

<https://doi.org/10.46861/bmp.29.041>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

# Ranciéit a doprovodné minerály z Rychaltic u Frýdku-Místku (Morava, Česká republika)

## Ranciéite and accompanying minerals from Rychaltice near Frýdek-Místek (Moravia, Czech Republic)

DALIBOR MATÝSEK<sup>1)</sup>, JAKUB JIRÁSEK<sup>2)\*</sup>, ANETA MINAŘÍKOVÁ<sup>1)</sup> A PETR SKUPIEN<sup>1)</sup><sup>1)</sup>Katedra geologického inženýrství, Hornicko-geologická fakulta, Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba<sup>2)</sup>Katedra geologie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc;

\*e-mail: jakub.jirasek@upol.cz

MATÝSEK D, JIRÁSEK J, MINAŘÍKOVÁ A, SKUPIEN P (2021) Ranciéit a doprovodné minerály z Rychaltic u Frýdku-Místku (Morava, Česká republika). Bull Mineral Petrolog 29(1): 41-48 ISSN 2570-7337

### Abstract

Recently described small outcrop of the upper part of the Barnasiówka Formation yielded several manganese oxidic minerals. Outcrop at the bank of the Kralovice Stream (GPS N 49°38.623' E 018°14.630') consists of Lower Turonian greenish to grey-black laminated claystone alternating with grey chert. The whole sequence is a part of the Baška facies of the Silesian Unit, Outer Western Carpathians. In the middle part of the profile occur concretionary aggregates containing manganese minerals. The central pale part of these aggregates is composed of quartz (ca. 90 wt.%), albite (ca. 9 wt.%), and muscovite, the darker rim of quartz (ca. 80 wt.%), goethite (ca. 10 wt.%), illite, todorokite, plagioclase, K-feldspar, and pyrite. Occasionally, remains of Mn-rich siderite were preserved in the cores. We suppose that they are in fact weathering products of carbonate-rich silicites. Manganese oxides also enter fissures in form of thin black coatings. Powder X-ray diffraction proved the presence of todorokite, ranciéite, pyrolusite, and possible vernadite. Todorokite forms black coatings with submetallic lustre, often associating with ranciéite. Ranciéite is dark pink to pinkish-brown, with a metallic lustre. Back-scattered electron images reveal its extremely thin tabular, sometimes undulated crystals and hexagonally oriented intergrowths. Powder diffraction data are strongly affected by preferred orientation, with dominating basal reflections of 001 plane at 7.4849 Å and plane 002 at 3.7424 Å. Its average formula from nine WDS spots  $(\text{Ca}_{0.14}\text{Mg}_{0.01}\text{Ba}_{0.01}\text{K}_{0.01})_{\Sigma 0.17}(\text{Mn}^{4+}_{0.86}\text{Si}_{0.02}\text{Al}_{0.03}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 0.92}\text{O}_{2.00} \cdot 0.88\text{H}_2\text{O}$  (based on 2 anions, water calculated from the ratio of cation sum /  $\text{H}_2\text{O}$  in the formula according to Post et al. 2008) and  $\text{CaO}/\text{MnO}_2$  ratio 9 to 12 correspond well to the published data for this phase. Ranciéite is a rather common phyllo-manganate from various geological environments, but this locality represents its first unambiguous occurrence in the Czech Republic. It closely resembles the one from Polish flysch Carpathians from Nowa Wieś near Rzesów.

**Key words:** ranciéite, todorokite, pyrolusite, Late Cretaceous, Outer Western Carpathians, Czech Republic

Obdrženo 7. 1. 2021; přijato 3. 5. 2021

### Úvod

Ranciéit patří k minerálům, které v rámci vývoje poznání a rozvoje analytických metod prošly poměrně dynamickými změnami. Jako první ho uvádí Leymerie (1859) pod názvem ranciérit z limonitového dolu ve francouzských Pyrenejích. Název minerálu upravuje na současnou podobu ranciéit podle lokality Rancié Lacroix (1910) s tím, že v analýzách vychází na rozdíl od původního popisu významné množství vápníku. Fleischer a Richmond (1943) uvádí vzorec ranciéitu  $(\text{CaMn}^{2+})\text{Mn}^{4+}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  jako nejistý. S novou analýzou, udávající empirický vzorec  $(\text{FeO})_{11}(\text{CaO})_{4.1}(\text{MgO})_{3.35}(\text{MnO})_{2.813} \cdot 82\text{H}_2\text{O}$ , respektive zjednodušený  $(\text{Fe,Ca,Mg})\text{O} \cdot 4\text{MnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , přišla Perseil (1967). Dalším významnějším příspěvkem k poznání tohoto minerálu byla publikace Richmonda et al. (1969), kteří potvrzují jeho strukturní jedinečnost a přicházejí s modifikovaným empirickým vzorcem  $\text{Ca}_{0.76}\text{Mn}^{2+}_{0.22}\text{Mn}^{4+}_{4.14}\text{O}_{9.26} \cdot 2.95\text{H}_2\text{O}$ , respektive idealizovaným vzorcem  $(\text{Ca},$

