιθο. Χαρακτηριστικά μεταλλικά ορυκτά που μπορεί να τον συνοδεύουν είναι ο μαγνητίτης, ο χαλκοπυρίτης, ο σφαλερίτης και ο γαληνίτης. Από τα υπόλοιπα ορυκτά ο χαλαζίας, ο ασβεστίτης και ο ροδονίτης είναι αυτά που υπάρχουν σε μεγάλες ποσότητες. Ειδικότερα, σε ένα δείγμα του Μεξικού, φαίνεται πολύ καλά η ανάπτυξη του μαζώδη ροζ ροδονίτη που είναι ενσωματωμένος στον καστανό γιοχανσενίτη, καθώς και το ροζ περίγραμμα κατά μήκος των άκρων του πρισματικού γιοχανσενίτη. Επιπρόσθετα, κάποια δείγματα από το Νέο Μεξικό έχουν μετατραπεί σε ακάθαρτο μαύρο οξείδιο του μαγγανίου, ενώ σε μια λεπτή τομή του υλικού από το Μεξικό, μακρόστενα πρίσματα γιοχανσενίτη έχουν αντικατασταθεί από ασβεστίτη (Schaller W T, 1938).

3.5 Σχέση του γιοχανσενίτη με τον ροδονίτη και τον βουσταμίτη

Αρκετά πυριτικά ορυκτά του μαγγανίου είναι επιρρεπή σε αλλοιώσεις, και τα προϊόντα οξείδωσης, ενυδάτωσης και ανθρακοποίησης είναι κοινά. Έτσι, ο γιοχανσενίτης, μεταβάλλεται σε ροδονίτη. Η αλλαγή αυτή μπορεί να γίνει με τρεις τρόπους. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να συμβεί καθώς ο ροδονίτης σχηματίζει μάζες ακανόνιστου σχήματος που ενσωματώνονται στο γιοχανσενίτη (Σχ. 3.2). Ειδικότερα, επειδή παρουσιάζει κυματοειδή κατάσβεση, η πρισματική δομή του αρχικού γιοχανσενίτη παύει να υφίσταται. Όλα τα βήματα της αλλαγής, από λίγο ροδονίτη έως άφθονο ροδονίτη με ελάχιστο εναπομείναντα γιοχανσενίτη, μπορούν να διακριθούν σε λεπτές τομές. Αυτός ο τύπος αλλοίωσης είναι πολύ συχνός σε δείγματα από το Μεξικό και σε μικρότερο βαθμό σε εκείνα από τη Βενετία. Επιπρόσθετα, η μεταβολή μπορεί

να είναι ψευδομορφική. Επεξηγηματικά, καθώς το σχήμα των πρισμάτων διατηρείται, ο γιοχανσενίτης δίνει συμπαγή στυλοειδή ροδονίτη, με σπασμένο, όμως, ένα τμήμα των μακρών πρισμάτων του αρχικού ορυκτού. Τέλος, μπορεί να αναπτυχθούν κρύσταλλοι ροδονίτη στις άκρες των πρισμάτων του αλλοιωμένου γιοχανσενίτη (Schaller W T, 1938).

Ο ροδονίτης, θεωρείται διαφορετικό ορυκτό από το γιοχανσενίτη και το βουσταμίτη. Οι ροδονίτες έχουν μέγιστη περιεκτικότητα σε CaO 11% κατά βάρος και ο χημικός τους τύπος είναι: $3\text{MnO} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2$. Στην περίπτωση που το ποσοστό αυτό είναι μεγαλύτερο από 11 τότε δεν είναι ροδονίτης αλλά κάποιο άλλο ορυκτό, πιθανόν γιοχανσενίτης ή βουσταμίτης. Σύνθετο προϊόν που αναφερόταν στο παρελθόν ως ροδονίτης θα πρέπει να προσδιορίζεται ως πυροξμαγγίτης. Το ορυκτό αυτό ανήκει στο τρικλινές σύστημα και έχει τον ίδιο γενικό τύπο, δηλαδή RO SiO_2 , όπου R μαγγάνιο και σίδηρο (Schaller W T, 1938).



Σχ. 3.2. Γιοχανσενίτης (καφέ) με Ροδονίτη (ροζ) από την Ιταλία (<https://www.mindat.org/>).

Επιπλέον, ο ροδονίτης (MnSiO_3), που εμφανίζεται σε μεταμορφωμένα μεταλλεύματα μαγγανίου, θεωρείται σημαντικό μαγγανιούχο ορυκτό που μπορεί να περιέχει Ca^{2+} , Fe^{2+} και Mg^{2+} που αντικαθιστούν το Mn^{2+} . Το ορυκτό δεν συναντάται σε καθαρή φάση, αντιθέτως περιέχει πάντοτε ορισμένη ποσότητα από τα δυσθενή κατιόντα που αναφέρθηκαν. Ειδικότερα, για τους φυσικούς ροδονίτες οι μέγιστες περιεκτικότητες των ενώσεων είναι: 20 mol% CaSiO_3 , 26 mol% FeSiO_3 και 15 mol% MgSiO_3 (Sapountzis and Christofides, 1982).

Η δομή του αποτελείται από αλυσίδες τετραέδρων SiO_4 με επαναλαμβανόμενη μονάδα πέντε τετραέδρων. Οι αλυσίδες εναλλάσσονται μεταξύ των επιπέδων στοιβαγμένων ιόντων οξυγόνου με στρώματα διατεταγμένων κατιόντων. Ταυτόχρονα στο ροδονίτη υπάρχουν πέντε ισάριθμες θέσεις κατιόντων που περιγράφονται ως M1, M2, M3, M4 και M5. Οι πρώτες τέσσερις παρουσιάζουν εξαεδρική διάταξη, ενώ η M5 διατάσσεται ακανόνιστα. Το Ca προτιμά την M5 θέση ενώ τα υπόλοιπα κατιόντα κατανέμονται στις άλλες θέσεις. Ωστόσο, στην περίπτωση που η ποσότητα του Ca είναι χαμηλή τότε το Mn^{2+} θα καταλάβει τη θέση M5. Από την άλλη, στην περίπτωση που ο ροδονίτης είναι πλούσιος σε σίδηρο, τότε αυτός θα ενταχθεί στη M4 θέση. Η θέση αυτή θεωρείται παραμορφωμένη και υπάρχει πιθανότητα να μπορεί να εντάξει και το Ca (Sapountzis and Christofides, 1982).

Ο γιοχανσενίτης κατά την ανάφλεξη αντιστρέφεται σε βουσταμίτη. Ο βουσταμίτης θεωρούνταν ένα μίγμα γιοχανσενίτη και ροδονίτη, ωστόσο πλέον ο όρος αυτός χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει ένα ξεχωριστό ορυκτό (Σχ. 3.3). Ο βουσταμίτης έχει διαφορετική δομή από τα ορυκτά που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Αναλυτικότερα, ανήκει στην ομάδα του βολλαστονίτη και αποτελεί ομογενές στερεό διάλυμα $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ με $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$. Οι βουσταμίτες που έχουν αναλογία MnO προς CaO 1:1, αντιπροσωπεύουν ένα δίμορφο του $\text{MnO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, όπου οι οπτικές ιδιότητες είναι πολύ διαφορετικές από εκείνες του γιοχανσενίτη. Οι κυριότερες διαφορές είναι το σύστημα κρυστάλλωσης, μονοκλινές για τον γιοχανσενίτη και τρικλινές για τον βουσταμίτη και οι διαφορετικές γωνίες α, β, γ . Επιπλέον, η αναλογία αυτή δείχνει ότι ο μετασχηματισμός είναι υψηλής θερμοκρασίας, ενώ ο γιοχανσενίτης είναι η χαμηλής θερμοκρασίας μορφή. Η θερμοκρασία μετάβασης, από τον γιοχανσενίτη στον βουσταμίτη, είναι 830°C (Schaller W T, 1938).

