

<https://doi.org/10.46861/bmp.30.137>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Minerály coronaditové skupiny z Třebíče - Boroviny a Řípoava (Morava, Česká republika)

Minerals of the coronadite group from Třebíč - Borovina and Řípoav (Moravia, Czech Republic)

JAKUB JIRÁSEK^{1)*}, DALIBOR MATÝSEK²⁾ A ANETA MINAŘÍKOVÁ³⁾¹⁾Katedra geologie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc;
*e-mail: jakub.jirasek@upol.cz²⁾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-Poruba³⁾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 (2022) Minerály coronaditové skupiny z Třebíče - Boroviny a Řípoava (Morava, Česká republika). Bull Mineral Petrolog 30(1): 137-144 ISSN 2570-7337

Abstract

Localities Třebíč - Borovina (GPS N 49° 12.400' E 015° 51.280') and nearby Řípoav (N 49° 12.700' E 015° 50.850') are known since 19th century. They represent variegated residual rocks originated during Tertiary? weathering of marbles, dolomite marbles, calcic and magnesian skarns, quartzites and hornblendites intersected by aplites and granitic pegmatites. These rocks enveloped by the biotite gneisses and migmatites close to the contact with the Třebíč Pluton belong to the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif. In the past, there was a short-time production of Fe-ore from the weathering zone at Třebíč - Borovina, as well as production of mineral raw-material for brickworks. Since the localities are inaccessible for a long time, we investigated 11 mineral samples of manganese oxidic minerals deposited in the museum collections (Museum Vysočina Třebíč, National Museum in Prague - Natural History Museum, Museum of the South-eastern Moravia in Zlín): 10 from Borovina and 1 from Řípoav, labeled as pyrolusite, *psilomelane*, and *wad*. They usually form botryoidal black aggregates up to 20 cm in size. Powder X-ray diffraction proved the presence of the coronadite group minerals, accompanied by birnessite (one sample), kaolinite, quartz, gypsum, and minerals of the spinel and chlorite groups. Unit-cell parameters of the coronadite group minerals range as follows: $a = 9.750 - 9.939 \text{ \AA}$, $b = 2.851 - 2.869 \text{ \AA}$, $c = 9.840 - 10.024 \text{ \AA}$, and $\beta = 88.66 - 90.77^\circ$ (for the monoclinic space group $2/m$). Scanning electron microscopy showed the botryoidal texture, where at least part of the zoning visible in back-scattered electrons is in fact the result of density of the mineral aggregate, alternating from massive to fibrous, sometimes with the atoll microstructure. Empirical average mineral formulae, based on WDS analyses, are: hollandite from Borovina ($\text{Ba}_{0.40}^{2+}\text{Ca}_{0.16}^{2+}\text{Mg}_{0.13}^{2+}\text{Cu}_{0.03}^{2+}\text{Zn}_{0.02}^{2+}\text{Pb}_{0.01}^{2+}\text{K}_{0.18}^{+}\text{Na}_{0.04}^{+}$)_{20.98}[(Mn⁴⁺ Si⁴⁺ P⁵⁺)_{26.00}(Mn_{1.77} Fe_{0.20} Al_{0.11})_{22.07}]_{28.07}O₁₆, cryptomelane from Borovina ($\text{K}_{0.51}^{+}\text{Na}_{0.04}^{+}\text{Ba}_{0.20}^{2+}\text{Ca}_{0.09}^{2+}\text{Zn}_{0.05}^{2+}\text{Cu}_{0.03}^{2+}\text{Mg}_{0.02}^{2+}\text{Pb}_{0.02}^{2+}\text{Co}_{0.01}^{2+}$)_{20.97}[(Mn⁴⁺ Si⁴⁺ P⁵⁺)_{27.00}(Mn_{0.72} Fe_{0.07} Al_{0.06})_{20.85}]_{27.85}O₁₆, and cryptomelane from Řípoav ($\text{K}_{0.66}^{+}\text{Na}_{0.03}^{+}\text{Ba}_{0.14}^{2+}\text{Ca}_{0.04}^{2+}\text{Zn}_{0.03}^{2+}\text{Cu}_{0.01}^{2+}$)_{20.92}[(Mn⁴⁺ Si⁴⁺ P⁵⁺)_{27.00}(Mn_{0.77} Al_{0.11} Fe_{0.04})_{20.93}]_{27.93}O₁₆. Most significant are substitutions Al³⁺ → Mn³⁺ and Fe³⁺ → Al³⁺ at the M³⁺ site, also Mg²⁺ → Ba²⁺ and Ca²⁺ → Ba²⁺ at the A²⁺ site in hollandite. Accessory minerals - baddeleyite and probable xenotime-(Y), present in the hollandite and cryptomelane aggregates, were identified only by EDS analyses.

Key words: Mn oxides, cryptomelane, hollandite, magnesian skarn, Moldanubian Zone, Czech Republic

Obdrženo 28. 3. 2022; přijato 9. 6. 2022

Úvod

Minerály coronaditové skupiny jsou minerály se strukturou tvořenou dvěma vzájemně se křížícími systémy rovin oktaedrů, obsahující Mn. Při křížení rovin vznikají systémy tunelů (kanálů), které obsahují doplňkové ionty nebo vodu. Kanály mají u minerálů coronaditové skupiny rozměr 2 × 2 oktaedry. Mají obecný vzorec A²⁺[M⁴⁺ M³⁺]₂O₁₆, A⁺[M⁴⁺ M³⁺]₂O₁₆ nebo A⁺[M⁴⁺ M²⁺]₂O₁₆, kde kationt na pozici M⁴⁺ je Mn. Na pozici A²⁺ se mohou vyskytovat Pb, Ba, Sr, na A⁺ pak K a Tl, na pozici M³⁺ jsou známé Mn, Fe a na pozici M²⁺ pouze Cu (Biagioni et al. 2013). Z dosud osmi platně popsanych fází této skupiny jsou běžné pouze coronadit, cryptomelane a hollandit. Relativně méně

běžné jsou manjiroit, fericonadit a ferihollandit. Stronciomelane a thalliomelane patří k nerostům velmi vzácným až raritním ve smyslu Bernarda et al. (1992).

Při revizi *psilomelanů* z muzejních sbírek na území České republiky se ukázalo, že je v nich zastoupena řada vzorků z Třebíčska, zejména z již zaniklé lokality Třebíč - Borovina a v malém množství také z nedaleké, geologicky podobné lokality Řípoav. Protože jde o poměrně estetický materiál, který je ale vzhledem k době sběrů mezi mineralogy prakticky zapomenut, rozhodli jsme se přiblížit geologickou situaci lokalit a zejména moderními metodami charakterizovat mineralogické složení uvedených vzorků.