$\text{Mn})\text{O} \cdot 4\text{MnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Bardossy a Brindley (1978) přicházejí s úpravou počtu vázané vody na empirický vzorec  $(\text{Ca}_{0.55}\text{Mn}^{2+}_{0.22}\text{Mg}_{0.04})\text{O} \cdot 4\text{MnO}_2 \cdot 3.66\text{H}_2\text{O}$ , respektive idealizovaný  $\text{CaMn}_4\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Chukhrov et al. (1979, anglický překlad 1981) přicházejí s úpravou ideálního vzorce ranciéitu na  $\text{Ca}_2\text{Mn}_6\text{O}_{14} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , protože ho považují za strukturně analogický s chalkofánem. Další autoři, například Barrese et al. (1986), se ovšem z neznalosti této práce vracejí k verzi  $\text{CaMn}^{4+}_4\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Další modifikaci krystalochemického vzorce ranciéitu přináší Kim (1993), který ho uvádí ve formě  $\text{Ca}_{2-x}\text{Mn}^{4+}_{9-x}\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , kde x představuje podíl vakantních oktaedrických pozic ( $x = 0.81$  až  $1.28$ ). Významný posun v chápání struktury minerálu přináší Ertl et al. (2005). Uvažují, na základě studie Lanson et al. (2000), že ranciéit obsahuje přibližně 10 % celkového Mn ve formě  $\text{Mn}^{3+}$  a zbytek ve čtyřmocné formě, zatímco dvojmocný mangan prakticky chybí - jeho obsahy po rozpočtu na empirický vzorec jsou okolo 0.01 apřu při norma-

lizaci na dva atomy kyslíku, respektive 0.06 *apfu* při normalizaci na devět atomů kyslíku. Vrstevnatá struktura má také obsahovat průměrně asi 10 % vakancí ve strukturní pozici  $Mn^{4+}$ . Poslední studie struktury ranciéitu, založená na využití synchrotronové práškové difrakce (Post et al. 2008), došla k vzorci obsahujícímu pouze čtyřmocný mangan -  $Ca_{0.19}K_{0.01}(Mn^{4+}_{0.91}\square_{0.09})O_2 \cdot 0.63H_2O$ .

Strukturně se ranciéit řadí, spolu s takanelitem, se kterým vytváří izomorfní řadu (Soo 1993), k oxidům, respektive hydroxidům manganu s vrstevnatou strukturou - tzv. fylomanganátům. Krystalová struktura je tvořena izolovanými vrstvami oktaedrů s obsahem  $Mn^{4+}$  a případně také  $Mn^{3+}$  a vakancemi (Ertl et al. 2005; Post et al. 2008). V mezivrstevním prostoru jsou uloženy doplňkové kationty, koordinované jednou vrstvou molekul vody. U takanelitu je v mezivrstevním prostoru předpokládána převaha  $Mn^{2+}$ , u ranciéitu  $Ca^{2+}$ . Strukturně blízkými jsou především minerály skupiny birnessitu a tzv. buseritické fáze (*buserit-Ca* zřejmě odpovídá nově popsanému lagalyitu - Witzke et al. 2017). Pro identifikaci ranciéitu je rozhodující prášková difrakční analýza a použitelná je i Ramanova spektroskopie. Rozdíly v chemickém složení celé řady oxidů Mn s obsahem  $Ca^{2+}$  jsou jen malé, obvykle nedostatečné pro spolehlivé určení. Identifikace pomocí práškové difrakce je založena na pozici bazální difrakční linie 001. Ranciéit ji vykazuje u cca 7.52 Å, takanelit u 7.4 Å, birnessit u cca 6.95 - 7.0 Å, todorokit u 9.5 Å a lagalyit (*buserit*) u cca 10 Å.

Ačkoliv ranciéit nepatří celosvětově k příliš vzácným minerálům, na území České republiky byl dosud zjištěn pouze jednou. Konkrétně se jedná o identifikaci ve směsi manganových oxidů z Komní na Uherskobrodsku (Jirásek et al. 2018). Tento příspěvek podává detailní mineralogickou charakteristiku nového nálezu z Podbeskydí, který byl bez bližších dat zmíněn Stelmachem et al. (2019).

### Lokalizace a stručná historie výzkumů

Studovaný materiál pochází z nevelkého skalního výchozu v katastru obce Rychaltice, na levém břehu Krnalovického potoka (GPS N 49°38.623' E 018° 14.630'), asi 1.85 km vsv. od obce. Nárazový běh zde odkryl vrstevní sled laminovaných jílovců, které od báze přecházejí

z tmavošedých barev do převládajících šedozeleňých odstínů. Časté je střídání těchto hornin s polohami střípkovitě se rozpadajících zelenošedých rohovců (obr. 1).

Tato lokalita byla objevena P. Stelmachem a mikropaleontologicky zdokumentována v publikaci Stelmacha et al. (2019). Na základě stratigraficky významných mikrofosilií se podařilo doložit spodnoturonské stáří sedimentů a ztotožnit vrstevní sled se svrchní částí barnasiówského souvrství (Barnasiówka Radiolarian Shale Formation) slezské jednotky flyšových Karpat ve smyslu Bąka et al. (2001) a Bąka (2007). V tomto souvrství jsou z polské části Karpat známy projevy mineralizace oxidu Fe-Mn, bohužel bez bližší mineralogické identifikace (Bąk 2007). Autor předpokládá vznik Mn mineralizace alterací Ca-bohatého rodochrozitu, respektive Mn-bohaté karbonátové konkrce. V obdobném stratigrafickém sledu (peště zbarvené sedimenty s polohami silicitů) byla na našem území na lokalitě Hukvaldy (Skupien et al. 2016) zjištěna přítomnost Mn oxidické mineralizace (0.7 a 1.0 nm fáze, pravděpodobný *buserit-Ca* = lagalyit?, birnessit, zjištěn i todorokit a Cu-analog asbolánu) a oxidů Fe (hematit a goethit). Podle morfologie částic (drobné pseudomorfozy po romboedrech) je možné předpokládat, že Mn oxidy vznikly alterací Mn-bohatých karbonátů. Na blízké lokalitě Krnalovice (potok Kašice, příp. Košice) byl v cenomanských sedimentech zjištěn Fe- a Ca-bohatý rodochrozit jako romboedry do 5  $\mu m$  v pórovitém silicitu (Stelmach et al. 2018).

