

Hollandit a kryptomelan z Poniklé u Jilemnice, Česká republika

Hollandite and cryptomelane from Poniklá near Jilemnice, Czech Republic

JAKUB JIRÁSEK^{1)*}, DALIBOR MATÝSEK²⁾, LENKA VACULÍKOVÁ³⁾ A MARTIN SIVEK¹⁾

¹⁾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

²⁾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

³⁾Oddělení laboratorního výzkumu geomateriálů, Ústav geoniky AV ČR, v. v. i., Studentská 1768, 708 00 Ostrava-Poruba

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, 1, 103-108. ISSN 1211-0329.

Abstract

At historical iron ore mining site near Poniklá, famous for natrodufrénite occurrence, were described two minerals from the coronadite group (hollandite supergroup) - hollandite and cryptomelane. They are present in cavities and fissures of brecciated iron ore with quartz. Both form of greyish-black to black reniform aggregates with dull to sub-metallic lustre several millimeters thick, covering the areas mostly up to 10 cm². Submicroscopic layers of hollandite are alternating with the same of cryptomelane. Occurrence of minerals from coronadite group was confirmed by the powder XRD, as well as by IRS. Chemical data from EMPA-WDS confirmed presence of both phases with composition close to its end-members, with minor admixture of Ca²⁺, Sr²⁺ a Fe³⁺, in case of hollandite also K⁺. We believe that these minerals were originally described as psilomelane and pyrolusite in 19th century from the Poniklá. Co-existence of iron and manganese oxidic minerals well corresponds to iron-rich residual deposits, where both elements remain fixed in relatively stable minerals and their mobility remains unimportant even during lateritic weathering and carst formation.

Key words: hollandite supergroup, coronadite group, mineralogy, infrared spectroscopy, Poniklá Group

Obdrženo: 30. 4. 2015; přijato: 21. 7. 2015

Úvod

Při mineralogickém výzkumu historického železno-rudného ložiska Poniklá u Jilemnice byly na puklinách rudniny z dolu Karel (GPS souřadnice N 50° 40.260 E 015° 28.960) nalezeny vzorky šedočerných ledvinitých a bradavčitých povlaků, náležících k oxidickým minerálům manganu. Tento materiál byl v 19. století popisován souhrnnými názvy psilomelan a pyrolusit, které zahrnovaly řadu dnes samostatných minerálních fází lišících se strukturou i chemickým složením.

Geologická situace

Okolí obce Poniklá nedaleko Jilemnice představuje jeden z největších výskytů reziduálních železných rud v obalových jednotkách krkonošsko-jizerského plutonu. Po geologické stránce je oblast tvořena tzv. ponikelskou skupinou, což jsou slabě regionálně metamorfované grafitické fylity a krystalické vápence svrchnoordovického, silurského a možná i devonského stáří (např. Chaloupský 1989, Hladil et al. 2003). Nově byly začleněny spolu s radčickou skupinou do tzv. vrchlabské skupiny (Winchester et al. 2003). Pravděpodobně během oligocénu až miocénu došlo k jejich intenzivnímu zvětrávání, které na povrchu vytvořilo místy až desítky metrů mocné vrstvy oxidických rud železa - limonitu - s vysokým obsahem Mn, Ti, P a dalších prvků (Odehnal 1950, Pošmourný 1989).

Reziduální železné rudy byly zejména v období 1751 až 1850 v okolí Poniklé předmětem intenzivní těžby. Většinu ze třinácti historicky uváděných dolů nelze v současné době v terénu lokalizovat (Hohnheiser in Bartoš 1979). V posledních desetiletích se proto aktivita sběratelů minerálů soustředila hlavně na zbytky rudního materiálu náležejícího pravděpodobně dolu Karel (Karoli Zeche).

Těžnou rudou zde byl v minulosti *limonit*, v dnešním pojetí goethit (Jirásek, Matýsek 2010). Starší literatura zmiňuje také výskyt magnetitu a hematitu (např. Moteglek 1829, Czerweny 1883a, 1883b, Hohnheiser in Bartoš 1979). Z lokality pochází vzorky natrodufrénitu, považované až do roku 2010 za dufrénit. V jejich agregátech byly nalezeny zóny černého rockbridgeitu. Dále byl z lokality moderně popsán beraunit a mikroskopický churchit-(Y) (Škoda, Rus 2010). Bílé a světlé namodralé povlaky tvoří variscit (Čech, Slánský 1965). Z minerálů obsahujících mangan starší literatura zmiňuje výskyt psilomelanu a pyrolusitu (např. Jokély 1861-1862, Czerweny 1883a,b), které lze v současném pojetí chápat jako souhrnné pojmenování černých oxidických minerálů manganu.

