

<https://doi.org/10.46861/bmp.32.193>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Szmikit z Chvaletic u Přelouče (Česká republika)

Szmikite from Chvaletice near Přelouč (Czech Republic)

PETR PAULIŠ^{1,2)*}, JIŘÍ SEJKORA²⁾ A ONDŘEJ POUR³⁾¹⁾Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora; *e-mail petr.paulis@post.cz²⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice³⁾Česká geologická služba, Geologická 6, 152 00 Praha 5

PAULIŠ P, SEJKORA J, POUR O (2024) Szmikit z Chvaletic u Přelouče (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 32(2): 193-198 ISSN 2570-7337

Abstract

A very rare mineral szmikite, $Mn(SO_4) \cdot H_2O$, was determined at historical samples from the western part of upper level of the Chvaletice quarry (10 km W from Přelouč, eastern Bohemia, Czech Republic). This is the first occurrence of this mineral in the Czech Republic. Szmikite occurs there as soft distinctly porous crusts up to 10 cm in size formed by tiny (1 - 5 μm) transparent, imperfectly developed crystals. It is white, sometimes with a weak pink or yellow tints. Szmikite is monoclinic, space group $C2/c$, the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are: a 7.063(3), b 7.6418(18), c 7.836(3) Å, β 118.14(2)° and V 372.9(4) Å³. The result of ICP OES analysis corresponds to following cation composition of studied szmikite: 0.649 *apfu* Mn, 0.339 *apfu* Mg, 0.009 *apfu* Fe and 0.004 *apfu* Ca. Vibrational (Raman and infrared) spectroscopy documents the presence of molecular water and sulphate units in the crystal structure of szmikite.

Key words: szmikite, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, Raman spectra, Chvaletice near Přelouč, Czech Republic

Obdrženo 7. 10. 2024; přijato 12. 12. 2024

Úvod

Szmikit, monoklinický $Mn(SO_4) \cdot H_2O$ ze skupiny kieseritu, byl popsán J. Schröckingerem (1877a,b,c) na vzorku z Baia Sprie (Felsöbanya) v nynějším Rumunsku. Pojmenován byl podle jeho nálezce Ignaze Nathaniela Szmika (1815 - 1881), uherského důlního úředníka ve Felsöbanya. Minerál tvoří zemité a krápníkovité agregáty s hroznovitým povrchem, které jsou na povrchu špinavě bílé, uvnitř načervenalé bílé. Chemické analýzy szmikitu, které provedli Dr. Schrauf a Dr. Dietrich, se v podstatě shodují. V analyzovaných vzorcích byly zjištěny: SO_3 (47.43; 47.11 hmot. %), MnO (41.78; 41.61 hmot. %) a H_2O (10.92; 11.19 hmot. %), které odpovídají ideální stechiometrii $Mn(SO_4)$ s obsahy 1.03 - 1.06 *pfu* H_2O (Schröckinger 1877a). Szmikit vzniká v supergenních podmínkách rozkladem kyzů především na manganových ložiscích. Jde o řídký minerál, který je uváděn jen asi z patnácti světových lokalit. Vedle typového výskytu je popsán z nedalekého manganového ložiska Razoare (Udubasa et al. 1996), dolů Jōkoku a Toyoha v Japonsku, St. Lorenzen, Eibiswald v Rakousku, Sainte Marie-aux-Mines ve Francii, dolu Molinello v Ligurii (Itálie) apod. (www.mindat.org/min-3858.html).

V poslední době byly synteticky připravené členy skupiny kieseritu, včetně szmikitu, intenzivně studovány vzhledem k jejich možné přítomnosti na Marsu a ledových měsících Jupiteru a Saturnu (např. Wang et al. 2009; Talla, Wildner 2019; Talla et al. 2020, 2023; Wildner et al. 2021, 2022).

