

# Oxidické minerály manganu: vymezení, krystalové struktury, identifikace a výskyt na území České republiky

## Oxide manganese minerals: definition, crystal structures, identification, and occurrence in the territory of the Czech Republic

JAKUB JIRÁSEK<sup>1)\*</sup>, DALIBOR MATÝSEK<sup>2)</sup> A ANETA MINAŘÍKOVÁ<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Institut geologického inženýrství, Hornicko-geologická fakulta, Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/ 2172, 708 33 Ostrava-Poruba; \*e-mail: jakub.jirasek@vsb.cz

<sup>2)</sup>Institut čistých technologií těžby a užití energetických surovin; Institut geologického inženýrství, Hornicko-geologická fakulta, Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/ 2172, 708 33 Ostrava-Poruba

JIRÁSEK J, MATÝSEK D, MINAŘÍKOVÁ A (2017) Oxidické minerály manganu: vymezení, krystalové struktury, identifikace a výskyt na území České republiky. Bull Mineral Petrolog 25(1): 55-68 ISSN: 2570-7337

### Abstract

Oxide manganese minerals present the most important source of manganese from both inland and ocean floor deposits. They also play an important role in some biogenic and environmental activities. Our contribution tries to define this heterogeneous mineral group as 1. minerals from the oxides and hydroxides class composed solely of Mn, O, and H, or 2. minerals from the oxides and hydroxides class composed of Mn, O, H, and other cations with manganese content greater than 20 wt. %. At present time, 11 minerals meet the first and ca 36 meet the second criteria. Brief overview of their crystal structures is given. Group of problematic minerals is also listed. We also focused on the advances in analytical methods, which mostly did not allow to distinguish correctly between manganese oxide minerals before 1960 in the territory of the Czech Republic. Critical review of both published and unpublished sources shows that manganese oxide minerals are abundant at the Czech territory, but vast majority was described under obsolete group names like *manganomelan*, *psilomelan*, and *wad*. Numbers of reliably described occurrences with published analytical data are following: asbolane - 2, birnessite - 2, cesàrolite - 1, hollandite - 11, cryptomelane - 13, lithiophorite - 5, manganite - 3, pyrophanite - 2, pyrolusite - 4, ramsdellite - 3, and todorokite - 7.

**Key words:** manganese, oxides, mineralogy, Czech Republic

Obdrženo: 23. 2. 2017; přijato 31. 7. 2017

### Úvod

Mangan je desátým, respektive patnáctým nejhojnějším prvkem na Zemi (Allègre et al. 1995, resp. McDonough 1998). Obsah MnO ve svrchní části zemské kůry je 0.1 hm. % (tj. 0.08 hm. % Mn), a patří tak k nejrozšířenějším kovům spolu s hliníkem, železem, vápníkem, sodíkem, draslíkem, hořčíkem a titanem (Rudnick, Gao 2003). Má velký průmyslový význam - používá se zejména v metalurgii pro deoxidaci a desulfurizaci oceli, jako slitinový kov do ocelí a slitin s Al, Sb a Sn. Jeho sloučeniny se používají ve sklářství, při výrobě baterií a jako dezinfekční prostředky (Post 1999). Jeho těžba v roce 2015 dosáhla 18 milionů tun. Největšími producenty jsou Jihoafrická republika - 34 % světové těžby, Čína - 17 %, Austrálie - 16 %, Gabun - 10 % a Brazílie - 6 % (Corathers 2016). Většina světové těžby pochází z ložisek oxidických rud, protože mají vyšší obsahy Mn než karbonátové rudy a jsou snáze upravitelné než silikátové rudy (Laznicka 2010). Ještě větší potenciál pro budoucí období skýtají polymetalické (dříve též manganové) konkrce, které se nachází ve většině světových oceánů a moří. V těchto útvarech jsou na oxidické minerály manganu sorpčně vázány významné obsahy Ni, Co, Cu a dalších kovů (např. Depowski et al. 1998). Oxidické minerály manganu mají

také velký environmentální význam. Řada z nich má díky své struktuře sorpční schopnosti a je schopná vázat kovové prvky (Post 1999).

Nezpochybnitelným faktem je, že mineralogický výzkum v oblasti oxidů Mn silně zaostává za výzkumem v oblasti materiálů. Důvodem je především použití synteticky připravených oxidů Mn v nejrůznějších bateriích a akumulátorech (např. Daniel a Besenhard, 2011) a také jejich využití jako selektivních sorbentů. Výsledky z těchto oblastí mohou přinést zajímavé podněty i do studia přírodních látek. Velmi populární je především studium birnessitických fází, kde existují stovky publikací.

Mangan se v přírodě vyskytuje formě iontů tří různých mocenství: Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup> a Mn<sup>4+</sup>. Nominálně se nachází ve více než v 500 minerálech, v řadě dalších pak je přítomen jako izomorfní příměs. Z tohoto množství zhruba 100 minerálů patří do třídy oxidů (a hydroxidů), řada z nich ale obsahuje mangan pouze minoritně.

Mangan je také významný biogenní prvek. Řada mikroorganismů, především bakterií, sinic a hub (Konhauser 2015) zasahuje do koloběhu manganu nejen v biosféře, ale podle některých zdrojů i v hlubší geosféře. Mikroorganismy mají schopnost mangan nejen mobilizovat (mikrobiální redukce), ale i precipitovat v podobě oxidických, respektive hydroxydických fází (mikrobiálně katalyzova-

ná oxidace). Je možné odůvodněně předpokládat, že na vzniku povlaků oxidů manganu v podmínkách zvětrávací zóny se mikroorganismy podílejí (Tebo et al. 2004; Santelli et al. 2011; Jiang et al. 2011 a řada dalších). Studium fázového složení manganových dendritů a pouštních laků pomocí IČ spektroskopie (Potter a Rossman 1979) a EXAFS spektroskopie (McKeown, Post 2001) ukázala na jejich značnou variabilitu. Zjištěna byla řada fází, pyroluzit byl ale jednoznačně vyloučen.

Cílem práce je upozornit na tuto zajímavou skupinu minerálů, která dlouhou dobu byla na okraji zájmu mineralogů i geologů. V předložené práci definujeme neformální skupinu oxidických minerálů manganu, upozorňujeme na její historický vývoj a problémy v nomenklatuře. Zmiňujeme možné komplikace při mineralogickém výzkumu těchto fází. Rešeršně jsou pojaty známé výskyty uvedených minerálů na našem území.

### Vymezení skupiny oxidických minerálů manganu

Oxidické minerály manganu nejsou formálně nijak pevnou skupinou minerálů. Pro potřeby této práce jsme je vymezili následujícím způsobem: jde o minerály řazené v mineralogických klasifikačních systémech do třídy oxidů

a hydroxidů, které jsou buď složeny pouze z Mn, O a H, nebo v případě obsahu dalších kationtů obsahují významný podíl Mn (nad 20 hm. %) a současně neobsahují aniontové skupiny vyjma OH. První části definice vyhovuje 11 v současné době platných minerálních druhů (tab. 1), druhé přibližně 36 (tab. 2).

Jsmo si vědomi toho, že toto vymezení není dokonalé. Zejména podíl manganu, ať už vyjádřený hmotnostními procenty, nebo jinak (molární procenta), nelze brát jako jednoznačné kritérium, protože nepředstavuje přirozenou hranici. Řada minerálů, například ansermetit, ciangiullit, hübnerit, quenselit, wernerkrauseit nebo vuorelainenit, se této hranici blíží. Naopak jsme zařadili manganochormit, tetrawickmanit a wickmannit, které dosahují stanovené hranice po zaokrouhlení desetinných míst.

### Historické názvy oxidických minerálů manganu

Pro pevné (tvrdé) oxidické minerály manganu najdeme v literatuře řadu historických názvů. Například: šedá ruda manganová, černý lebník, manganomelan, psilomelan, pyrolusit, manganit, strahliger Graubraunstein, Graubraunsteinerz, prismatoider Braunstein, Graumanganerz, Hartmanganerz, Habronemerz, dichtes

**Tabulka 1** Přehled platných oxidických minerálů manganu obsahujících pouze Mn, O a H. Poznámka: Status IMA (The New IMA List of Minerals 2017): A - schválený (approved), G - obecně považovaný za platný, ale popsán ještě před vznikem IMA v roce 1958 (grandfathered).

minerál	vzorec	status IMA	obsah Mn (hm. %)	strukturní motiv	klasifikace Nickel-Strunz (Ferraiolo 2017) a její popis	
akhtenskit	$Mn^{4+}O_2$	A	63.2	kompaktní struktura složená z vrstev, typ $FeAs_2$	4.DB.15b	oxidy s poměrem M:O 1:2 a příbuzné, s kationty střední velikosti; řetězce oktaedrů sdílejících hrany
bixbyit	$Mn^{3+}_2O_3$	G	52.1	kompaktní struktura složená z vrstev, typ korundu	4.CB.10	oxidy s poměrem M:O 2:3, 3:5 a příbuzné, s kationty střední velikosti
feitknechtit	$Mn^{3+}O(OH)$	A	62.5	patrně vrstevnatý, odp. boehmitu	4.FE.25	hydroxidy s OH bez $H_2O$ ; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany
groutit	$Mn^{3+}O(OH)$	G	62.5	tunelový, 2×1, typ diasporu	4.FD.10	hydroxidy s OH bez $H_2O$ ; řetězce oktaedrů sdílejících hrany
hausmannit	$Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$	G	72.0	kompaktní, distortovaný inverzní spinel	4.BB.10	oxidy s poměrem M:O 3:4 a příbuzné, s kationty střední velikosti
manganit	$Mn^{3+}O(OH)$	G	62.5	tunelový, 1×1, typ rutilu	4.FD.15	hydroxidy s OH bez $H_2O$ ; řetězce oktaedrů sdílejících hrany
manganosit	$Mn^{2+}O$	G	77.5	kompaktní, typ NaCl	4.AB.25	oxidy s poměrem M:O 1:1 a příbuzné, s kationty malé a střední velikosti
nsutit	$Mn^{2+}_x Mn^{4+}_{1-x} O_{2-2x} (OH)_{2x}$	A	63.0	tunelový, 2×1 + 1×1, alterace segmentů odp. ramsdellitů a pyroluzitu	4.DB.15c	oxidy s poměrem M:O 1:2 a příbuzné, s kationty střední velikosti; řetězce oktaedrů sdílejících hrany
pyrochroit	$Mn^{2+}(OH)_2$	G	61.8	vrstevnatý, typ brucitu	4.FE.05	hydroxidy s OH bez $H_2O$ ; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany
pyrolusit	$Mn^{4+}O_2$	A	63.2	tunelový, 1×1, typ rutilu	4.DB.05	oxidy s poměrem M:O 1:2 a příbuzné, s kationty střední velikosti; řetězce oktaedrů sdílejících hrany
ramsdellit	$Mn^{4+}O_2$	G	63.2	tunelový, typ diasporu	4.DB.15a	oxidy s poměrem M:O 1:2 a příbuzné, s kationty střední velikosti; řetězce oktaedrů sdílejících hrany

**Tabulka 2** Přehled platných oxidických minerálů manganu obsahujících Mn, O, H a doplňkové kationty, s obsahem Mn > 20 %. Poznámky: 1. Status IMA (The New IMA List of Minerals 2017): A - schválený (approved), G - obecně považovaný za platný, ale popsáný ještě před vznikem IMA v roce 1958 (grandfathered), Rd - redefinovaný (redefined), Q - pochybný (questionable). 2. krystalochemický vzorek woodruffitu není uveden podle The New IMA List of Minerals 2017, ale podle Posta et al. (2003).

