

Oxidické minerály manganu z jihomoravských andezitoidních hornin (Západní Karpaty)

Oxide manganese minerals from the Southern Moravian andesitic rocks (Western Carpathians)

JAKUB JIRÁSEK^{1)*}, DALIBOR MATÝSEK²⁾ A ANETA MINAŘÍKOVÁ¹⁾

¹⁾Centrum ENET & Katedra 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

²⁾Institut čistých technologií těžby a užití energetických surovin; Katedra 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 (2018) Oxidické minerály manganu z jihomoravských andezitoidních hornin (Západní Karpaty). Bull Mineral Petrolog 26(2): 168-175. ISSN 2570-7337

Abstract

In the Tertiary andesitic rocks from the Outer Western Carpathians (ca. 15 to 11 Ma) several dikes and sills were opened for construction material extraction. Four studied samples containing manganese oxides came from the still operating Bučnick Quarry near Komňa village (GPS N 48° 58.767' E 017° 47.480') and abandoned U Kyselky (Sauerbrunn) Quarry at Nezdenice (N 49° 00.594' E 017° 45.313'). All of them were collected during the second half of the 20th century and are deposited in the Museum of the South-eastern Moravia (Zlín). Samples from the Bučnick Quarry form loose botryoidal aggregates of manganese minerals up to several centimetres large or fillings of fissures in the hydrothermally altered andesitic rock. Sample from the Nezdenice Quarry is formed by a brownish-black powder mixed with few goethite ochre particles. X-ray powder diffraction analysis proved mixtures of manganese oxides in all cases: birnessite with todorokite from Nezdenice and birnessite, todorokite, ranciéite, and possibly also vernadite from Bučnick. Very small size of the crystal domains can be interpreted from the diffractograms, resulting from the poor crystallinity of mineral phases. Strong texturation of the powdered samples emphasizes structural planes 001 and 002 in the record. Electron microscopy shows mostly sphaerulitic aggregates, frequently with concentric zoning caused by both irregular Ba and Zn distribution and the distribution of empty spaces between the extremely thin and twisted mineral lamellae. Average birnessite chemical formula from WDS is $\text{Na}_{0.012}\text{K}_{0.022}\text{Ca}_{0.096}\text{Sr}_{0.002}\text{Ba}_{0.104}\text{Fe}_{0.004}\text{Mg}_{0.047}\text{Zn}_{0.002}(\text{Al}_{0.034}\text{Si}_{0.012}\text{Mn}^{3.75+})_{1.949}\text{O}_4 \cdot 1.462\text{H}_2\text{O}$. Average formulae of todorokite samples are $(\text{Ca}_{0.241}\text{K}_{0.132}\text{Na}_{0.091}\text{Mg}_{0.121}\text{Ba}_{0.017}\text{Sr}_{0.017}\text{Zn}_{0.244}\text{Pb}_{0.002})_{\Sigma 0.918}(\text{Mn}^{4+})_{5.518}\text{Al}_{0.065}\text{Fe}^{3+}_{0.009}\text{Si}_{0.024}\text{O}_{12.000} \cdot 2.800\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Ca}_{0.255}\text{K}_{0.106}\text{Na}_{0.062}\text{Mg}_{0.125}\text{Ba}_{0.165}\text{Sr}_{0.020}\text{Zn}_{0.102}\text{Pb}_{0.002})_{\Sigma 0.837}(\text{Mn}^{4+})_{5.604}\text{Al}_{0.019}\text{Fe}^{3+}_{0.010}\text{Si}_{0.015}\text{O}_{12.000} \cdot 2.815\text{H}_2\text{O}$, and $(\text{Ca}_{0.276}\text{K}_{0.133}\text{Na}_{0.055}\text{Mg}_{0.129}\text{Ba}_{0.087}\text{Sr}_{0.042}\text{Zn}_{0.149}\text{Pb}_{0.014})_{\Sigma 0.886}(\text{Mn}^{4+})_{5.553}\text{Al}_{0.025}\text{Fe}^{3+}_{0.013}\text{Si}_{0.023}\text{O}_{12.000} \cdot 2.807\text{H}_2\text{O}$. Described oxidic manganese minerals probably originated during near-surface weathering of hydrothermal veins, when manganese was released during the decomposition of carbonates (Mn-rich siderite etc.), and was fixed in more stable Mn^{3+} and Mn^{4+} oxide minerals.

Key words: Outer Carpathians, andesite, supergene zone, mineralogy, birnessite, todorokite, ranciéite, vernadite