Metodika

Fázové složení vzorků minerálů coronaditové skupiny bylo analyzováno práškovou RTG difrakční metodou



Obr. 1 Bradavčité agregáty šedočerného hollanditu/kryptomelanu v puklině železné rudy. Velikost vzorku 7 × 5 cm; foto J. Jirásek, 2013.



Obr. 2 Povlak ledvinitého černošedého hollanditu/kryptomelanu s matným leskem na železné rudě. Velikost výřezu 5 × 3.5 cm; foto J. Jirásek, 2013.

Tabulka 1 Rentgenová prášková data hollanditu/kryptomelanu z Poniklé

d_{obs} (Å)	I_{rel} (%)	d_{calc} (Å)	F^2	hkl
6.986	57	6.986	52.06	110
4.951	28	4.940	112.4, 40.90	020, 220
3.132	54	3.124	144.35, 351.35	310, 130
		2.749	5.93	011
2.47	19	2.470	152.96	040
2.402	100	2.402	309.34, 342.06	121, 211
		2.329	69.62	330
		2.209	97.88, 33.30	240, 420
2.165	28	2.160	313.66	031
		1.979	1.71, 40.04	231, 321
		1.938	51.76, 47.19	150, 510
1.835	23	1.837	370.19, 292.98	411, 141
		1.747	48.28	440
		1.694	35.94, 4.24	350, 530
		1.647	502.00	060
		1.626	53.17, 2.49, 23.61	051, 431, 341
		1.562	48.31, 0.21	620, 260
1.544	34	1.544	347.99, 673.14	521, 251
		1.431	253.79	002
		1.413	1.62, 88.92	161, 611
		1.402	60.39	112
		1.397	75.91, 1.10, 3.33	170, 710, 550
1.374	11	1.374	107.67	022
		1.370	72.99, 7.79	460, 640
		1.358	195.06, 723.18	451, 541
		1.324	6.86	222
		1.310	17.67, 21.13	361, 631
1.299	3	1.301	162.1, 54.66	132, 312
		1.297	87.79, 150.35	370, 730
		1.266	15.17	071
		1.238	164.96	042
		1.235	4.35	080
		1.226	40.04, 64.84	721, 271
		1.219	127.64	332
		1.201	29.611, 13.79	242, 422
		1.198	0.09, 17.06	820, 280

Millerovy indexy (h, k, l) jsou uvedeny pro tetragonální model. Kromě pozorovaných (d_{obs}) a Rietveldovou analýzou zpřesněných (d_{calc}) pozic difrakčních linií a pozorovaných intenzit (I_{rel}) jsou uvedeny také strukturální faktory jednotlivých linií (F^2). Řadu především nebazálních difrakčních linií není možné běžnými prostředky spolehlivě lokalizovat, a to i přesto, že jejich strukturální faktor je poměrně velký. Souvisí to s tím, že difrakční linie jsou značně rozšířené (omezená velikost difrakčujících domén).

na Institutu geologického inženýrství na VŠB -TU v Ostravě (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 BrukerDiffraSuite. Mřížkové parametry vypočtené Rietveldovou metodou v programu Bruker Topas, verze 4.2 jsou udány v Å, zaokrouhlené na čtyři desetinná místa. V závorkách jsou uvedeny jejich relativní chyby, vztahující se na poslední platné číslo.

Chemické složení bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX 100 (Přírodovědecká fakulta MU, Brno, analytik P. Gadas) za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 10 nA, průměr svazku elektronů do 5 μ m. Jako standardy byly použity dobře definované homogenní minerály a syntetické fáze: spessartin (SiK α , MnK α), Mg $_2$ SiO $_4$ (MgK α), sanidin (AlK α , KK α), SrSO $_4$ (SrL α , SK α), almandin (FeK α), fluorapatit (CaK α), baryt (BaL α) a vanadinit (PbM α , ClK α).