Obr. 1 Krápníkovitý kryptomelan-hollandit z Třebíče - Boroviny. Muzeum Vysočiny Třebíč, velikost 5 × 5 cm. Foto J. Jirásek.



Obr. 2 Nepravdělný agregát kryptomelan-hollanditu z Třebíče - Boroviny. Muzeum Vysočiny Třebíč, velikost 9 × 4 cm. Foto J. Jirásek.



Obr. 3 Masivní kus kryptomelan-hollanditu s bradavčivým povrchem z Třebíče - Boroviny. Muzeum Vysočiny Třebíč, velikost 7 × 6.5 cm. Foto J. Jirásek.

Geologická situace

Lokalita **Třebíč - Borovina** představovala v první polovině 20. století nejvýznamnější mineralogickou lokalitu Třebíčska. Představuje jí zejména hliniště cihelny, která byla provozována již před polovinou 19. století (Houzar 2006). V roce 1938 se začala zavážet (Peštál 1946) a poslední kvalitní mineralogické nálezy se datují do roku 1948 (Peštál 1996). Profil stěny hlínku popisuje Sýkora (1949): do 0.25 m písčité hlína (ornice), do 1.20 m zhutnělá písčité hlína, do 6.00 m sprašová hlína, 6.00 m vrstva šterku, do 20.00 jílovitá zvětralina, místy prostoupená hydráty železa a manganu a opály. Lokalita nebyla moderně geologicky zdokumentována a zpracována, souhrn znalostí včetně výčtu a popisu minerálů uvádí Houzar (2006).

V těsné blízkosti hliniště, jižně od něj, se nacházel lůmek otevřený v krystalických vápencích, který byl v provozu nejpozději roku 1842 a zanikl před rokem 1927 (Houzar 2006). Z něj pocházel nález manganem bohaté odrůdy zoisitu zvané *thulit* (Slavík 1901), který byl následně přeurčen na klinozoisit (Houzar 2006). Dutiny v krystalických vápencích byly vyplněny oxidy železa a manganu - jmenovitě „dutými limonity s povlaky ledvinitě hroznovitých psilomelanů“ - a opály (Dvorský 1898). Výskyt manganitu zde zmiňuje už Dvorský (1880) jako „hnědel manganitý“ (Dvorský 1894). Burkart (1942) řadí mezi zdejší manganové minerály manganit a pyrolusit(?), aniž by je původní citování autoři takto zmiňovali. Jde spíše o snahu klasifikovat nějak skupinové termíny *Brauneisenstein* a *Manganerze*. Bez (publikovaných) analýz ke zdejším manganovým oxidům přidává Peštál (1946) ještě hausmannit.

V nadloží krystalických vápenců se měly nacházet „masivní horniny paprskovcovité“ s tremolitem a skapolitem (Dvorský 1898), které na svůj přesnější popis musely počkat dalších 85 let. Nedaleko bývalého lůmku byly totiž v roce 1980 odkryty ve stavebních výkopech dolomitické mramory s vložkou hořečnatých skarnů, aplity a pegmatity. Ve skarnech byly zjištěny kromě dolomitu a kalcitu také spinel, serpentinizovaný forsterit, minerál humitové skupiny a flogopit. Na diopsid-aktinolitovou zónu skarnu byla kromě akcesorického apatitu vázaná vtroušená zrna polymetalické mineralizace (chalko-

pyrit, galenit, sfalerit, pyrhotin) a produkty jejich zvětrávání - malachit, azurit, oxidy a hydroxidy železa a manganu. Kontakty skarnů obsahovaly kromě živců a pyroxenů také skapolit, klinozoisit, zoisit, tremolit a titanit. Na puklinách byly dále zjištěny pyrit, arzenopyrit a molybdenit (Houzar, Trnka 1983; Houzar 1988). Během později prováděných zemních prací byl ve stejném prostoru nalezen také blok jílu s krystaly záhněd (Souček 1996).

Nejméně známá je zdejší těžba železných rud. Dolování mohlo podle dochovaného situačního plánu k udělení důlních měř Dolu David (orig. David Zeche) začít roku 1864 (MZA 1863) a mělo zaniknout v 70. letech 19. století (Dvorský 1898) po zrušení vysoké pece v Zastávce u Brna. Informace o rozsahu důlního podzemí se nedochovaly, ale štolly měly dosahovat až k východnímu okraji hlinišť cihelny (Peštal 1996).

Nedaleká lokalita **Řípov** (GPS N 49° 12.700 E 015° 50.850) vstoupila do geologické literatury taktéž na konci 19. století (Dvorský 1880, 1898). Jedná se o odkryvy (a v minulosti také kopané sondy) v zelených a pestrých reziduích, přesahujících svou mocností 6 m (Mrázek 1978; Trnka 1982). Tyto zvětrávací kůry vznikly na erlanech, aplitech a pegmatitech obklopených silně zvětralými rulami a migmatity. Zachovala se zde zejména světle zelená nontronitová zvětrávací zóna, na povrchu se zbytky rezavě hnědé zóny okrů (Mrázek, Rejl 1991). Lokalita je známá nálezy opálů (určen jako opál-CT) s chalcedonem (Trnka, Švorcová 2006) a přítomností saponitu (Mrázek 1978), nontronitu, halloysitu, kaolinitu, montmorillonitu, křemene a oxidů železa (Trnka 1982).

Výše uvedené reliktů zvětralin na Třebíčsku vznikaly v podmínkách teplého humidního klimatu (Sýkora 1949), pravděpodobně během terciéru. Matečné horniny náležely pestré skupině moldanubika v blízkosti jeho styku se západním okrajem trebičského masivu (Houzar, Trnka 1983).

Vzorky a metodika výzkumu

Pro výzkum byly použity vzorky deponované v muzeích v České republice: Moravské zemské muzeum Brno (1 ks Borovina), Muzeum jihovýchodní Moravy ve Zlíně (1 ks Borovina + 1 ks Řípov), Muzeum Vysočiny Třebíč (4 ks Borovina) a Přírodovědecké muzeum (Národní muzeum) Praha (5 ks Borovina). U vzorků z Třebíče - Boroviny nebylo možné zjistit bližší nálezové okolnosti. Vzorek z Řípoava pochází ze sběrů významného moravského mineraloga E. Burkarta okolo roku 1920.