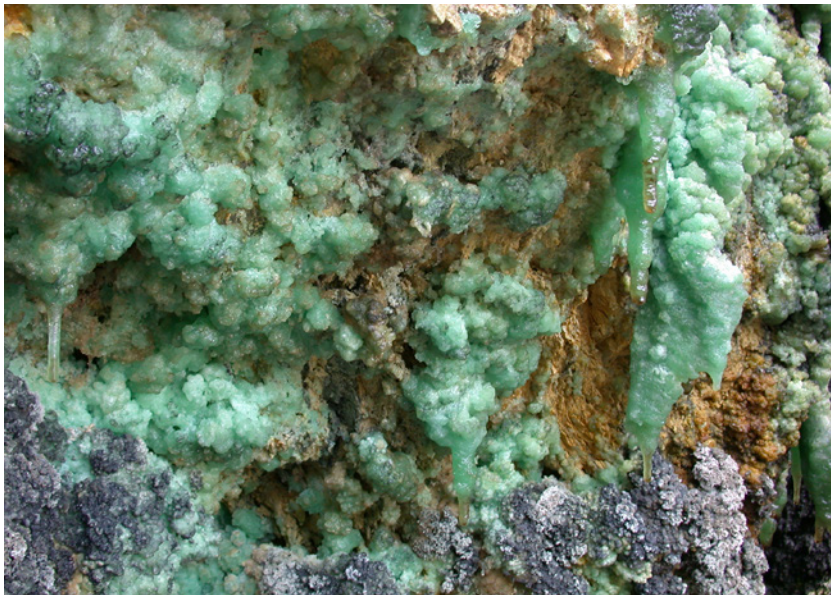
Charakteristika lokality

Historie těžby železných rud u Chvaletic zasahuje až do středověku, konkrétní informace se začínají objevovat až na konci 18. století, kdy tu byla provozována drobná těžba *limonitických* rud z gosanu. Vedle nevelkých aktivit v 19. a v první polovině 20. století tu největší rozkvět dolování nastal po 2. světové válce, kdy zde v roce 1949 vznikl národní podnik Manganorudné a kyzové závody se zaměřením na těžbu pyritových břidlic, ze kterých byla získávána síra pro chemický průmysl. Postupně zde vznikl velký jámový lom dlouhý 2.5 km s maximální šířkou 500 m a hloubkou 150 m (10 pater) (obr. 1). Těženy byly grafitické pyritové břidlice, roční těžba se pohybovala kolem 1.5 milionu tun. Vzhledem k objevu ložisek síry u polského Tarnobrzegu byla těžba ve Chvaleticích pro nerentabilitu v roce 1975 ukončena. Celkově tu bylo vytěženo přes 36 milionů tun rudy s průměrným obsahem 11 % síry, ze které bylo získáno 7.5 milionu koncentrátu s obsahem síry 38 %. Následně byl prostor lomu využíván jako úložiště popílku nedaleké tepelné elektrárny Chvaletice, která byla postavena ve druhé polovině 70. let 20. století (Kolektiv 2003; Hruška 2000; Švenek 1974).

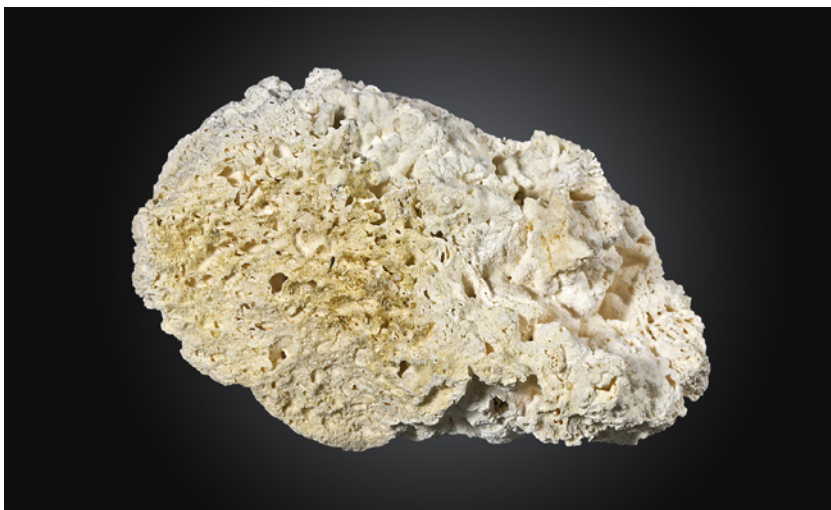
Chvaletické ložisko se nachází na severním okraji železnohorského krystalinika, které je zde budováno horninami proterozoického stáří, řazenými do chvaletické skupiny. Petrograficky jde o fylitizované jílové břidlice, jílovito-grafitické břidlice a droby, které ve svých svrchních partiích zvětrávají v hlinité eluvium. Na tyto horniny je vázáno významné zrudnění, které bylo předmětem dřívější těžby. Jde o vulkanicko-sedimentární ložisko, které



Obr. 1 Celkový pohled na chvaletický velkolom v roce 1973, výskyt sulfátů je v jeho pravé části, archiv V. Macháček.



Obr. 2 Výskyt sulfátů v západní části chvaletického lomu (2008), šířka záběru cca 60 cm, foto B. Šreinová.



Obr. 3 Szmikit z Chvaletic. Velikost vzorku 6 × 3 cm, foto B. Bureš.

vzniklo v mořském prostředí, posléze byly horniny postiženy slabou regionální a kontaktní metamorfózou. Je tvořeno kyzovými břidlicemi a polohami Fe-Mn karbonátů v jeho podloží. Mocnost karbonátových vrstev kolísá od několika dm na jihovýchodě až do několika desítek metrů na severozápadě. Jižní okolí lokality je tvořeno jemnozrnnými dvojslídňnými granity chvaletického masivu proterozoického stáří, těženými v kamenolomu Chvaletice. Od severu nasedají na toto skalní podloží svrchnokřídové sedimenty perucko-korycanského souvrství cenomanského stáří (jílovce, pískovce, slepence a vápnité pískovce) (Douček 2012; Cháb et al. 1982).