minerál	vzorec	status IMA	obsah Mn (hm. %)	strukturní motiv	klasifikace Nickel-Strunz (Ferraiolo 2017) a její popis	
asbolan	$Mn^{4+}(O,OH)_2 \cdot (Co,Ni,Mg,Ca)_x(OH)_{2x} \cdot nH_2O$	G	46.1	vrstevnatý, modifikace struktury lithioforitu	4.FL.30	hydroxidy s $H_2O$ a OH; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany
aurorit	$(Mn^{2+},Ag,Ca)Mn^{4+}_3O_7 \cdot 3H_2O$	A	48.2	vrstevnatý, typ chalkofanitu	4.FL.20	hydroxidy s $H_2O$ a OH; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany
birnessit	$(Na,Ca,K)_{0.6}(Mn^{4+},Mn^{3+})_2O_4 \cdot 1.5H_2O$	G	50.9	vrstevnatý, podobný brucitu	4.FL.45	hydroxidy s $H_2O$ a OH; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany
cesàrolit	$PbMn^{4+}_3O_6(OH)_2$	G	32.8	?	4.FG.10	hydroxidy s OH bez $H_2O$ ; neklasifikované
chalkofanit	$ZnMn^{4+}_3O_7 \cdot 3H_2O$	G	40.7	vrstevnatý, typová struktura	4.FL.20	hydroxidy s $H_2O$ a OH; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany
coronadit	$Pb(Mn^{4+}_6Mn^{3+}_2)O_{16}$	G	45.3	tunelový, 2×2, typ hollanditu	4.DK.05a	oxidy s poměrem M:O 1:2 a příbuzné, s velkými kationty; s tunelovou strukturou
crednerit	$CuMnO_2$	G	36.5	vrstevnatý	4.AB.05	oxidy s poměrem M:O 1:1 a příbuzné, s kationty malé a střední velikosti
ernienickelit	$NiMn^{4+}_3O_7 \cdot 3H_2O$	A	42.3	vrstevnatý, typ chalkofanitu	4.FL.20	hydroxidy s $H_2O$ a OH; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany
ferrihollandit	$Ba(Mn^{4+}_6Fe^{3+}_2)O_{16}$	A	39.5	tunelový, 2×2, typ hollanditu	4.DK.05a	oxidy s poměrem M:O 1:2 a příbuzné, s velkými kationty; s tunelovou strukturou
filipstadit	$(Mn^{2+},Mg)_2(Sb^{5+},Fe^{3+})O_4$	A	28.9	kompaktní, odpovídá spinelu	4.BB.05	oxidy s poměrem M:O 3:4 a příbuzné, s kationty střední velikosti
galaxit	$Mn^{2+}Al_2O_4$	G	28.6	kompaktní, spinelová struktura	4.BB.05	oxidy s poměrem M:O 3:4 a příbuzné, s kationty střední velikosti
heterolit	$ZnMn^{3+}_2O_4$	G	45.9	kompaktní, podobná spinelu	4.BB.10	oxidy s poměrem M:O 3:4 a příbuzné, s kationty střední velikosti
hollandit	$Ba(Mn^{4+}_6Mn^{3+}_2)O_{16}$	Rd	42.5	tunelová, 2×2, typová struktura	4.DK.05a	oxidy s poměrem M:O 1:2 a příbuzné, s velkými kationty; s tunelovou strukturou
hydroheterolit	$HZnMn_{1.7}^{3+}O_4$	G	44.3	?	4.BB.10	oxidy s poměrem M:O 3:4 a příbuzné, s kationty střední velikosti
iwakiit	$Mn^{2+}Fe^{3+}_2O_4$	A	40.6	kompaktní, podobná spinelu	4.BB.10	oxidy s poměrem M:O 3:4 a příbuzné, s kationty střední velikosti
jakobsit	$Mn^{2+}Fe^{3+}_2O_4$	A	26.6	kompaktní, podobná spinelu	4.BB.05	oxidy s poměrem M:O 3:4 a příbuzné, s kationty střední velikosti
janggunit	$(Mn^{4+},Mn^{2+},Fe^{3+})_6O_8(OH)_6$	A	56.9	?	4.FG.05	hydroxidy s OH bez $H_2O$ ; neklasifikované
jianshuiit	$MgMn^{4+}_3O_7 \cdot 3H_2O$	A	50.9	vrstevnatý, typ chalkofanitu	4.FL.20	hydroxidy s $H_2O$ a OH; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany
kryptomelan	$K(Mn^{4+}_7Mn^{3+})O_{16}$	A	59.8	tunelový, 2×2, typ hollanditu	4.DK.05a	oxidy s poměrem M:O 1:2 a příbuzné, s velkými kationty; s tunelovou strukturou
lithioforit	$(Al,Li)(Mn^{4+},Mn^{3+})_2O_2(OH)_2$	G	38.7	vrstevnatý, typová struktura, odp. modifikovanému typu brucitu	4.FE.25	hydroxidy s OH bez $H_2O$ ; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany

Tabulka 2 Pokračování

manganochromit	$\text{Mn}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4$	A	19.5	kompaktní, podobná spinelu	4.BB.05	oxidy s poměrem M:O 3:4 a příbuzné, s kationty střední velikosti
manjiroit	$\text{Na}(\text{Mn}^{4+}_7\text{Mn}^{3+})\text{O}_{16}$	A	57.9	tunelový, 2×2, typ hollanditu	4.DK.05a	oxidy s poměrem M:O 1:2 a příbuzné, s velkými kationty; s tunelovou strukturou
marokit	$\text{CaMn}^{3+}_2\text{O}_4$	A	51.4	tunelový, asymetrické tunelové segmenty	4.BC.05	oxidy s poměrem M:O 3:4 a příbuzné, s kationty střední a velké velikosti
melanostibit	$\text{Mn}^{2+}(\text{Sb}^{5+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_3$	A	27.7	kompaktní, složená z vrstev, struktura podobná korundu	4.CB.05	oxidy s poměrem M:O 2:3, 3:5 a příbuzné, s kationty střední velikosti
pyrofanit	$\text{Mn}^{2+}\text{TiO}_3$	G	36.4	kompaktní, složená z vrstev, odpovídá ilmenitu	4.CB.05	oxidy s poměrem M:O 2:3, 3:5 a příbuzné, s kationty střední velikosti
ranciéit	$(\text{Ca}, \text{Mn}^{2+})_{0.2}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})\text{O}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$	G	50.6	vrstevnatý	4.FL.40	hydroxidy s $\text{H}_2\text{O}$ a OH; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany
romaněchit	$(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_5\text{O}_{10}$	A	48.5	tunelový, 3×2,	4.DK.10	oxidy s poměrem M:O 1:2 a příbuzné, s velkými kationty; s tunelovou strukturou
stronciomelan	$\text{Sr}(\text{Mn}^{4+}_6\text{Mn}^{3+}_2)\text{O}_{16}$	A	56.1	tunelový, 2×2, typ hollanditu	4.DK.05a	oxidy s poměrem M:O 1:2 a příbuzné, s velkými kationty; s tunelovou strukturou
takanelit	$(\text{Mn}^{2+}, \text{Ca})_{2x}\text{Mn}^{4+}_{1-x}\text{O}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$	A	64.2	vrstevnatý, údajně strukturálně odpovídá ranciéitu	4.FL.40	hydroxidy s $\text{H}_2\text{O}$ a OH; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany
tegengrenit	$\text{Mg}_2(\text{Sb}, \text{Mn})\text{O}_4$	A	25.1	kompaktní, distortovaná spinelová struktura	4.BB.20	oxidy s poměrem M:O 3:4 a příbuzné, s kationty střední velikosti
tetrawickmanit	$\text{Mn}^{2+}\text{Sn}^{4+}(\text{OH})_6$	A	19.9	tunelový, modifikovaný perovskitový typ	4.FC.15	hydroxidy s OH bez $\text{H}_2\text{O}$ ; oktaedry sdílející rohy
todorokit	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Ba}, \text{Sr})_{1-x}(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Al})_6\text{O}_{12} \cdot 3-4\text{H}_2\text{O}$	A	56.5	tunelový, 3×3	4.DK.10	oxidy s poměrem M:O 1:2 a příbuzné, s velkými kationty; s tunelovou strukturou
vernadit	$(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Na})(\text{O}, \text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Q	30.5	vrstevnatý, zřejmě neuspořádaný birnessit	4.FE.40	hydroxidy s $\text{H}_2\text{O}$ a OH; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany
wickmanit	$\text{Mn}^{2+}\text{Sn}^{4+}(\text{OH})_6$	A	19.9	tunelový, modifikovaný perovskitový typ	4.FC.10	hydroxidy s OH bez $\text{H}_2\text{O}$ ; oktaedry sdílející rohy
woodruffit	$\text{Zn}_{x/2}(\text{Mn}^{4+}_{1-x}\text{Mn}^{3+}_x)\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ $x \sim 0.4$ , $y \sim 0.7$	G	41.9	tunelový, 3×4	4.FL.25	hydroxidy s $\text{H}_2\text{O}$ a OH; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany
zenzénit	$\text{Pb}_3\text{Fe}^{3+}_4\text{Mn}^{4+}_3\text{O}_{15}$	A	20.7	tunelový, 2×1	4.CC.55	oxidy s poměrem M:O 2:3, 3:5 a příbuzné, s kationty střední a velké velikosti

Graubraunsteinerz. Měkké, zemité a dendritické oxidické formy minerálů manganu se označovaly například jako wad, groiroilit a manganomelan.

Všechny výše uvedené názvy představovaly skupinové pojmenování po dlouhou dobu obtížně rozlišitelných minerálů. Problematickou skutečností je, že pyrolusit i manganit představují dodnes platné minerální druhy, zatímco v minulosti šlo do značné míry o označení celé skupiny minerálů s podobnými vlastnostmi. V jejich popisech a v historických vzorcích minimálně do roku 1960 však nelze brát jejich určení automaticky za správné, protože bez určení struktury minerálů nelze rozlišit například pyrolusit od vzhledově a řadou vlastností podobného ramsdellitu a často ani od minerálů coronaditové skupiny. Termín *psilo-*

*melan* podle terminologické úpravy IMA z roku 1982 (Hey 1982) představuje pevný, neurčený oxidický minerál Mn, má prioritu oproti manganomelanu a není akceptovatelný jako synonymum pro pozitivně identifikovaný romaněchit.