Výzkum mikrostruktury studovaných minerálů proběhl na leštěných nábrusech, odebraných ze vzorků za použití autoemisního elektronového mikroskopu FEI Quanta-650 FEG od firmy FEI (D. Matýšek, Katedra geologického inženýrství na VŠB-TU v Ostravě). Mikrofotografie byly pořízeny pomocí detektoru zpětně odražených elektronů (BSE) v režimu chemického gradientu.

Fázové složení vzorků minerálů coronaditové skupiny bylo analyzováno práškovou RTG difrakční metodou na výše uvedené instituci (analytik D. Matýšek). Měření probíhalo na přístroji Bruker-AXS D8 Advance s 2 θ / θ geometrií měření a s pozičně citlivým detektorem LynxEye za podmínek: záření CuK α /Ni filtr, napětí 40 kV, proud 40 mA, krokový režim s krokem 0.014° 2 θ , s celkovým časem na kroku 4 s. Jak pro měření, tak pro vyhodnocování byl použit firemní program BrukerDiffracSuite. Mřížkové parametry vypočtené Rietveldovou metodou v programu Bruker Topas, verze 4.2 jsou udány v Å. V závorkách jsou uvedeny jejich relativní chyby, vztahující se na poslední platnou číslici.

Chemické složení bylo kvantitativně studováno pomocí vlnově disperzní analýzy (WDS) na elektronovém mikroanalyzátoru Cameca SX 100 (Přírodovědecká fakulta MU, Brno, analytik P. Gadas) za podmínek: napětí 15 kV, proud 10 nA, průměr svazku elektronů do 7 μ m. Jako standardy byly použity dobře definované homogenní minerály a syntetické fáze: andalusit (SiK α), MgAl₂O₄ (AlK α), Mg₂SiO₄ (MgK α), albit (NaK α), ortoklas (KK α), andradit (CaK α), hematit (FeK α), Mn₂SiO₄ (MnK α), SrSO₄ (SK α), fluorapatit (PK α), gahnit (ZnK α), lammerit (CuK α), Co (CoK α), Ni₂SiO₄ (NiK α), baryt (BaL α), topaz (FK α) a vanadinit (PbM α , ClK α). Chemické složení akcesorických minerálů bylo zjištěno pouze orientačně, pomocí nestandardizovaných EDS analýz, na stejném přístroji.

Chemické složení bylo dosazeno do nejpravděpodobnějšího strukturního vzorce minerálů coronaditové skupiny, tj. A²⁺[M^{A+}₆M^{B3+}₂]O₁₆ v případě hollanditu a A⁺[M^{A+}₆M^{B3+}]O₁₆ v případě kryptomelanu (Biagioni et al. 2013). Přepočtení zjištěného složení hollanditu i kryptomelanu na vzorcové jednotky byl takový, že jedno- a dvojmocné kationty byly alokovány do pozice A, pozice M^{A+} byla plně obsazena ionty manganu, křemíku, fosforu a síry do celkového počtu atomů odpovídajícímu teoretické vzorcové jednotce a následně bylo do pozice M^{B3+} dosazeno zbývající množství iontů manganu a dále hliník a železo.



Obr. 4 Porézní kus kryptomelanu se zbytky oxidů železa. Muzeum jihovýchodní Moravy ve Zlíně, velikost 8.5 × 7 cm. Foto J. Jirásek.

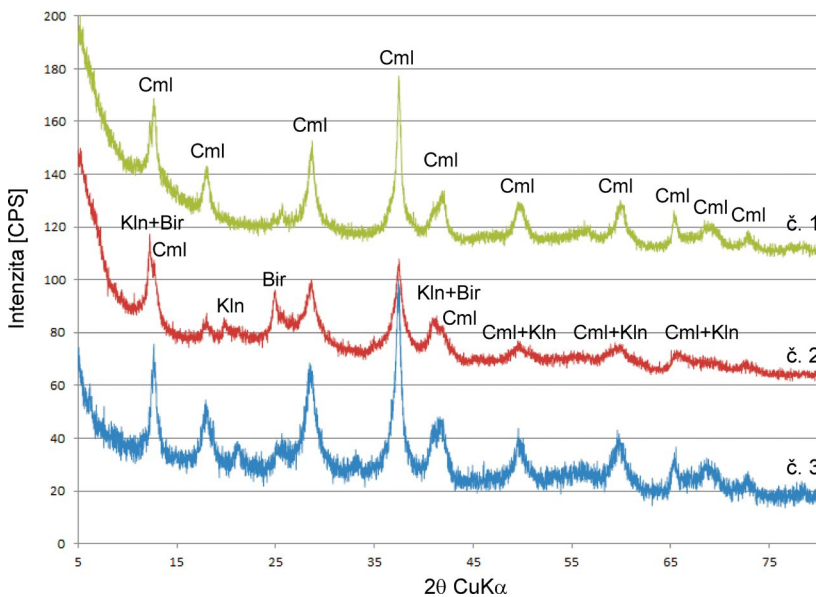
Výsledky

Makroskopicky jsou si všechny zachované muzejní vzorky (originální etikety je popisují jako *psilomelan*, *pyrolusit* a *wad*) velmi podobné. Jde o ledvinité až krápníkovité útvary velké až první desítky centimetrů se skelným až matným leskem (obr. 1 - 4). Je však pravděpodobné, že na lokalitě se nacházely i masivní nebo porézní agregáty, které zůstaly kvůli výrazně menší estetické hodnotě sběrateli v minulosti nepovšimnuty.

Prášková rentgenová difrakce potvrdila u všech studovaných vzorků vysoký podíl minerálů coronaditové skupiny. Pouze na jednom vzorku byly zjištěny vyšší obsahy birnessitu. Difrakční linie minerálů coronaditové skupiny i birnessitu jsou evidentně rozšířené (obr. 5), což ukazuje na malé rozměry difraktujících domén (minerály coronaditové skupiny 11 - 290 nm, birnessit < 7 nm). To

v důsledku vede k poměrně vysokým chybám stanovení mřížkových parametrů. Z toho důvodu není možné použít rentgenovou práškovou difrakci, respektive její výsledky například ve formě spočtených mřížkových parametrů (tab. 1 a 2), k identifikaci konkrétní minerální fáze v rámci izostrukturální coronaditové skupiny. Mezi další věrohodně ověřené minerální fáze byly ve vzorcích manganových oxidů zjištěny kaolinit, křemen, sádrovec, spinel a minerál chloritové skupiny.