Συμπερασματικά, τα ορυκτά γιοχανσενίτης, βουσταμίτης, ροδονίτης και πυροξμαγγίτης είναι ξεχωριστά ορυκτά και δεν σχηματίζουν μια συνεχή σειρά μεταξύ δύο ή περισσότερων από αυτά, παρόλο που η σύνθεσή τους είναι παρόμοια (Schaller W T, 1938).



Σχ. 3.3. Βουσταμίτης από την Αυστραλία (<https://www.mindat.org/>).

Ο ροδοχρωσίτης είναι ένα μαγγανιούχο ανθρακικό ορυκτό που σχηματίζεται σε ένα μεγάλος εύρος γεωλογικών περιβαλλόντων. Ο διαχωρισμός του από τον ροδονίτη γίνεται με βάση την σκληρότητα των δύο ορυκτών. Ειδικότερα, ο ροδοχρωσίτης έχει χαμηλή τιμή, 3½ έως 4 στην κλίμακα Mohs, σε αντίθεση με τον ροδονίτη που η τιμή του είναι 6 (Parker and Brizendine, 2019). Το χρώμα του μπορεί να είναι ροζ (Σχ. 4.1), κόκκινο, καφέ, άσπρο, κιτρινωπό γκρι με υαλώδες λάμψη. Το κόκκινο χρώμα, ειδικότερα, εμφανίζεται όταν το ορυκτό περιέχει μικρή ποσότητα σιδήρου (<https://www.mindat.org/>). Επιπλέον, κάποια δείγματα από τον Καναδά έχουν καστανό χρώμα που οφείλεται στην ισόμορφη αντικατάσταση του Fe^{2+} από Mn^{2+} (Parker and Brizendine, 2019).



Σχ. 4.1. Ροδοχρωσίτης (χαρακτηριστικό ροζ χρώμα) με χαλαζία (άσπρο χρώμα)
(<https://www.mindat.org/>).

4.2 Χημική Σύσταση

Ο ροδοχρωσίτης με χημικό τύπο MnCO_3 αποτελείται από 61,71% MnO και 38,29% CO_2 (<http://www.webmineral.com/>). Κάποια δείγματα μπορεί να περιέχουν Ca^{2+} ή Fe^{2+} . Επίσης, τα ορυκτά που σχετίζονται με τον ροδοχρωσίτη είναι τα εξής: χαλκοπυρίτης, γαληνίτης, σιδηροπυρίτης, βορνίτης, χαλαζίας, φθορίτης, σφαλερίτης, γύψος, ασβεστίτης και τετραεδρίτης (Parker and Brizendine, 2019).

4.3 Δομή

Όλα τα ανθρακικά άλατα τύπου ACO_3 , όπου Α τα διάφορα κατιόντα, έχουν κοινή ρομβοεδρική δομή. Πιο συγκεκριμένα, στα ανθρακικά ιόντα, CO_3^{2-} , οι δεσμοί μεταξύ άνθρακα-οξυγόνου είναι πολύ ισχυροί. Οι δεσμοί αυτοί συνδέονται με τα κατιόντα με ασθενέστερους δεσμούς. Ταυτόχρονα, το ιόν Α είναι διατεταγμένο σε ένα οκτάεδρο AO_6 με έξι ίσα μήκη δεσμού Α-Ο (Liang W et al., 2020).

Ο ροδοχρωσίτης, που ανήκει στο τριγωνικό σύστημα κρυστάλλωσης, μπορεί να βρεθεί με τη μορφή μεμονωμένου ρομβοεδρικού κρυστάλλου, βοτρυοειδούς μάζας και κοκκώδους επιφανειακής επίστρωσης. Καθώς η δομή του είναι ίδια με αυτή του ασβεστίτη και του σιδηρίτη, ο ροδοχρωσίτης δημιουργεί μια σειρά στερεών διαλυμάτων με τα δύο αυτά ορυκτά, με το Ca ή το Fe, αντίστοιχα, να αντικαθιστούν το Mn (Parker and Brizendine, 2019).

4.4 Εμφάνιση

Στα πυριγενή πετρώματα ο ροδοχρωσίτης σχηματίζεται με μετασώματωση λόγω της αλλοίωσης πρωτογενών θειούχων μεταλλευμάτων. Εμφανίζεται επίσης, μέσα σε υδροθερμικές φλέβες που γεμίζουν ρωγμές και σε πηγματίτες. Στο Κολοράντο, ειδικότερα, ο ροδοχρωσίτης δημιουργείται από μεταμόρφωση επαφής (Parker and Brizendine, 2019).

Ο ροδοχρωσίτης έχει βρεθεί σε διάφορες τοποθεσίες του κόσμου. Για παράδειγμα, στο ορυχείο Capillitas στην Αργεντινή βρέθηκε με τη μορφή ταινιωτών μαζών και σε σταλακτίτες στα σπήλαια. Πιο συγκεκριμένα, ενώ οι σταλακτίτες είναι γενικά εμπλουτισμένοι σε ασβέστιο, σε αυτήν την περιοχή ήταν εμπλουτισμένοι σε μαγγάνιο, δίνοντας τους ένα ροζ έως βαθύ κόκκινο χρώμα. Τα δείγματα αυτά αφού συλλέχθηκαν και γυαλίστηκαν, εμφάνισαν μετά από τη στίλβωση ζώνες και ομόκεντρα μοτίβα που δείχνουν τη διαδοχική ανάπτυξη των στρωμάτων προς τα έξω με το πέρασμα του χρόνου (4.2) (Parker and Brizendine, 2019).



Σχ. 4.2 Ροδοχρωσίτης από το ορυχείο Capillitas της Αργεντινής που φαίνονται τα χαρακτηριστικά ομόκεντρα μοτίβα (<https://www.mindat.org/>).

Η ταξινόμηση των γρανατών θεωρείται πολύπλοκη, δεδομένου ότι η χημική τους σύνθεση είναι μία συνεχής σειρά στοιχείων με ελάχιστα, ή και καθόλου, χάσματα μίξης. Οι ποικιλίες των γρανατών διαφέρουν είτε από διακριτά φυσικά χαρακτηριστικά (χρώμα), είτε από σταθερές μικρές χημικές διαφορές. Η δομή του πλέγματός τους είναι παρόμοια και ο χημικός τύπος που τους εκφράζει είναι $A_3B_2(SiO_4)_3$. Η ομοιότητα που έχουν οι δομές των γρανατών αφήνει τα στοιχεία με παρόμοιο ιοντικό μέγεθος να εισέρχονται σε καθορισμένες θέσεις ίδιου μεγέθους μέσα στο πλέγμα. Με αυτόν τον τρόπο η θέση Α μπορεί να καλυφθεί από Ca, Fe^{2+} , Mg και Mn^{2+} και η θέση Β από Al, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ti, V^{3+} και Zr χωρίς να επηρεαστεί η δομή. Τα στοιχεία, δηλαδή, μπορούν να αντικατασταθούν εναλλάξ σε κάθε μία από τις θέσεις, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μεταβλητή χημική σύνθεση (ισόμορφη αντικατάσταση). Συνεπώς, το πυρωπό, ο αλμανδίνης και ο σπεςσαρτίνης διαφέρουν μόνο ως προς στο στοιχείο που καταλαμβάνει την Α θέση (O'Donoghue, 2006).