Obdrženo 9. 10. 2018; přijato 22. 11. 2018

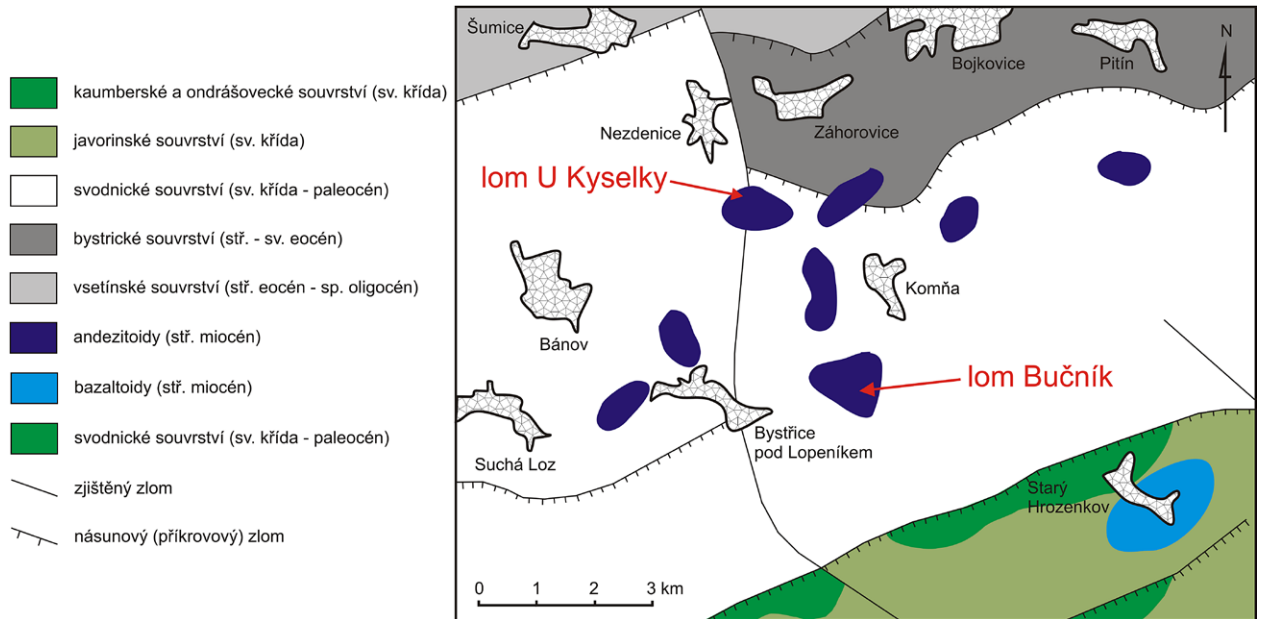
Úvod

Při zpracovávání muzejních vzorků pro potřeby bakalářské a později diplomové práce spoluautorky tohoto příspěvku (A. M.) jsme narazili na vzorky oxidických minerálů manganu ze dvou lokalit v jihomoravských andezitoidních - z Komni a nedalekých Nezdenic. S ohledem na téměř dokončenou revizi těchto minerálů v muzejních sbírkách Moravy a Slezska (a Národního muzea v Praze) je možno konstatovat, že jde o ojedinělý materiál, který v jiných sbírkách než v Muzeu jihovýchodní Moravy ve Zlíně není zachován. Uvedené minerály byly na původních etiketách popsány jako „pyrolusit“ a „manganit“, ale s ohledem na dosavadní výsledky revize bylo velmi pravděpodobné, že o tyto jednoduché oxidy nepůjde. Výsledky mineralogického studia tohoto materiálu jsou obsahem našeho příspěvku.

Geologická situace

Bazické a intermediální vyvěřelé horniny Vnějších Západních Karpat ve Zlínském kraji jsou známé z četných, většinou již dávno opuštěných kamenolomů, v okolí Uherského Brodu. Mají formu pravých a ložních žil a jsou spjaté se zlomy bystrické a bělokarpatské jednotky magurské skupiny příkrovů (Obr. 1, Adamová et al. 1995; Fediuk, Gürtlerová 2005; Hrouda et al. 2015). Výskyt andezitoidního vulkanismu souvisí s polyfázovým vývojem nezdenického zlomu (Krejčí, Poul 2010). Na základě K-Ar datování je zdejší vulkanická aktivita kladena do období mezi 14.8±0.4 Ma a 11.0±1.2 Ma (Přichystal et al. 1998; Pécskay et al. 2015). Intruze jsou tedy mladší než příkrovová stavba bělokarpatské jednotky.

Nejvýznamnějším výskytem výše uvedených neovulkanitů na našem území je menší lokalita na kopci Bučnick



Obr. 1 Zjednodušená geologická mapa okolí studovaných lokalit. Podle České geologické služby (2018), upraveno.

nedaleko Komni (GPS N 48° 58.767' E 017° 47.480'). Je odkrytý kamenolomem založeným v roce 1951 (Kruťa 1966) a s přestávkami se v něm pracuje dodnes. Složení vulkanických hornin kolísá od bazaltu ke trachydacitu (Najbert et al. 2012). Kromě běžných horninotvorných minerálů je lokalita známá výskytem hydrotermální žilné mineralizace (např. Černý 1956, 1957, 1958; Kruťa 1966; Fojt, Kruťa 1968; Fojt, Přichystal 1979) a minerálů na kontaktech mezi vulkanickou horninou a okolními sedimenty (Dolníček, Krobot 2013).

Kamenolom v Nezdenicích nazývaný „U kyselky“, dříve „Sauerbrunn“, se nachází na jihovýchodním okraji obce (N 49° 00.594' E 017° 45.313'). Činný byl v letech 1912 až 1965. Horizontální žíla pyroxenicko-amfibolického trachyandezitu zde dosahuje mocnosti 8 až 15 m (Bedáň 2006). Zdejší mineralizace je obecně obdobná jako mineralizace z Bučníku u Komni, je ale výrazně druhově chudší. Kromě horninotvorných nerostů byly i zde nacházeny minerály vázané na hydrotermální výplň dutin a puklin ve vulkanické hornině a na kontaktně přeměněné sedimenty (Burkart 1953; Kruťa 1946, 1966).

Obr. 3 Černošedý ledvinitý směsný agregát oxidických minerálů manganu z lokality Komňa (inv. č. R080504/4). Velikost vzorku 6 × 4 cm. Foto J. Jirásek.

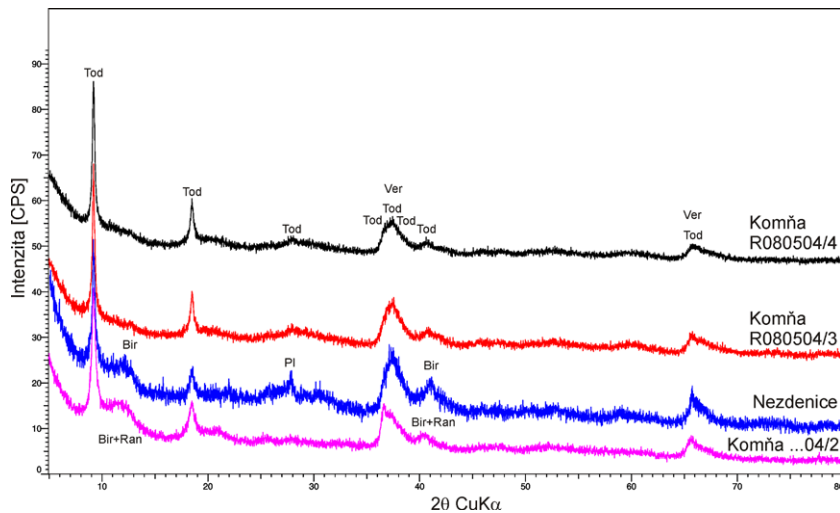


Obr. 2 Černošedý ledvinitý agregát směsných oxidických minerálů manganu z lokality Komňa (inv. č. R080504/3). Velikost výřezu 4 × 2.5 cm. Foto J. Jirásek.