Při studiu nábrusů bylo zjištěno, že základní hmota oxidických minerálů manganu má často ledvinitou až kokardovou texturu (obr. 6A,B). Zároveň funguje jako matrix tmelící brekcii primárních fází, nejčastěji spinelu, a sekundárních fází - většinou jílových minerálů. Chemická zonalita minerálů coronaditové skupiny není příliš zřetelná. Velmi často je páskování (obr. 6C) dáno spíše hustotou minerálního agregátu, sestávajícího z listkovitých částic,



Obr. 5 Vybrané příklady práškových rentgenových difrakčních záznamů studovaných vzorků. Cml - kryptomelan (\pm hollandit), Kln - kaolinit, Bir - birnessit. Č. 1 - Přírodovědecké muzeum (Národní muzeum) Praha inv. č. P1N73368, č. 2 - Muzeum jihovýchodní Moravy ve Zlíně inv. č. M-130104/17, č. 3 - Muzeum Vysočiny Třebíč inv. č. 2 3 4287.

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

	vzorek	symetrie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Řípov	Zlín inv. č. M-130104/21	mon.	9.939(1)	2.8614(4)	9.840(2)	90.25(2)
Borovina	Zlín inv. č. M-130104/17	mon.	9.750(9)	2.851(1)	10.023(7)	88.66(8)
Borovina	Praha inv. č. P1N 26119	mon.	9.842(2)	2.8621(5)	10.019(2)	89.40(2)
Borovina	Praha inv. č. P1N 39925	mon.	9.764(3)	2.8631(7)	10.005(3)	89.28(4)
Borovina	Praha inv. č. P1N 73368	mon.	9.820(5)	2.869(1)	10.008(5)	90.58(5)
Borovina	Praha inv. č. P1N 31553	mon.	9.803(2)	2.8571(6)	9.954(2)	89.61(2)
Borovina	Praha inv. č. P1N 28668	mon.	9.795(2)	2.8580(6)	9.959(2)	89.64(3)
Borovina	Třebíč inv. č. 2 3 1221	mon.	9.783(3)	2.8545(5)	9.967(5)	89.32(3)
Borovina	Třebíč inv. č. 2 3 97	mon.	9.845(3)	2.8574(6)	10.024(5)	89.46(2)
Borovina	Třebíč inv. č. 2 3 26	mon.	9.928(4)	2.8618(6)	9.889(3)	90.774(3)
kryptomelan	Richmond, Fleischer (1942)	tetrag.	9.82		2.83	
kryptomelan	Mathieson, Wadsley (1950)	mon.	9.79	2.88	9.94	90.62
hollandit	Byström, Byström (1950)	tetrag.	9.96		2.86	
hollandit	Post et al. (1982)	mon.	10.026	2.878	9.729	91.03

Tabulka 2 Mřížková data birnessitu z Třebíče-Boroviny a jejich srovnání s publikovanými údaji

	vzorek	symetrie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
MNOTR6	Zlín inv. č. M-130104/17	mon.	4.912(3)	2.855(2)	7.196(2)	99.11(6)
birnessit	Post, Velben (1990)	mon.	5.174(1)	2.850(1)	7.336(3)	103.18(2)

který přechází z masivních růstových zón do cedníkovitých až atolovitých, případně vláknitých (obr. 6D), a zpět. Pozorovány byly také difuzní změny chemického složení bez kontrastního omezení.

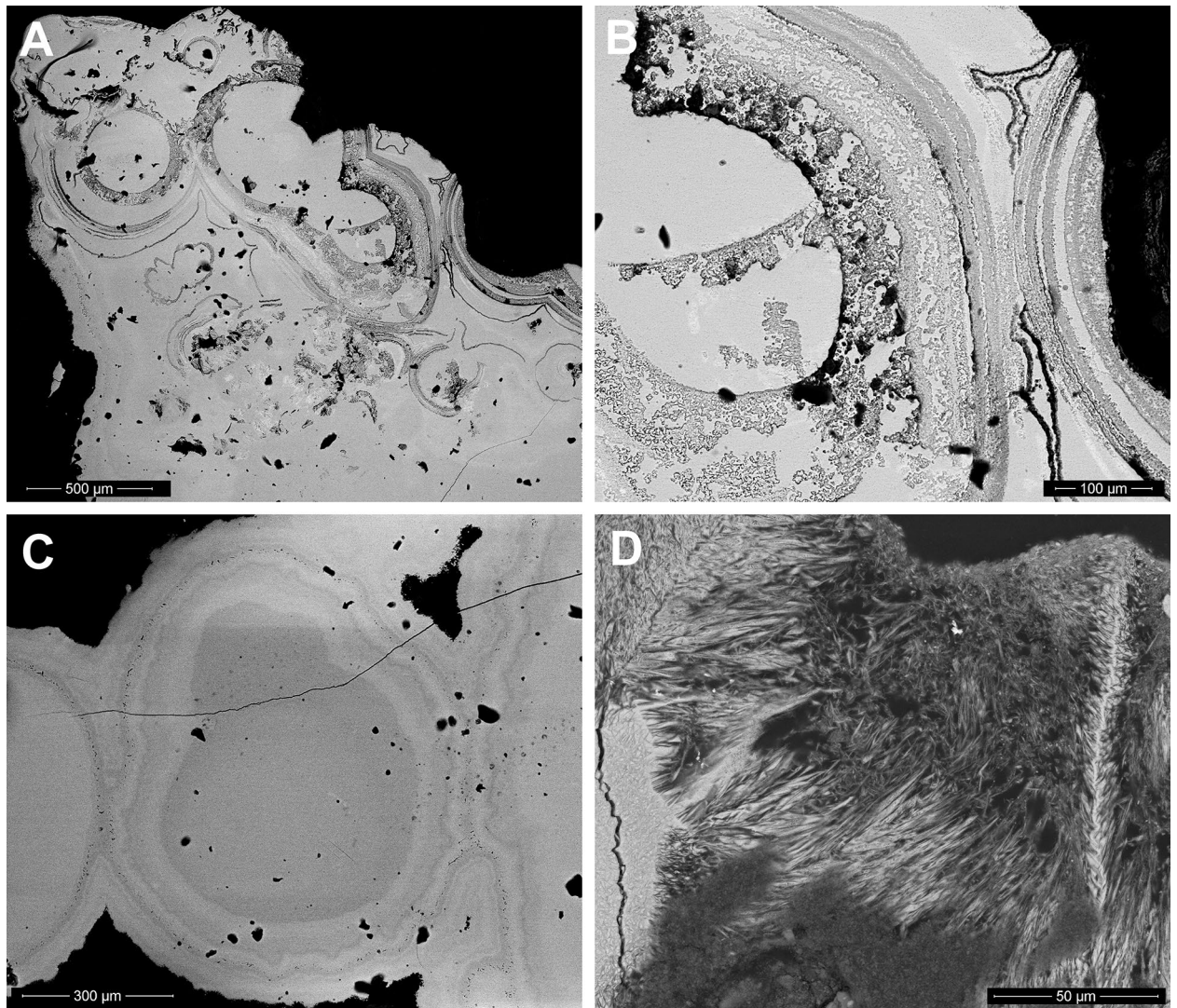
Výsledky WDS bodových mikroanalýz sedmi studovných vzorků jsou uvedeny v tabulkách 3 a 4. Průměrný krystalochemický vzorec hollanditu z lokality Borovina je $(\text{Ba}^{2+}_{0.40}\text{Ca}^{2+}_{0.16}\text{Mg}^{2+}_{0.13}\text{Cu}^{2+}_{0.03}\text{Zn}^{2+}_{0.02}\text{Pb}^{2+}_{0.01}\text{K}^{+}_{0.18}\text{Na}^{+}_{0.04})_{\Sigma 0.98}[(\text{Mn}^{4+}_{5.90}\text{Si}^{4+}_{0.06}\text{P}^{5+}_{0.04})_{\Sigma 6.00}(\text{Mn}_{1.77}\text{Fe}_{0.20}\text{Al}_{0.11})^{3+}_{\Sigma 2.07}]_{\Sigma 8.07}\text{O}_{16}$. Patrná je poměrně velká substituce Fe^{3+} a Al za mangan na pozici M^{3+} . Na pozici A dochází k výraznému zastupování Ca (bodově do 0.28 *apfu*), K (do 0.33 *apfu*) a místy také Mg (do 0.25 *apfu*) a Cu (do 0.11 *apfu*), zvýšené jsou také obsahy Na a místy Zn . Naopak obsahy Pb a Co jsou zanedbatelné a Ni zcela chybí.