### Problematické a neplatné oxidické minerály manganu

Často se také vyskytují v publikacích týkajících se oxidických minerálů manganu názvy minerálů, které dnes chápeme pouze jako synonyma platných druhů nebo jejich směsi. Dále se lze setkat s minerály problematické postavení v mineralogickém systému. Například jde o: **beldongrit** - oxidické minerály manganu makroskopicky

podobné pryskyřicím s hladkým lesklým lomem z dolů u Beldongri v Indii (Svoboda 1983a)

**buserit** - označován také jako 10 Å fáze. Tento minerál byl popsán neplatně na základě syntetické fáze, nicméně materiály s odpovídajícími difrakčními charakteristikami jsou v přírodě celkem běžné. Jedná se v podstatě o omezeně stabilní mezivrstevní hydrát birnessitu s dvěma vrstvami vody (Chukhrov et al. 1984) a s variabilními kationty v mezivrstvi (Burns et al. 1983, Giovanoli 1985)

**groutellit** - buď pseudomorfóza ramsdellitu po groutitu nebo také strukturně přechodný stupeň mezi nimi, tj. částečně oxidovaný (a dehydroxylovaný) groutit, ideální vzorec  $(\text{Mn}^{4+}_{0.5}\text{Mn}^{3+}_{0.5})\text{O}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$  - Post a Heaney (2004)

**klinobirnessit** - neplatný název, který zřejmě označuje skupinu monoklinických polytypů a superstruktur birnessitu (Drits et al. 1998, 2007). V některých případech se rozdělení na triklinický a hexagonální birnessit vztahuje na strukturní modifikace birnessitu s odlišnou distribucí oktaedrů s obsahem  $\text{Mn}^{3+}$  ve struktuře (Villabolos et al. 2005).

**kuproasbolan** (též cuproasbolan) - odrůda asbolanu (Svoboda 1983a), není ale vyloučeno, že asbolan s dominancí Cu opravdu existuje (např. Skupien et al. 2016)

**lampadit** - synonymum kuproasbolanu, odrůda asbolanu (Svoboda 1983a)

**manganogel** - zřejmě amorfni oxid-hydroxyd Mn (Svoboda 1983a)

**partridgeit** - odrůda bixbyitu obsahující do 10 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Svoboda 1983b)

**polianit** - idiomorfni krystaly pyrolusitu a jeho hrubě krystalické agregáty (Svoboda 1983b)

**sitaparit** - odrůda bixbyitu obsahující 10 až 30 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Neuendorf et al. 2005)

**$\alpha$ -vredenburgit** - popsán Masonem (1943) ze švédského Långbanu. Dnes je považován za homogenní metastabilní fázi, možná synonymum iwakiitu (např. Gottesmann et al. 2015).

**$\beta$ -vredenburgit** - směs orientovaně srůstajícího jakobsitu a hausmannitu (Mason 1943, Neuendorf et al. 2005)

**UM1961-06-O: Mn** - uvádí Levinson (1961) z dolu La Abundancia v Zacatecas, Mexiko. Nedokonale popsáný, přesto platný nepojmenovaný minerál, snad blízký romaněchitu (Smith a Nickel 2007)

**UM1967-07-O: HMnPb** - uvádí Radtke et al. (1967) z dolu Aurora v Nevadě, USA. Nedokonale popsáný, přesto platný nepojmenovaný minerál se vzorcem  $\text{PbMn}_5\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Smith a Nickel 2007)

**UM1984-09-AsO: CIHMn** - uvádí Dunn a Ramik (1984) z dolu Brattfors v Nordmark, Švédsko. Nedokonale popsáný, přesto platný nepojmenovaný minerál s možným vzorcem  $\text{Mn}_{10}\text{As}_6\text{O}_{18}(\text{OH})\text{Cl}$ , snad blízký magnussonitu (Smith a Nickel 2007).

I u některých platných druhů oxidických minerálů Mn existují určité nesrovnalosti. Příkladem je asbolan, který je platným minerálem, ale strukturně podle dat z EXAFS (Manceau et al. 1992 a,b) se velmi pravděpodobně jedná o smíšenou strukturu topologicky odpovídající lithioforitu. Obdobně nsutit je (snad vždy dokonale uspořádanou) alternací strukturních segmentů pyrolusitu a ramsdellitu. Vernadit, také označovaný jako  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ , je považován za nanodisperzní, turbostratický birnessit (Giovanoli 1980, Chukhrov a Gorshkov 1980), v mineralogickém systému ale stále existuje jako samostatný minerál. Takanelit z typové lokality zpochybňuje Kim (1991) s tím, že se může jednat o směs ranciéitu a todorokitu. Sporný zřejmě může být i janggunit, neboť není u něho známa krysta-

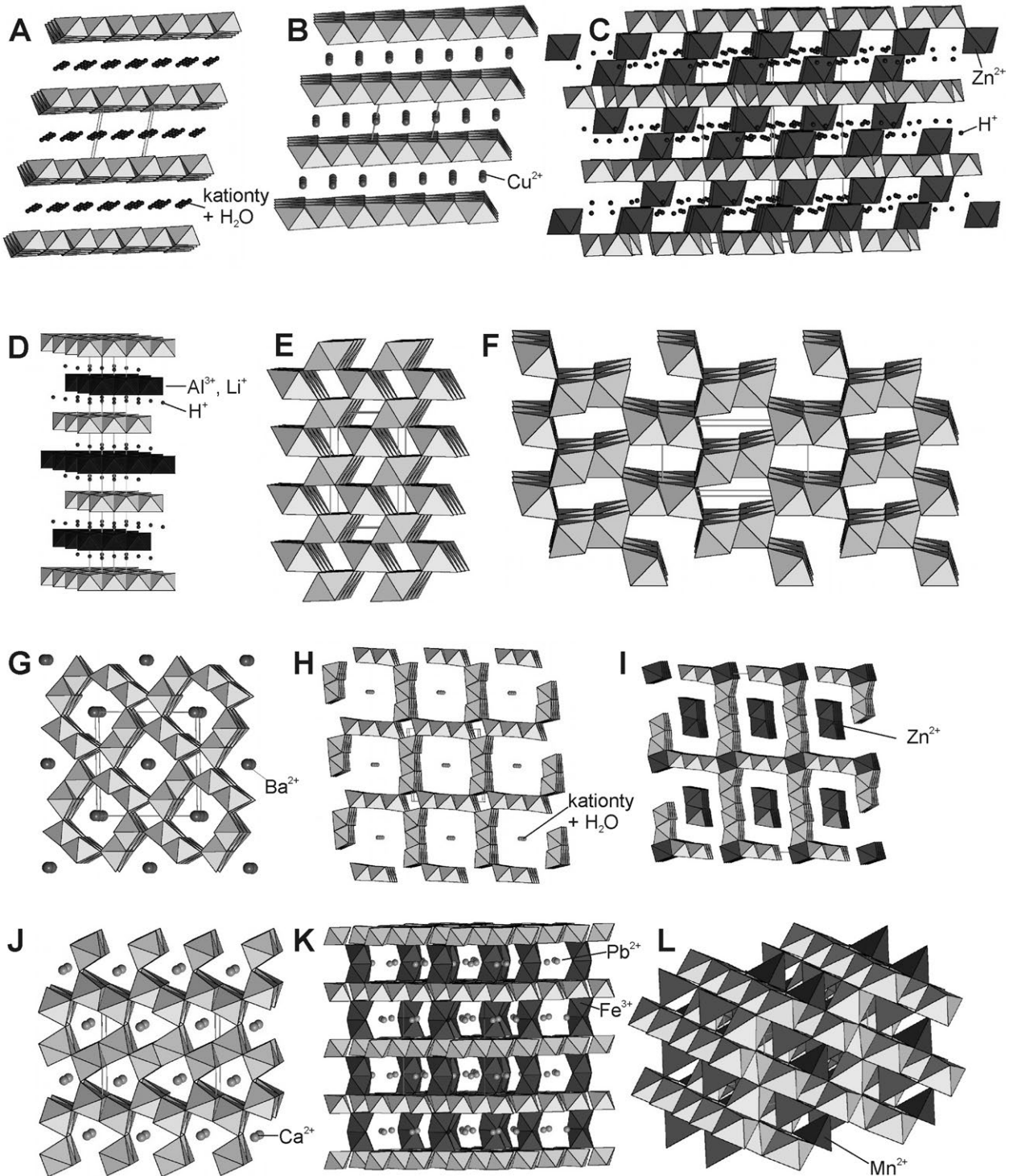
lová struktura a publikovaná difrakční data (Kim 1977) připomínají směs todorokitu a birnessitu. Lithioforit nemusí nutně obsahovat Li, jak je možné očekávat z platného vzorce (např. Vodyanitskii 2009, Rakhmanov et al. 1990). Řada Mn oxidů (např. birnessit, todorokit) obsahuje slabě vázané doplňkové kationty v mezivrstvi nebo uvnitř kanálových struktur. Chemická značka těchto prvků by měla podle pravidel IMA být součástí názvu a má se uvádět za názvem minerálů. U Mn oxidů to ale není jednoznačně taxonomicky ošetřeno a v literatuře, především materiálově zaměřené, se hojně objevují termíny jako Na-birnessit, Mg-birnessit (Lopano et al., 2007), sodný birnessit, hořečnatý birnessit atd. (Post a Veblen 1990). Moderně byla zpracována nomenklatura pouze u hollanditové super skupiny, respektive skupiny coronaditu (Biagioni et al. 2013).

### Krystalová struktura oxidických minerálů manganu

Alespoň základní rysy krystalových struktur jsou známy téměř u všech oxidů Mn. V řadě případů to ale nejsou kompletní strukturní data, stanovená na monokrystalech, ale poměrně vágní modely (např. ranciéit) nebo odhady (takanelit, nsutit, *buserit*, vernadit), založené na práškové difrakci. Pouze u janggunitu, cesarolitu a hydroheterolitu není známo o struktuře téměř nic. Rietveldova analýza práškových difrakčních dat, případně LeBailova nebo Pawleyova metoda „full profile fitting“ je proto ve většině případů použitelná alespoň pro ověření správnosti identifikace a pro ověření přítomnosti případných příměsí. Často ale bývá nutností řešit anizotropii velikosti částic. Nicméně u Mn oxidů rozhodně platí, že výsledkem práškové difrakce je ve většině případů pouze určení strukturního typu nebo modelu, ne konkrétního minerálu.

Mangan je ve svých oxidech a hydroxidech téměř výhradně oktaedricky koordinován. Výjimku tvoří spinelové struktury a jejich modifikace, ve kterých se může Mn nacházet i v tetraedrické koordinaci. Oktaedry jsou spojovány pomocí společných hran. Krystalové struktury oxidických minerálů manganu je možné rozdělit do tří skupin (Post 1999):

1. Minerály Mn s vrstevnatou strukturou (tzv. fylomanaganáty), tvořené vrstvami oktaedrů a s doplňkovými kationty nebo vodou v mezivrstvi. Zde můžeme vyčlenit strukturní typy se strukturou odvozenou od brucitu (obr. 1A,B), struktury s lithioforitovým typem struktur (obr. 1D), které obsahují v mezivrstvním prostoru kompletní vrstvy doplňkových kationtů a chalkofanitový typ struktur (obr. 1C), který obsahuje v mezivrstvi izolované polyedry doplňkových kationtů.
2. Minerály s kanálovou (= tunelovou) strukturou, kde ve struktuře jsou přítomné kanály s obsahem doplňkových kationtů nebo vodou. Strukturu je možno chápat také jako dva protínající se systémy vrstev oktaedrů. Kanálové struktury je možné členit podle velikosti kanálů, tj. podle počtu oktaedrů, které tvoří jejich stěny (obr. 1E-K). Odlišnou kanálovou strukturu vykazuje marokit (obr. 1J). Ten má trojboké kanály s atomy Ca v dutinách. Zenzénit vykazuje podle dostupných strukturních dat odlišný typ kanálové struktury  $2 \times 1$ . Oktaedry s obsahem Mn u něho vytvářejí vrstvy, propojené oktaedry s obsahem Fe (obr. 1K).
3. Minerály s kompaktními strukturami, bez kanálů nebo mezivrstevních prostor. Patří sem struktury typu spinelu (někdy částečně i distortovaného) (obr. 1L), struktury typu NaCl a několik dalších speciálních případů.