Obr. 4 Černošedý práškový směsný agregát birnessitu a todorokitu z lokality Nezdenice. Šířka snímku 3.5 cm. Foto J. Jirásek.



Obr. 5 Práškový rentgenový difrakční záznam studovaných vzorků. Bir - birnessit, Pl - plagioklas, Ran - ranciéit, Tod - todorokit, Ver - vernadit.

Materiál a metodika

Analyzovaný materiál pochází z Muzea jihovýchodní Moravy ve Zlíně. Jedná se o tři vzorky z lokality Komňa a jeden vzorek z lokality Nezdenice:

1. vzorek R080504/2, označený jako „pyrolusit, Komňa - Bučník, 1958“. Vzorek pravděpodobně hydrotermálně alterovaného andezitu 8.5 × 6 × 3 cm velký. Hornina je protkaná hustou sítí puklin s černošedými povlaky, které tvoří také ledvinový až krápníkovitý agregát 3.5 × 2.5 cm velký.
2. vzorek R080504/3, označený jako „pyrolusit, Komňa - Bučník, 1958“. Vzorek pravděpodobně hydrotermálně alterovaného andezitu 8.5 × 5 × 2 cm velký. Je protkán hustou sítí puklin s černošedými povlaky, které tvoří také ledvinový agregát 4 × 3 cm velký (obr. 2). Doprovodným minerálem jsou povlaky práškového limonitu (goethitu).
3. vzorek R080504/4, označený jako „pyrolusit, Komňa - Bučník, 1958“. Celkově čtyři kusy, z nichž pouze jeden má na sobě malý zbytek neurčitelné alterované okolní horniny. Ve všech případech jde pravděpodobně o výplň pukliny (žilku) černošedé barvy, místy s ledvinovým povrchem. Největší kus má velikost 6 × 4 × 1 cm (obr. 3).
4. vzorek R080315, označený jako „manganit - černý práškový z trhliny andezitu, Nezdenice - Kyselka, 1957“. Jde o černošedý

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

minerál	zdroj dat	prostorová grupa	mřížkové parametry				objem zák. buňky (Å ³)
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	
todorokit	tato studie, vz. inv. č. R080504/4 Komňa	<i>P2/m</i>	9.862(8)	2.814(1)	9.586(4)	93.50(5)	265.61
	tato studie, vz. inv. č. R080504/3 Komňa	<i>P2/m</i>	9.783(6)	2.832(0)	9.621(4)	93.50(4)	266.04
	tato studie, vz. inv. č. R080315 Nezdenice	<i>P2/m</i>	9.741(2)	2.820(3)	9.647(9)	93.50(8)	264.53
	tato studie, vz. inv. č. R080504/3 Komňa	<i>P2/m</i>	9.862(8)	2.841(0)	9.647(5)	93.98(6)	269.67
	Post et al. (2003)	<i>P2/m</i>	9.769(1)	2.8512(1)	9.560(1)	94.47(1)	265.45
birnessit	tato studie, vz. inv. č. R080315 Nezdenice	<i>C2/m</i>	4.48(3)	2.74(3)	7.91(2)	82.7(7)	96.5
	Post a Veblen (1990)	<i>C2/m</i>	5.174(1)	2.850(1)	7.336(3)	103.18(2)	105.3
ranciéit	tato studie, vz. inv. č. R080504/2 Komňa	<i>P-3</i>	2.658(4)		7.67(1)		46.97
	Ertl et al. (2005)	<i>P-3</i>	2.845(1)		7.485(1)		52.467

prášek smíšený s drobnými ostrohrannými úlomky okrové horniny (obr. 4).

Podle dochovaných etiket vzorků blízkých inventurních čísel je velmi pravděpodobné, že všechny výše uvedené vzorky pocházejí ze sběrů Svatopluka Krause. Ten se ve druhé polovině 20. století andezitickými horninami jihovýchodní Moravy intenzivně zabýval. Vzorky byly v minulosti součástí kolekce Muzea J. A. Komenského v Uherském Brodě, pro které S. Krause jako externista pracoval (Kruťa 1994).

Pro měření pomocí rentgenové difrakční analýzy byly ze vzorků připraveny práškové preparáty nanesením rozpráškovaného vzorku na nízkopozadový křemíkový nosič. Rentgenové difrakční analýzy byly prováděny na přístroji Bruker-AXS D8 Advance s 2 θ / θ reflexní geometrií měření, vybaveném polovodičovým - silicon strip detektorem LynxEye. Měření probíhalo za podmínek: záření CuK α /Ni, napětí 40 kV, proud 40 mA, krokový režim s krokem 0.014° 2 θ , čas na kroku 0.25 s, sumace 3 až 5 měření, úhlový rozsah měření 5 - 80° 2 θ . Fluorescenční pozadí bylo řešeno pomocí energiové diskriminace u detektoru. Pro měření a kvalitativní vyhodnocení byl použit firemní software Bruker - AXS Diffrac, respektive Diffrac.EVA a databáze difrakčních dat PDF 2/JCPDS, verze 2011. Ověření správnosti kvalitativního vyhodnocení bylo prováděno pomocí modelování Rietveldovou metodou, a to za pomoci programu Topas, verze 4.2. Vstupní strukturní data byla převzata z Bruker Structural database, respektive z American Mineralogist Crystal Structure Database (Downs, Hall-Wallace 2003). Pro todorokit byla použita jako vstupní model data z Post a Bish (1988), pro ranciéit Ertl et al. (2005) a pro birnessit pak data z Post a Veblen (1990). Obsah amorfních, respektive neuspořádaných složek ve vzorcích nebyl z důvodu špatné krystalinity sledován, přestože se nedá vyloučit přítomnost vernaditu.