Kryptomelan z lokality Borovina má průměrný empirický vzorec $(\text{K}^{+}_{0.51}\text{Na}^{+}_{0.04}\text{Ba}^{2+}_{0.20}\text{Ca}^{2+}_{0.09}\text{Zn}^{2+}_{0.05}\text{Cu}^{2+}_{0.03}\text{Mg}^{2+}_{0.02}\text{Pb}^{2+}_{0.02}\text{Co}^{2+}_{0.01})_{\Sigma 0.97}[(\text{Mn}^{4+}_{6.91}\text{Si}^{4+}_{0.03}\text{P}^{5+}_{0.06})_{\Sigma 7.00}(\text{Mn}_{0.72}\text{Fe}_{0.07}\text{Al}_{0.06})^{3+}_{\Sigma 0.85}]_{\Sigma 7.85}\text{O}_{16}$. Patrná je substituce Fe^{3+} a Al za Mn na pozici M^{3+} . Na pozici A jsou výrazně zvýšené obsahy Ba (bodově do 0.36 *apfu*) a zvýšené obsahy Zn (do 0.06 *apfu*), Ca (do 0.23 *apfu*) a Pb (do 0.29 *apfu*). Naopak

obsahy Na , Mg , Cu , Co a Ni jsou velmi nízké.

U kryptomelanu z lokality Říčov je průměrné složení $(\text{K}^{+}_{0.66}\text{Na}^{+}_{0.03}\text{Ba}^{2+}_{0.14}\text{Ca}^{2+}_{0.04}\text{Zn}^{2+}_{0.03}\text{Cu}^{2+}_{0.01})_{\Sigma 0.92}[(\text{Mn}^{4+}_{6.88}\text{Si}^{4+}_{0.03}\text{P}^{5+}_{0.09})_{\Sigma 7.00}(\text{Mn}_{0.77}\text{Al}_{0.11}\text{Fe}_{0.04})^{3+}_{\Sigma 0.93}]_{\Sigma 7.93}\text{O}_{16}$. Je patrná poměrně velká substituce Al za Mn na pozici M^{3+} . Tuto reverzibilní substituci $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ popisují na synteticky připraveném kryptomelanu Joseph et al. (2019). Na pozici A jsou výrazně zvýšené obsahy Ba (bodově do 0.15 *apfu*) a zvýšené obsahy Zn (do 0.04 *apfu*) a Ca (do 0.05 *apfu*). Obsahy Mg a Cu jsou nízké a Pb , Co a Ni zcela chybějí.

Na nábrusech byly v režimu BSE dále zjištěny a pomocí EDS přibližně identifikovány některé zajímavé akcesorie, které se nepodařilo ověřit dalšími výzkumnými technikami. Jde o nehojné, idiomorfne omezené krystalky fáze se složením ZrO_2 - baddeleyit (obr. 7A, které se vyskytují volně v matrix sekundárních manganových oxidů a jejichž velikost nepřesahuje 9 μm). Místy hojnější jsou seskupení fáze o složení YPO_4 - xenotim-(Y) nebo rabdofán-(Y). Tvoří většinou izolovaná zrna o velikosti okolo 2 μm , vzácně srůstající do větších agregátů (obr. 7B). Jádra těchto zrn mohou být primární (detritická), jejich tvar ale ukazuje na dorůstání v supergenních podmínkách.



Obr. 6 Charakter manganové mineralizace zobrazený pomocí zpětně odražených elektronů. A, B - vnitřní stavba ledvinitého agregátu minerálu coronaditové skupiny, B - detail předchozího vzorku s patrným rozdílem hustoty manganového minerálu a cedníkovitou až atolovitou mikrostrukturou, C - koncentricky zonální (vrstevnatá) stavba minerálu coronaditové skupiny, D - přechod z masivního do jehlicovitého agregátu. Vzorky A-C Muzeum Vysočiny Třebíč inv.č. 2 3 1221, vzorek D Muzeum jihovýchodní Moravy ve Zlíně inv.č. S130104/21. Foto D. Matýsek.

Diskuse a závěr

Zjištěné minerály coronaditové skupiny (hollandit, kryptomelan) jsou novými fázemi pro popisované lokality Třebíč - Borovina i Říčov. Minerály samotné se na lokalitě Třebíč - Borovina vyskytují společně ve směsných agregátech a bez chemické analýzy není možné je od sebe rozpoznat. Jedná se o sběratelsky atraktivní vzorky, které však vzhledem k současnému stavu lokalit nejsou dostupné a uchovávají je zejména muzejní sbírky. Zajímavé bude sledovat stavební práce na plánovaném silničním obchvatu Třebíče, který by měl prostor severovýchodního okraje bývalého hliniště cihelny i mělkých dolů na železné

rudy protnout (Vyskočil et al. 2017) a umožnit tak opět po delší časové prodlevě studovat tuto geologicky a mineralogicky zajímavou oblast.