Chemické složení bylo dosazeno do nejpravděpodobnějšího strukturálního vzorce minerálů coronaditové skupiny, tj. A $^{2+}$ [Mn $^{4+}_6$ M $^{3+}_2$]O $_{16}$ v případě hollanditu a A $^{+}$ [Mn $^{4+}_7$ M $^{3+}_3$]O $_{16}$ v případě kryptomelanu (Biagioni et al. 2013). Přepočtené zjištěného složení hollanditu i kryptomelanu na vzorcové jednotky je uvedeno v tabulce 3. Postup byl takový, že jedno a dvojmocné kationty byly alokovány do pozice A, pozice M $^{4+}$ byla plně obsazena ionty manganu a křemíku do celkového počtu atomů odpovídajícímu teoretické vzorcové jednotce a následně bylo do pozice M $^{3+}$ dosazeno zbývající množství iontů manganu a dále hliník a železo.

Infračervená spektra analyzovaného vzorku byla snímána na FTIR spektrometru Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific trans-

misní KBr technikou ve střední oblasti IČ záření od 4000 do 400 cm^{-1} při 64 skenech a s rozlišením 4 cm^{-1} . Pro přípravu KBr pelety o průměru 10 mm byla použita navážka 1 mg vzorku a 200 mg KBr. Za účelem ověření možné přítomnosti strukturně vázané vody v hollanditu byla část vzorku minerálu nejprve zahřívána při 110 °C po dobu 2 hodin, čímž byla odstraněna vlhkost, a až poté připravena KBr peleta.

Výsledky

Minerály coronaditové skupiny tvoří agregáty v dutinách brekciovitě světle hnědé železné rudy obsahující křemen. Jde o šedočerné až černé ledvinité agregáty s matným nebo polokovovým leskem a lasturnatým lomem. Pokrývají plochy i přes 10 cm^2 a dosahující nejčastěji mocnosti prvních milimetrů (obr. 1 a 2).

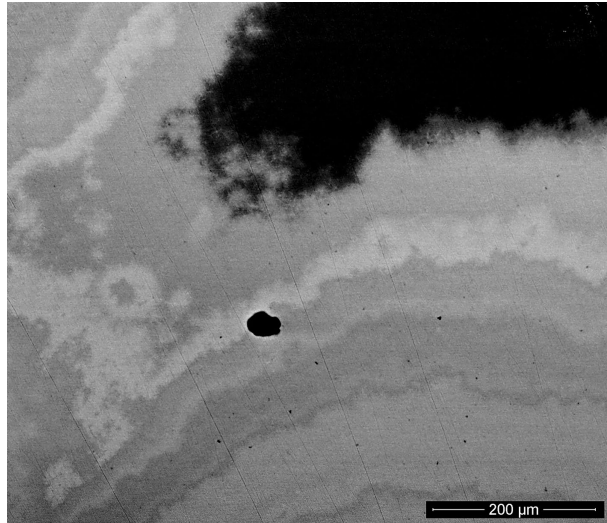
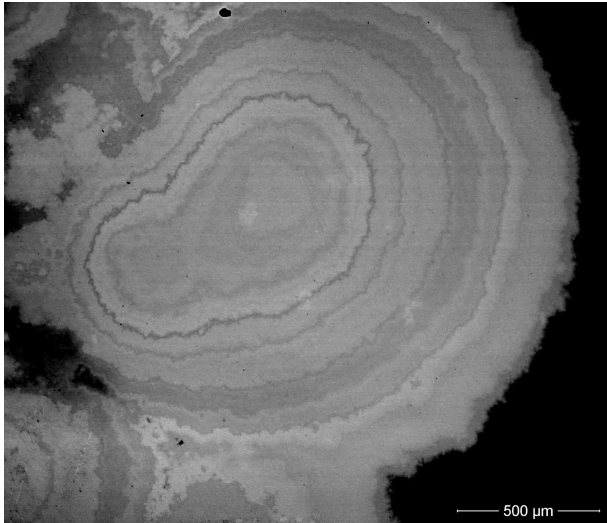
Prášková difrakční analýza ukázala, že studované vzorky jsou tvořeny dominujícím minerálem coronaditové skupiny (tab. 1). Jako nevýznamná příměs byl zjištěn