Z mineralogického hlediska patřily Chvaletice k významným nalezištěm (popsáno zde bylo přes 90 minerálních druhů). Mineralogickému studiu se věnoval především L. Žák (např. Žák 1972a,b,c, 1978, 1991; Žák, Obst 1989; Žák, Povondra 1981, 1984), v menší míře P. Povondra, F. Novák, F. Čech a další. Z významných a hojných minerálů se v ložiskové výplni vyskytovaly především pyrit, rodochrozit, rodonit, neotokit, *dannemorit* (nyní *klinosuenoit*) apod. K vyhledávaným minerálům patřila žlutá zrna či tetraedrické krystaly helvínu, černý cronstedtit, tabulky pyrofanitu a až 2 cm velké sytě modré krystaly vivianitu.

Vedle řady hypogenních minerálů chvaletického ložiska byla předmětem mineralogického studia i zdejší supergenní mineralizace reprezentovaná řadou sulfátů, které zde vznikly zvětráváním stratiformní pyritové mineralizace. Kratochvíl (1958) uvádí z Chvaletic z produktů kyzového větrání bez bližších dat pouze sádrovec, alunogen, aluminat a alunit. Harapát (1986a) popisuje pouze na základě rentgenových práškových dat z východní části lomu copiapit a fibroferit; z výběžku v západní části lomu pak aluminocopiapit, melanterit, rozenit a pickeringit (Harapát 1986b). Rozsáhlejší studii zdejších supergenních sulfátů podali Pašava et al. (1986a), kteří provedli jejich odběr na nejhojnějším výskytu sulfátů na druhé (počítáno shora) etáži v západní části lomu na výchozech sulfidových vrstev grafitických fylitů spodních sulfidických vrstev ložiskového oddílu (v pojetí Chába et al. 1982). Zjištěny tu byly melanterit, hořečnato-manganatý melanterit, hořečnato-železnatý mallardit, hořečnatý mallardit, hořečnatý jökokuit, rozenit,

Tabulka 1 Rentgenová prášková data szmikitu z Chvaletic

d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	h	k	l
4.890	39	4.883	-1	1	1	2.562	35	2.563	0	2	2	1.8564	5	1.8558	-1	1	4
4.829	13	4.828	1	1	0	2.3578	9	2.3577	1	3	0	1.7064	11	1.7073	2	2	2
3.821	3	3.821	0	2	0	2.2276	8	2.2282	-3	1	2	1.6725	3	1.6719	0	4	2
3.476	100	3.474	-1	1	2	2.1304	13	2.1328	-1	3	2	1.6358	9	1.6369	-2	4	2
3.415	28	3.415	1	1	1	2.0915	12	2.0914	-2	2	3	1.6104	6	1.6093	3	3	0
3.344	30	3.344	0	2	1	2.0035	8	2.0035	3	1	0	1.6024	4	1.6025	-4	2	2
3.113	28	3.114	2	0	0	1.9502	3	1.9503	-2	0	4	1.5297	3	1.5297	-1	3	4
2.595	17	2.593	-2	2	1	1.9112	2	1.9105	0	4	0						

Tabulka 2 Parametry základní cely řady szmikit - kieserit (pro monoklinickou prostorovou grupu C2/c)

	Mn*	Mg*	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
tato práce	0.649	0.338	7.063(3)	7.6418(18)	7.836(3)	118.14(2)	372.9(4)
Wildner, Giester (1991)	1	0	7.116	7.667	7.920	118.11	381.13
Talla et al. (2023)	1	0	7.120(1)	7.672(1)	7.927(1)	118.09(1)	382.00(9)
Talla et al. (2023)	0.702	0.298	7.057(1)	7.664(1)	7.844(1)	118.09(1)	374.23(9)
Talla et al. (2023)	0.299	0.701	6.975(1)	7.644(1)	7.733(1)	118.00(1)	356.00(9)
Talla, Wildner (2019)	0	1	6.910(1)	7.634(2)	7.643(2)	118.00(1)	356.00(14)
Hawthorne et al. (1987)	0	1	6.912(2)	7.624(2)	7.642(2)	118.09(2)	355.6(2)

Mn*, Mg* - obsahy v apfu.

hořečnatý ileisit, copiapit, sádrovec a nový minerál chvaleticeit (Pašava et al. 1986b). Později byl na tomto výskytu zjištěn hořečnatý apjohnit (Pauliš 1991). Jak konstatují Pašava et al. (1986a), ve Chvaleticích byly zjištěny převážně sulfáty dvojmocných kovů (železnaté, hořečnaté a manganaté), které zde kvantitativně výrazně převládají na sulfáty trojmocného železa a hliníku.

Charakteristika nálezů

V západní části svrchní etáže bývalého lomu, která byla ještě na počátku devadesátých let minulého století přístupná, se pod převislou stěnou za příznivého počasí koncentrovaly až několik decimetrů silné náteky sulfátů, mezi nimiž byly nejnápadnější až 50 cm dlouhé stalaktity zeleného melanteritu (obr. 2) (Pauliš 1993). Z tohoto místa pocházejí i studované vzorky szmikitu nalezené manžely Špačkovými ze Zábřehu v dubnu roku 1980.