S ohledem na další publikované analýzy minerálů této skupiny z našeho území (Litochleb et al. 2007; Vrtiška et al. 2016; Jirásek et al. 2017) lze na studovaných lokalitách konstatovat výrazně zvýšené obsahy Ca a Mg. Důvodem je jednoznačně odlišná geologická situace, kdy v Třebíči - Borovině i Říčově je oxidační zóna s Fe-Mn oxidy vyvinuta na vápenato-hořečnětých skarnech, respektive erlanech, které mohou při zvětrávání uvedené prvky ve větším množství uvolňovat.

Tabulka 3 Chemické složení hollanditu z Třebíče - Boroviny a kryptomelanu z Říčova (hm. %) a přepočtení koeficientů jejich empirických vzorců na 16 atomů kyslíku. B.d.l. - pod detekčním limitem. * - rozpočet MnO na obě mocnosti byl proveden postupem uvedeným v kapitole Vzorky a metodika výzkumu

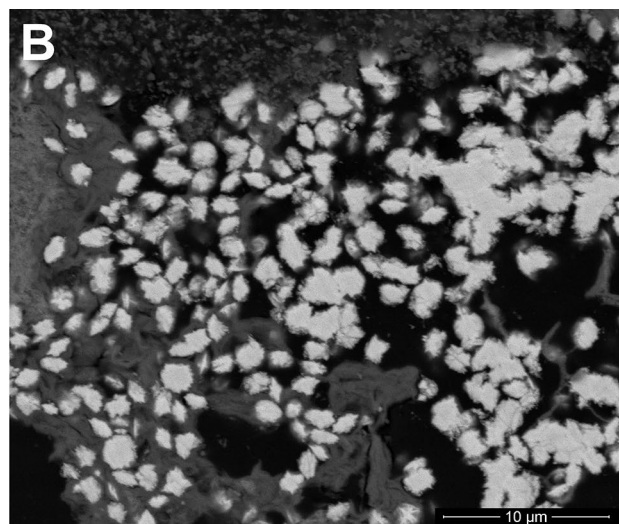
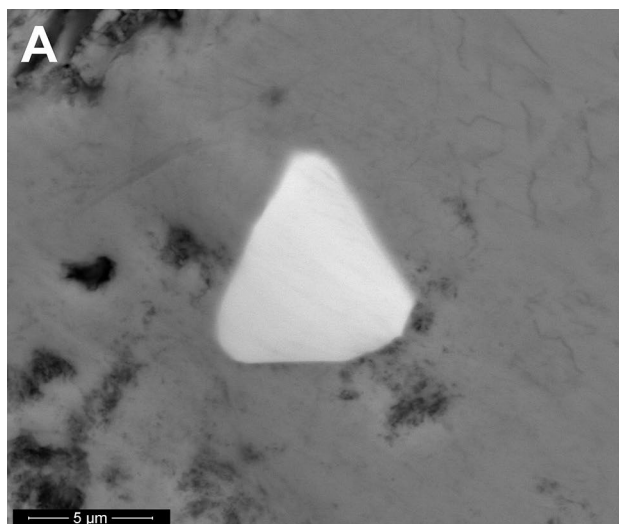
	hollandit - Třebíč - Borovina					kryptomelan - Říčov			
	mean 1	1	2	3	4	mean 2	1	2	3
MnO ₂ *	63.74	60.42	63.38	64.22	66.92	81.42	83.30	81.82	79.02
SiO ₂	0.41	0.33	0.23	0.79	0.29	0.25	0.17	0.24	0.34
P ₂ O ₅	0.34	0.57	0.05	0.02	0.74	0.82	0.86	0.75	0.74
SO ₃	0.02	0.06	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.05
Mn ₂ O ₃ *	11.29	11.30	10.70	11.47	11.67	5.39	5.59	5.72	4.86
Al ₂ O ₃	0.68	1.03	0.21	0.40	1.09	0.79	0.99	0.73	0.65
Fe ₂ O ₃	1.97	1.31	2.82	1.80	1.96	0.46	0.17	0.08	1.12
MgO	0.65	0.05	1.25	1.27	0.05	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.02
CaO	1.14	0.34	1.94	1.96	0.32	0.27	0.21	0.24	0.35
BaO	7.53	8.08	7.14	7.56	7.33	3.00	2.87	2.99	3.13
PbO	0.15	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.57	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
ZnO	0.16	0.27	b.d.l.	b.d.l.	0.39	0.37	0.28	0.41	0.43
CuO	0.28	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	1.14	0.05	b.d.l.	b.d.l.	0.15
CoO	0.18	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.70	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
NiO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
K ₂ O	1.06	1.82	0.17	0.14	2.12	4.26	4.53	4.36	3.88
Na ₂ O	0.15	0.08	0.21	0.25	0.06	0.15	0.18	0.19	0.07
Σ	89.75	85.68	88.11	89.88	95.35	97.19	99.14	97.53	94.89
Mn ⁴⁺	5.904	5.878	5.963	5.893	5.883	6.883	6.892	6.893	6.865
Si ⁴⁺	0.055	0.047	0.032	0.105	0.037	0.031	0.021	0.030	0.042
P ⁵⁺	0.039	0.068	0.005	0.002	0.080	0.085	0.087	0.077	0.089
S ⁶⁺	0.002	0.006	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.005
Σ	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	7.000	7.000	7.000	7.000
Mn ³⁺	1.767	1.858	1.701	1.778	1.773	0.769	0.781	0.814	0.713
Al ³⁺	0.108	0.171	0.034	0.062	0.163	0.113	0.140	0.105	0.096
Fe ³⁺	0.199	0.139	0.289	0.180	0.188	0.043	0.015	0.008	0.106
Σ	2.074	2.167	2.024	2.020	2.084	0.926	0.937	0.926	0.914
Mg ²⁺	0.131	0.010	0.253	0.252	0.010	0.001	0.000	0.000	0.004
Ca ²⁺	0.164	0.051	0.284	0.279	0.043	0.035	0.026	0.032	0.047
Ba ²⁺	0.396	0.446	0.381	0.393	0.365	0.144	0.134	0.143	0.154
Pb ²⁺	0.005	0.001	0.000	0.000	0.019	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn ²⁺	0.016	0.028	0.000	0.000	0.037	0.034	0.024	0.037	0.040
Cu ²⁺	0.027	0.000	0.000	0.000	0.109	0.005	0.000	0.000	0.014
Co ²⁺	0.018	0.000	0.000	0.000	0.071	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K ⁺	0.181	0.327	0.029	0.024	0.344	0.664	0.692	0.677	0.623
Na ⁺	0.039	0.022	0.056	0.064	0.014	0.034	0.041	0.045	0.017
Σ	0.978	0.883	1.003	1.013	1.013	0.917	0.918	0.933	0.899

Obr. 7 Akcesorické minerály přítomné v agregátech manganových oxidů zobrazené pomocí zpětně odražených elektronů. A - idiomorfne omezený krystal baddeleyitu ve vzorku ŠV-930 z Moravského zemského muzea v Brně, B - světlá zrna pravděpodobného xenotimu-(Y) ve vzorku č. 2 3 97 z Muzea Vysočiny v Třebíči. Foto D. Matýšek.