Sledování morfologie mineralizace probíhalo na leštěných nábrusech i na přírodních lomných plochách za použití autoemisního elektronového mikroskopu FEI Quanta-650 FEG od firmy FEI. Mikrografie byly pořízeny pomocí detektoru zpětně odražených elektronů (BSE) v režimu chemického gradientu.

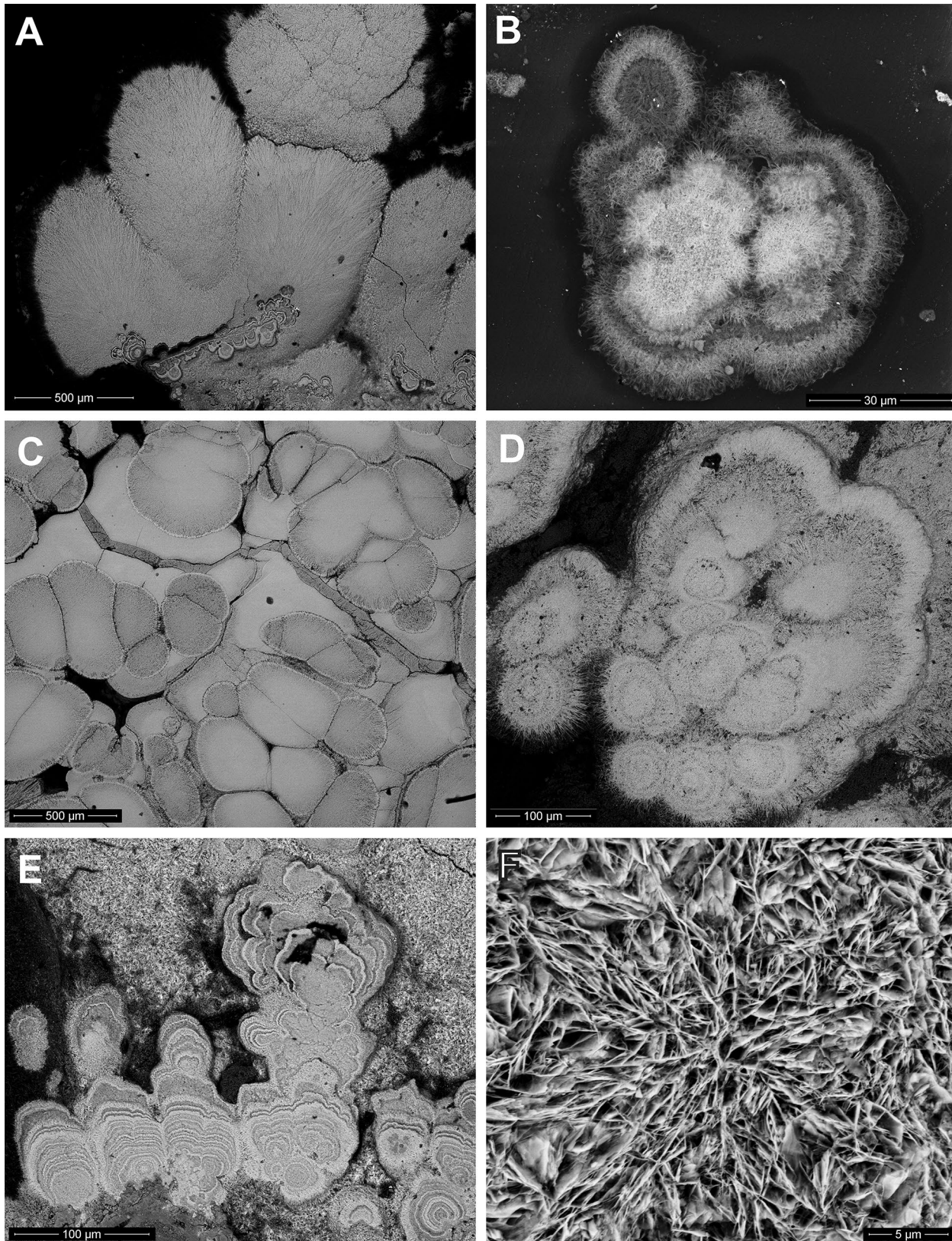
Chemické složení minerálních fází bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX 100 (Přírodovědecká fakulta MU, Brno, analytik R. Škoda)

za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 4 nA, průměr svazku elektronů do 5 - 8 μ m. Jako standardy byly použity dobře definované homogenní minerály a syntetické fáze: Si, Al, K - sanidin, Na - albit, Ba - baryt, Sr - SrSO₄, Ca - wollastonit, Mg - olivín, Mn - spessartin, Fe - almandin, Pb - vanadinit a Zn - gahnit. Empirický krystalochemický vzorec birnessitu byl přepočten na čtyři atomy kyslíku, vzorec todorokitu na 12 atomů kyslíku. Množství vody bylo doloženo na základě poměru Mn/H₂O v ideálních vzorcích minerálů.

Tabulka 2 Chemické složení birnessitu z lokality Nezdenice, vzorek inv. č. R080315 (hm. %)