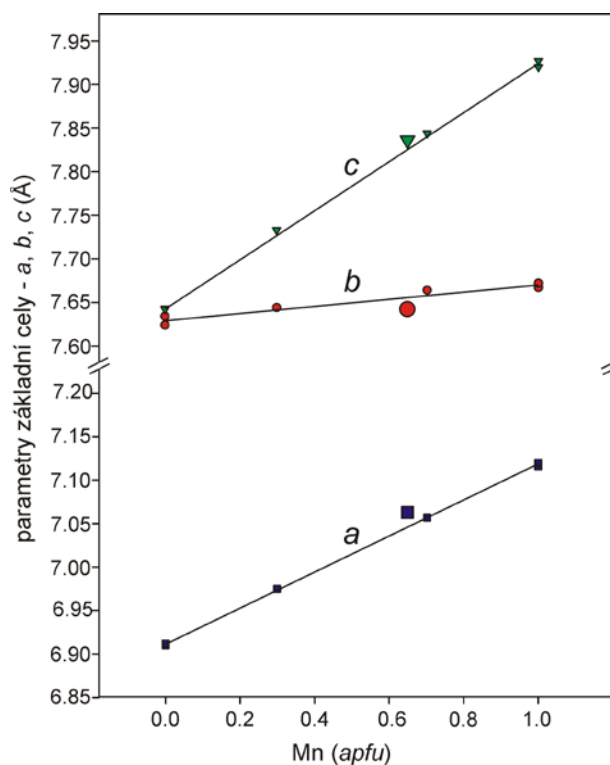
Szmikit tvoří měkké, až 10 cm velké, výrazně pórovité krusty bílé barvy, někdy se slabě růžovým nebo žlutým nádechem (obr. 3) a práškovité agregáty bílé, částečně na povrchu špinavě bílé barvy. Lesk agregátů szmikitu je zemitý až nevýrazně hedvábný a jsou složeny z velmi drobných (1 - 5 μ m) průhledných, nedokonale vyvinutých krystalů. Morfologický a barevný charakter vzorků szmikitu se od doby nálezů nikterak nezměnil.

Chemické složení

Nejdříve bylo chemické složení přírodního neupraveného povrchu vzorku orientačně ověřeno pomocí energiově disperzního spektrometru Oxford Instruments X-Max 20 na mikroskopu Tescan Mira3 GMU (Česká geologická služba). Vedle podstatných obsahů Mn a S bylo zjištěno i vedlejší zastoupení Mg. Vzhledem k pórovitému charakteru vzorku a jeho snadné rozpustnosti ve vodě nebylo možné pro zjištění kvantitativního poměru Mn a Mg použít elektronové mikroanalýzy ve vlnově disperzním módu.

Pro zjištění zastoupení Mn, Mg, Fe a Ca byl vzorek o hmotnosti 0.1 g navážen do platinové misky a žilán po

dobu šesti hodin při teplotě 550 °C. Poté byl zalit 10 ml HF a 2 ml HClO₄ a na pískové lázni odkouřen do sucha. Tento postup byl zopakován s polovičním množstvím kyselin. Odparek byl následně zalit demineralizovanou vodou s přídavkem 6 ml HCl za tepla. Po rozpuštění odparek byl roztok přelit do 100 ml odměrné baňky a po vychladnutí doplněn demineralizovanou vodou na požadovaný ob-



Obr. 4 Variace hodnot parametrů základní cely (a, b, c v Å) pro pevný roztok kieserit - szmikit (data viz tabulka 2); hodnoty pro szmikit z Chvaletic jsou znázorněny větší velikostí symbolů; lineární závislost spojuje hodnoty krajních členů.

jem. Takto připravený roztok byl naředěn v poměru 10× a 100× a analyzován na přístroji ICP OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) Agilent (Přírodovědecká fakulta Karlovy univerzity). Experimentální výsledky - 232800 mg/kg Mn, 53680 mg/kg Mg, 3140 mg/kg Fe a 1660 mg/kg Ca byly přepočteny na bázi 1 *apfu* v kationtu szmikitu a bylo zde zjištěno zastoupení 0.649 *apfu* Mn, 0.339 *apfu* Mg, 0.009 *apfu* Fe a 0.004 *apfu* Ca.