Geologicky jde o oblast flyšových Karpat, náležející bašskému vývoji slezské jednotky. Jedná se o pestré skupině mořských sedimentů na úpatí předpokládané elevace (tzv. bašské kordillery) oddělující sedimentační oblasti slezské a podslezské jednotky (Menčík et al. 1983; Eliáš 2000). Geologická situace je komplikovaná silnou tektonizací, typickou pro násunová pásma Vnějších Karpat.

Na lokalitě samotné Stelmach et al. (2019) uvádějí hojně povlaky, jemnozrnné impregnace a kůry konkrecionálních útvarů tvořené manganovými oxidy. Bez publikovaných dat je v textu zmíněna identifikace todorokitu, pyrolusitu a ranciéitu za pomoci práškové rentgenové difrakce.



**Obr. 1** Střídání poloh šedozeleňých jílovců a zelenavých a šedých rohovců s povlaky minerálů manganu v odkryvu na břehu Krnalovického potoka. Foto J. Jirásek.



## Metodika výzkumu

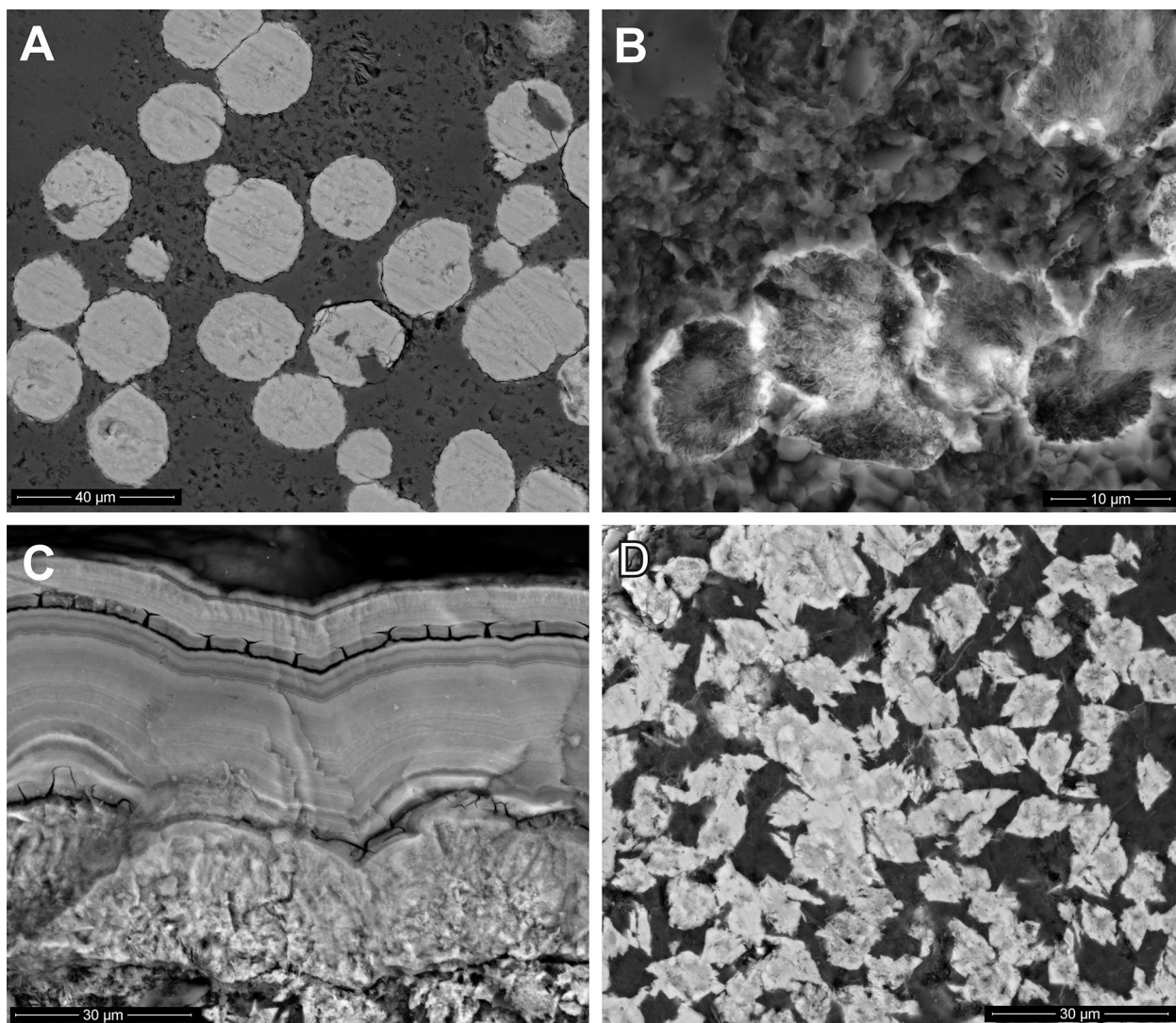
Sledování morfologie proběhlo na leštěných nábrusech i přírodních trhlinách manganem bohatých poloh a kongrecionálních útvarů za použití autoemisního elektronového mikroskopu FEI Quanta-650 FEG od firmy FEI. Mikrofotografie byly pořízeny pomocí detektoru zpětně odražených elektronů (BSE) v režimu chemického gradientu.

Chemické složení ranciéitu bylo studováno kvantitativně pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX 100 (Přírodovědecká fakulta MU, Brno, analytik R. Čopjaková) za podmínek: vlnové disperzní analýza, napětí 15 keV, proud 10 nA, průměr svazku elektronů do 6  $\mu\text{m}$ . Jako standardy byly použity dobře definované homogenní minerály a syntetické fáze: albit (Na K $\alpha$ ), olivín (Mg K $\alpha$ ), almandin (Fe K $\alpha$ ), sanidin (Al K $\alpha$ , Al K $\alpha$ , K K $\alpha$ ), wollastonit (Ca K $\alpha$ ), vanadinit (Pb M $\alpha$ ), gahnit (Zn K $\alpha$ ), topaz (F K $\alpha$ ), spessartin (Mn K $\alpha$ ), SrSO<sub>4</sub> (Sr L $\alpha$ ) a baryt (Ba L $\alpha$ ). Empirický krystalochemický vzorec ranciéitu byl přepočten na základě 2 aniontů (kyslík + fluor). Množství vody u něj bylo dopočteno na základě poměru sumy kationtů a H<sub>2</sub>O v ideálním vzorci minerálu podle Posta et al. (2008).