	analytická data							
	průměr	1	2	3	4	5	6	7
MnO	65.83	65.49	64.79	66.70	66.07	66.42	67.47	63.86
SiO ₂	0.50	0.42	0.77	0.44	0.49	0.34	0.31	0.71
Al ₂ O ₃	0.83	3.02	1.61	0.20	0.12	0.22	0.38	0.27
FeO	0.12	0.09	0.15	0.13	0.14	0.08	0.07	0.20
BaO	7.53	5.85	7.04	7.17	7.16	7.49	6.01	11.68
CaO	2.56	2.49	3.21	2.99	2.86	2.43	2.55	1.38
MgO	0.92	1.35	0.93	1.06	0.76	0.96	1.04	0.31
SrO	0.11	0.11	0.05	0.04	0.05	0.12	0.17	0.22
ZnO	0.07	0.04	0.12	0.05	0.08	0.01	0.02	0.15
K ₂ O	0.51	0.50	0.43	0.35	0.42	0.64	0.94	0.27
Na ₂ O	0.11	0.16	0.09	0.08	0.02	0.12	0.25	0.05
Σ	79.09	79.55	79.46	79.20	78.17	78.90	79.22	79.11
	dopočtené hodnoty							
MnO _{1.875} *	78.68	78.45	77.61	79.91	79.15	79.60	80.83	76.51
SiO ₂	0.50	0.42	0.77	0.44	0.49	0.34	0.31	0.71
Al ₂ O ₃	0.83	3.02	1.61	0.20	0.12	0.22	0.38	0.27
FeO	0.12	0.09	0.15	0.13	0.14	0.08	0.07	0.20
BaO	7.53	5.85	7.04	7.17	7.16	7.49	6.01	11.68
CaO	2.56	2.49	3.21	2.99	2.86	2.43	2.55	1.38
MgO	0.92	1.35	0.93	1.06	0.76	0.96	1.04	0.31
SrO	0.11	0.11	0.05	0.04	0.05	0.12	0.17	0.22
ZnO	0.07	0.04	0.12	0.05	0.08	0.01	0.02	0.15
K ₂ O	0.51	0.50	0.43	0.35	0.42	0.64	0.94	0.27
Na ₂ O	0.11	0.16	0.09	0.08	0.02	0.12	0.25	0.05
H ₂ O**	12.53	12.46	12.33	12.69	12.57	12.64	12.84	12.15
Σ	104.65	104.98	104.62	105.10	103.82	104.69	105.91	103.91
Mn ^{3.75+}	1.949	1.886	1.906	1.965	1.975	1.973	1.970	1.966
Si ⁴⁺	0.012	0.010	0.018	0.010	0.012	0.008	0.007	0.018
Al ³⁺	0.034	0.121	0.066	0.008	0.005	0.009	0.015	0.012
subtot.	1.995	2.017	1.991	1.984	1.992	1.990	1.993	1.995
Fe ²⁺	0.004	0.003	0.004	0.004	0.004	0.002	0.002	0.006
Ba ²⁺	0.104	0.078	0.099	0.098	0.099	0.103	0.081	0.166
Ca ²⁺	0.096	0.091	0.120	0.111	0.108	0.091	0.094	0.054
Mg ²⁺	0.047	0.068	0.048	0.055	0.040	0.050	0.054	0.017
Sr ²⁺	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.003	0.005
Zn ²⁺	0.002	0.001	0.003	0.001	0.002	0.000	0.001	0.004
K ⁺	0.022	0.022	0.019	0.015	0.019	0.028	0.041	0.012
Na ⁺	0.012	0.017	0.010	0.009	0.002	0.013	0.027	0.006
subtot.	0.289	0.281	0.305	0.294	0.276	0.291	0.303	0.270
O ²⁻	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
H ₂ O	1.462	1.415	1.430	1.474	1.482	1.480	1.477	1.475

* - je počítáno s průměrnou valencí Mn^{3.75+}, ** - množství H₂O bylo doloženo na základě poměru Mn/H₂O v ideálním vzorci. Přepočtení empirického vzorce byl proveden na čtyři atomy kyslíku.



Obr. 6 Zpětně odraženými elektrony (BSE) zobrazené oxidické minerály manganu. A - agregáty extrémně tenkých tabulkovitých krystalů, vytvářející kulovité částice, Komňa, vzorek 504/2. B - sférolit s koncentrickou vnitřní stavbou, tvořený z tenké tabulkovitých krystalů manganových oxidů, Nezdenice. C - sférolity tvořené v detailu z extrémně tenké lupenitých krystalů manganových oxidů, uložené v masivní hmotě, tvořené stejným materiálem, Komňa, vzorek 504/4. D - sférolity manganových oxidů s tenké lupenitou vnitřní strukturou, Komňa, vzorek 504/3. E - sférolitická struktura manganových oxidů s výraznou koncentrickou zonalitou, způsobovanou lokální distribucí Ba a K, Komňa, vzorek 504/2. F - detail obr. E, ukazující tenké lupenitou strukturu Mn oxidů ve vzorku. Foto D. Matýsek.

Výsledky

Rentgenovou práškovou difrakcí bylo zjištěno, že ve všech čtyřech vzorcích se jedná o směsi minimálně dvou oxidických minerálů manganu (tab. 1). U nezdenického vzorku jde o směs birnessitu a todorokitu, u vzorků z Komni se kromě těchto dvou minerálů podařilo identifikovat i příměs ranciéitu a pravděpodobně také vernaditu (obr. 5). Posledně jmenovaný minerál je ale podle některých autorů (Giovanni 1980; Chukhrov, Gorshkov 1980) jen turbostratickou, nanodisperzní formou birnessitu. Mřížkové parametry minerálů jsou v dobré shodě s publikovanými údaji (tab. 1).

Difrakční záznamy všech čtyř vzorků ukazují na silně omezenou velikost krystalových domén, jejich výraznou rozměrovou anizotropii (nedokonalá krystalinita) a také na značnou texturaci preparátu. U všech vzorků je možné dobře rozlišit pouze dvě poměrně ostré bazální difrakční linie, odpovídající strukturním rovinám 001 a 002. Dále jsou v difraktogramech přítomna dvě široká pásma, která vznikají superpozicí celé řady blízkých linií (36 - 39° a 64.6 - 66.8° 2θ). Ve vzorcích 315 a 504/2 jsou navíc přítomna další dvě velmi široká difrakční pásma, která je možno interpretovat jako příměs neuspořádané fáze typu birnessitu (vz. 315) nebo ranciéitu (vz. 504/2).