Obr. 1 Příklady strukturálních typů oxidických minerálů manganu. A - birnessit, B - crednerit, C - chalkofanit, D - lithioforit, E - manganit, F - ramsdellit, G - hollandit, H - todorokit, I - woodroffit, J - marokit, K - zenzénit, L - hausmannit.

### Problémy s identifikací oxidických minerálů manganu

U oxidických a hydroxidických minerálů manganu platí stejná pravidla pro identifikaci, jak je tomu všech ostatních minerálů, a to včetně pravidla o dominantním iontu, respektive dominantním valenčním stavu v každé strukturální pozici (Hatert a Burke 2008). K jednoznačné identifikaci je potřebné znát jak krystalovou strukturu (strukturální motiv), tak současně i chemické složení. Znalost pouze jednoho z těchto znaků může sloužit maximálně k urč-

ní určitého okruhu případných minerálů. Strukturální znaky bývají poněkud důležitější, neboť umožňují určit alespoň strukturální typ, ke kterému minerál patří.

Přírodní fáze ze skupiny oxidů manganu patří k nejhůře identifikovatelným minerálům. Je faktem, že materiálový výzkum u oxidů Mn se provádí téměř bez výjimky na syntetických fázích, neboť přírodní látky neposkytují záruku kvality. Důvodem identifikačních problémů bývá běžné izomorfní zastupování, často ve více strukturálních pozicích najednou (např. hollandit - kryptomelan). U pří-

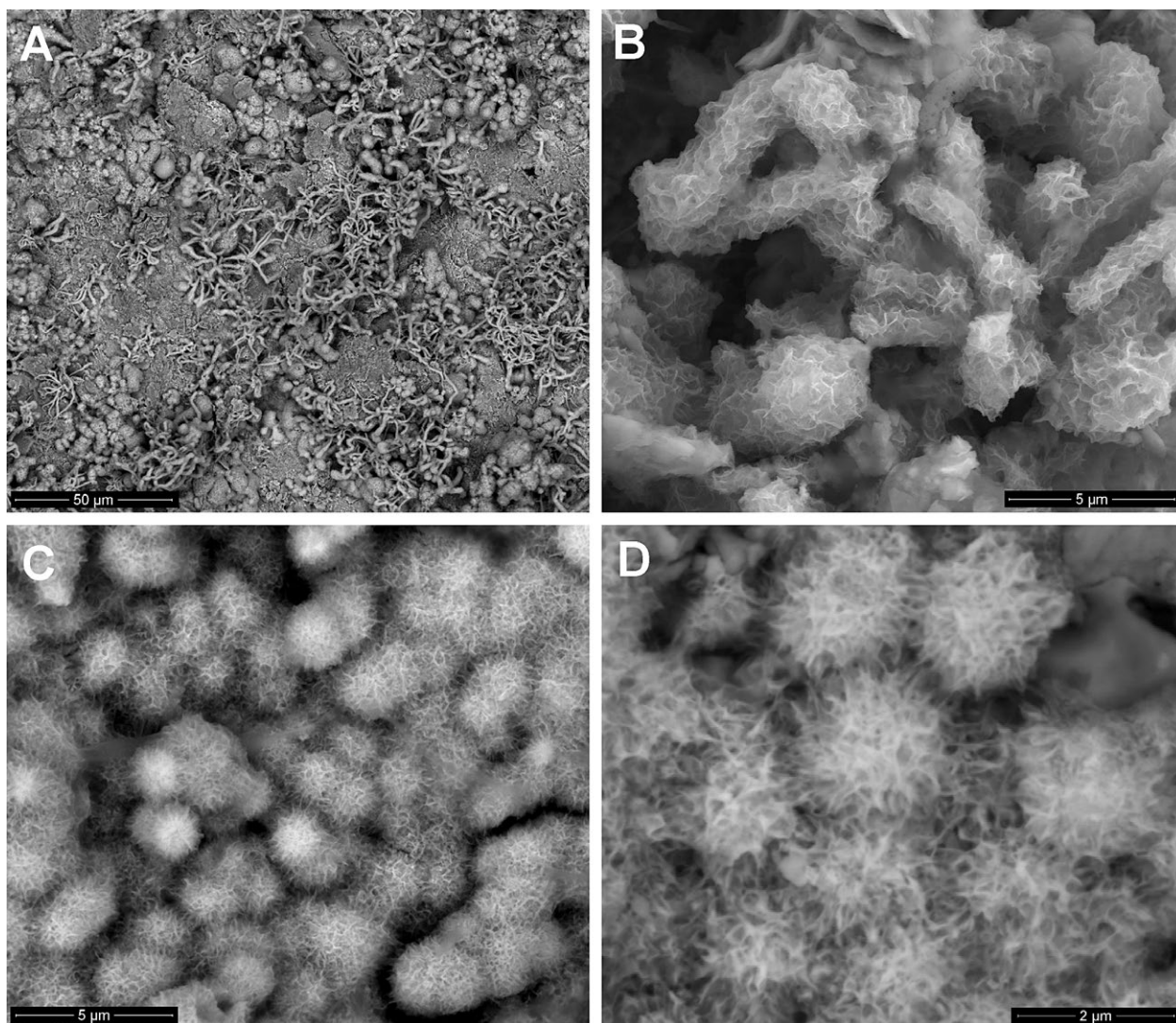
rodních fází se velmi často vyskytuje i velmi silně limitovaná krystalinita a běžným jevem je i vysoký stupeň tzv. „long range disorder“ těchto minerálů (to se týká především oxidů Mn, vznikajících v podmínkách zvětrávání). Často se v tomto ohledu zapomíná na skutečnost, že materiály, které neposkytují evidentní difrakce, nemusí být nutně strukturně amorfními. Stejně se chovají nanokrystalické materiály s velikostmi částic (krystalitů, koherentně difraktujících domén) srovnatelnými s vlnovou délkou použitého záření a látky s vysokým stupněm strukturního rozuspořádání. Z tohoto ohledu není například jasná definice minerálu manganogelu. I relativně špatně krystalované Mn oxidy, kontaminované i malým množstvím (nad cca 5 %) běžných, dobře krystalovaných horninotvorných minerálů, jsou často pomocí RTG difrakce prakticky neidentifikovatelné, neboť silně rozšířené difrakce Mn oxidů zanikají v pozadí.

Značný vliv má také výskyt ve směsích a to jak s jinými oxidy Mn, tak i s jinými běžnými minerály. Například u oxidů manganu s vrstevnatou strukturou (tzv. fylomanganáty) způsobuje značné identifikační potíže příměs jílových minerálů nebo slíd, neboť jejich difrakční linie se s li-

niemi oxidů manganu téměř dokonale kryjí. V neposlední řadě je potřeba uvést také běžně se vyskytující problémy s charakterem agregátů, které neumožňují přípravu leštěných preparátů pro SEM (např. dendrity nebo pěnovité agregáty). Některé tyto agregáty jsou pro elektrony až průsvitné (obr. 2). Elektronové mikroanalýzy pak poskytují spíše jen semikvantitativní výsledky.

Ani nejmodernější analytické postupy nemusí u oxidů Mn nutně vést ke spolehlivé identifikaci, zcela univerzální metoda vhodná na směsi nanokrystalických materiálů neexistuje. Například moderní metody jako je EXAFS/XANES jsou hojně používány pro charakterizaci syntetických oxidů Mn. U přírodních fází je použití problematické z důvodu silně omezeného plošného rozlišení (nehodí se na směsi). Obdobně je tomu i u řady dalších metod (IČ spektroskopie, Ramanova spektroskopie atd.).

Je možné navrhnout určitý postup identifikace, spočívající v kombinaci elektronové mikroanalýzy (stačí semikvantitativní analýza, EDS) a práškové RTG difrakce. Pomocí EDS se provede výběr případně přítomných minerálů na základě chemického složení, RTG difrakcí se následně eliminují neodpovídající strukturní typy. Tento



**Obr. 2** Příklady pěnovitých agregátů velmi obtížně fázově identifikovatelných oxidů Mn (patrně birnessit-Ca), které vznikají mikrobiálními procesy v puklinách na výchozech hornin. Obrazy zpětně odražených elektronů. Obr. 2 A, B pochází z lokality Bystrá, Kunčice pod Ondřejníkem (mazácké souvrství, pestře zbarvené prachovité jílovce), obr. 2 C, D pochází z lokality Vratimov (menilitové souvrství podslezské jednotky, opálové vápence). Podle EDS obsahují tyto Mn oxidy dominantní podíl MnO, minoritně Ca a v případě obr. 2C a 2D také NiO (cca 2 %). Foto D. Matýšek, 2016.



**Obr. 3** Černošedý ledvinitý agregát hollanditu z Vlčevsí. Velikost 4×2,5 cm. Sběrka Národního muzea Praha, foto J. Jirásek, 2017.



**Obr. 4** Šedý hroznovitý směsný agregát hollanditu a kryptomelanu z Lažánek. Velikost 8×5,5 cm. Sběrka MZM Brno, foto J. Jirásek, 2017.



**Obr. 5** Černý ledvinitý agregát lithioforitu z Míliny. Velikost 8×5 cm. Sběrka Národního muzea Praha, foto J. Jirásek, 2017.

postup je ale použitelný pouze na relativně homogenní vzorky bez významného množství příměsí. Pro vzorky dendritů nebo povlaků mikronových tlouštěk (obr. 2) se nehodí. V těchto případech je identifikace extrémně složitá, neboť obvykle vyžaduje HRTEM nebo jinou podobnou techniku.

### Výskyt oxidických minerálů manganu v České republice

Oxidické minerály manganu jsou z našeho území popisovány už od počátků mineralogických výzkumů. Například von Zepharovich (1873) uvádí z Čech a Moravy 1 výskyt manganitu, 1 výskyt *polianitu* (= pyrolusitu), 4 výskyty *psilomelanu*, 5 výskytů pyrolusitu a 2 výskyty *wadu*. Topografická mineralogie Čech vydávaná v letech 1957 až 1966 (Kratochvíl et al. 1966) uvádí 4 výskyty hausmannitu, 2 výskyty lithioforitu, 41 výskytů manganitu, 80 výskytů pyrolusitu, 3 výskyty *manganomelanu*, 107 výskytů *psilomelanu* a 103 výskytů *wadu*. Topografická mineralogie Moravy (Burkart 1953) popisuje 75 výskytů manganitu, 88 výskytů pyrolusitu, 11 výskytů *polianitu*, 61 výskytů *psilomelanu* a 24 výskytů *wadu*. Topografická mineralogie Moravy pro období 1940 až 1965 (Kruťa 1966) uvádí 12 výskytů manganitu, 8 výskytů pyrolusitu, 167 výskytů *manganomelanu*, 47 výskytů *psilomelanu* a 10 výskytů *wadu*. Topografická mineralogie Slezska (Kruťa 1973) zmiňuje 1 výskyt manganitu, 3 výskyty pyrolusitu, 151 výskytů *manganomelanu*, 2 výskyty *psilomelanu* a 6 výskytů *wadu*. I když se některé identické výskyty uvádějí pod názvy více obcí, je zřejmé, že jde o poměrně časté minerály.