Tabulka 2 Mřížkové parametry hollanditu/kryptomelanu

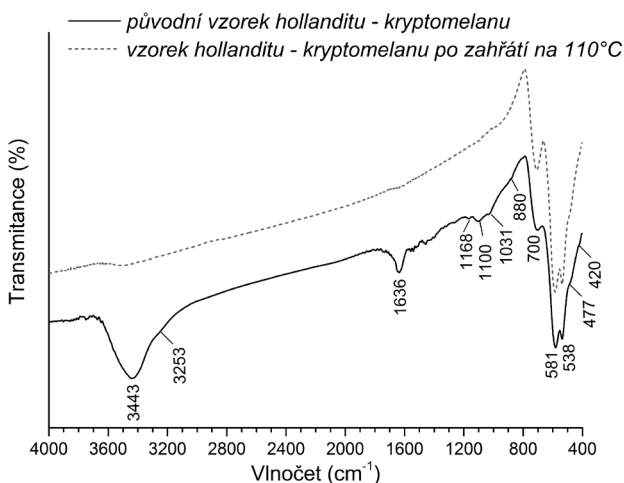
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Poniklá	tato práce	tetrag.	9.8984(9)		2.8639(3)	
Poniklá	tato práce	mon.	9.9456(16)	2.8599(3)	9.8037(20)	89.586(26)
kryptomelan	Richmond a Fleischer (1942)	tetrag.	9.82		2.83	
kryptomelan	Mathieson a Wadsley (1950)	mon.	9.79	2.88	9.94	90.62
hollandit	Byström a Byström (1950)	tetrag.	9.96		2.86	
hollandit	Post et al. (1982)	mon.	10.026	2.878	9.729	91.03

Tabulka 3 Elektronové mikroanalýzy hollanditu a kryptomelanu z Poniklé (hm. %)

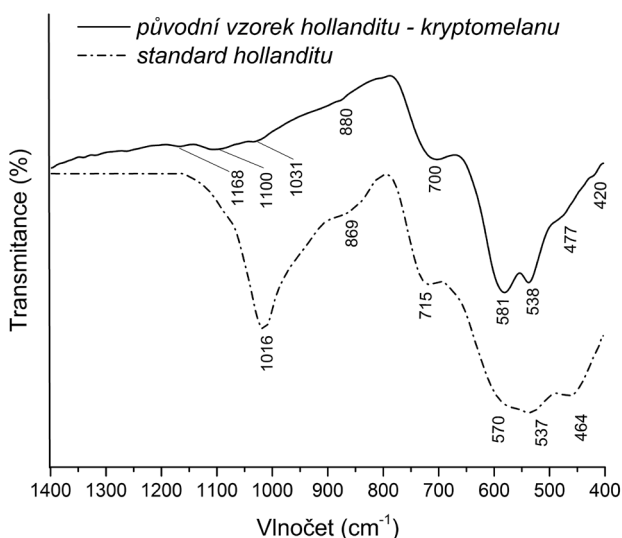
	hollandit				kryptomelan		
	1	2	3	4	5	6	7
MnO ₂	84.39	82.26	82.56	85.47	84.16	89.81	91.11
SiO ₂	0.08	0.07	0.05	0.07	0.05	0.05	0.06
Al ₂ O ₃	0.06	0.07	0.07	0.05	0.08	0.04	0.05
Fe ₂ O ₃	0.11	0.12	0.12	0.12	0.09	0.13	0.13
MgO	0.09	0.08	0.08	0.05	0.07	0.04	0.05
CaO	0.48	0.45	0.48	0.48	0.47	0.58	0.52
BaO	9.72	10.86	9.69	8.74	8.99	1.88	1.38
SrO	0.28	0.24	0.30	0.35	0.29	0.65	0.67
PbO	0.05	0.07		0.03		0.05	0.03
K ₂ O	0.94	0.56	0.79	1.08	0.90	3.12	3.22
Σ	96.57	94.78	94.14	96.43	95.10	96.35	97.35
K ⁺	0.145	0.090	0.126	0.165	0.141	0.481	0.495
Ba ²⁺	0.464	0.531	0.473	0.413	0.431	0.089	0.064
Sr ²⁺	0.020	0.017	0.021	0.024	0.021	0.045	0.046
Pb ²⁺	0.002	0.002		0.001		0.002	0.001
Ca ²⁺	0.062	0.060	0.064	0.061	0.062	0.074	0.066
Mg ²⁺	0.017	0.015	0.014	0.009	0.012	0.006	0.009
Σ A	0.709	0.715	0.699	0.674	0.667	0.697	0.681
el. náboj A	1.273	1.341	1.272	1.183	1.193	0.914	0.868
Mn ⁴⁺	5.990	5.991	5.993	5.992	5.993	6.994	6.993
Si ⁴⁺	0.010	0.009	0.007	0.008	0.007	0.006	0.007
Σ M ⁴⁺	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	7.000	7.000
el. náboj M ⁴⁺	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	28.000	28.000
Al ³⁺	0.008	0.011	0.010	0.006	0.011	0.006	0.007
Fe ³⁺	0.012	0.011	0.011	0.011	0.008	0.016	0.012
Mn ³⁺	2.253	2.208	2.231	2.261	0.906	1.015	1.031
Σ M ³⁺	2.253	2.230	2.252	2.278	2.277	1.033	1.050
el. náboj M ³⁺	6.760	6.689	6.757	6.835	6.831	3.099	3.150
Σ el. náboj A, M ⁴⁺ , M ³⁺	31.760	31.689	31.757	31.835	31.831	32.013	32.017
rozdíl oproti neutrální hodnotě	-0.240	-0.311	-0.243	-0.165	-0.169	+0.013	+0.017