V elektronovém mikroskopu je patrné, že vzorky jsou v obrazu zpětně odražených elektronů značně nehomogenní. Vykazují sférolitickou stavbu (obr. 6A,C), často

s detailní zonalitou, způsobovanou především distribucí Ba a zřejmě i Zn (obr. 6B,D,E). Nehomogenita připomínající zonalitu krystalových agregátů je částečně způsobena také distribucí volných prostor v agregátech (obr. 6B). Při velkém zvětšení je patrné, že vzorky jsou tvořeny velmi hustým agregátem extrémně tenkých a často zprohýbaných tabulkovitých částic (obr. 6F). Tyto tabulkovité částice jsou v agregátech různou měrou zkompatněny (obr. 6C,D). V chemickém složení se uplatňují pro todorokitovou skupinu, respektive pro birnessit běžně se vyskytující doplňkové kationty.

Průměrné složení birnessitu z lokality Nezdenice (tab. 2) lze na základě sedmi WDS analýz vyjádřit vzorcem $\text{Na}_{0.012}\text{K}_{0.022}\text{Ca}_{0.096}\text{Sr}_{0.002}\text{Ba}_{0.104}\text{Fe}_{0.004}\text{Mg}_{0.047}\text{Zn}_{0.002}(\text{Al}_{0.034}\text{Si}_{0.012}\text{Mn}^{3.75+}_{1.949/\Sigma 1.995})\cdot 1.462\text{H}_2\text{O}$. Obsah Pb byl vždy pod mezí detekce. Valenční stav manganu nebyl zjišťován nezávislými metodami, ale počítali jsme se střední valencí +3.75, která je uváděná v literatuře (např. Drits et al. 2007; Cygan et al. 2012; Ling et al. 2018). Průměrné složení tří vzorků todorokitu z lokality Komňa (tab. 3) lze na základě pěti WDS analýz z každého vzorku vyjádřit vzorci $(\text{Ca}_{0.241}\text{K}_{0.132}\text{Na}_{0.091}\text{Mg}_{0.121}\text{Ba}_{0.017}\text{Sr}_{0.017}\text{Zn}_{0.244}\text{Pb}_{0.002})_{\Sigma 0.918}(\text{Mn}^{4+}_{5.518}\text{Al}_{0.065}\text{Fe}^{3+}_{0.009}\text{Si}_{0.024})_{\Sigma 5.616}\text{O}_{12.000}\cdot 2.800\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Ca}_{0.255}\text{K}_{0.106}\text{Na}_{0.062}\text{Mg}_{0.125}\text{Ba}_{0.165}\text{Sr}_{0.020}\text{Zn}_{0.102}\text{Pb}_{0.002})_{\Sigma 0.837}(\text{Mn}^{4+}_{5.604}\text{Al}_{0.019}\text{Fe}^{3+}_{0.010}\text{Si}_{0.015})_{\Sigma 5.661}\text{O}_{12.000}\cdot 2.815\text{H}_2\text{O}$ a $(\text{Ca}_{0.276}\text{K}_{0.133}\text{Na}_{0.055}\text{Mg}_{0.129}\text{Ba}_{0.087}\text{Sr}_{0.042}\text{Zn}_{0.149}\text{Pb}_{0.014})_{\Sigma 0.886}(\text{Mn}^{4+}_{5.553}\text{Al}_{0.025}\text{Fe}^{3+}_{0.013}\text{Si}_{0.023})_{\Sigma 5.614}\text{O}_{12.000}\cdot 2.807\text{H}_2\text{O}$.

Tabulka 3 Chemické složení todorokitu z lokality Komňa (hm. %)

inv. č.	R080504/2 (5 anal.)					R080504/4 (5 anal.)					R080504/3 (5 anal.)				
SiO ₂	0.37	0.36	0.25	0.26	0.26	0.28	0.22	0.26	0.20	0.19	0.27	0.47	0.46	0.37	0.20
Al ₂ O ₃	0.70	0.70	0.62	0.44	0.41	0.11	0.18	0.24	0.19	0.10	0.37	0.24	0.25	0.13	0.10
Fe ₂ O ₃	0.10	0.11	0.11	0.13	0.18	0.17	0.15	0.03	0.21	0.17	0.17	0.29	0.15	0.12	0.14
MnO ₂	81.86	83.57	82.56	82.91	83.87	83.49	83.53	84.42	84.75	84.63	83.44	83.48	83.50	83.66	83.01
BaO	0.40	0.39	0.34	0.27	0.88	6.16	5.43	3.00	3.00	4.23	2.26	2.54	2.48	2.07	2.22
SrO	0.37	0.36	0.25	0.26	0.26	0.46	0.21	0.40	0.50	0.24	0.41	1.13	1.15	0.59	0.51
CaO	2.86	2.42	2.18	1.98	2.24	2.06	2.41	2.60	2.79	2.53	2.41	3.10	3.09	2.52	2.25
MgO	0.85	0.86	0.75	0.67	1.10	0.73	0.71	1.04	1.00	0.91	1.14	0.68	0.62	1.03	1.02
ZnO	3.68	3.80	4.48	5.38	3.46	1.34	1.44	1.54	1.57	1.32	2.21	2.08	2.14	2.01	2.04
PbO	0.15	p.m.d.	0.05	0.03	0.21	p.m.d.	0.25	0.02	0.12	p.m.d.	0.48	0.77	0.54	0.42	0.40
K ₂ O	1.13	1.12	1.02	1.00	1.13	0.76	0.75	1.00	1.02	0.80	1.09	1.12	1.06	1.14	1.01
Na ₂ O	0.33	0.18	0.35	0.33	0.24	0.11	0.13	0.26	0.37	0.18	0.22	0.12	0.23	0.22	0.14
H ₂ O*	8.47	8.65	8.55	8.58	8.68	8.64	8.65	8.74	8.77	8.76	8.64	8.64	8.64	8.66	8.59
Σ	101.31	102.62	101.72	102.23	102.95	104.34	104.04	103.56	104.49	104.06	103.11	104.66	104.32	102.93	101.64
Si ⁴⁺	0.027	0.025	0.030	0.016	0.020	0.018	0.015	0.017	0.013	0.013	0.017	0.031	0.030	0.024	0.013
Al ⁴⁺	0.080	0.079	0.071	0.050	0.046	0.013	0.020	0.027	0.021	0.012	0.042	0.027	0.028	0.014	0.012
Fe ³⁺	0.007	0.008	0.008	0.009	0.013	0.012	0.011	0.002	0.015	0.013	0.012	0.021	0.011	0.008	0.010
Mn ⁴⁺	5.486	5.520	5.512	5.528	5.542	5.593	5.590	5.581	5.563	5.604	5.547	5.521	5.527	5.571	5.600
subtot.	5.600	5.631	5.621	5.604	5.621	5.637	5.635	5.628	5.613	5.641	5.619	5.599	5.596	5.618	5.636
Ba ²⁺	0.015	0.015	0.013	0.010	0.033	0.235	0.206	0.113	0.112	0.159	0.085	0.095	0.093	0.079	0.085
Sr ²⁺	0.021	0.020	0.014	0.014	0.014	0.026	0.012	0.022	0.027	0.013	0.023	0.063	0.064	0.033	0.029
Ca ²⁺	0.297	0.248	0.226	0.205	0.230	0.214	0.250	0.267	0.284	0.260	0.248	0.318	0.317	0.261	0.235
Mg ²⁺	0.123	0.122	0.109	0.097	0.156	0.105	0.102	0.149	0.140	0.129	0.163	0.096	0.088	0.148	0.149
Zn ²⁺	0.264	0.268	0.319	0.383	0.244	0.096	0.103	0.109	0.110	0.094	0.157	0.147	0.151	0.143	0.147
Pb ²⁺	0.004	0.000	0.001	0.001	0.005	0.000	0.006	0.001	0.003	0.000	0.012	0.020	0.014	0.011	0.011
K ⁺	0.139	0.136	0.126	0.123	0.138	0.094	0.093	0.122	0.124	0.098	0.134	0.137	0.130	0.140	0.126
Na ⁺	0.099	0.082	0.105	0.099	0.071	0.031	0.040	0.078	0.109	0.053	0.066	0.036	0.068	0.066	0.042
O ²⁻	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000
H ₂ O	2.800	2.815	2.811	2.802	2.811	2.819	2.818	2.814	2.806	2.815	2.809	2.800	2.798	2.809	2.818