Pomocí práškové rentgenové difrakční analýzy byla sledována struktura přítomných fází. Měření probíhalo na přístroji Bruker-AXS D8 Advance (Katedra geologického inženýrství VŠB - TU Ostrava), pracujícího s 2 $\theta$ / $\theta$  reflexní geometrií měření a s polovodičovým silicon strip detektorem LynxEye za podmínek: záření CuK $\alpha$ /Ni filtr, napětí 40 kV, proud 40 mA, krokový režim s krokem 0.014° 2 $\theta$  a s celkovým časem na kroku 5 s. Mřížkové parametry ranciéitu byly vypočteny Rietveldovou metodou pomocí programu Bruker AXS Topas verze 5.

## Výsledky

Mineralogické studium bylo zaměřeno především na produkty transformace manganových minerálů v části vzorků ze studované lokality. Pouze orientačně bylo u silicitů ověřeno (pomocí metody „charge contrast imaging“ na SEM, např. Watt et al. 2000), že se jedná o bioklastické silicity. Metoda ukazuje, že silicity obsahují hojně silně resorbované a rekrystalované okrouhlé až válcovité útvary, které je možné interpretovat jako blíže neurčitelné jehlice hub, případně i zbytky radiolarií. Prášková RTG difrakční analýza ukázala, že silicity jsou tvořeny mikrokrystalickým



**Obr. 2** Charakter manganové mineralizace zobrazený pomocí zpětně odražených elektronů. A - silicit s kulovými dutinami vyplněnými pravděpodobně todorokitem, B - silicit s méně pravidelnými kulovými dutinami zčásti vyplněnými pravděpodobně todorokitem, C - ledvinitý agregát Mn-oxidických minerálů na puklině silicitu s patrnou vrstevnatou stavbou, D - pseudomorfozy romboedrického omezení po Fe-Mn karbonátech tvořené todorokitem a goethitem. Foto D. Matýsek.





**Obr. 3** Konkrecionální útvar s manganovou mineralizací. Černý povlak je tvořen dominantním todorokitem, růžovohnědý ranciéitem. Velikost 8.5×6 cm. Foto A. Minaříková.



**Obr. 4** Konkrecionální útvar s manganovou mineralizací. Černý povlak je tvořen dominantním todorokitem, růžovohnědé pásky ranciéitem. Velikost 4.5×3.5 cm. Foto A. Minaříková.



**Obr. 5** Konkrecionální útvar s manganovou mineralizací. Růžovohnědý lesklý povlak ve středu útvaru je tvořen ranciéitem. Velikost 6.5×4 cm. Foto A. Minaříková.

křemenem, bez stop opálové komponenty. Silicity v některých vzorcích obsahují kruhové dutiny nejasné geneze, mající průměr kolem 20  $\mu\text{m}$ . Ty jsou vyplněné oxidy Mn, velmi pravděpodobně todorokitem (obr. 2A,B), nebo jsou volné a jsou lokalizovány v základní křemité hmotě mimo zbytky mikroorganismů. Může se snad jednat o dutiny po bakteriích.

Materiál ze středu zkoumaného profilu (vzorky KRN 4 a 5 podle Stelmacha et al. 2019) je silně fragmentován na hranolovité úlomky o velikosti do 5 cm, které makroskopicky vykazují zajímavou koncentrickou až konkrecionální strukturu (obr. 3 - 5). Okraje úlomků jsou do hloubky cca 1 cm tvořeny jemnozrnnou, černou až černohnědou hmotou, centra úlomků jsou světle okrově hnědá, dosti rozpadavá a mají charakter písčovce. Mimo tyto konkrecionální útvary vytvářejí manganové oxidy také povlaky na stěnách puklin a také jemnozrnné impregnace v silicitech. Impregnace oxidy Mn je patrná téměř v celé studované sekvenci.

V relativně homogenních silicitech byla zjištěna impregnace oxidů manganu především podél puklin (obr. 2C). V nábrusech vykazují silicity brekciovitou až skvrnitou strukturu černých Mn oxidů v šedozelené základní hmotě.

Pomocí práškové rentgenové difrakce bylo zjištěno, že tmavý lem konkrecionálních úlomků je tvořen především z křemene (odhad z Rietveldovy analýzy cca 80 hm. %). Dále byl zjištěn goethit (cca 10 %) a relativně malé množství illitu. Ve stopách (do 2 %) byl zjištěn todorokit, plagioklas a draselný živec. V lemu byl zjištěn i pyrit a pseudomorfózy po něm. Pomocí SEM bylo zjištěno, že lem je tvořen masivním silicitem s velmi hojnými, nehomogenně rozptýlenými pseudomorfózami romboedrického omezení (obr. 2D), podle rentgenové difrakce tvořenými todorokitem a goethitem.

Okrově zbarvený střed konkrecionálních úlomků obsahuje křemen (cca 90 hm. %), albit (cca 9 hm. %) a stopy muskovitu. Má charakter silně korodovaného, pórovitého silicitu, občas s písčitými zrny a zbytky křemítych organismů. Vzácně byly v centrální části zjištěny i zbytky Mn-bohatého sideritu. Je pravděpodobné, že centrální části reprezentují silicit s vysokým podílem karbonátů, které byly následně vylouženy. Je proto potřeba předpokládat mírnou acidifikaci v redukčním prostředí.