Výše uvedené výskyty oxidických minerálů manganu popsané do 50. až 60. let 20. století je třeba považovat za pochybné, pokud nebyly potvrzeny novými analytickými pracemi. Je zřejmé, že v naprosté většině případů byla jejich identifikace založena zejména na makroskopickém vzhladu. I v případě dnes stále platných minerálních druhů (např. pyrolusit, manganit) není jisté, že jde opravdu o uvedený minerál. Dále je třeba vzít v potaz, že přibližně 40 % z námi uvažovaných oxidických minerálů manganu (tab. 1 a 2) byly popsány až po roce 1960.

Následující přehled obsahuje stručné popisy a geologické situace u výskytů oxidických minerálů manganu na území České republiky včetně odkazů na literaturu po roce 1960. Zařazeny jsou až na výjimky pouze publikované práce, v pořadí, v jakém byly publikovány. Seznam je řazen abecedně.

**Asbolan** bez analytických údajů uvádí Scharm (1995) v přehledu minerálů z oblasti uranových koncentrací v severo-



české části české křídové pánve. Minerál strukturně odpovídající asbolanu s vysokým obsahem Cu a nedostatkem Ni respektive Co (tj. „cuproasbolan“ nebo „lampadit“) uvádějí Skupien et al. (2016) z pestrých vrstev bašského vývoje z lokality Hukvaldy. Vytváří mikrokonkrece, složené z tabulek o tloušťce pod 1 mm a je doprovázen 0.7 a 1 Å fázemi (birnessit, todorokit a „buserit“). Minerály Mn vznikly oxidační transformací Mn bohatých karbonátů ve zbřidličnatých sedimentech. Až 200 µm široké zóny v agregátech hollanditu tvoří Co-bohatý asbolan na lokalitě Počepice na Sedlčansku. Určen byl pouze na základ chemické mikroanalýzy (Vrtiška et al. 2016).

**Birnessit** identifikoval Dadák (1975) na muzejním vzorku z lokality Chvaletice, kde minerál tvoří čokoládově hnědé zemité masy a kůry doprovázené goethitem. Zlatohorský wad z Modré štolý pomocí infračervené spektroskopie klasifikují jako birnessit Bulka a Zeman (1987). Název birnessit uvádí Cílek (1993) v dosti kontroverzním významu, a to jako skupinové označení pro rtg. amorfní černé Mn-oxidy vysrážené v důlních dílech (lokality Kutná Hora - Osel), vyskytující se jako povlaky na vápencových stěnách (lokality Rachačky, Koněpruské jeskyně, jeskyně BUML u Srbska), jako povlaky na křemeních (lokality Brdy - Tři trubky) a v říčních píscích starších teras (lokality Sulava u Černošic). Vzhledem k tomu, že určení spočívá pouze v analýze hlavních oxidů pomocí EDS, nelze tyto výskyty brát za ověřené. Stejná situace je i s popisem birnessitu z Boskovských dolomitových jeskyní (Cílek 1997).

**Cesárolit** tvoří velmi vzácné polokulovité agregáty o velikosti 20 až 40 µm v asociaci s karminitem a minerály řady beudantit-segnitit na haldách u Stříbrné štolý na Krupce. Určen byl pouze na základ chemické mikroanalýzy (Sejkora et al. 2009).

**Coronadit** zmiňuje Scharm (1995) bez analytických údajů v přehledu minerálů z oblasti uranových koncentrací v severočeské části české křídové pánve. Dále byl identifikován ve směsi s krystalickými agregáty pyrolusitu a kompaktními kůrami kryptomelanu v porézni křemenné žilovině na lokalitě Mariánská u Jáchymova. Bez analytických údajů ho odtud uvádí Ondruš et al. (1997) a Hloušek (2016). Coronadit bez bližších údajů popisují z metamanganolitu z Kojetic u Třebíče Novák a Škoda (2007). Nedokonale určený coronadit zmiňují Patočka a Leichmann (2013) z okolí Maršova.

**Hollandit** z křemen-hematit-barytové žíly Alena u Kovářské popisují (jako *psilomelan*) Hoffman et al. (1969). Bez analytických údajů jej jako nový minerál pro U-Zr mineralizaci v severočeské křídě uvádí Novák a Vavříň (1980). Hollandit doprovází lithioforit a kryptomelan? v manganové mineralizaci vyskytující se na dole č. 3 a haldách dolů č. 1 a 3 na lokalitě Hamr - viz lithioforit (Vavříň 1986). Hollandit byl prokázán v žilkách v puklině křemenného valounu v glaciofluvialních sedimentech u Písečné. Zóna zbarvená černé oxidickými minerály manganu, ze které valoun pochází, však kvůli malé krystalinitě tmelu neposkytla žádný prokazatelný minerál manganu (Zimák 1993). Starší hollanditové agregáty proniknuté mladším kryptomelanem popisují Litochleb et al. (1997) z Vlčevsi u Černovic. Tvoří celistvé a ledvinité agregáty o velikosti do 4 cm v dutinách křemenné žiloviny doprovázené *limonitem* (obr. 3). Z křemenné brekcie obsahující manganové rudy z oblasti Lažánek a Maršova popsali Exnar a Doubek (1998) hollandit a kryptomelan (obr. 4). Oba minerály tvoří nepravidelná zrna a vzájemně se střídající žilky a jsou vůči sobě ostře ohraničeny. Manganové minerály ze zdejší oblasti byly považovány za kobaltonosné, ho-

llandit však obsahuje pouze 0.05 *apfu* Co. Zaoblená zrna kryptomelan-hollanditu bez bližšího popisu a analytických dat uvádí z pyropových šterků Českého středohoří Moravec (2002). Hollandit bez bližších údajů popisují z metamanganolitu z Kojetic u Třebíče Novák a Škoda (2007). Nedokonale určený hollandit doprovází kryptomelan? a lithioforit? v goethitem tmelených konkrécích v kvartérních sedimentech na lokalitě Závada u Hlučína (Matýsek a Jirásek 2014). Hroznovité a kuličkovité agregáty hollanditu na křemenné žilovině zjistili v živcovém lomu Vysoký kámen u Krásna Pauliš et al. (2014). Zonální agregáty kryptomelanu a hollanditu až několik centimetrů velké pocházejí z puklin železné rudy na lokalitě Poniklá u Jilemnice (Jirásek et al. 2015). Ledvinité povlaky hollanditu s goethitem na křídových pískovcích těžných u Vyhnanova ve východních Čechách objevili Pauliš et al. (2015). Tenké povlaky s chemismem oscilujícím od hollanditu do kryptomelanu byly zjištěny na puklinách živcového lomu Vysoký kámen u Krásna. Doprovází je fosfáty uranulu a baryt (Jirásek et al. 2016). Hroznovité agregáty kryptomelanu až několik centimetrů velké pocházejí z křemenných žil v Pašovicích u Týna nad Vltavou a Dražiči u Bechyně (Minaříková et al. 2016). Hollandit doprovází kryptomelan, lithioforit a asbolan v koncentricky uspořádaných agregátech na lokalitě Počepice na Sedlčansku. Určen byl pouze na základ chemické mikroanalýzy (Vrtiška et al. 2016). Z haldy dolu Siebenbrüder v jáchymovském rudním revíru vyobrazuje hollandit Hloušek (2016).

**Jakobsit** popsali z kuklického pásma kutnohorského revíru z křemenné žíly s galenitem Hofman a Trdlička (1975). Nový výzkum Šreina a Pažouta (2002) prokázal, že se jedná o magnetit se zvýšeným obsahem MnO.

**Kryptomelan** byl určen jako hlavní manganový minerál u okolí Předního Arnoštova. Vyskytuje se zde ve dvou formách. První je tmel pískovců a slepenců zatlačující kalcit. Velikost jeho agregátů dosahuje max. 0.1 mm. Druhou formu tvoří výplně mladších tektonických poruch spolu s kalcitem a pyrolusitem. Zde se nachází v typických kolomorfních agregátech s koncentrickou i příčně stébelnatou stavbou s délkou stébel do 5 mm. Výjimečný je jeho lístkovitý vývoj s délkou lupínků do 2 cm. Tvoří také sazovité poprašky na kalcitu (Černý 1961). Baryem bohatý kryptomelan popisuje nepublikovaná práce Dadáka (1975) z rudních žil s U-mineralizací od Nové Vsi u Žďáru nad Sázavou. Není jasné, jestli se nejedná o později zmiňovaný manjiroit? z téže lokality. Ve stejné práci je popsán kryptomelan z Narysova u Příbrami, Dunajovic u Třeboně, Voltýřova u Předbořic a Zdislavi u Liberce. Na první z uvedených lokalit tvoří akumulace až 5 cm velké ve zvětřalé žule. Na druhé byl nalezen úlomek křemenné žiloviny s drobnými ledvinitými povlaky tohoto minerálu v neisté geologické pozici. Na třetí se vyskytl jako 1 - 2 mm velká zrna v pískovci s kaolinickým tmelem z vrtného materiálu. Jako kryptomelan byl přeúčen muzejní vzorek „vernaditu“ (viz vernadit) z Javoříčka na základě RTG a IČ analýzy (Kühn 1985). Kryptomelanem mohly být tvořeny některé zóny v agregátech hollanditu bohaté draslíkem v manganové mineralizaci na lokalitě Hamr - viz lithioforit (Vavříň 1986). Kryptomelan se vyskytuje jako hroznovité kůry prorůstající coronaditem na lokalitě Mariánská u Jáchymova. Jsou mladší než pyrolusit a vyskytují se v porézni křemenné žilovině. Bez jakýchkoli analytických údajů ho uvádí Ondruš et al. (1997) a Hloušek (2016). Starší hollanditové agregáty proniknuté mladším kryptomelanem popisují Litochleb et al. (1997) z Vlčevsi u Černovic. Tvoří celistvé a ledvinité agregáty



**Obr. 6** Černé kovově lesklé šupiny pyrofanitu z Chvaletic. Velikost 6×3.5 cm. Sbíрка Národního muzea Praha, foto J. Jirásek, 2017.



**Obr. 7** Šedý radiálně paprscitý pyrolusit z Předního Arnoštova. Velikost 5×4 cm. Sbíрка MZM Brno, foto J. Jirásek, 2017.