* - množství H₂O bylo dopočteno na základě poměru Mn/H₂O v ideálním vzorci a přepočteno koeficientů empirického vzorce byl proveden na 12 atomů kyslíku. P.m.d. - pod mezí detekce.

Diskuse a závěr

Na muzejních vzorcích se podařilo zdokumentovat několik dosud z uvedených lokalit nepopsaných minerálů - birnessit, todorokit a ve směsi s nimi dále ranciéit a pravděpodobně také vernadit. Chemické složení agregátů todorokitu se blíží jeho ideálnímu vzorci. Zjištěné složení birnessitu je ideálnímu vzorci vzdálenější zejména v deficitu jednomocných a dvojmocných kationtů. Vysvětlením může být použití průměrné v literatuře uváděné valence manganu, který nebyla nijak ověřena, a proto nemusí být pravdivá.

I když se nálezová situace zkoumaných agregátů oxidických minerálů manganu nedochovala, s ohledem na další okolnosti (stav lomů v době nálezů) je jasné, že pochází z vrchních částí andezitoidních těles, silně postižených zvětrávacími procesy. Primární manganové minerály na obou lokalitách nebyly popsány. Je velmi pravděpodobné, že mangan potřebný pro vznik zkoumaných agregátů se uvolnil při zvětrávání karbonátů z hydrotermálních žil. Tomu by napovídaly zvýšené obsahy manganu v sideritu (0.99 % MnCO_3), které z Nezdenic uvádí Vysloužil (1928). Ještě vyšší obsahy manganové komponenty byly zaznamenány v karbonátech z Bučníku u Komni - v dolomitu až 6.84 hm. % MnO (Fojt, Přichystal 1979) a v kalcitu až 14.41 hm. % MnO (Ulmanová 2015). Oproti tomu celohorninové průměrné obsahu manganu jsou poměrně malé - z Nezdenic 0.17 hm. % a z Bučníku u Komni 0.08 hm. % MnO (Najbert et al. 2012). Vazba manganu v horninotvorných minerálech jihomoravských andezitoidních hornin nebyla dosud detailně řešena, lze však předpokládat jeho vstup do struktur tmavých horninotvorných minerálů - klinopyroxenů a minerálů amfibolové superskupiny. Ty odolávají zvětrávání výrazně lépe než karbonáty a uvolňování manganu v podmínkách kvartérních supergenních procesů z nich není pravděpodobné. Na rozklad karbonátů z polymetalických žilek navíc ukazují také některé zjištěné kationty, například Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} a Zn^{2+} .

Z pohledu České republiky představují minerály zjištěné ve smíšených agregátech poměrně vzácné fáze. Birnessit byl dosud spolehlivě znám pouze z jediné lokality v Čechách a jedné ve Slezsku, todorokit ze čtyř lokalit v Čechách a třech na Moravě a ve Slezsku. Ranciéit nebyl z našeho území dosud popsán (Jirásek et al. 2017).

Poděkování

Vznik tohoto článku byl finančně podpořen grantovým projektem SGS SP2017/22 a LO1404. Pro výzkum byla využita přístrojová technika Institutu čistých technologií těžby a užití energetických surovin - Projekt udržitelnosti, identifikační kód LO1406, podporovaného Národním programem udržitelnosti, financovaného ze státního rozpočtu ČR. Rádi bychom poděkovali za poskytnutí materiálu Muzeu jihovýchodní Moravy ve Zlíně, konkrétně pak Mgr. Ludmile Nejeschlebové za její velmi vstřícný přístup. Dále děkujeme recenzentům Z. Dolníčkovi a Š. Ferencovi za kritické poznámky, které vedly ke zvýšení kvality rukopisu.