Rentgenová prášková data

Rentgenová prášková difrakční data szmikitu byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým

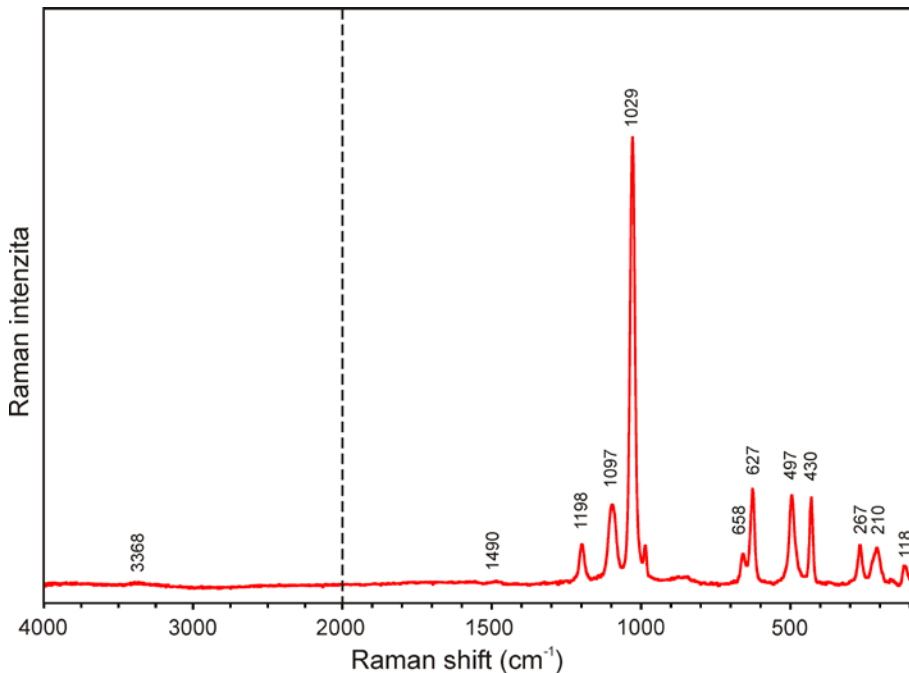
pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití CuK α záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly naneseny v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok 0.01°, načítací čas 8 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hod.). Získaná data byla vyhodnocena pomocí softwaru ZDS pro DOS (Ondruš 1993) za použití profilové funkce Pearson VII. Zjištěná rentgenová prášková data byla indexována na základě teoretického záznamu vypočteného programem Lazy Pulverix (Yvon et al. 1977) z publikovaných krystalových strukturních dat, parametry základních cel pak byly následně zpřesněny pomocí programu Burnhama (1962).

Experimentální data (tab. 1) jsou proti publikovaným údajům pro tento minerální druh i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Wildner, Giester 1991) zřetelně posunuta k nižším hodnotám difrakčních maxim (tj. hodnotám kieseritu nebo szmolnokitu), což je vyvoláno výraznější izomorfní příměsí Mg ve studovaném materiálu. Zpřesněné parametry základní cely jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými údaji pro fáze v řadě szmikit - kieserit. Tyto hodnoty vykazují prakticky lineární závislost (Vegardovo pravidlo, Vegard 1921), nevelká odchylka od ideální linie zjištěná pro hodnoty szmikitu z Chvaletic (obr. 4) může pravděpodobně odrážet minoritní zastoupení Fe a Ca, zjištěné ve studovaném materiálu.

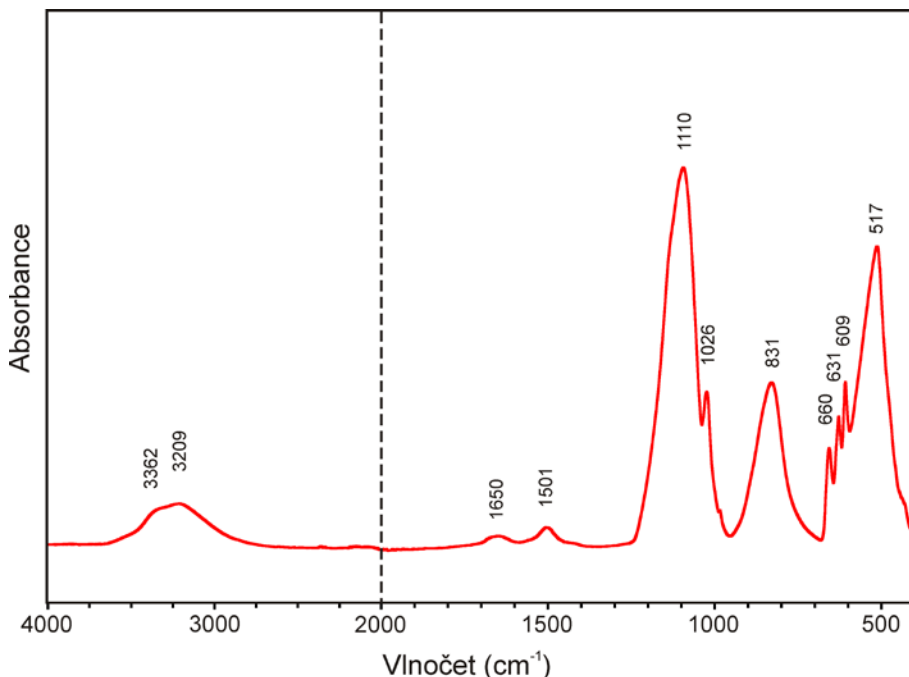
Experimentální data (tab. 1) jsou proti publikovaným údajům pro tento minerální druh i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Wildner, Giester 1991) zřetelně posunuta k nižším hodnotám difrakčních maxim (tj. hodnotám kieseritu nebo szmolnokitu), což je vyvoláno výraznější izomorfní příměsí Mg ve studovaném materiálu. Zpřesněné parametry základní cely jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými údaji pro fáze v řadě szmikit - kieserit. Tyto hodnoty vykazují prakticky lineární závislost (Vegardovo pravidlo, Vegard 1921), nevelká odchylka od ideální linie zjištěná pro hodnoty szmikitu z Chvaletic (obr. 4) může pravděpodobně odrážet minoritní zastoupení Fe a Ca, zjištěné ve studovaném materiálu.