**Obr. 8** Šedé kovově lesklé podélně rýhované krystaly pyrolusitu z Horní Blatné. Velikost 3×2 cm. Sbíрка Národního muzea Praha, foto J. Jirásek, 2017.

o velikosti do 4 cm v dutinách křemenné žiloviny doprovázené *limonitem*. Stejní autoři zmiňují také analyzovaný kryptomelan z Bezděčína u Obrataně. Z křemenné brekcie obsahující manganové rudy z oblasti Lažánek a Maršova popsali Exnar a Doubek (1998) kryptomelan a hollandit (obr. 4). Oba minerály tvoří nepravidelná zrna a vzájemně se střídající žilky a jsou vůči sobě ostře ohraničeny. Manganové minerály ze zdejší oblasti byly považovány za kobaltonosné, kryptomelan však obsahuje pouze 0.06 *apfu* Co). Zaoblená zrna kryptomelan-hollanditu bez bližšího popisu a analytických dat uvádí z pyropových štěrků Českého středohoří Moravec (2002). Kryptomelan bez bližších údajů popisují z metamanganolitu z Kojetic u Třebíče Novák a Škoda (2006, 2007). Baryem bohatý kryptomelan tvoří několikacentimetrové agregáty na fluoritové žilovině z ložiska Vrchoslav (Pauliš et al. 2012). Nedokonale určený kryptomelan doprovází hollandit? a lithioforit? v goethitem tmelených konkréčních v kvartérních sedimentech na lokalitě Závada u Hlučína (Matýšek a Jirásek 2014). Zonální agregáty kryptomelanu a hollanditu až několik centimetrů velké z puklin železné rudy na lokalitě Poniklá u Jilemnice popisují Jirásek et al. (2015). Tenké povlaky s chemismem oscilujícím od kryptomelanu do hollanditu byly zjištěny na puklinách živcového lomu Vysoký kámen u Krásna. Doprovází je fosfáty uranilu a baryt (Jirásek et al. 2016). Koncentricky uspořádané agregáty do 1 mm velké tvoří kryptomelan doprovázený hollanditem, lithioforitem a asbolánem na lokalitě Počepice na Sedlčansku. Určen byl pouze na základ chemické mikroanalýzy (Vrtiška et al. 2016). Z haldy dolu Eliáš v jáchymovském rudním revíru vyobrazuje kryptomelan Hloušek (2016).

**Lithioforit** tvoří povlaky s ledvinitým povrchem (obr. 5), až 10 mm mocné polohy a výplně trhlin pískovce na vzorcích označených původně jako *wad* ze Svaté Dobrotivé (nově Zaječov) a Olešné (Dadák 1975, 1976). Lithioforit tvoří převažující část manganové mineralizace vyskytující se na dole č. 3 a haldách dolů č. 1 a 3 na lokalitě Hamr. Na dole byl zjištěn v dislokačním pásmu v limonitizovaných sericitických fylitech jako brekciovitá černá žíla o mocnosti do 20 cm. Je doprovázen křemenem, goethitem, hollanditem, kryptomelanem?, kutnohoritem a Mn-kalcitem. Na haldách se vyskytl spolu s hollanditem ve formě vtroušenin, povlaků a tenkých žilek v alterovaných granitoidech z podloží křídových sedimentů (Vavřín 1986). Zaoblená zrna lithioforitu bez bližšího popisu a analytických dat uvádí z pyropových štěrků Českého středohoří Moravec (2002). Šedočerné povlaky

lithioforitu na křemeni doprovázené metatorbernitem na ložisku Předbořice zjistili Vrtiška et al. (2013). Povlaky a ledvinité agregáty lithioforitu na křemeni a horninách v okolí pinek po staré těžbě rud u Žebrákova u Světla nad Sázavou bez analytických údajů publikoval Major (2015). Až 80 µm široké zóny v agregátech hollanditu tvoří lithioforit na lokalitě Počepice na Sedlčansku. Určen byl pouze na základ chemické mikroanalýzy (Vrtiška et al. 2016). Nedokonalé určený lithioforit doprovází hollandit? a kryptomelan? v goethitem tmelených konkrécích v kvartérních sedimentech na lokalitě Závada u Hlučína (Matýšek a Jirásek 2014). Mikroskopický lithioforit doprovázený todorokitem, lepidokrokitem a goethitem z puklin jílových hornin z Kunčic pod Ondřejníkem popisují Matýšek a Skupien (2015). Z haldy dolu Siebenbrüder v jáchymovském rudním revíru vyobrazuje lithioforit Hloušek (2016).

**Manganit** popisuje Dadák (1975) z ložiska Chvaletice, kde tvoří monominerální partie s reliktu Fe-bohatého rodochrozu. Prizmatické krystaly manganitu o délce několika milimetrů a ledvinité kůry na ploše do 2 cm<sup>2</sup> doprovázené kalcitem byly popsány ze spojovacího překopu spojujícího polymetalická ložiska Vrančice a Radětice (Litochleb et al. 2004). Velmi nevěrohodný je popis manganitu s pyrolusitem z Krasonic u Želetavy (Stránský et al. 2006). Mikroskopický manganit doprovázený pyrolusitem z puklin jílových hornin z lokality Soběšovice popisují Matýšek a Skupien (2015).

**Manjiroit** jako pravděpodobný Na-bohatý kryptomelan, který zmiňuje v nepublikované práci z Nové Vsi u Žďáru nad Sázavou Dadák (1975).

**Pyrofanit** tvoří tenké tabulovité až šupinaté krystaly velké do 10 mm a 0.X mm tenké v metamanganolitu na ložisku Chvaletice (obr. 6). Nachází se v křemenných žilách s Mn-bohatým karbonátem, pyritem, pyrhotinem, rodonitem, neotokitem a chalkopyritem (Žák 1967, 1978). Vzácně byl zjištěn pyrofanit s velmi vysokým obsahem Fe, blížíci se chemismem přechodu do ilmenitu, na uranovém ložisku Rožná v masivní baryt-hyalofán-sulfidické hornině (Kříbek et al. 1996). Jako akcesorický minerál v úlomcích metamanganolitu s převládajícím braunitem a spessartinem z Kojetic u Třebíče uvádí pyrofanit Novák a Škoda (2006).

**Pyrolusit** vzácně doprovází kryptomelan na kalcitových žilách na puklinách permských sedimentů v okolí Předního Arnoštova, nevyskytují se však nikdy přímo společně. Tvoří radiálně paprscité (obr. 7) a všesměrně stébelnaté a sloupečkovité agregáty krystalů bez terminálních ploch. Jednotlivá individua pyrolusitu dosahují velikosti do 10 × 2 mm (Černý 1961). Pyrolusit doprovázející ramsdellit, hematit a křemen v žilném pásmu u Bludné popisuje Neumann (1961). Pyrolusit doprovázený vernaditem (přeurčeným v roce 1985 Kühnem na kryptomelan) pochází z jediného balvanu nalezeného u Javoříčských jeskyní. Publikace ovšem neobsahuje žádná analytická data (Kvaček, Pfeiferová 1966). Krystaly a zrnité agregáty pyrolusitu v porézni křemenné žilovině byly nalezeny na lokalitě Mariánská u Jáchymova. Je starší než coronadit a kryptomelan. Bez jakýchkoli analytických údajů ho uvádí Ondruš et al. (1997) a Hloušek (2016). Pyrolusit je nejhojnějším manganovým minerálem na žíle Marie Terezie na Jelením vrchu u Horní Blatné. Tvoří žíly a žilky v křemeni. Bývá jehlicovitý, vláknitý, paprscitý, hrubě krystalický i masivní. Jeho krystaly dosahovaly až 1.5 cm (obr. 8). Jeho akumulace dosahovaly desítek centimetrů až prvních metrů. Je doprovázen ramsdellitem, který je pravděpodobně starší (Bufka a Velebil 2003). Velmi ne-

věrohodný je popis pyrolusitu s manganitem z Krasonic u Želetavy (Stránský et al. 2006). Příměs pyrolusitu v hollandit-kryptomelanových konkrucionálních agregátech z okolí Maršova zmiňují Patočka a Leichmann (2013). Mikroskopický pyrolusit doprovázený manganitem z puklin jílových hornin z lokality Soběšovice popisují Matýšek a Skupien (2015). Z haldy dolu Eliáš vyobrazuje pyrolusit Hloušek (2016).

**Ramsdellit** poprvé na našem území popsali v krátké zprávě Bernardová a Slánský (1960) z Horní Blatné a Přebuzi. Na obou lokalitách tvoří celistvé a tenké stébelnaté agregáty. Paralelně s touto prací identifikoval z Horní Blatné a z Bludné ramsdellit Neumann (1961). Ten uvádí z Blatné jeho soudečkovité krystaly až do velikosti 1.5 cm, z Bludné pak krátce sloupečkovité krystalky s pěkně vyvinutými bazálními plochami. Obě práce považují ramsdellit na žíle Marie Terezie na Jelením vrchu u Horní Blatné podobně běžný jako pyrolusit. Oba minerály se zde vyskytují se ve směsích i samostatně. Makroskopicky není odlišitelný od pyrolusitu (Bufka a Velebil 2003). Z haldy dolu Siebenbrüder v jáchymovském rudním revíru vyobrazuje ramsdellit Hloušek (2016).

**Todorokit** uvádí nepublikovaná práce Dadáka (1975) z lokality Červený Dvůr u Chvalšín, kde tvoří až 10 cm velké konkrce nalezené v průzkumných rýhách na grafit. Ve stejné práci je popsán jako ojedinělý povlak z oxidační zóny polymetalického ložiska Michalovy Hory. Todorokit tvoří stromečkovité a keříčkovité agregáty do 2.5 cm složené z nepravidelných lupínků u Budišova nad Budišovkou. V hydrotermální žíle prorážející klastické sedimenty spodního karbonu ho doprovází kalcit a Fe-bohatý dolomit (Staněk 1988). Drobné radiální a kulovité agregáty todorokitu byly zjištěny v mohutné kalcitové žíle v lomu Čertovy schody u Koněprus (Zeman et al. 1997). Zmínka o identifikaci baryem bohatého todorokitu z Oltyně u Tábora (Litochleb et al. 2007) neobsahuje žádné analytické podrobnosti. Hroznovité agregáty todorokitu do 15 mm velké pocházejí z dutin grafitové polohy na ložisku Lazec v jižních Čechách (Novák, Pauliš 2000). Todorokit nebo jemu strukturně blízký minerál byl identifikován ve ferrihydritových krápnících ve stařinách grafitového dolu Václav u Blížné (Filip 2009). Černé povlaky a až několik milimetrů mocné žilky todorokitu v křemenné žilovině byly zjištěny na ložisku Zálesí (Pauliš et al. 2005). Mikroskopický todorokit doprovázený lithioforitem, lepidokrokitem a goethitem z puklin jílových hornin z Kunčic pod Ondřejníkem popisují Matýšek a Skupien (2015). Z lokality Mariánská u Jáchymova vyobrazuje todorokit Hloušek (2016).

**Vernadit** doprovázející pyrolusit pochází z jediného balvanu nalezeného u Javoříčských jeskyní. Publikace Kvačka a Pfeiferové (1966) ovšem neobsahuje žádná analytická data. Pravděpodobně identický materiál deponovaný ve sbírkových fondch Moravského zemského muzea v Brně byl ovšem přeurčen jako kryptomelan (Kühn 1985). Vernadit jako černý zemitý tmel pískovce z karbonických pískovců a slepenců z lokality Křivce u Bezdržic popisují Novák et al. (1980).

**Wickmanit** - zmínky o výskytu tohoto minerálu ze skarnového ložiska Zlatý kopec u Jáchymova bez bližších údajů uvádí Bernard (1981). Šrein et al. (1999) zaznamenávají, že naprostá většina analýz zdejšího materiálu ovšem má převahu hořečnatého členu, tj. schoenfliesitu.

**Woodruffit** uvádí Čílek (1993) jako skupinové označení pro rtg. amorfní černé Mn-oxidy bohaté Zn vysrážené ve formě sférolitických agregátů („perel“) na počtvě důlních děl v Kutné Hoře - Kaňku a dědičné stoly v Příbra-

mi. Vzhledem k tomu, že určení spočívá pouze v analýze hlavních oxidů pomocí EDS, nelze tyto výskyty brát za ověřené. Určení je značně kontroverzní, neboť minerál woodruffit má jednoznačnou definici (Post et al., 2003), která neodpovídá amorfní fázi.