Οι δύο σειρές που ανήκουν στην ομάδα των γρανατών είναι οι πυραλσπίτες και οι ουγρανδίτες. Στους πρώτους η θέση Α μπορεί να παρουσιάζει ισόμορφη αντικατάσταση μεταξύ Mg, Fe και Mn, ενώ στους δεύτερους η θέση Β εμφανίζει πλήρη ισόμορφη αντικατάσταση μεταξύ ουβαροβίτη και ανδραδίτη, αλλά περιορισμένη διάλυση μεταξύ αυτών και του γροσσουλάριου. Αυτό συμβαίνει επειδή οι ιοντικές ακτίνες του Cr^{3+} και Fe^{3+} διαφέρουν ελάχιστα και είναι αρκετά μεγαλύτερες από εκείνη του Al^{3+} (O'Donoghue, 2006).

Η ομάδα των γρανατών, όπως φαίνεται, είναι εξαιρετικά ποικιλόμορφη και εμφανίζει ένα μεγάλο φάσμα συνθέσεων. Οι πυριτικοί γρανάτες, οι οποίοι συναντώνται συχνά στη φύση, είναι θερμοδυναμικά σταθεροί ακόμη και σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Οι αργιλοπυριτικοί γρανάτες του γενικού τύπου $X_3Al_2Si_3O_{12}$ παρουσιάζουν και αυτοί τέτοια σταθερότητα. Τα μέλη της ομάδας αυτής είναι ο αλμανδίνης ($Fe_3Al_2Si_3O_{12}$), ο γροσσουλάριος ($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$), ο σπεςσαρτίνης ($Mn_3Al_2Si_3O_{12}$) και το πυρωπό ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$). Η ομάδα είναι σταθερή από 1atm έως αρκετές δεκάδες GPa και από περίπου 400°C έως πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Οι γρανάτες αυτοί έχουν επιπλέον τη δυνατότητα να δημιουργούν εκτεταμένα στερεά διαλύματα (Geiger C A and Armbruster T, 1997).

Οι παραπάνω αργιλοπυριτικοί γρανάτες εμφανίζουν σημαντικές διαφορές στη σταθερότητα πίεσης - θερμοκρασίας τους. Οι δομικές διαφοροποιήσεις που προκύπτουν με την αντικατάσταση διαφορετικών κατιόντων στη θέση X, επηρεάζουν τη ρύθμιση της

θερμοδυναμικής σταθερότητάς τους. Ενδιαφέρον παρουσιάζει ο σπεςσαρτίνης, ο οποίος έχει ένα αρκετά μεγάλο πεδίο σταθερότητας πίεσης-θερμοκρασίας σε σύγκριση με τους άλλους τρεις. Αν και η δομή του σπεςσαρτίνη μοιάζει αρκετά με αυτή του αλμανδίνης, ο αλμανδίνης τήκεται ασυμβίβαστα και έχει πιο περιορισμένο πεδίο σταθερότητας P-T. Ο σπεςσαρτίνης παρουσιάζει επίσης μεγαλύτερη θερμική διαστολή από τους άλλους πυριτικούς γρανάτες (Geiger C A and Armbruster T, 1997).

Ο σπεςσαρτίνης, λοιπόν, που ανήκει στην ομάδα των γρανατών, θεωρείται ορυκτό του μαγγανίου. Όταν είναι σε καθαρή μορφή τότε θεωρείται ημιπολύτιμος λίθος. Είναι ιδιαίτερα σπάνιος και βρίσκεται συνήθως σε συνδυασμό με τον αλμανδίνης. Το χρώμα του έχει εύρος από ανοιχτό πορτοκαλοκίτρινο, στην καθαρή του μορφή, έως πορτοκαλί ή βαθύ κόκκινο, όταν υπάρχει σημαντική ποσότητα αλμανδίνης. Έχει, δηλαδή, παρόμοιο χρώμα με αυτό του γροσσουλάριου, αλλά ο σπεςσαρτίνης είναι συνήθως διαφανές ορυκτό (Σχ. 5) (Britannica encyclopedia, 2018). Η ύπαρξη του αλμανδίνης, πάντως, επηρεάζει το χρώμα του ορυκτού λόγω της ισόμορφης αντικατάστασης, η οποία αυξάνει το καφέ και κόκκινο συστατικό (O'Donoghue, 2006).



Σχ. 5. Διαφανής Σπεςσαρτίνης από την Ιταλία με πορτοκαλοκίτρινο χρώμα (<https://www.mindat.org/>).

5.2 Χημική Σύσταση

Ο σπεςσαρτίνη αποτελεί συνέχεια του αλμανδίνη στη σειρά των πυραλσπιτών. Η αντικατάστασή του από το πυρωπό είναι σπάνια εξαιτίας της ασυμβάτης γεωχημείας. Συνήθως ο σπεςσαρτίνη περιέχει σημαντικές ποσότητες γροσσουλάριου και πιο σπάνια ανδραδίτη. Συνεπώς, οι φυσικές και χημικές ιδιότητες αλλά και η εμφάνιση μπορεί να διαφέρουν. Για παράδειγμα, στη Μαδαγασκάρη έχει βρεθεί πορτοκαλοκίτρινος γρανάτης που έχει ονομαστεί Μανταρίνι και δεν παρουσιάζει ίδιες ιδιότητες με τον σπεςσαρτίνη αλλά ούτε και με τον γροσσουλάριο, ωστόσο εμπίπτει στα όρια των σειρών πυρωπού – σπεςσαρτίνη και πυρωπού – αλμανδίνη (O'Donoghue, 2006). Ο σπεςσαρτίνη, ειδικότερα, περιέχει 33,29%κ.β. μαγγάνιο, 10,90%κ.β. αργίλιο, 17,02%κ.β. πυρίτιο και 38,79%κ.β. οξυγόνο (<http://www.webmineral.com/>). Το ορυκτό παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία στη χημική του σύσταση σε πολλά κοιτάσματα μαγγανίου, παρόλο που έχουν αναφερθεί πολλά καθαρά δείγματα (Nyame et al., 1998).

5.3 Δομή

Στους γρανάτες η τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων δημιουργεί μια επαναλαμβανόμενη δομή πλέγματος που καταλήγει σε ισότροπους κρυστάλλους. Για το λόγο αυτό οι γρανάτες ανήκουν στο κυβικό σύστημα κρυστάλλωσης. (O'Donoghue, 2006).

Η δομή του σπεςσαρτίνη είναι η λιγότερο παραμορφωμένη από τους αργιλοπυριτικούς γρανάτες. Όλα τα πολύεδρα, περιλαμβανομένου και του AlO_6 , είναι σχετικά αδιατάρακτα και οι τιμές σθένους των δεσμών τους είναι σχεδόν ιδανικές σε όλες τις θερμοκρασίες. Κατά συνέπεια είναι πιθανό οι δομικοί παράγοντες να είναι υπεύθυνοι για τη μεγάλη σταθερότητα πίεσης – θερμοκρασίας του σπεςσαρτίνη αλλά και για την ευκολία σχηματισμού του σε χαμηλές πιέσεις (Rodehorst et al., 2002).