Vibrační spektroskopie

Ramanova spektra byla pořízena za pomoci disperzního spektrometru DXR (Thermo Scientific) spojeného s konfokálním mikroskopem Olympus (Národní muzeum Praha). Podmínky měření: zvětšení objektivu 100×, použitý laser 633 nm, rozsah měření 80 - 4000 cm^{-1} , doba expozice 10 s, celkový počet expozic 100, výkon laseru 8 mW, apertura 50 μm pinhole. Reprezentativní spektrum bylo vybráno ze setu spekter měřených na různých fragmentech pro získání nejlepšího odstupu signálu od pozadí a nejmenšího rozsahu fluorescence. Možné termické poškození měřených bodů, sledované pomocí vizuální kontroly povrchu vzorku po měření a případných změn spektra v průběhu měření, nebylo zjištěno. Spektrometr byl



Obr. 5 Ramanovo spektrum szmikitu z Chvaletic (split u 2000 cm^{-1}).



Obr. 6 Infračervené spektrum szmikitu z Chvaletic (split u 2000 cm^{-1}).

kalibrován pomocí softwarově řízené procedury s využitím emisních linií neonu (kalibrace vlnočtu), Ramanových pásů polystyrenu (kalibrace frekvence laseru) a standardizovaného zdroje bílého světla (kalibrace intenzity). Získaná spektra byla zpracována pomocí programu Omnic 9 (Thermo Scientific).

Ramanovo spektrum přírodního szmikitu dosud nebylo publikováno a není ani obsaženo v databázi RRUFF (Lafuente et al. 2015). Buzgar et al. (2009) uvádí Ramanovo spektrum pro synteticky připravený *szmikit*, otázkou je ale věrohodnost určení studovaného vzorku, vzhledem k tomu, že je zařazen a diskutován mezi bezvodými sulfáty. Talla et al. (2023) publikovali Ramanova spektra pro synteticky připravené členy izomorfní řady szmikit - kieserit.

Ramanovo spektrum studovaného vzorku szmikitu z Chvaletic je uvedeno na obrázku 5; jeho interpretace v následujícím textu je založena na publikovaných pracích (Čejka 1999; Nakamoto 2009; Buzgar et al. 2009; Talla et al. 2023). Vibrace náležející O-H vazbám v molekulární vodě se v experimentálním spektru projevují jen velmi málo intenzivními pásy u 3368 cm^{-1} (ν_3 antisymetrická valenční vibrace) a 1490 cm^{-1} (ν_2 (δ) deformační vibrace). Nejvíce intenzivní pás s maximem 1029 cm^{-1} přísluší symetrické valenční vibraci ν_1 (SO_4)²⁻, dva pásy u 1198 a 1097 cm^{-1} jsou pak projevem trojnásobně degenerované antisymetrické valenční vibrace ν_3 (SO_4)²⁻. Dva pásy u 658 a 627 cm^{-1} odpovídají rozštěpené trojnásobně degenerované deformační vibraci ν_4 (SO_4)²⁻ a dva středně intenzivní pásy u 497 a 430 cm^{-1} pak dvojnásobně degenerované deformační vibraci ν_2 (SO_4)²⁻. Méně intenzivní pásy u 267 a 210 cm^{-1} lze přiřadit translačním módům vazeb Mn-H₂O (Talla et al. 2023) a pás s maximem 118 cm^{-1} náleží mřížkovým vibracím.

Infračervené spektrum szmikitu bylo pořízeno metodou ATR (attenuated total reflection) na spektrometru Nicolet iS5 (Thermo Scientific) s diamantovou celou. Spektrum bylo měřeno v rozsahu 4000 - 400 cm^{-1} za využití 64 skenů s rozlišením 4 cm^{-1} a rychlostí zrcadla 0.4747 cm/s . Získané spektrum bylo zpracováno pomocí programu Omnic 9 (Thermo Scientific).