Literatura

- ADAMOVÁ M, KREJČÍ O, PŘICHYSTAL A (1995) Neovulkanity východně od Uherského Brodu. Geol výzk Mor Slez 2: 12-15
- BEDÁŇ M (2006) Současný stav některých lokalit v neovulkanitech na Uherskobrodsku. Minerál 14: 129-139
- BURKART E (1953) Moravské nerosty a jejich literatura. 1-1008, Nakladatelství Československé akademie věd, Praha
- CYGAN RT, POST JE, HEANEY PJ, KUBICKI JD (2012) Molecular models of birnessite and related hydrated layered minerals. Am Mineral 97: 1505-1514
- ČERNÝ P (1956) Anatas a brookit z andesitu od Uherského Brodu. Čas Morav Muz v Brně, Vědy přír 41: 61-64
- ČERNÝ P (1957) Druhý výskyt hawleyitu - βCdS . Čas Mineral Geol 11: 13-16
- ČERNÝ P (1958) Propylitické rudní žíly a jejich nerosty od Komně u Bojkovic. Geol Sbor Slov Akad Vied 9: 300-323
- ČESKÁ GEOLOGICKÁ SLUŽBA (2018) Geovědní mapy 1:500000, Geologická mapa odkrytá. Přístup 28. října 2018 na adrese <https://mapy.geology.cz/geocr500/>
- DOLNÍČEK Z, KROBOT J (2013) Žilná granát-kalcitová mineralizace v kontaktně metamorfovaných pískovcích z Bučníku u Komni (bélokarpatská jednotka). Geol výzk Mor Slez 20: 85-88
- DOWNS RT, HALL-WALLACE M (2003) The American Mineralogist crystal structure database. Am Mineral 88: 247-250
- DRITS VA, LANSON B, GAILLOT A-C (2007) Birnessite polytype systematics and identification by powder X-ray diffraction. Am Mineral 92: 771-788
- ERTL A, PERTLIK F, PREM M, POST JE, KIM SJ, BRANDSTETTER F, SCHUSTER R (2005) Ranciéite crystals from Friesach, Carinthia, Austria. Eur J Mineral 17: 163-172
- FEDIUK F, GÜRTLEROVÁ P (2005) Adakitové trendy v andezitoidních jihovýchodní Moravy. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 13: 121-124
- FOJT B, KRUŽA T (1968) Das erste Vorkommen von Cinnabarit (Zinnober) und Metacinnabarit in Mähren, Tschechoslowakei. Čas Morav Muz v Brně, Vědy přír 53: 81-90
- FOJT B, PŘICHYSTAL A (1979) Sfalerit a karbonáty z rudních žil v propylitizovaném andezitu od Komni (jihovýchodní Morava). Scr Fac Sci Nat UJEP Brun, Geol 9: 17-28
- GIOVANOLI R (1980) Vernadite is random-stacked birnessite. A discussion of the paper by F. V. Chukhrov et al. "Contributions to the mineralogy of authigenic manganese phases from marine manganese deposits". Miner Deposita 15: 251-253
- HROUDA O, BURIÁNEK D, KREJČÍ O, CHADIMA M (2015) Magnetic fabric and petrology of Miocene sub-volcanic sills and dykes emplaced into the SW Flysch Belt of the West Carpathians (S Moravia, Czech Republic) and their volcanological and tectonic implications. J Volcanol Geoth Res 290: 23-38
- CHUKHROV FV, GORSHKOV AI (1980) Reply to R. Giovanoli's comment. Miner Deposita 15: 255-257
- JIRÁSEK J, MATÝSEK D, MINAŘIKOVÁ A (2017) Oxidické minerály manganu: vymezení, krystalové struktury, identifikace a výskyt na území České republiky. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 25: 55-68
- KREJČÍ O, POUL I (2010) Doklady střednomiocenní násunové tektoniky v bělokarpatské jednotce flyšového pásma Západních Karpat. Geol výzk Mor Slez 17: 58-63
- KRUŽA T (1946) Eruptiva na Uh. Brodsku a jejich mineralogické poměry. Čas Vlasten mus Spol v Olomouci 55: 1-36
- KRUŽA T (1966) Moravské nerosty a jejich literatura 1940-1965. 1-379, Moravské muzeum, Brno
- KRUŽA T (1994) Z mých vzpomínek: Svatopluk Krause a jeho dílo. Minerál 2: 175-176

- LING FT, POST JE, HEANEY PJ, ILTON ES (2018) The relationship between Mn oxidation state and structure in triclinic and hexagonal birnessites. *Chem Geol* 479: 216-227
- NAJBERT K, JUREWICZ E, MACDONALD R (2012) Potassium-rich magmatism in the Western Outer Carpathians: Magmatism in the transitional zone between the European Plate and Carpathian-Pannonian region. *Lithos* 146-147: 34-47
- PÉCSKAY Z, GMÉLING K, MOLNÁR F, BENKÓ Z (2015) Neogene calc-alkaline intrusive magmatism of post-collisional origin along the Outer Carpathians: a comparative study of the Pieniny Mountains and adjacent areas. *Ann Soc Geol Pol* 85: 77-89
- POST J E, BISH D L (1988) Rietveld refinement of the todorokite structure. *Am Mineral* 73: 861-869
- POST J E, HEANEY P J, HANSON J (2003) Synchrotron X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of todorokite. *Am Mineral* 88: 142-150
- POST J E, VEBLEN D R (1990) Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method. *Am Mineral* 75: 477-489
- PŘICHYSTAL A, REPČOK I, KREJČÍ O (1998) Radiometrické datování trachyandezitu od Uherského Brodu (magurská skupina flyšového pásma). *Geol výzk Mor Slez* 5: 33-34
- ULMANOVÁ J (2015) Podmínky vzniku vybraných mineralizací z lomu Bučník u Komni. *Bakalářská práce, PřF UP Olomouc.*
- VYSLOUŽIL J (1928) Analytické příspěvky k moravské mineralogii a petrografii. *Věst VI. sjezdu československých přírodopytčů, lékařů a inženýrů v Praze 25.-30. května 1928, Díl III. Část přírodovědecká, 51-52. Vyd Org Výboru VI. sjezdu čsl přírodopytčů, lékařů a inženýrů Praha.*