Η διάσταση της κυψελίδας του σπεςσαρτίνη είναι $a = 11,621 \text{ \AA}$ (Rodehorst et al., 2002). Οι κυρίαρχες μορφές είναι το δελτοειδές εικοσιτετράεδρο και το ρομβικό δωδεκάεδρο ή συνδυασμός αυτών και ορισμένων άλλων μορφών. Η μορφή του, όμως, εξαρτάται από τον λόγο της ιοντικής ακτίνας, από τη διάσταση της κυψελίδας, τη θερμοκρασία και την πίεση. Συνεπώς, οι ουγρανδίτες βρίσκονται με τη μορφή ρομβικών δωδεκαέδρων, ενώ οι πυραλσπίτες σχηματίζουν δελτοειδή εικοσιτετράεδρα. (O'Donoghue, 2006).

5.4 Εμφάνιση

Ο σπεςσαρτίνη συναντάται στα πυριγενή πετρώματα, και πιο συγκεκριμένα στους γρανιτικούς πηγματίτες, απλίτες, αλλά και στους ρυόλιθους. Στους γρανιτικούς πηγματίτες οι γρανάτες αποτελούν στερεά διαλύματα μεταξύ σπεςσαρτίνη και αλμανδίνη, με κυρίαρχο συστατικό τον σπεςσαρτίνη, καθώς περιέχουν και ένα μικρό ποσοστό πυρωπού. Επιπρόσθετα, ο σπεςσαρτίνης σχηματίζεται σε ορισμένα *skarn* και σε μετασωματικά πετρώματα πλούσια σε μαγγάνιο που είναι γειτονικά με εκρηξιγενείς διεισδύσεις. Βρίσκεται, ακόμα, σε ιζηματογενείς αποθέσεις. Έχει εντοπιστεί στη Σρι Λάνκα, τη Μαδαγασκάρη, τη Μιανμάρ, τη Βραζιλία, την Αυστραλία, την Κένυα, τη Νιγηρία, την Τανζανία και στον ποταμό Κούνενε της Ναμίμπια (γρανάτης μανταρίνι). Εξορύσσεται στην κεντρική Ινδία, τη Μαδαγασκάρη και σε διάφορες περιοχές στις ΗΠΑ (O'Donoghue, 2006).

Ο γρουσσουλάριος μαζί με τον σπεςσαρτίνη βρίσκονται στη φύση, ωστόσο περιορίζονται σε συγκεκριμένα πετρολογικά περιβάλλοντα. Ειδικότερα, εμφανίζονται κυρίως σε *skarn* ή μεταμορφωμένα ιζήματα και θεωρούνται σημαντικά συστατικά στους γρανάτες στερεού διαλύματος των μεταπηλιτών, των αμφιβολιτών και των γρανουλιτών. Από κρυσταλλική, χημική και θερμοδυναμική άποψη, το στερεό διάλυμα γρουσσουλάριου – σπεςσαρτίνη είναι σημαντικό για την κατανόηση των ιδιοτήτων των πυριτικών γρανατών στο σύνολό τους. (Rodehorst et al., 2002).

Στη Γκάνα σύμφωνα με τους Nyame et al. (1998) ο σπεςσαρτίνης έχει παρατηρηθεί σε ανθρακικούς φυλλίτες ή σε φυλλιτικά ανθρακικά μεταλλεύματα. Τα εγκλείσματα ανθρακικών αλάτων, χαλαζία, μοσχοβίτη, ρουτιλίου και κάποιες φορές σουλφιδίων υποδηλώνουν ότι ο σπεςσαρτίνης σχηματίστηκε κατά τη διάρκεια της περιοχικής μεταμόρφωσης. Ταυτόχρονα, λαμβάνοντας υπόψιν τα ορυκτά που σχετίζονται με τον σπεςσαρτίνη στην περιοχή αυτή, όπως ο ροδοχρωσίτης, ο χαλαζίας και ο μοσχοβίτης, υπάρχει πιθανότητα να σχηματίστηκε μέσω της αντίδρασης των ανθρακικών αλάτων μαγγανίου με χαλαζία και ορυκτά που περιέχουν αργίλιο. Επίσης, η ύπαρξη του σπεςσαρτίνης σε συγκεντρώσεις πλούσιες με χλωρίτη θεωρείται σπάνια. Ακόμη και στην περίπτωση που τα δύο αυτά ορυκτά εμφανιστούν μαζί στην ίδια λεπτή τομή, δεν θα έχουν καμία διακριτή σχέση επαφής μεταξύ τους. Συνεπώς, οι περιορισμοί της τοπικής χημικής σύστασης οδηγούν στο να σχηματιστεί σπεςσαρτίνης ή χλωρίτης, αλλά όχι και τα δύο, στα πετρώματα που περιέχουν αυτά τα δύο ορυκτά. Σε αντίθεση με κάποιες ενδείξεις σχετικά με τον σχηματισμό γρανάτη από χλωρίτη και χαλαζία σε κάποιους μαγγανιούχους σχηματισμούς, ο χλωρίτης μπορεί να μην συμμετείχε στις αντιδράσεις σχηματισμού του



γρανάτη στη Γκάνα, αλλά πιθανώς να παρήχθη αντί του σπесσαρτίνη σε περιβάλλον φτωχό σε ανθρακικό μαγγάνιο και πλούσιο σε μαγνήσιο (Nyame et al., 1998).

6. ΜΠΙΡΝΕΣΙΤΗΣ, ΒΕΡΝΑΔΙΤΗΣ, ΤΟΔΟΡΟΚΙΤΗΣ

6.1 Γενικά για τα ορυκτά

Ο φυσικός βερναδίτης ταυτίζεται με τη συνθετική μορφή του οξειδίου του μαγγανίου που περιγράφεται ως δ-MnO₂, καθώς και τα δύο περιέχουν αρκετή ποσότητα νερού. Ο βερναδίτης μπορεί, δηλαδή, να χαρακτηριστεί ως δ-MnO₂ ή ως μπιρνεσίτης. Είναι, λοιπόν, ένα ορυκτό του μαγγανίου το οποίο δημιουργείται λόγω αποσάθρωσης και κατά τον σχηματισμό συγκεκριμένων ιζηματογενών πετρωμάτων. Ειδικότερα, στην πλειονότητα τους οι φυσικοί βερναδίτες σχηματίζονται από την οξείδωση του Mn²⁺ από διάφορους μικροοργανισμούς. Επιπλέον, μπορούν να σχηματιστούν με την αντικατάσταση του τοδοροκίτη, ο οποίος είναι σταθερός σε λιγότερο οξειδωτικό περιβάλλον. Μία σημαντική προϋπόθεση για την καταβύθιση του βερναδίτη είναι η πολύ γρήγορη οξείδωση του Mn²⁺, που αποτρέπει το σχηματισμό πιο σταθερών ορυκτών (Chukhrov et al., 1980).

Ο βερναδίτης έχει μαύρο χρώμα με ρητινώδη, θαμπή λάμψη και πολύ χαμηλή σκληρότητα, 2 στην κλίμακα Mohs (Σχ. 6.1). Κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα και μοιάζει με τον φεροξυχίτη (<https://www.mindat.org/>).