→

Tabulka 4 Chemické složení kryptomelanu z Třebíče - Boroviny (hm. %) a přepočet koeficientů jejich empirických vzorců na 16 atomů kyslíku. B.d.l. - pod detekčním limitem. * - rozpočet MnO na obě mocnosti byl proveden postupem uvedeným v kapitole Vzorky a metodika výzkumu

kryptomelan - Třebíč - Borovina												
	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
MnO ₂ *	79.39	79.90	80.32	80.31	79.38	72.33	77.86	85.17	78.97	75.58	85.06	78.38
SiO ₂	0.25	0.30	0.21	0.19	0.20	0.29	0.15	0.18	0.16	0.73	0.18	0.21
P ₂ O ₅	0.55	0.59	0.79	0.73	0.39	0.90	0.31	0.74	0.34	0.54	0.37	0.39
SO ₃	0.01	0.10	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Mn ₂ O ₃ *	4.91	4.83	4.64	5.01	5.33	1.56	5.04	6.82	5.57	2.95	6.99	5.30
Al ₂ O ₃	0.37	0.45	0.45	0.59	0.70	0.41	0.22	0.14	0.12	0.87	0.06	0.09
Fe ₂ O ₃	0.74	0.82	0.87	0.12	0.04	4.05	0.21	0.11	0.07	1.77	0.09	0.03
MgO	0.12	0.17	0.32	b.d.l.	0.06	b.d.l.	0.28	b.d.l.	0.19	0.13	b.d.l.	0.22
CaO	0.67	0.40	0.42	0.28	0.23	0.23	1.67	0.37	1.28	0.92	0.24	1.39
BaO	4.01	5.23	5.56	4.68	3.55	2.90	5.07	0.67	4.07	6.96	0.58	4.81
PbO	0.58	b.d.l.	b.d.l.	0.11	0.05	6.16	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01
ZnO	0.50	0.59	0.54	0.48	0.47	0.58	0.58	0.29	0.46	0.78	0.20	0.60
CuO	0.35	b.d.l.	0.26	1.16	0.76	1.30	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.22	b.d.l.	0.15
CoO	0.08	0.13	0.13	0.31	0.19	0.16	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
NiO	0.04	b.d.l.	b.d.l.	0.12	b.d.l.	0.06	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.26	b.d.l.	b.d.l.
K ₂ O	3.19	3.29	3.05	3.18	3.37	2.03	2.01	5.27	2.89	2.16	5.29	2.54
Na ₂ O	0.15	0.17	0.15	0.06	0.09	0.27	0.02	0.19	0.10	0.10	0.34	0.13
Σ	95.93	96.97	97.69	97.33	94.80	93.22	93.40	99.96	94.23	93.97	99.39	94.24
Mn ⁴⁺	6.908	6.891	6.890	6.900	6.933	6.856	6.947	6.905	6.942	6.845	6.942	6.931
Si ⁴⁺	0.032	0.038	0.026	0.023	0.025	0.039	0.019	0.021	0.021	0.095	0.021	0.027
P ⁵⁺	0.059	0.063	0.083	0.077	0.042	0.105	0.034	0.074	0.037	0.060	0.037	0.042
S ⁶⁺	0.001	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000
Mn ³⁺	0.715	0.704	0.673	0.727	0.786	0.250	0.759	0.934	0.827	0.451	0.963	0.792
Al ³⁺	0.056	0.066	0.065	0.087	0.104	0.066	0.034	0.019	0.018	0.135	0.009	0.013
Fe ³⁺	0.074	0.077	0.081	0.012	0.004	0.418	0.020	0.010	0.007	0.174	0.008	0.003
Σ	0.845	0.847	0.819	0.825	0.894	0.734	0.813	0.963	0.852	0.760	0.980	0.807
Mg ²⁺	0.023	0.031	0.059	0.000	0.011	0.000	0.053	0.000	0.037	0.024	0.000	0.043
Ca ²⁺	0.092	0.053	0.056	0.037	0.031	0.033	0.230	0.047	0.174	0.129	0.030	0.190
Ba ²⁺	0.200	0.256	0.270	0.228	0.176	0.156	0.256	0.031	0.203	0.358	0.027	0.241
Pb ²⁺	0.021	0.000	0.000	0.004	0.002	0.288	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn ²⁺	0.047	0.054	0.049	0.044	0.043	0.058	0.055	0.025	0.043	0.076	0.017	0.056
Cu ²⁺	0.034	0.000	0.024	0.109	0.072	0.135	0.000	0.000	0.000	0.022	0.000	0.015
Co ²⁺	0.009	0.013	0.013	0.031	0.019	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni ²⁺	0.004	0.000	0.000	0.012	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.027	0.000	0.000
K ⁺	0.506	0.524	0.482	0.504	0.544	0.355	0.331	0.789	0.469	0.361	0.797	0.414
Na ⁺	0.036	0.040	0.035	0.014	0.023	0.072	0.006	0.043	0.026	0.026	0.077	0.032
Σ	0.973	0.972	0.989	0.982	0.920	1.061	0.932	0.935	0.952	1.022	0.949	0.992



V České republice byl kryptomelan zjištěn jako jistý na devíti lokalitách, na dalších jedenácti je jeho přítomnost pravděpodobná, avšak nedokonale doložená. Výskyt hollanditu je zhruba stejně hojný - jistý je z devíti lokalit, pravděpodobný z dalších sedmi (Jirásek et al. 2017). Naše dosud nepublikované údaje z revize *psilomenanů* převážně z muzejních vzorků však ukazují, že se jedná o daleko nejhojnější oxidické minerály manganu na našem území.