V celé studované sekvenci byla hojně zjištěna puklinová mineralizace oxidů, respektive oxihydroxidů či hydratovaných oxidů Mn. Oxidační produkty Fe v puklinách jsou na lokalitě dosti vzácné, zjištěn byl jen práškovitý goethit. Manganové minerály v puklinách nejsou ani makroskopicky jednotného vzhledu a složení. Jedná se o tenké povlaky černého a narůžověle šedého vzhledu s matným až silně kovovým leskem. Část puklinových výplní vykazuje hustě koncentrickou zonální stavbu, kdy se střídají zóny s odlišným leskem a barvou. Velmi pravděpodobně se jedná o tzv. Liesegangovy kruhy či pruhy, které bývají interpretovány jako projev difuze a následné precipitace v difuzně hustém prostředí (Cartwright et al. 1999; Krug, Brandstädter 1999).

V puklinách byly pomocí práškové rentgenové difrakce identifikovány todorokit, pyroluzit a ranciéit. Sporná je identifikace vernaditu, případně jemu podobného RTG téměř amorfního oxidu Mn. **Pyroluzit** byl nalezen jen na jednom vzorku v podobě povlaku drobných krystalů (obr.

6A). Jeho mřížkové parametry jsou uvedeny v tabulce 1.

**Todorokit** je zřejmě nejhojnějším Mn oxidem na lokalitě, bývá ale jemně rozptýlený a vytváří černé, mírně lesklé povlaky (obr. 3 - 5, 6B), dost často ve směsi s ranciéitem. **Amorfní Mn oxidy** (snad vernadit) vytvářejí matně černé tenké výplně puklin, obvykle ve směsi s todorokitem.

**Ranciéit** vykazuje tmavě růžovou až růžově hnědou barvu a velmi silný slídový lesk (obr. 3 - 5). Na lokalitě je dosti hojný a je ze zjištěných minerálů zřejmě nejzajímavější. Elektronová mikroskopie ranciéitových výplní puklin ukazuje, že minerál vytváří povlaky, složené z extrémně tenkých, submikrometrových tabulkovitých krystalů. Patrné je i zvlnění lupenů a hexagonálně orientované srůsty tabulek (obr. 6C-F). Difrakční data ukazují na významné, při použití metodice neřešitelné ovlivnění záznamů přednostní orientací podle štěpnosti. V difrakčním záznamu zcela dominují bazální difrakční linie, především 001 - 7.4849 Å a 002 - 3.7424 Å. Hodnota d 001 kolem 7.5 Å je pro ranciéit charakteristická, Ertl et al. (2005) uvádí

**Tabulka 1** Mřížková data zjištěných minerálů a jejich srovnání s publikovanými údaji.

minerál	zdroj dat	prostorová grupa	mřížkové parametry		objem základní buňky (Å <sup>3</sup> )
			a (Å)	c (Å)	
ranciéit	tato studie	<i>P</i> -3	2.658(4)	7.67(1)	46.97
	Post et al. (2008)	<i>P</i> -3	2.8520(2)	7.523(1)	52.99
pyroluzit	tato studie	<i>P</i> 4 <sub>2</sub> / <i>mnm</i>	4.4103(2)	2.8704(3)	55.83
	RRUFF (2020)	<i>P</i> 4 <sub>2</sub> / <i>mnm</i>	4.4123(5)	2.8710(8)	55.89

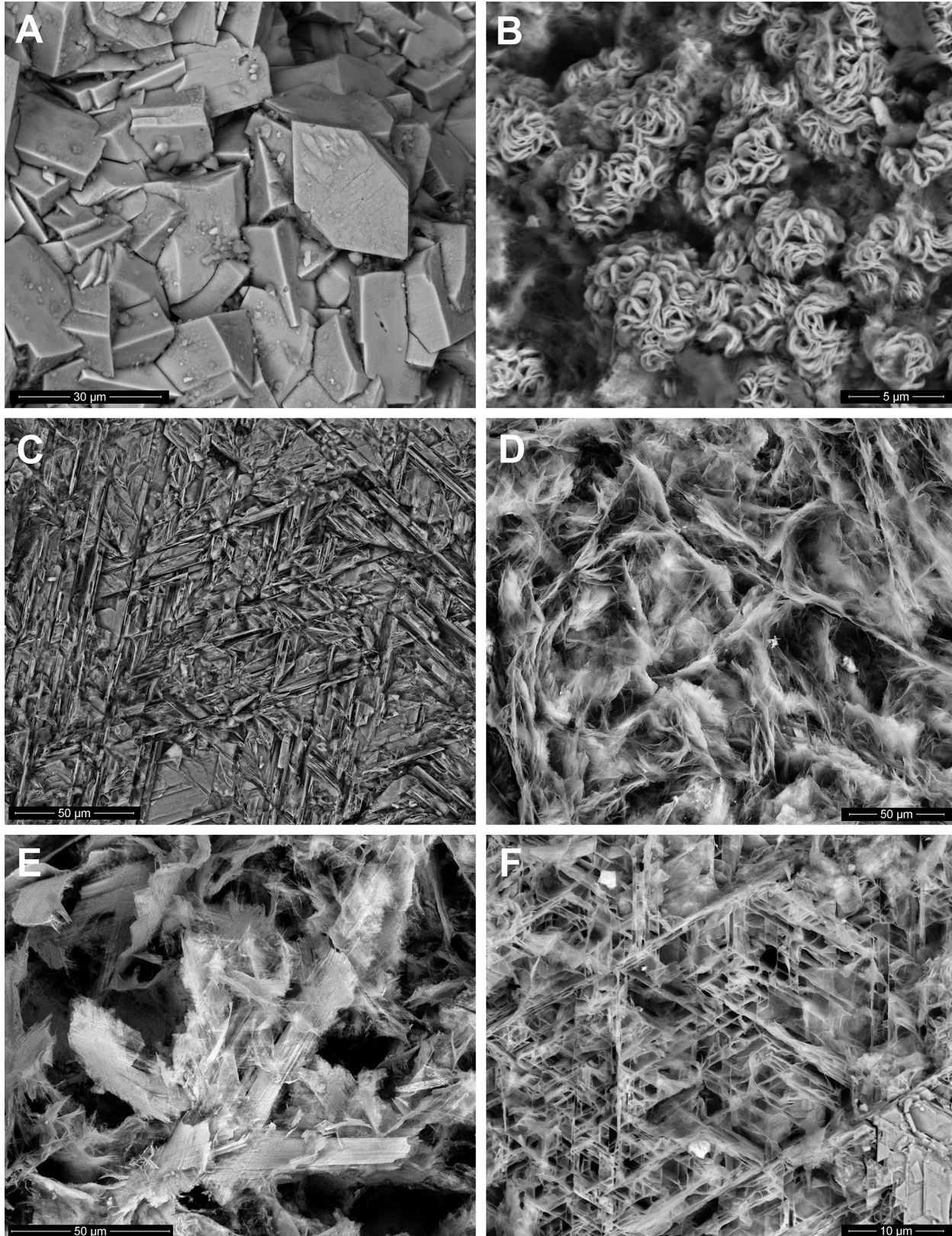
**Tabulka 2** Chemické složení ranciéitu (hmot. %) a přepočtení jejich empirických vzorců na dva atomy kyslíku. Množství vody bylo dopočteno na základě poměru sumy kationtů / H<sub>2</sub>O v ideálním vzorci (0.63 pfu). B.d.l. - pod detekčním limitem.