Σχ. 6.1. Βερναδίτης μαζί με τοδοροκίτη από τη Ρωσία (<https://www.mindat.org/>).

Ο μπιρνεσίτης αποτελεί ένα ανεξάρτητο ορυκτό, που παρουσιάζει κάποιες ομοιότητες και διαφορές με τον βερναδίτη. Ανήκουν στο εξαγωνικό σύστημα κρυστάλλωσης και οι παράμετροι της κυψελίδας τους είναι σχεδόν ίδιοι κατά μήκος του άξονα a , ενώ είναι διαφορετικοί κατά μήκος του c . Επιπλέον, οι κρύσταλλοι και των δύο διακρίνονται μόνο στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο όπου φαίνονται οι μορφολογίες τους. Τα πλέγματά τους είναι συγκεντρωμένα και λυγισμένα έτσι ώστε να μοιάζουν με νήματα. Οι κρύσταλλοι του βερναδίτη είναι πολύ λεπτότεροι και μικρότεροι σε σχέση με του μπιρνεσίτη. Επειδή ο βαθμός πλήρωσης των οκταέδρων MnO_6 του μπιρνεσίτη είναι μεγαλύτερος από αυτόν του βερναδίτη, η δομή του είναι πιο συμπαγής και πιο διατεταγμένη (Chukhrov et al., 1980).

Ο μπιρνεσίτης έχει χρώμα μαύρο έως σκούρο καφέ με υπομεταλλική, θαμπή λάμψη (Σχ. 6.2). Η σκληρότητά του είναι παρόμοια με αυτή του βερναδίτη και ίδια με του τοδοροκίτη. Επίσης, είναι συμπαγές ορυκτό που έχει την ίδια δομή με τον ρανσιείτη και τον τακανελίτη (<https://www.mindat.org/>).



Σχ. 6.2. Μπιρνεσίτης από τον Καναδά (<https://www.mindat.org/>).

Ο τοδοροκίτης ($(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_{3-5}[\text{Mn(IV)}, \text{Mn(III)}, \text{Mg}]_6\text{O}_{12} \cdot 3-4.5 \text{ H}_2\text{O}$) είναι ένα από τα βασικά αναγνωρισμένα ορυκτά του Mn που εντοπίστηκε σε ωκεάνιους κονδύλους μαγγανίου (Post J E, 1999). Ανήκει στην κατηγορία των οξειδίων και κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα. Συναντάται είτε σε συμπαγή μορφή, είτε απομονωμένο. Ειδικότερα, τα μικρά του συσσωματώματα μοιάζουν με τον ρανσιείτη, ενώ η ινώδη του μορφή μοιάζει με τον πυρολουσίτη. Το χρώμα του είναι πορφυρό γκρι ή καφέ έως μαύρο, με ρητινώδη, υπομεταλλική λάμψη (Σχ. 6.3). Πήρε το όνομα του από το ορυχείο Todoroki της Ιαπωνίας, εκεί όπου και βρέθηκε πρώτη φορά. Είναι, γενικά, αρκετά μαλακό ορυκτό καθώς η σκληρότητά του είναι $1^{1/2}$ στην κλίμακα Mohs. (<https://www.mindat.org/>).



Σχ. 6.3. Τοδοροκίτης με το χαρακτηριστικό γκρι χρώμα από την Αυστρία (<https://www.mindat.org/>).

6.2 Χημική σύσταση

Ο φυσικός βερναδίτης μπορεί να εκφραστεί με τον τύπο $MnO_2 \cdot m(R_2O, RO, R_2O_3) \cdot nH_2O$, όπου R= μονοθενή, διθενή και τρισθενή κατιόντα, όπως το νάτριο, ασβέστιο, κοβάλτιο, σίδηρο και μαγγάνιο (Chukhron et al.,1980). Χημικές αναλύσεις του βερναδίτη έδειξαν ότι περιέχει μικρές ποσότητες καλίου, μαγνησίου, ασβεστίου, βαρίου, σιδήρου και 15-25% κατά βάρος νερό (Post J E, 1999). Επιπρόσθετα, ο βερναδίτης που έχει στη σύστασή του σίδηρο είναι πιο άφθονος από τον καθαρό βερναδίτη. Αυτό συμβαίνει επειδή έχει μεγαλύτερη αντοχή στην αναγωγή σε σχέση με το καθαρό ορυκτό. Στους κονδύλους Fe-Mn υπάρχει ο σιδηρούχος βερναδίτης, διότι οι ποσότητες του σιδήρου και του μαγγανίου είναι περίπου ίσες, ενώ σε αξιοσημείωτες ποσότητες υπάρχει πυρίτιο και ασβέστιο (Vodyanitskii, 2009).

Ο μπιρνεσίτης έχει τύπο $Na_{0.7}Ca_{0.3}Mn_7O_{14} \cdot 2.8H_2O$. Η χημική ανάλυση του μπιρνεσίτη από το Κούμινγκτον δείχνει σημαντικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε MnO_2 (16,07%κ.β.) σε σχέση με τον μπιρνεσίτη από το την Καλιφόρνια, ενώ τα ποσοστά Na_2O και CaO είναι χαμηλότερα. Η μέγιστη ποσότητα σιδήρου, πάντως, (Fe_2O_3 12,3%κ.β.) έχει βρεθεί σε μπιρνεσίτη από το Μεξικό που περιέχει λίγο προστιθέμενο πυρολουσίτη (Chukhron et al.,1980).

Στον τοδοροκίτη δεν είναι γνωστή η διακύμανση της περιεκτικότητάς του σε Mn^{4+} , Mn^{2+} , ή Mn^{3+} . Ο αναλλοίωτος τοδοροκίτης περιέχει περισσότερο μαγγάνιο (Mn^{2+}, Mn^{3+}) απ' ότι ο βερναδίτης. Το γεγονός αυτό εξηγείται λόγω των χαμηλότερων τιμών Eh στο μέσο από το οποίο προέρχεται ο τοδοροκίτης. Στην περίπτωση, μάλιστα, που το Mn^{2+} οξειδωθεί σε Mn^{4+} τότε ο τοδοροκίτης μετατρέπεται σε βερναδίτη (δ - MnO_2). Ωστόσο, η ινώδης και ψαθυρή δομή του τοδοροκίτη δεν επηρεάζεται ακόμη κι αν η αντικατάσταση είναι πλήρης. Επιπλέον, τα προϊόντα μερικής ή πλήρους αντικατάστασης που προκύπτουν μπορεί να θεωρηθούν λανθασμένα ως τοδοροκίτης. Μεταξύ αυτών των προϊόντων είναι συνήθως ο μερικός αντικατεστημένος τοδοροκίτης και ψευδόμορφα του βερναδίτη κατά τοδοροκίτη (Chukhron et al.,1980).