### Diskuse a závěr

Primární oxidické minerály manganu jsou v přírodě poměrně vzácné, i když jejich akumulace mohou dosahovat ložiskového významu. Daleko častější jsou výskyty sekundárních minerálů této skupiny, které představují finální produkty zvětvování mangan obsahujících fází. Za povrchových tlaků a teplot se ve vodě dobře rozpustné ionty  $Mn^{2+}$  oxidují na trojmocné a čtyřmocné ionty, které díky velmi malé rozpustnosti tvoří stabilní minerály a kumulují se ve vrchních částech zvětvovacích profilů hornin i mineralizovaných těles. Významná je pravděpodobně i aktivita živých organismů, které se mohou podílet na vzniku těchto minerálů (např. Tebo et al., 2004). Z mikrobiálních kultur v médiích s obsahem Mn je znám vznik Mn oxidů, které odpovídají více nebo méně uspořádanému birnessitu, případně až vernaditu (např. Feng et al., 2010). Ty v souladu s Ostwaldovými pravidly následně rekrystalují, obvykle na todorokitové fáze (Feng et al., 2015) nebo kryptomelan (Grangeon et al. 2015).

Na území České republiky se oxidické minerály manganu vyskytují poměrně často. Většina jejich popsáných výskytů ale zatím nebyla určena moderními mineralogickými metodami a zůstávají pod neplatnými skupinovými názvy jako *psilomelan* a *wad*. Z literární rešerše vyplývá, že počty spolehlivě určených fází na našem území s publikovanými analytickými údaji jsou následující: asbolan - 2 lokality, birnessit - 2 lokality, cesàrolit - 1 lokalita, hollandit - 11 lokalit, kryptomelan - 13 lokalit, lithioforit - 6 lokalit, manganit - 3 lokality, pyrofanit - 2 lokality, pyrolusit - 4 lokality, ramsdellit - 3 lokality a todorokit - 7 lokalit.

### Poděkování

Vznik tohoto článku byl finančně podpořen Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci projektu SGS SP2017/22. Děkujeme dvěma anonymním recenzentům za připomínky, které vedly ke zkvalitnění textu. Dále děkujeme pracovníkům Mineralogicko-petrografického oddělení Moravského zemského muzea v Brně (jmenovitě RNDr. Stanislavu Houzarovi, Ph.D.) a pracovníkům Mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze (jmenovitě Mgr. Daliboru Velebilovi) za svolení a pomoc s fotografickou dokumentací vzorků z muzejních fondů.

### Literatura

- ALLÈGRE CJ, POIRIER JP, HUMLER E, HOFMANN AW (1995) The chemical-composition of the Earth. *Earth Planet Sc Lett* 134: 515-526
- BERNARDOVÁ E, SLÁNSKÝ E (1960) Výskyt ramsdellitu ( $MnO_2$ ) v Československu. *Věst Ústř Úst geol* 35:153-154
- BERNARD JH (1981) Minerály rudnonosných hydrotermálních procesů: Český masív. In: Bernard JH (ed.) *Mineralogie Československa* 186-343. Academia, Praha
- BIAGIONI C, CAPALBO C, PASERO M (2013) Nomenclature tunings in the hollandite supergroup. *Eur J Mineral* 25:85-90
- BUFKA A, VELEBIL D (2003) Manganová mineralizace žíly Marie Terezie u Horní Blatné v Krušných horách. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 11:100-113
- BULKA V, ZEMAN J (1987) Sorpční vlastnosti alofanů, limonitu a wadu ze zlatohorských ložisek. *Scripta Fac Sci Nat Univ Purk Brun* 17:247-258
- BURKART E (1953) *Moravské nerosty a jejich literatura*. 1-1008, Nakladatelství Československé akademie věd, Praha
- BURNS RG, BURNS VM, STOCKMAN HW (1983) A review of the todorokite-buserite problem: implications to the mineralogy of marine manganese nodules. *Am Mineral* 68:972-980
- CÍLEK V (1993) Birnessitové krápníky, „jeskynní perly“ a další formy výskytu oxidických Mn-minerálů v jeskyních a starých dolech. In: Cílek V (ed.) *Krasové sedimenty* 91-93. Česká speleologická společnost & Geologický ústav AV ČR, Praha
- CÍLEK V (1997) Birnessit, kaolinit a opál z Bozkovských dolomitových jeskyní. *Příroda: sborník prací z ochrany přírody* 9:86-87
- CORATHERS LA (2016) Manganese. In: *Mineral Commodity Summaries 2016*, 106-107. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia
- ČERNÝ P (1961) Kryptomelan a pyrolusit od Předního Arnoštova. *Acta Mus Moraviae, Sci nat* 46:33-38
- DADÁK V (1975) Oxidické minerály manganu z lokalit Českého masívu. Kandidátská disertační práce, Ústav pro výzkum rud, Praha
- DADÁK V (1976) Nálezy lithioforitu v Barrandienu. *Čas Mineral Geol* 21:409-416
- DANIEL C, BESENHARD JO (2011) *Handbook of battery materials*. 2<sup>nd</sup> edition. 1-1023, Wiley-VCH
- DEPOWSKI E, KOTLIŃSKI R, RÜHLE E, SZAMALEK K (1998) *Surwce mineralne mórz i oceanów*. 1-384, Scholar, Warszawa
- DRITS VA, LANSON B, GAILLOT A-C (2007) Birnessite polytype systematics and identification by powder X-ray diffraction. *Am Mineral* 92:771-788
- DRITS VA, LANSON B, GORSHKOV AI, MANCEAU A (1998) Substructure and superstructure of four-layer Ca-exchanged birnessite. *Am Mineral* 83:97-118
- DUNN PJ, RAMIK RA (1984) Magnussonite: new chemical data, and occurrence at Sterling Hill, New Jersey, and new data on a related phase from the Brattfors mine, Sweden. *Am Mineral* 69:800-802
- EXNAR P, DOUBEK Z (1998) Hollandit a kryptomelan z oblasti Lažánek a Maršova u Tišnova. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 6:175-177
- FENG XH, ZHU MQ, GINDER-VOGEL M, NI CY, PARIKH SJ, SPARKS DL (2010): Formation of nano-crystalline todorokite from biogenic Mn oxides. *Geochim Cosmochim Acta* 74:3232-3245
- FENG X, ZHAO H, LIU F, CUI H, TAN W, LI W (2015) Transformation from phyllo-manganates to todorokite under various conditions: A review of implication for formation pathway of natural todorokite. In: Feng X, Li W, Zhu M, Sparks DL (eds.) *Advances in the environmental biogeochemistry of manganese oxides* 107-134. ACS Symposium Series 1197, American Chemical Society, Washington, D.C.
- FERRAILOLO JA (2017) Nickel-Strunz Classification. Přístup 7. ledna 2017 na adrese <http://www.mindat.org/strunz.php>
- FILIP J (2009) Hydratované oxidy železa a manganu z dolu Václav v Bližné. *Minerál* 17:311-315
- GIOVANOLI R (1980) Vernadite is random-stacked birnessite - A discussion of the paper by Chukhrov, F.V. et al - Contributions to the mineralogy of authigenic manganese phases from marine manganese deposits. *Miner Deposita* 15:251-253

- GIOVANOLI R (1985) A review of the todorokite-buserite problem: implications to the mineralogy of marine manganese nodules: discussion. *Am Mineral* 70:202-204
- GOTTESMANN W, GOTTESMANN B, SEIFERT W, UNGER H (2015) The jacobsite-magnetite series at the Tumurtijn-ovoo Fe-Mn-Zn skarn deposit, Mongolia. *N Jb Miner Abh* 192:289-306
- GRANGEON S, FERNANDEZ-MARTINEZ A, WARMONT F, GLOTER A, MARTY N, POULAIN A, LANSON B. (2015) Cryptomelane formation from nanocrystalline vernadite precursor: a high energy X-ray scattering and transmission electron microscopy perspective on reaction mechanisms. *Geochem Trans* 16:12
- HATERT F, BURKE EAJ (2008) The IMA-CNMNC dominant-constituent rule revised and extended. *Can Mineral* 46:717-728
- HEY MH (1982) International Mineralogical Association: Commission on New Minerals and Mineral Names. *Mineral Mag* 46:513-514
- HLOUŠEK J (2016) Jáchymov = Joachimsthal: Jáchymov, horský urbanistický skvost, který o návštěvníky nestojí... Díl II. Kateřina Hloušková, Jáchymov
- HOFFMAN V, CHRT J, TRDLIČKA Z (1969) Psilomelan z Kovářské u Přisečnice. *Čas Mineral Geol* 14:267-272
- HOFFMAN V, TRDLIČKA Z (1975) Jakobsit z Kutné Hory - nový nerost pro ČSSR. *Čas Mineral Geol* 20:427
- CHUKHROV FV, GORSHKOV AI (1980) Vernadite is random-stacked birnessite, Reply to R. Giovanoli's comment. *Miner Deposita* 15:255-257
- CHUKHROV FV, GORSHKOV AI, DRITS VA, SVITSOV AV, USPENSKAYA TY, SAKHAROV BA (1984) Structural models and method of study of buserite. *Izv Akad Nauk SSSR, Ser geol* 10:65-74
- JIANG S, KIM D-G, KIM J, KO S-O (2011) Characterization of the biogenic manganese oxides produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1. *Environ Eng Res* 15:183-190
- JIRÁSEK J, MATÝSEK D, ŠKODA R, SKUPIEN P (2016) Fosfáty a doprovodné minerály z živcového lomu Vysoký kámen u Krásna, Česká republika. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 24:80-94
- JIRÁSEK J, MATÝSEK D, VACULÍKOVÁ L, SIVEK M (2015) Hollandit a kryptomelan z Poniklé u Jilemnice, Česká republika. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 23:103-108
- KIM SJ (1977) Janggunite, a new manganese hydroxide mineral from the Janggun mine, Bonghwa, Korea. *Mineral Mag* 41:519-523
- KIM SJ (1991) New characterization of takanelite. *Am Mineral* 76:1426-1430
- KONHAUSER K (2015) Základy geomikrobiologie. 1-319, Univerzita Komenského, Bratislava
- KRATOCHVÍL J, TUČEK K, ŠVENEK J, LÁZNIČKA P, PACOVSKÁ E, ČECH V (1966) Topografická mineralogie Čech VIII Rejstřík. 1-727, Academia, Praha
- KRUŽA T (1966) Moravské nerosty a jejich literatura 1940 - 1965. 1-379, Moravské museum v Brně, Brno
- KRUŽA T (1973) Slezské nerosty a jejich literatura. 1-414, Moravské muzeum v Brně, Brno
- KŘÍBEK B, HLADÍKOVÁ J, ŽÁK K, BENDL J, PUDILOVÁ M, UHLÍK Z (1996) Barite-hyalophane sulfidic ores at Rožná, Bohemian Massif, Czech Republic: Metamorphosed black shale-hosted submarine exhalative mineralization. *Econ Geol* 91:14-35
- KŮHN P (1985) Domnělý vernadit (= kryptomelan) z Javoříčka. *Čas Morav Muz v Brně* 70:25-29
- KVAČEK M, PFEIFEROVÁ A (1966) Identifikace Mn-oxidů z Javoříčka. *Zpr Vlastivěd Úst v Olomouc, Odb přír Věd* 129:1
- LAZNICKA P (2010) Giant metallic deposits: Future sources of industrial metals. 2<sup>nd</sup> edition. 1-949, Springer, Berlin
- LEVINSON AA (1961) Poorly crystallized, low baryum, psilomelane-type mineral. *Am Mineral* 46:355-363
- LITOCHEB J, SEJKORA J, JINDRA J (2004) Manganit z vrančicko-radětického polymetalického revíru (střední Čechy). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 12:102-107
- LITOCHEB J, SEJKORA J, ŠREIN V (2007) Hollandit a kryptomelan z Vlčevsi u Černovic. *Minerál* 15:47-50
- LOPANO C, HEANEY PJ, POST JE, HANSON J, KOMARNENI S (2007) Time-resolved structural analysis of K- nad Ba-exchange reactions with synthetic Na-birnessite using synchrotron X-ray diffraction. *Am Mineral* 92:380-387
- MAJOR J (2015) Nová lokalita lithioforitu v České republice. *Minerál* 23:525-526
- MANCEAU A, GORSHKOV AI, DRITS VA (1992a) Structural chemistry of Mn, Fe, Co, and Ni in manganese hydrous oxides: Part I. Information from XANES spectroscopy. *Am Mineral* 77:1133-1143
- MANCEAU A, GORSHKOV AI, DRITS VA (1992b) Structural chemistry of Mn, Fe, Co, and Ni in manganese hydrous oxides: Part II. Information from EXAFS spectroscopy and electron and X-ray diffraction. *Am Mineral* 77:1144-1157
- MASON B (1943) Alpha-vredenburgite. *Geol Fören Förh- and* 65:263-270
- MATÝSEK D, JIRÁSEK J (2014) Železité konkrece z pískovny Závada u Hlučína (Slezsko, Česká republika). *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 99:91-96
- MATÝSEK D, SKUPIEN P (2015) The origin of native selenium microparticles during oxidation of sideritic mudstones in the Veřovice Formation (Outer Western Carpathians). *Geol Carpath* 66:303-310
- MCDONOUGH WF (1998) Earth's core. In Marshall CP, Fairbridge RW (eds.) *Encyclopedia of geochemistry* 151-156. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- McKEOWN DA, POST JE (2001) Characterization of manganese oxide mineralogy in rock varnish and dendrites using X-ray absorption spectroscopy. *Am Mineral* 86:701-713
- MINAŘIKOVÁ A, MATÝSEK D, JIRÁSEK J, WELSER P, ZIKES J (2016) Kryptomelan z jihočeských křemenných žil. *Minerál* 24:269-271
- MORAVEC B (2002) Mineralogie pyropových štěrků Českého středohoří. *Minerál* 10:243-250
- NEUENDORF KKE, MEHL JR JP, JACKSON JA (eds.) (2005) *Glossary of geology*. 5th edition. 1-800, American Geological Institute, Alexandria, Virginia
- NEUMANN J (1961) Fe-Mn ložiska na křemenných žilách v okolí Horní Blatné. Diplomová práce, Přírodovědecká fakulta Karlovy university, Praha
- NOVÁK F, MALEC J, JANSÁ J (1980) Mineralogie zlatonosných fosilních rozsypů v okolí Křivců u Bezdržic v západních Čechách. *Informační zpravodaj - Nerostné suroviny* 12:1-58
- NOVÁK F, PAULÍŠ P (2000) Todorokit z grafitového ložiska Lazec, sz. od Českého Krumlova. *Sbor Jihočes Muz v Čes. Budějovicích, Přír Vědy* 40:15-19
- NOVÁK F, VAVŘÍN I (1980) Mineralogie uran-zirkoniové mineralizace v severočeské křídě. *Sbor geol Věd, Ř LG* 21:47-82