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na <sub>2</sub> O	0.09	0.02	0.06	0.16	0.02	0.20	0.10	0.10	0.01	0.02
K <sub>2</sub> O	0.26	0.20	0.24	0.16	0.22	0.19	0.38	0.30	0.25	0.46
MgO	0.31	0.21	0.22	0.22	0.23	0.27	0.37	0.43	0.38	0.47
CaO	7.90	8.76	8.41	7.39	8.86	8.58	7.37	6.79	6.97	7.97
SrO	0.05	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.12	0.12	0.23	b.d.l.
BaO	1.11	0.75	0.92	0.84	0.92	1.01	0.91	1.75	2.43	0.46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.24	0.60	0.73	0.80	0.78	0.79	2.17	1.90	2.03	1.38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.67	0.75	3.23	0.82	1.01	0.50	2.85	1.56	1.66	2.69
MnO <sub>2</sub>	75.78	73.98	69.76	66.10	79.69	75.97	78.79	76.64	80.65	80.46
SiO <sub>2</sub>	1.62	0.27	0.33	0.36	0.29	0.25	4.80	3.98	1.55	2.73
F	0.03	b.d.l.	0.12	0.20	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
H <sub>2</sub> O*	12.30	11.75	11.45	10.52	12.58	12.03	13.41	12.76	12.91	13.28
Σ	102.38	97.30	95.46	87.55	104.59	99.78	111.26	106.31	109.08	110.05
Na <sup>+</sup>	0.003	0.001	0.002	0.006	0.001	0.007	0.003	0.003	0.000	0.005
K <sup>+</sup>	0.005	0.004	0.005	0.004	0.005	0.004	0.007	0.006	0.005	0.009
Mg <sup>2+</sup>	0.007	0.005	0.006	0.006	0.006	0.007	0.008	0.010	0.009	0.010
Ca <sup>2+</sup>	0.140	0.163	0.158	0.153	0.153	0.156	0.117	0.114	0.116	0.129
Sr <sup>2+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.000
Ba <sup>2+</sup>	0.007	0.005	0.006	0.006	0.006	0.007	0.005	0.011	0.015	0.003
Σ	0.163	0.179	0.178	0.175	0.170	0.181	0.141	0.144	0.147	0.155
Fe <sup>3+</sup>	0.015	0.008	0.010	0.012	0.009	0.010	0.024	0.022	0.024	0.016
Al <sup>3+</sup>	0.032	0.015	0.067	0.019	0.019	0.010	0.050	0.029	0.030	0.048
Mn <sup>4+</sup>	0.860	0.890	0.848	0.882	0.890	0.893	0.806	0.829	0.864	0.837
Si <sup>4+</sup>	0.025	0.005	0.006	0.007	0.005	0.004	0.071	0.062	0.024	0.041
Σ	0.932	0.918	0.930	0.919	0.924	0.917	0.950	0.943	0.942	0.942
F <sup>-</sup>	0.002	0.000	0.006	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
O <sup>2-</sup>	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
H <sub>2</sub> O*	0.878	0.786	0.758	0.634	0.906	0.823	1.055	0.948	0.970	1.027



hodnoty v rozmezí mezi 7.48 až 7.57 Å. Rietveldova analýza s použitím vstupních dat podle Ertla et al. (2005) sice poskytuje odhad mřížkových parametrů (tab. 1), výsledky nejsou ale zcela věrohodné a jsou zatíženy i poměrně velkou chybou. Diference, tj. rozdíl mezi modelovaným

a měřeným záznamem, naznačuje i přítomnost nepokrytých slabých satelitních linií. Použitý vstupní model je jednak poměrně vágní a obsahuje pravděpodobně ne zcela správné pozice molekul vody v mezivrstevním prostoru. Obdobně vychází i použití vstupních dat podle Posta et



**Obr. 6** Charakter manganové mineralizace na puklinách silicítů zobrazený pomocí zpětně odražených elektronů. A - agregát krystalů pyrolusitu, B - rozety todorokitu, C-F - povlaky ranciéitu složené z extrémně tenkých tabulkovitých krystalů, místy s patrnou hexagonální symetrií (E, F). Foto D. Matýšek.



al. (2008). Nevyřešený, ale velmi pravděpodobný, je i vliv případné polytypie, která u ranciéitu dosud nebyla sledována. Odhad velikostí koherentně difraktujících domén je ca 6.4 nm, což ukazuje na významný podíl strukturního porušení a materiál nebude možné použít pro případnou monokrystalovou difrakci.