6.3 Δομή

Η δομή του βερναδίτη θεωρείται άτακτη. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να αναπαρασταθεί σαν ένα διπλό στρώμα από εξαγωνικά στοιβαγμένα ιόντα οξυγόνου και μόρια νερού, στο οποίο περίπου τα μισά οκτάεδρα καταλαμβάνονται από ιόντα μαγγανίου. Από τα χαρακτηριστικά περίθλασής του, πάντως, ο βερναδίτης φαίνεται να είναι παρόμοιος με το δ-FeOOH (φεροξυχίτη). Γενικά η παρουσία μορίων νερού και άλλων στοιχείων, όπως Na, Ca, K, (πέρα από το μαγγάνιο) στη δομή του βερναδίτη, αυξάνει την απόκλισή του από το ιδανικό μοντέλο (Chukhrov et al., 1980). Επιπρόσθετα, έχει υποστηριχθεί πως ο βερναδίτης αποτελεί μία ποικιλία του μπιρνεσίτη, στην οποία η διεύθυνση στοίβαξης των στρωμάτων είναι διαταραγμένη. Το γεγονός αυτό, αιτιολογεί την έλλειψη της κύριας ανάκλασης στο διάγραμμα ακτίνων-X. Βέβαια, η έλλειψη της βασικής ανάκλασης θα μπορούσε να οφείλεται και στους μεμονωμένους κρυστάλλους βερναδίτη που είναι εξαιρετικά λεπτοί, με πάχος μικρότερο από 100Å, ώστε να μην υπάρχει περίθλαση που να προκύπτει από τη διεύθυνση στοίβαξης (Post J E, 1999).

Ο μπιρνεσίτης είναι ένα λεπτόκοκκο οξείδιο σχεδόν καθόλου κρυσταλλικό. Το γεγονός αυτό, δεν επιτρέπει την περαιτέρω λεπτομερή μελέτη της κρυσταλλικής δομής του ορυκτού. Όμως, οι κρυσταλλικές δομές κάποιων συνθετικών φάσεων (Na-ούχος, K-ούχος, Mg-ούχος μπιρνεσίτης) μπόρεσαν να προσδιοριστούν με την χρήση TEM και την μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X. Αποκαλύφθηκε, λοιπόν, πως ένα φύλλο οκταέδρων MnO_6 είναι η βασική δομική μονάδα και πως τα κατίοντα και τα μόρια νερού που υπάρχουν ενδιάμεσα, αποκτούν διαφορετικές θέσεις σε κάθε μία από τις παραπάνω φάσεις (Post J E, 1999). Υπάρχουν κενές θέσεις κατιόντων σε ένα από τα έξι οκτάεδρα του MnO_6 εντός του φύλλου και τα ιόντα του μαγγανίου βρίσκονται μεταξύ των φύλλων, πάνω και κάτω από αυτά τα κενά. Παρόλο που ο τύπος του μπιρνεσίτη δείχνει την παρουσία Na και Ca, αυτά δεν είναι απαραίτητα ιόντα και κάποια συνθετικά δείγματα περιέχουν μόνο κατίοντα Mn (Gilkes and McKenzie, 1988).

Για πολλά χρόνια η κρυσταλλική δομή του τοδοροκίτη αποτελούσε θέμα σημαντικών εικασιών και διαφωνιών. Γενικά, εμφανίζεται με πλακώδη ή ινώδη μορφή, και παραπέμπει σε δομή τύπου σήραγγας ή στρώματος. Πράγματι, εικόνες από TEM έδειξαν πως ο τοδοροκίτης έχει δομή σήραγγας που αποτελείται από τριπλές αλυσίδες οκταέδρων MnO_6 . Αυτές, μοιράζονται τις γωνίες μεταξύ τους και σχηματίζουν μεγάλες σήραγγες με τετράγωνα διατομές που μετράνε τρία οκτάεδρα σε μια πλευρά. (Post J E, 1999). Επιπλέον, ο τοδοροκίτης ανήκει στο ορθορομβικό σύστημα (ή στο μονοκλινές με β κοντά στις 90 μοίρες) με $a_0 = 9,75$

$\text{\AA}$, $b_0 = 2,84\text{\AA}$ και $c_0 = 9,59\text{\AA}$. Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εμφανίζεται σαν λεπτό πλέγμα παράλληλο προς το επίπεδο (001), συνήθως επιμηκυμένο κατά μήκος του άξονα b . Τα μοτίβα περίθλασης ηλεκτρονίων που εξετάστηκαν από τον Chukhron et al. (1980) έδειξαν πως εκτός από τις παραμέτρους που αναφέρθηκαν, που συναντώνται σε πολλά κοιτάσματα σε όλο τον κόσμο, στη φύση συναντώνται παράμετροι με μεγαλύτερη a_0 . Μακροσκοπικά, αλλά και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, αυτοί οι τοδοροκίτες είναι δυσδιάκριτοι. Η μόνη παραλλαγή εντοπίζεται στις διαφορετικές ενδιάμεσες αποστάσεις που χαρακτηρίζονται από χωρικές ανακλάσεις hkl , οι οποίες δίνουν μια ένδειξη για την πραγματική τιμή της παραμέτρου a_0 . Δεδομένου ότι στο μέλλον μπορεί να βρεθούν στη φύση ή να παραχθούν πειραματικά νέα μέλη της ομάδας των τοδοροκίτων, φαίνεται λογική η διάκρισή τους σε οκτώ είδη, που το καθένα έχει διαφορετική a_0 (Chukhron et al., 1980).

6.4 Εμφάνιση

Πολύ μεγάλες ποσότητες του βερναδίτη βρίσκονται σε σιδηρομαγνηιούχους κονδύλους βαθιάς θάλασσας, αλλά και σε μικροκονδύλους που υπάρχουν σε λάσπες βαθιών θαλασσών (Chukhron et al., 1980). Ο βερναδίτης βρίσκεται, επίσης, στην οξειδωμένη ζώνη των μαγνηιούχων κοιτασμάτων και αποτελεί την κύρια φάση στους κονδύλους Mn (Post J E, 1999).

Ο μπιρνεσίτης αναφέρθηκε για πρώτη φορά, ως μία φυσική φάση, στη Σκωτία. Από τότε έχει αναγνωριστεί πως εμφανίζεται, μαζί με άλλα ορυκτά που του μοιάζουν, σε μία μεγάλη ποικιλία γεωλογικών συνθηκών. Αποτελεί, λοιπόν, την κύρια φάση σε πολλά εδάφη και σημαντικό συστατικό σε επιχρίσματα ερήμου και σε ωκεάνιους κονδύλους μαγγανίου (Post J E, 1999). Αποτελεί το πιο διαδεδομένο οξείδιο του μαγγανίου και στους σιδηρομαγνηιούχους κονδύλους (Vodyanitskii, 2009). Συναντάται, επιπλέον, ως προϊόν μεταβολής σε κοιτάσματα μεταλλευμάτων που είναι πλούσια σε μαγγάνιο. Ταυτόχρονα, μπορεί να συμμετέχει σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και ανταλλαγής κατιόντων και μπορεί να έχει σημαντικό ρόλο στη χημεία των υπόγειων υδάτων και του εδάφους (Post J E, 1999).

Ο τοδοροκίτης βρέθηκε σε προϊόντα διάβρωσης σε ιζηματογενή μαγνηιούχα μεταλλεύματα και σε σιδηρό-μαγνηιούχους κονδύλους βαθιάς θάλασσας (Chukhron et al., 1980). Είναι, επίσης, σημαντικό ορυκτό στις οξειδωμένες ζώνες πολλών χερσαίων

κοιτασμάτων μαγγανίου. Ο τοδοροκίτης εμφανίζεται συνήθως σε κοιτάσματα μαγγανίου ως προϊόν αλλοίωσης πρωτογενών μεταλλευμάτων, όπως ο μπραουνίτης. Φαίνεται, επίσης, πως αποτελεί σημαντική φάση σε πολλές μαγγανιούχες επιστρώσεις, δενδρίτες και επιφλοιώσεις. Στην περίπτωση των ωκεάνιων κονδύλων, ο μηχανισμός σχηματισμού του τοδοροκίτη δεν είναι πλήρως κατανοητός, ωστόσο κάποια πειράματα δείχνουν ότι οι βιολογικές διεργασίες ενδέχεται να έχουν σημαντικό ρόλο στην όλη διαδικασία. Ο κονδυλώδης τοδοροκίτης πιθανό να προκύπτει από την μεταβολή μίας πρόδρομης φάσης που μοιάζει με μπουσερίτη. Κάποιες μελέτες, πάντως, φανερώνουν πως ο τοδοροκίτης μπορεί να διαμορφωθεί ξεκινώντας από μια φάση πλούσια σε μαγνήσιο, τύπου μπιρνεσίτη (Post J E, 1999).