Experimentální spektrum studovaného vzorku (obr. 6) velmi dobře odpovídá publikovaným infračerveným spektrům szmikitu z přírodních výskytů (Chukanov 2014) i spektrům synteticky připravených vzorků s podstatným obsahem Mn v izomorfní řadě szmikit - kieserit (Talla et al. 2023). Široký pás s komponentami u 3362 a 3209 cm^{-1} odpovídá antisymetrické valenční vibraci ν_3 a symetrické valenční vibraci ν_1 O-H vazeb v molekulární vodě. Deformační vibrace ν_2 (δ) H₂O se projevuje pásy u 1501 a 1650 cm^{-1} ; nelze vyloučit, že pás u 1650 cm^{-1} může být odrazem malého množství vlhkosti adsorbované na pórovitý mikrokrytalický povrch studovaného vzorku. Široký pás u 831 cm^{-1} je spojen s libracemi molekul H₂O (Talla et al. 2023). Další zjištěné pásy jsou spojeny s projevy vibrací (SO_4)²⁻ skupin; nejintenzivnější pás s maximem 1110 cm^{-1} je projevem trojnásobně degenerované antisymetrické valenční vibrace ν_3 , ostré raménko u 1026 cm^{-1} pak symetrické valenční vibrace ν_1 (SO_4)²⁻. Tři ostrá maxima u 660, 631 a 609 cm^{-1} lze přiřadit rozštěpené trojnásobně degenerované deformační vibraci ν_4 a pás u 517 cm^{-1} pak dvojnásobně degenerované deformační vibraci ν_2 (SO_4)²⁻. Aktivace obvykle v IR spektrech neaktivních vibrací ν_1 a ν_2 a rozštěpení degenerovaných vibrací je projevem snížení symetrie sulfátových tetraedrů (Čejka 1999; Nakamoto 2009).

Závěr

Vzácný Mn-sulfát, szmikit, byl určen v materiálu z ložiska Chvaletice u Přelouče pomocí rentgenové práškové difrakce a chemické analýzy pomocí ICP OES. Výsledky Ramanovy a infračervené spektroskopie potvrdily přítomnost molekulární vody a sulfátových skupin v jeho krystalové struktuře. Jde o první výskyt szmikitu v České republice. Jeho výskyt je vázán na zvětrávání pyritu v blízkosti horninových poloh bohatých Mn karbonáty (rodochrozit); pórovitý charakter vzorku nasvědčuje jeho vzniku dehydratací *in-situ* výše hydratovaných Mn sulfátů (mallardit, jökokuit, ilesit) v sušším místě výchozu. Za více než 20 let uložení vzorků ve sbírce již k další dehydrataci minerálu nedošlo.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat B. Burešovi za fotografii szmikitu a J. Trubačovi za zprostředkování chemické analýzy. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2024-2028/1. II.a, 00023272).

Literatura

- BURNHAM CHW (1962) Lattice constant refinement. Carnegie Inst Washington Year Book 61: 132-135
- BUZGAR N, BUZATU A, SANISLAV I V (2009) The Raman study on certain sulfates. Annalele Stiintifice ale Universitatii 55: 5-23
- ČEJKA J (1999) Infrared spectroscopy and thermal analysis of the uranyl minerals. Rev Mineral 38: 521-622
- DOUČEK J (2012) Národní Geopark Železné hory - mapování. MS, závěrečná zpráva Vodní zdroje Chrudim, spol s.r.o.
- HARAPÁT L (1986a) Sírany železa z Chvaletic. Čas Mineral Geol 31(1): 99
- HARAPÁT L (1986b) Sírany železa z Chvaletic II. Čas Mineral Geol 31(2): 205
- HAWTHORNE FC, GROAT LA, RAUDSEPP M, ERCIT TS (1987) Kieserite, Mg(SO₄)(H₂O), a titanite-group mineral. N Jb Mineral, Abh 157: 121-132
- HRUŠKA J (2000) Železné hory – historie těžby nerostných surovin. Vydáno vlastním nákladem
- CHÁB J, BOUŠKA V, JELÍNEK E, PAČESOVÁ M, POVONDRA P (1982) Petrology and geochemistry of the Upper Proterozoic Fe-Mn deposit Chvaletice (Bohemia, Czechoslovakia). Sbor geol Věd, ložisk Geol Mineral 23: 9-68
- CHUKANOV NV (2014) Infrared spectra of mineral species: extended library. Vol. 2. Springer Dordrecht
- KOLEKTIV (2003) Rudné a uranové hornictví České republiky. Anagram Ostrava
- KRATOCHVÍL J (1958) Topografická mineralogie Čech II. NČSAV Praha
- LAFUENTE B, DOWNS RT, YANG H, STONE N (2015) The power of databases: the RRUFF project. In: Armbruster T, Danisi RM, eds, Highlights in Mineralogical Crystallography, Berlin, Germany, W. De Gruyter: 1-30
- NAKAMOTO K (2009) Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part A: Theory and applications in inorganic chemistry. John Wiley and Sons Inc. Hoboken, New Jersey