Výsledky WDS bodové mikroanalýzy ranciéitu jsou uvedeny v tabulce 2. Empirický průměrný krystalochemický vzorec  $(\text{Ca}_{0.14}\text{Mg}_{0.01}\text{Ba}_{0.01}\text{K}_{0.01})_{\Sigma 0.17}(\text{Mn}^{4+}_{0.86}\text{Si}_{0.02}\text{Al}_{0.03}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 0.92}\text{O}_{2.00} \cdot 0.88\text{H}_2\text{O}$  dobře odpovídá publikovaným údajům. Obsah Na dosáhl maximálně 0.007 *apfu*, obsah Sr maximálně 0.002 *apfu* a obsah F maximálně 0.012 *apfu* v jednotlivých měřených bodech. Obsahy Pb a Zn byly ve všech bodových analýzách pod mezí detekce použitých analytických metod. Zjištěné procentuální poměry CaO/MnO<sub>2</sub> se pohybují od 9 do 12; odpovídají publikovaným hodnotám pro ranciéit (Cottrell, Jenkins 2008) a vylučují, že by se mohlo jednat o takanelit, který s ranciéitem tvoří pevný roztok (Kim 1993). Mírně zvýšený obsah SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v analyzovaných bodech 6 až 9 může svědčit o kontaminaci lupenitých agregátů ranciéitu aluminosilikáty.

## Závěr

Ranciéit představuje celosvětově poměrně běžný fylomanganát. Nejčastěji se vyskytuje v oxidační zóně manganových nebo železo-manganových ložisek (např. Leymerie 1859; Chukhrov et al. 1979; Nimfopoulos et al. 1997a; Vasileva, Ruskov 2007). Objeven byl ale také v jeskynních sedimentech (Bónová et al. 2009b), přivrchových partiích zvětralých karbonátových hornin (Bardossy, Brindley 1978; Nimfopoulos et al. 1997b; Ertl et al. 2005; Bónová et al. 2009a), jako recentní ve starých důlních dílech (Cottrell, Jenkins 2008), aj.

V České republice byl dosud uváděn jako nejistý ze dvou výskytů. Prvním je výchoz sedimentů veřovického souvrství slezské jednotky v Soběšovicích, kde byly na sideritickém jílovcu zjištěny povlaky goethitu, manganitu, pyrolusitu a Mn-oxidu se zvýšeným obsahem Ca, který by mohl odpovídat ranciéitu (Matýšek, Skupien 2015). Naopak výskyt ranciéitu z Komní na alterovaném andezitu ve směsi s todorokitem a birnessitem byl ověřen pouze pomocí práškového rentgenového studia, bez potvrzení jeho chemismu (Jirásek et al. 2018). Lokalita Rychaltice tak představuje nejvěrohodněji zdokumentovaný výskyt tohoto minerálu na našem území a po geologické stránce je velmi podobná výskytu ranciéitu v polských flyšových Karpatech na lokalitě Nowa Wies u Rzesówa (Franus et al. 2000).

## Poděkování

Vznik tohoto článku byl finančně podpořen grantovými projekty Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR SGS SP2019/77 a SP2020/170 a využil techniku získanou díky projektu LO1406 stejného poskytovatele. Zapojená studentka za finanční podporu děkuje dotačnímu programu „Podpora vědy a výzkumu v Moravskoslezském kraji 2019“ (RRC/10/2019) financovanému z rozpočtu Moravskoslezského kraje. Za poznámky vedoucí ke zvýšení kvality příspěvku děkujeme oběma recenzentům - P. Paulišovi a Z. Dolníčkovi.