7. ΚΟΝΔΥΛΟΙ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ

7.1 Γενικά

Η μεγαλύτερη απόθεση οξειδίων του μαγγανίου συμβαίνει στους ωκεανούς με τη μορφή κονδύλων, μικροκροκάλων, επιστρώσεων και κρουστών (Σχ. 7). Οι κόνδυλοι αυτοί ανακαλύφθηκαν το 1873 καθώς ταξίδευε το ιστορικό πλοίο 'HMS Challenger'. Έκτοτε, οι κόνδυλοι Μπ έχουν βρεθεί σε πολλά βάθη και γεωγραφικά πλάτη και σε όλους τους ωκεανούς και τις θάλασσες του κόσμου. Ειδικότερα, ο πυθμένας του Ειρηνικού ωκεανού καλύπτεται κατά 10-30% από αυτούς τους κονδύλους (Post J E, 1999).

Οι κόνδυλοι έχουν χρώμα καστανό έως μαύρο και σχήμα υποσφαιρικό - βοτρυοειδές (Post J E, 1999). Μπορούν, όμως, να είναι και στρόγγυλοι, επιμήκεις, σύνθετοι ή τετράγωνοι. Το σχήμα τους επηρεάζεται από το σχήμα του αρχικού τους πυρήνα, την περιεκτικότητα του περιβάλλοντος ιζήματος σε νερό και τον ρυθμό ανάπτυξης. Είναι βέβαιο, πως οι μικρότεροι κόνδυλοι είναι πιο συμμετρικοί. Καθώς αυτοί μεγαλώνουν, η μετακίνησή τους από τα ρεύματα γίνεται με δυσκολία και επομένως οδηγούνται σε ασύμμετρη ανάπτυξη (Clark et al. 2013).

Επίσης, αποτελούνται από ομόκεντρα στρώματα ορυκτών μαγγανίου και οξειδίων του σιδήρου. Επιπλέον ορυκτά που περιέχουν οι κόνδυλοι είναι: αργιλικά ορυκτά, χαλαζία, βιοτίτης, απατίτης και άστριοι. Επιπρόσθετα, οι περισσότεροι κόνδυλοι έχουν δημιουργηθεί γύρω από πυρήνες που μπορεί να αποτελούνται από θραύσματα ανθρακικών ορυκτών, ελαφρόπετρας, κοραλλιών ή/και υπολείμματα ζώων. Η διάμετρος των κονδύλων μπορεί να φτάσει από 0,5 έως 25 εκατοστά, όμως ο μέσος όρος γενικά είναι 4 εκατοστά. Οι κόνδυλοι συγκεντρώνονται στην επιφάνεια μεταξύ ιζήματος και νερού, αλλά συνήθως συσσωρεύονται σε βάθος 3 ή 4 μέτρων. Συγκεντρώνονται σε αφθονία σε οξυγονωμένα περιβάλλοντα όπου οι ρυθμοί καθίζησης είναι χαμηλοί και φθάνουν τελικά στη μεγαλύτερη συγκέντρωσή τους σε βαθιά νερά στο βάθος (ή κάτω από αυτό) που αντισταθμίζεται το ανθρακικό ασβέστιο. Επίσης, η προέλευση του μαγγανίου είναι η ηπειρωτική απορροή και η υδροθερμική και ηφαιστειακή δράση της μεσοωκεάνιας ράχης (Post J E, 1999).



Σχ. 7. Κόνδυλοι Μαγγανίου από τον Νότιο Ειρηνικό ωκεανό
(https://en.wikipedia.org/wiki/Manganese_nodule).

7.2 Σύσταση

Οι κόνδυλοι μαγγανίου έχουν συνήθως τρεις έως έξι φορές περισσότερο μαγγάνιο απ' ότι έχουν οι σιδηρο-μαγγανιούχοι, ένας άλλος τύπος ωκεάνιων κοιτασμάτων. Οι συγκεντρώσεις μαγγανίου μπορεί να είναι μεγαλύτερες από 30% σε διαγενετικούς κονδύλους, όπως στους κονδύλους της λεκάνης του Περού. Οι κόνδυλοι είναι εμπλουτισμένοι σε νικέλιο, χαλκό και λίθιο. Ταυτόχρονα, οικονομικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι σπάνιες γαίες που βρίσκονται, όμως, σε μικρή ποσότητα, περίπου 0,08% (μαζί με το ύτριο). Άλλα μέταλλα που παρουσιάζουν ενδιαφέρον σαν πιθανά παραπροϊόντα της εξόρυξης Ni-Cu-Mn είναι το κοβάλτιο, το μολυβδαίνιο και το ζirkόνιο (Hein, 2016).

Οι κόνδυλοι μαγγανίου παρουσιάζουν εμπορικό ενδιαφέρον λόγω της παρουσίας σημαντικών ποσοτήτων Cu, Ni, Co και άλλων μετάλλων. Κάποια πειράματα έχουν δείξει ότι μπορούν να απορροφηθούν καινούργια κατακρημνισμένα οξειδία Mn για ένα εύρος κατιόντων μετάλλων. Έτσι, στο θαλασσινό νερό, η προσρόφηση που γίνεται από τις αποθέσεις οξειδίων του Mn αποτελεί την σημαντικότερη διαδικασία για την εξέταση της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων. Οι σχετικά αργοί ρυθμοί με τους οποίους συσσωρεύονται οι κόνδυλοι σε μεγάλα βάθη της θάλασσας προσφέρουν πολλές ευκαιρίες για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων και συμφωνούν με το ότι οι κόνδυλοι που αναπτύσσονται πιο γρήγορα έχουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων. Δεν είναι ξεκάθαρος, πάντως, ο τρόπος που δεσμεύονται τα βαρέα μέταλλα στα ορυκτά των κονδύλων, αλλά ούτε και το σε ποιες φάσεις είναι συγκεντρωμένα (Post J E, 1999).