Poděkování

Pro vznik tohoto článku bylo použito přístrojové vybavení získané díky finanční podpoře grantového projektu Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy LO1406. Zapojená studentka za finanční podporu děkuje dotačnímu programu „Podpora vědy a výzkumu v Moravskoslezském kraji 2019“ (RRC/10/2019) financovanému z rozpočtu Moravskoslezského kraje. Za poskytnutí vzorků pro výzkum děkujeme následujícím muzeím a jejich pracovníkům: Moravské zemské muzeum Brno (S. Houzar), Muzeum jihovýchodní Moravy ve Zlíně (L. Nejeschlebová, A. Dovicová), Muzeum Vysočiny Třebíč (L. Křesina), Přírodovědecké muzeum (Národní muzeum) Praha (D. Velebil). Zároveň děkujeme oběma recenzentům (Š. Ferenc a anonym) za doporučení vedoucí ke zvýšení kvality textu.

Literatura

- BERNARD JH, ROST R, BERNARDOVÁ E, BREITER K, KAŠPAR P, LANG M, MELKA K, NOVÁK F, ROST J, ŘÍDKOŠIL T, SLIVKA D, ULRYCH J, VRÁNA S (1992) Encyklopedický přehled minerálů. 1-704, Academia, Praha
- BIAGIONI C, CAPALBO C, PASERO M (2013) Nomenclature tunings in the hollandite supergroup. *Eur J Mineral* 25(1): 85-90
- BURKART E (1942) Mährens Minerale und ihre Literatur. 1-368, Mährisches Landesmuseum, Brünn
- BYSTRÖM A, BYSTRÖM AM (1950) The crystal structure of hollandite, the related manganese oxide minerals, and α -MnO₂. *Acta Crystallogr* 3(2): 146-154
- DVORSKÝ F (1880) Über einige in der Umgebung von Trebitsch vorkommende Felsarten und Mineralien. Drittes Programm des k-k Staats-Untergymnasiums zu Trebitsch: 3-16. Vyd k.-k. Staats-Untergymnasiums Trebitsch.
- DVORSKÝ F (1884) Nerosty Moravy a Slezska (pokračování a dokončení). *Čas Vlasten Mus Spol v Olom* 1(4): 174-175
- DVORSKÝ F (1898) O předních nalezištích nerostů na západní Moravě. *Mus Francisc Ann (Brno)*: 91-106
- HOUZAR S (1988) Metasomatické reakční žíly v dolomitických mramorech moravského moldanubika. *Přírodověd Sbor Západohorav Muz v Třebíči* 16: 1-10
- HOUZAR S (2006) Výskyt mramorů, skarnů a pestrých reziduí s opály v Třebíči-Borovině. *Minerál* 14(6): 438-444
- HOUZAR S, TRNKA M (1983) Hořečnatý skarn s indiciemi polymetalického zrudnění z Třebíče-Boroviny. *Sbor GPO* 27: 139-149
- JIRÁSEK J, MATÝSEK D, VACULÍKOVÁ L, SIVEK M (2015) Hollandit a kryptomelan z Poniklé u Jilemnice, Česká republika. *Bull Mineral Petrolog* 23(1): 103-108
- JIRÁSEK J, MATÝSEK D, MINAŘIKOVÁ A (2017) Oxidické minerály manganu: vymezení, krystalové struktury, identifikace a výskyt na území České republiky. *Bull Mineral Petrolog* 25(1): 55-68
- JOSEPH J, NERKAR J, TANG C, DU A, O'MULLANE AP, OSTRIKOV K (2019) Reversible intercalation of multivalent Al³⁺ ions into potassium-rich cryptomelane nanowires for aqueous rechargeable Al-ion batteries. *Chem Sus Chem* 12: 1-9
- LITOCHEB J, SEJKORA J, ŠREIN V (2007) Hollandit a kryptomelan z Vičevsi u Černovic. *Minerál* 15(1): 47-50
- MATHIESON AMCL, WADSLEY AD (1950) The crystal structure of cryptomelane. *Am Mineral* 35(1-2): 99-101
- MRÁZEK I (1978) Opály Českomoravské vrchoviny. *Geol Průz* 35(1-2): 151-152
- MRÁZEK I, REJL L (1991) Drahé kameny Českomoravské vrchoviny. 1-136, Muzejní a vlastivědná společnost v Brně, Brno.
- MZA (1863) Mahsen Lagerungs Carte zur Freifahrung da David Zeche in dem Gemeide Trebitsch. MS, Moravský zemský archiv v Brně, Důlní mapy, inv. č. 1016
- PEŠTÁL F (1946) Borovinská cihelna a jiná naleziště nerostů a kostí fosilních savců v třebíčském okolí. *Sbor Přírodověd Klubu v Třebíči* 4: 88-90
- PEŠTÁL F ML. (1996) Zaniklá lokalita opálů v Třebíči-Borovině. *Minerál* 4(4): 250-252
- POST JE, VEUBLEN DR (1990) Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method. *Am Mineral* 75: 477-489
- POST JE, VON DREELE RB, BUSECK PR (1982) Symmetry and cation displacements in hollandites: structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite. *Acta Crystallogr B* 38: 1056-1065
- RICHMOND WE, FLEISCHER M (1942) Cryptomelane, a new name for the commonest of the "psilomelane" minerals. *Am Mineral* 27(9): 607-610
- SLAVÍK F (1901) Mineralogické zprávy ze západní Moravy. *Rozpr Čes Akad Věd Cís Františka Josefa Vědy, Slovesn Umění, Tř II math-přírodn* 10(8): 1-19
- SOUČEK M (1996) Záhňeda z Třebíče-Boroviny. *Minerál* 4(6): 415-416
- SYKORA L (1949) Pokryvné útvary na Českomoravské vysočině a jejich problémy. *Sbor Stát Geol Úst* 16(1): 189-212
- TRNKA M (1982) Výskyt a vznik opálů u Řípova na Třebíčsku. *Přírodověd Sbor Západohorav Muz v Třebíči* 12: 13-24
- TRNKA M, ŠVORCOVÁ L (2006) Opály v západním okolí Třebíče. *Minerál* 14(6): 458-463
- VRTIŠKA L, LOUN J, MALÍKOVÁ R, SEJKORA J (2016) Fluorwavelit a variscit z Počepic u Sedlčan (Česká republika). *Bull Mineral Petrolog* 24(2): 285-297
- VYSKOČIL P, VEBER T, PEŠATA J, ŠTASTA F, AUTRATOVÁ O (2017) Technická studie firmy Metroprojekt: I/23 Třebíč - obchvat. MS, Praha a.s.