- NOVÁK M (1991) Manganese-rich rocks from Kojetice near Třebíč, western Moravia; a preliminary report. *Acta Mus Moraviae, Sci nat* 76:279-280
- NOVÁK M, ŠKODA R (2006) Unikátní minerální asociace v metamanganolitech z Kojetic u Třebíče. *Minerál* 14:451-454
- NOVÁK M, ŠKODA R (2007) Mn<sup>3+</sup>-rich andalusite to kanonite and their breakdown products from metamanganolite at Kojetice near Třebíč, the Moldanubian Zone, Czech Republic. *J Czech Geol Soc.* 52:161-167
- ONDRUŠ P, VESELOVSKÝ F, HLOUŠEK J, SKÁLA R, VAVŘIN I, FRÝDA J, ČEJKA J, GABAŠOVÁ A (1997) Secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. *J Czech Geol Soc* 42:3-69
- PATOČKA M, LEICHMANN J (2013) Limonitizované kvarcitty s Fe-Mn-Ba-Co zrudněním ve svratecké klenbě moravika jižně od Maršova u Tišnova. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 98:115-140
- PAULIŠ P, KOPISTA J, JEBAVÁ I (2012) Bariem bohatý kryptomelan z Vrchoslavi u Teplic. *Minerál* 20:206-208
- PAULIŠ P, LUDVÍK J, POUR O, MALÍKOVÁ R (2014) Hollandit z Vysokého Kamene u Krásna. *Minerál* 22:530-532.
- PAULIŠ P, NOVÁK F, ŠEVČU J, ŠKODA R, NĚMEC Z, ADAM M (2005) Nové sekundární minerály z uranového ložiska Zálesí v Rychlebských horách. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 13:179-185
- PAULIŠ P, POUR O, LAUFEK F, KOŤÁTKO L, RUS P (2015) Hollandit z pískovcového kamenolomu Vyhnánov u Koutova. *Minerál* 23:511-516
- POST JE (1999) Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc Natl Acad Sci USA* 96:3447-3454
- POST JE, HEANEY PJ (2004) Neutron and synchrotron X-ray diffraction study of the structures and dehydration behaviors of ramsdellite and "groutellite". *Am Mineral* 89:969-975
- POST JE, HENEY PJ, CAHILL CL, FINGER LW (2003) Woodruffite: A new Mn oxide structure with 3 × 4 tunnels. *Am Mineral* 88:1697-1702
- POST JE, VELEBN DR (1990) Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method. *Am Mineral* 75:477-489
- POTTER RM, ROSSMAN GR (1979) Mineralogy of manganese dendrites and coatings. *Am Mineral* 64:1219-1226
- RADTKE AS, TAYLOR CM, HEWETT DF (1967) Aurorite, argentinian todorokite, and hydrous silver-bearing lead manganese oxide. *Econ Geol* 62:186-206
- RAKHMANOV VP, ANDRUSHCHENKO PF, VYALSOV LN, SOKOLOVA GV, TSEPIN AI (1990) Lithium-free lithiophorite from the Upper Riphean sediments of Salair. *Int Geol Rev* 32:302-317
- RUDNICK RL, GAO S (2003) Composition of the continental crust. In Heinrich DH, Karl KT (eds.) *Treatise on Geochemistry* 1-64. Pergamon, Oxford
- SANTELLI CM, WEBB SM, DOHNALKOVA AC, HANSEL CM (2011) Diversity of Mn oxides produced by Mn(II)-oxidizing fungi. *Geochim Cosmochim Acta* 75:2762-2776
- SEJKORA J, ŠKOVÍRA J, ČEJKA J, PLÁŠIL J (2009) Cu-rich members of the beudantite-segnite series from the Krupka ore district, the Krušné hory Mountains, Czech Republic. *J Geosci* 54:355-371
- SCHARM B (1995) Přehled minerálů nalezených v oblasti uranových koncentrací v severočeské křídě. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 3:169-172
- SKUPIEN P, MATÝSEK D, BOOROVÁ D, PAVLUŠ J, DOUPOVCOVÁ P (2016) Pestré vrstvy svrchní křídly v bašském vývoji slezské jednotky. *Geosci Res Rep A* 49:203-208
- SMITH DGW, NICKEL EH (2007) A system of codification for unnamed minerals: Report of the Subcommittee for Unnamed Minerals of the IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification. *Can Mineral* 45:983-1055
- STANĚK S (1988) Nález todorokitu v lomu Milíře na Kružberské přehradě (moravskoslezský kuhl). *Sborník GPO* 34:131-139
- STRÁNSKÝ K, KRÍŽEK K, KRIVÁNKOVÁ B (2006) Manganová ruda z Krasonic u Želetavy. *Minerál* 14:125-129
- ŠVOBODA J (ed.) (1983a) *Encyklopedický slovník geologických věd*, 1. svazek A-M. 1-920, Academia, Praha
- ŠVOBODA J (ed.) (1983b) *Encyklopedický slovník geologických věd*, 2. svazek N-Ž. 1-852, Academia, Praha
- ŠREIN V, PAŽOUT R (2002) Příspěvek k mineralogii kutnohorského rudního revíru: Mn magnetit, Cr muskovit, chromit. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 10:290-293
- ŠREIN V, ŠTASTNÝ M, ŠREINOVÁ B, LANGROVÁ A, LITOCHEB J, HOUZAR S (1999) Nové výsledky výzkumu skarnů Českého masivu. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 7:221-225
- TEBO BM, BARGAR JR, CLEMENT BG, DICK GJ, MURRAY KJ, PARKER D, VERITY R, WEBB SM (2004) Biogenic manganese oxides: properties and mechanisms of formation. *Annu Rev Earth Pl Sc* 32:287-328
- THE NEW IMA LIST OF MINERALS (2017) Přístup 1. června 2017 na adrese [http://ima-cnmnc.nrm.se/IMA\\_Master\\_List\\_%282017-03%29.pdf](http://ima-cnmnc.nrm.se/IMA_Master_List_%282017-03%29.pdf)
- VAVŘIN I (1986) Manganová mineralizace v podloží křídly z okolí Hamru u České Lípy. *Sbor Severočes Muz, přír Vědy* 15:165-179
- VILLALOBOS M, BARGAR J, SPOSITO G (2005) Trace metal retention on biogenic manganese oxide nanoparticles. *Elements* 1:223-226
- VON ZEPHAROVICH VR (1873) *Mineralogisches Lexicon für das Kaiserthum Österreich*, II. Band 1858-1872. 1-436, Wilhelm Braumüller, Wien
- VODYANITSKII Yu N (2009) Mineralogy and geochemistry of manganese: A review of publications. *Eurasian Soil Sc* 42:1170-1178
- VRTIŠKA L, LOUN J, MALÍKOVÁ R, SEJKORA J (2016) Fluorwavelit a variscit z Počepic u Sedlčan (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 24:285-297
- VRTIŠKA L, SEJKORA J, NOVÁKOVÁ H, VAŠINOVÁ GALIOVÁ M (2013) Metatorbernit a lithioforit z uranového ložiska Předbořice (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 21:240-248
- ZEMAN A, SUCHÝ V, MELKA K (1997) Složení a původ černých kůr na stěnách krasových dutin ve Velkolomu Čertovy schody u Koněprus. *Zpr geol Výzk v Roce* 1996 30:138-140
- ZIMÁK J (1993) Hollandit z Písečné u Jeseníku. *Čas Slez Muz Opava (A)* 42:175-177
- ŽÁK L (1967) Find of pyrophanite and melanophlogite in Chvaletice (E. Bohemia). *Čas Mineral Geol* 12:451-452
- ŽÁK L (1978) Mineralogie chvaletického ložiska. *Acta Univ Carol, Geol* 22:457-471