- ONDRUŠ P (1993) ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. *Materials Science Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enschede
- PAŠAVA J, BREITER K, HUKA M, KORECKÝ J (1986a) Parageneze druhotných železnatých, hořečnatých a manganatých síranů z Chvaletic. *Věst Ústř Úst geol* 61(2): 73-82
- PAŠAVA J, BREITER K, HUKA M, KORECKÝ J (1986b) Chvaleticeite, $(\text{Mn},\text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a new mineral. *N Jb Mineral, Mh* 3: 121-125
- PAULIŠ P (1991) Hořečnatý apjohnit z Chvaletic v Železných horách. *Věst Ústř Úst geol* 4: 245-246
- PAULIŠ P (1993) Chvaletice - zajímavá lokalita druhotných sulfátů. *Ochr Přír* 48(5): 138-140
- SCHRÖCKINGER J (1877a) Vorträge. II. Szmikit, ein neues Mangansulphat. *Verh Kaiserlich-Königlichen Geol Reichsanst*: 115-117
- SCHRÖCKINGER J (1877b) Szmikit, ein neues Mangansulphat. *Jb Mineral*: 729
- SCHRÖCKINGER J (1877c) A new sulphate of manganese. *Mineral Mag* 1: 262-262
- ŠVENEK J (1974) Zanikající ložisko Chvaletice. *Národní muzeum a společnost Nár muzea* 5: 1-24
- TALLA D, WILDNER M (2019) Investigation of the kieserite-szomolnokite solid-solution series, $(\text{Mg},\text{Fe})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, with relevance to Mars: Crystal chemistry, FTIR, and Raman spectroscopy under ambient and martian temperature conditions. *Am Mineral* 104(12): 1732-1749
- TALLA D, BALLA M, AICHER C, LENGAUER CL, WILDNER M (2020) Structural and spectroscopic study of the kieserite-dwornikite solid-solution series, $(\text{Mg},\text{Ni})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, at ambient and low temperatures, with cosmochemical implications for icy moons and Mars. *Am Mineral* 105: 1472-1489
- TALLA D, GIESTER G, WILDNER M (2023) Structural and spectroscopic study of the kieserite-type $(\text{Mg},\text{Mn})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solid solution at ambient and low temperatures relevant to Mars and the icy moons of Jupiter and Saturn. *Icarus* 401: 115583
- UDUBASA G, HARTOPANU P, ILINCA G (1996) The regionally metamorphosed Fe-Mn ore deposit at Razoare, Preluca Mts., Romania. *Roman J Mineral* 77: 3-20
- VEGARD L (1921) Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumbfüllung der Atome. *Z Phys* 5: 17-26
- WANG A, FREEMAN JJ, JOLLIFF BL (2009) Phase transition pathways of the hydrates of magnesium sulfate in the temperature range 50°C to 5°C: implication for sulfates on Mars. *J Geophys Res* 114: E04010
- WILDNER M, GIESTER G (1991) The crystal structures of kieserite-type compounds. I. Crystal structures of $\text{Me}(\text{II})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Me = Mn, Fe, Co, Ni, Zn). *N Jb Mineral, Mh* 1991: 296-306
- WILDNER M, ENDE M, MEUSBURGER JM, KUNIT R, MATZINGER P, TALLA D, MILETICH R (2021) $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and its continuous transition compared to the compression properties of isostructural kieserite-type polymorphs. *Z Krist* 236: 225-237
- WILDNER M, ZAKHAROV BA, BOGDANOV NE, TALLA D, BOLDYREVA EV, MILETICH R (2022) Crystallography relevant to Mars and Galilean icy moons: crystal behavior of kieserite-type monohydrate sulfates at extraterrestrial conditions down to 15 K. *IUCrJ* 9: 194-203
- YVON K, JEITSCHKO W, PARTHÉ E (1977) Lazy Pulverix, a computer program for calculation X-ray and neutron diffraction powder patterns. *J Appl Cryst* 10: 73-74
- ŽÁK L (1972a) A contribution to the crystal chemistry of melanophlogite. *Am Mineral* 57: 779-796
- ŽÁK L (1972b) Metamorphic paragenesis of the manganese-pyrite horizon in the Železné hory Mts. (Bohemia). *Čas Mineral Geol* 17(4): 345-356
- ŽÁK L (1972c) Genesis of the Chvaletice manganese-pyrite deposit. *Čas Mineral Geol* 17(3): 183-191
- ŽÁK L (1978) Mineralogie chvaletického ložiska. *Acta Univ Carol, Geol* 3-4: 457-471
- ŽÁK L (1991) Hyalophane-zoisite vein from the pyrite-rhodochrosite deposit near Litošice in eastern Bohemia (Czechoslovakia). *Čas Miner Geol* 36(1): 67-75
- ŽÁK L, OBST P (1989) Armenite-feldspar veins in basic volcanic rocks from Chvaletice (Czechoslovakia). *Čas Mineral Geol* 34(3): 337-351
- ŽÁK L, POVONDRA P (1981) Kutnohorite from Chvaletice pyrite and manganese deposit, east Bohemia. *Tscherm Min Petr Mitt* 28: 55-63
- ŽÁK L, POVONDRA P (1984) Optically anomalous spessartine and grossular from Chvaletice (East Bohemia). *Čas Miner Geol* 29(3): 279-286