## Literatura

- BAK K (2007) Organic-rich and manganese sedimentation during the Cenomanian-Turonian boundary event in the Outer Carpathian basins; a new record from the Skole Nappe, Poland. *Palaeogeogr Palaeoclimatol* 256(1-2): 21-46
- BAK K, BAK M, PAUL Z (2001) Barnasiówka Radiolarian Shale Formation - a new lithostratigraphic unit in the Upper Cenomanian-Lowermost Turonian of the Polish Outer Carpathians (Silesian Series). *Ann Soc Geol Pol* 71(2): 75-103
- BARDOSSY G, BRINDLEY GW (1978) Rancieite associated with a karstic bauxite deposits. *Am Mineral* 63(7-8): 762-767
- BARRESE E, GIAMPAOLO C, GRUBESSI O, MOTTANA A (1986) Rancieite from Mazzano Romano (Latium, Italy). *Mineral Mag* 50(355): 111-118
- BÓNOVÁ K, BAČIK P, BÓNA J (2009 a) Hexahydrit a ranciéit z holocénných travertínů a penovců vo Vyšných Ružbachoch (Spišská Magura, severné Slovensko). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz Praha* 20(1): 94-100
- BÓNOVÁ K, BAČIK P, DERCO J (2009 b) Pyroluzit a ranciéit z jaskyne Skaliský potok (Slovenský kras, východné Slovensko). *Mineralia Slov* 41(4): 511-518
- CARTWRIGHT JHE, GARCÍA-RUIZ JM, VILLACAMPA AI (1999) Pattern formation in crystal growth: Liesegang rings. *Comput Phys Commun* 121-122: 411-413
- COTTRELL TF, JENKINS DA (2008) Rancieite from Mynydd Parys, Amlwch, Anglesey, Wales. *J Russell Soc* 11: 59-63
- ELIÁŠ M (2000) Bašský vývoj slezské jednotky a jeho možné ekvivalenty. *Zpr Geol Výzk v roce 1999* 33: 45-47
- ERTL A, PERTLIK F, PREM M, POST JE, KIM SJ, BRANDSTETTER F, SCHUSTER R (2005) Rancieite crystals from Friesach, Carinthia, Austria. *Eur J Mineral* 17: 163-172
- FLEISCHER M, RICHMOND WE (1943) The manganese oxide minerals: a preliminary report. *Econ Geol* 38(4): 269-286
- FRANUS W, MANECKI A, WIESER T (2000) Rancieite from clinoptilolite-montmorillonite claystones of the Skole Unit (the Polish Flysch Carpathians). *Mineral Polon* 31(2): 59-73
- CHUKHROV FV, GORSHKOV AI, SVITSOV AV, BEREZOVSKAYA VV, RUDNITSKAYA YS (1979) The nature of rancieite. *Izv AN SSSR Geol* 11: 71-81 (in Russian)
- CHUKHROV FV, GORSHKOV AI, SVITSOV AV, BEREZOVSKAYA VV, RUDNITSKAYA YS (1981) The nature of rancieite. *Int Geol Rev* 23(1): 115-124
- JIRÁSEK J, MATÝSEK D, MINAŘIKOVÁ A (2018) Oxidické minerály manganu z jihomoravských andezitoidních hornin (Západní Karpaty). *Bull Mineral Petrolog* 26(2): 168-175
- KIM SJ (1993) Chemical and structural variations in rancieite-takanelite solid solution series. *N Jb Miner Mh* 5: 233-240
- KRUG H-J, BRANDSTÄDTER H (1999) Morphological characteristics of Liesegang rings and their simulations. *J Phys Chem A* 103(39): 7811-7820
- LACROIX A (1910) *Minéralogie de la France et de ses colonies: Tome quatrième*. 1-923, Librairie polytechnique, Paris

- LANSON B, DRITS VA, SILVESTER E, MANCEAU A (2000) Structure of H-exchanged hexagonal birnessite and its mechanism of formation from Na-rich monoclinic buserite at low pH. *Am Mineral* 85(5-6): 826-838
- LEYMERIE A (1859) *Cours de minéralogie (histoire naturelle)*: Deuxième partie. 1-429, Victor Masson, Paris
- MATÝSEK D, SKUPIEN P (2015) The origin of native selenium microparticles during the oxidation of sideritic mudstones in the Veřovice Formation (Outer Western Carpathians). *Geol Carpath* 66(4): 303-310
- MENČÍK E, ADAMOŤA M, DVOŘÁK J, DUDEK A, JETEL J, JURKOVÁ A, HANZLÍKOVÁ E, HOUŠA V, PESLOVÁ H, RYBÁŘOVÁ L, ŠMÍD B, ŠEBESTA J, TYRÁČEK J, VAŠÍČEK Z (1983) *Geologie Moravskoslezských Beskyd a Podbeskydské pahorkatiny*. 1-307, Academia, Praha
- NIMFOPOULOS MK, MICHALIDIS KM, CHRISTOFIDES G (1997a) Zincian rancieite from the Kato Nevrokopi manganese deposit, Macedonia, northern Greece. In Nicholson K, Hein JR, Bühn B, Dasgupta S (eds.) *Manganese mineralization: geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits*. 339-347. Geological Society special publication 119, The Geological Society London
- NIMFOPOULOS MK, PATRICK RAD, MICHALIDIS KM, POLYA DA, ESSON J (1997b) Geology, geochemistry, and origin of the continental karst-hosted supergene manganese deposits in the Western Rhodope Massif, Macedonia, Northern Greece. *Explor Min Geol* 6(2): 171-184
- PERSEIL E-A (1967) Nouvelles données sur la Rancieite du Rancié. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, Série D: Sciences naturelles*, 264: 1241-1244
- POST JE, HEANEY PJ, ERTL A (2008) Rietveld refinement of the rancieite structure using synchrotron powder diffraction data. *Powder Diffr* 23(1): 10-14
- RICHMOND WE, FLEISCHER M, MROSE ME (1969) Studies on manganese oxide minerals. IX. Rancieite. *B Soc Fr Mineral Cr* 92: 191-195
- RRUFF DATABASE (2020) Přístup 29. října 2020 na adrese <https://rruff.info/Pyrolusite/R050361>
- SKUPIEN P, MATÝSEK D, BOOROVÁ D, PAVLUŠ J, DOUPOVCOVÁ P (2016) Pestré vrstvy svrchní křídly v bašském vývoji slezské jednotky. *Zpr Geol Výzk* 49(1): 203-208
- STELMACH P, SKUPIEN P, MATÝSEK D (2018) Biostratigrafie a litologie slínovců a silicitů cenomanského stáří na bázi bašského souvrství potoka Kašice. *Zpr Geol Výzk* 51(2): 149-155
- STELMACH P, SKUPIEN P, MATÝSEK D (2019) Biostratigrafie, litologie a mineralogie hlubokovodních sedimentů barnasiówského souvrství na břehu Krnalovického potoka u Rychaltic. *Zpr Geol Výzk* 52(2): 135-140
- VASILEVA M, RUSKOV K (2007) Ca-phyllomanganate (rancieite) from the Kremikovtsi iron deposit. *Annual of the University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski"* 50(1): 29-36 (in Bulgarian)
- WATT GR, GRIFFIN BJ, KINNY PD (2000) Charge contrast imaging of geological materials in the environmental scanning electron microscope. *Am Mineral* 85(11-12): 1784-1794
- WITZKE T, PÖLLMAN H, GARDOLINSKI JEF, SOMMARIVA M (2017) Lagalyite. IMA No. 2016-106. *Mineral Mag* 81(2): 406