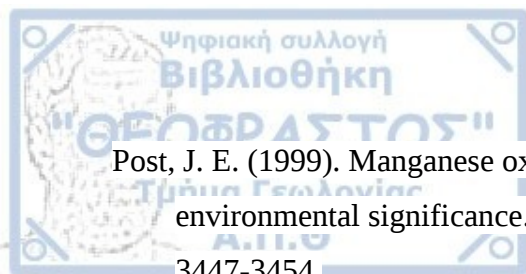
7.3 Η ύπαρξη μπιρνεσίτη, βερναδίτη, τοδοροκίτη

Η έρευνα για την πολυπλοκότητα της ορυκτολογίας των οξειδίων του σιδήρου και του μαγγανίου στους ωκεάνιους κονδύλους δεν είχε ξεκάθαρα αποτελέσματα διότι τα ορυκτά εμφανίζονται με τη μορφή λεπτόκοκκων και ελάχιστα κρυσταλλικών μιγμάτων. Προηγούμενες μελέτες συμπέραναν ότι οι επικρατούσες φάσεις οξειδίου του Mn είναι ο μπιρνεσίτης, ο τοδοροκίτης και ο δ-MnO₂ ή αλλιώς βερναδίτης. Ο μπιρνεσίτης και ο τοδοροκίτης βρίσκονται συνήθως στον ίδιο κόνδυλο, ωστόσο ο πρώτος τείνει να επικρατεί σε κονδύλους ψηλών τοπογραφιών, όπως είναι οι κορυφογραμμές. Από την άλλη μεριά, ο τοδοροκίτης τείνει να επικρατεί σε αβυσσικά περιβάλλοντα (Post J E, 1999). Ο βερναδίτης καθιζάνει από το θαλασσινό νερό, ο τοδοροκίτης καθιζάνει από τα νερά των πόρων και ο μπιρνεσίτης σχηματίζεται από τον τοδοροκίτη (Clark et al. 2013).

7.4 Ανάπτυξη

Οι κόνδυλοι αναπτύσσονται κυρίως με άμεση καταβύθιση του μαγγανίου από το θαλασσινό νερό. Παρόλα αυτά, το είδος των αντιδράσεων που συμβαίνουν στο νερό και στην επιφάνεια της καταβύθισης δεν είναι γνωστό. Μία επιπλέον άποψη για τον σχηματισμό τους αναφέρει πως κάποιο τμήμα του Mn και του Fe παρέχεται με διάχυση προς τα πάνω μέσω των υποκείμενων αναγωγικών ιζημάτων. Ακόμη, μία εκδοχή προτείνει ότι οι φάσεις οξειδίου του μαγγανίου στους ωκεάνιους κονδύλους σχηματίζονται από την καταλυτική οξείδωση και προσρόφηση του Mn(II) σε κατάλληλα υποστρώματα, όπως θραύσματα ορυκτών και πετρωμάτων και λεπτόκοκκο MnO₂ και Fe(OH)₃. Μελέτες έδειξαν πως οι μικροοργανισμοί μπορούν να επιταχύνουν το ρυθμό οξείδωσης του Mn(II) έως και πέντε τάξεις μεγέθους και επομένως, είναι πιθανόν υπεύθυνοι για μεγάλο μέρος της φυσικής οξείδωσης του Mn(II) (Post J E, 1999). Οι κόνδυλοι αναπτύσσονται με πολύ αργούς ρυθμούς υποδηλώνοντας, έτσι, πως οι αντιδράσεις που συνδέονται με βακτήρια δεν είναι οι κύριοι μηχανισμοί συγκέντρωσης του μαγγανίου και του σιδήρου. Όμως, τα βακτήρια αποτελούν τον κύριο παράγοντα για την διαγένεση των ιζημάτων, τη διαδικασία που ελευθερώνει μαγγάνιο, νικέλιο, χαλκό και λίθιο στους πόρους. Τα στοιχεία αυτά συμμετέχουν μετέπειτα στη δημιουργία των κονδύλων. Η επίδραση των βακτηρίων και η καταβύθιση της οργανικής ύλης μπορεί να συμβάλλουν στη διαδικασία της ορυκτοποίησης (Clark et al. 2013).

- Cabella, R., Gaggero, L., & Lucchetti, G. (1991). Isothermal-isobaric mineral equilibria in braunite-, rhodonite-, johannsenite-, calcite-bearing assemblages from Northern Apennine metacherts (Italy). *Lithos*, 27(3), 149–154. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(91\)90009-A](https://doi.org/10.1016/0024-4937(91)90009-A)
- 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.
- Clark, M., Heydon, R., Hein, J., Smith, S., Smith, C., Petersen, S., ... & Beaudoin, Y. (2013). Manganese Nodules—A physical, biological, environmental, and technical review.
- Geiger, C. A., & Armbruster, T. (1997). $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ spessartine and $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ grossular garnet: Structural dynamic and thermodynamic properties. *American Mineralogist*, 82(7-8), 740-747.
- Gilkes, R. J., & McKenzie, R. M. (1988). Geochemistry and mineralogy of manganese in soils. In *Manganese in soils and plants* (pp. 23-35). Springer, Dordrecht.
- Hein, J. R. (2016). Manganese nodules. *Encyclopedia of marine geosciences*, 408-412.
- Liang, W., Li, L., Li, R., Yin, Y., Li, Z., Liu, X., ... & Li, H. (2020). Crystal structure of impurity-free rhodochrosite (MnCO_3) and thermal expansion properties. *Physics and Chemistry of Minerals*, 47(2), 1-11.
- Liu, Q., Wang, S., & Cheng, H. (2013). High rate capabilities Fe-doped EMD electrodes for Li/MnO₂ primary battery. *Int. J. Electrochim. Sci*, 8, 10540-10548.
- Morimoto, N., Koto, K., & Shinohara, T. (1966). Oriented transformation of johannsenite to bustamite. *Mineralogical Journal*, 5(1), 44-64.
- Nyame, F. K., Kase, K., & Yamamoto, M. (1998). Spessartine garnets in a manganiferous carbonate formation from Nsuta, Ghana. *Resource Geology*, 48(1), 13-22.
- O'Donoghue, M. (Ed.). (2006). *Gems: their sources, descriptions and identification*. Butterworth-Heinemann.
- Parker, R. (2017). Parker 2017 Pyrolusite: Stealth Manganese. Outcrop- The Monthly Newsletter of the Rocky Mountain Association of Geologists, 66(12), 34–43.
- Parker, R. (2019). Brizendine 2019 Rhodochrosite - The Red Jewel of the Rockies. Outcrop: The Monthly Newsletter of the RMAG, 68(4), 34–45.



Post, J. E. (1999). Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(7), 3447-3454.

Rask, J. H., & Buseck, P. R. (1986). Topotactic relations among pyrolusite, manganite, and Mn₅O₈: A high resolution transmission electron microscopy investigation. *American Mineralogist*, 71(5-6), 805-814.

Rodehorst, U., Geiger, C. A., & Armbruster, T. (2002). The crystal structures of grossular and spessartine between 100 and 600 K and the crystal chemistry of grossular-spessartine solid solutions. *American Mineralogist*, 87(4), 542-549.

Sapountzis, E. S., & Christofides, G. (1982). A calcium-poor rhodonite from Xanthi (N. Greece). *Mineralogical Magazine*, 46(340), 337-340.

Schaller, W. T. (1938). Johannsenite, a new manganese pyroxene. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 23(9), 575-582.

Vodyanitskii, Y. N. (2009). Mineralogy and geochemistry of manganese: a review of publications. *Eurasian Soil Science*, 42(10), 1170-1178.

Διαδικτυακές πηγές:

Britannica, T. Editors of Encyclopaedia (2021, May 23). manganese. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/manganese>

Britannica, T. Editors of Encyclopaedia (2018, January 24). pyrolusite. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/pyrolusite>

Britannica, T. Editors of Encyclopaedia (2018, January 24). spessartine. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/topic/spessartine>

<https://www.mindat.org/>

<http://www.webmineral.com/>

https://en.wikipedia.org/wiki/Manganese_nodule