Obr. 3 Vzájemný vztah kryptomelanu a hollanditu zobrazený pomocí zpětně odražených elektronů v SEM. Pro názornost bylo použito vysokého kontrastu zobrazení - černé oblasti jsou tvořeny kryptomelanem, světlé hollanditem. Patrná oscilační zonálnost hollanditu je dána kolísáním jeho chemického složení, tj. snižováním obsahu barya na úkor draslíku.



Obr. 4 Porovnání infračerveného spektra hollanditu/kryptomelanu před a po zahřátí na 110°C.



Obr. 5 Infračervené spektrum analyzovaného vzorku a jeho porovnání se standardem z *Inorganic Library of FTIR spectra* (1998).

goethit a křemen. Při použití Rietveldovy metody k výpočtu mřížkových parametrů bylo zjištěno, že tetragonální vstupní strukturální model pro kryptomelan (prostorová grupa $I4/m$; Vicat et al. 1986) podstatně lépe vyhovuje naměřeným datům než monoklinický model (grupa $I2/m$), publikovaný Postem et al. (1982). Poměrně dobře naměřeným datům vyhovuje také monoklinický model, adaptovaný ze struktury coronaditu (Post, Bish 1989). Nesoulad monoklinického modelu se projevuje především v oblasti linií (303), (303), (310), (013).

Strukturální modely jsou topologicky prakticky identické a odlišují se pouze v pozicích doplňkových kationtů uvnitř kanálové struktury minerálů. Mřížkové parametry při použití tetragonálního vstupního modelu a monoklinického modelu, adaptovaného ze struktury coronaditu, jsou uvedeny v tabulce 2. Tato stanovená mřížková data poměrně dobře odpovídají především kryptomelanu, rozdíly v mřížkových parametrech mezi jednotlivými členy skupiny coronaditu jsou ale velmi malé. Bylo také zjištěno, že studovaný minerál coronaditové skupiny vykazuje poněkud limitovanou velikost koherentně difrakčujících domén, respektive jeho difrakční linie jsou mírně rozšířené. Lorentzova velikost domén vychází kolem 20 nm. Pomocí elektronové mikrosondy bylo zjištěno, že na studovaných vzorcích se nacházejí dva minerály coronaditové skupiny - draslíkem dominantní fáze kryptomelan a baryem dominantní fáze hollandit (tab. 3). Oba minerály nejsou makroskopicky odlišitelné. V BSE je patrné, že jde o vrstevnaté agregáty s přechody blízkými chemismem oběma koncovým členům (obr. 3). Zjištěné chemické složení hollanditu lze vyjádřit vzorcem $(\text{Ba}_{0.463}\text{Ca}_{0.062}\text{Sr}_{0.021}\text{Mg}_{0.013}\text{Pb}_{0.001})_{\Sigma 0.560}\text{K}_{0.134}[(\text{Mn}_{5.992}\text{Si}_{0.008})_{\Sigma 6.000}(\text{Mn}_{2.238}\text{Fe}_{0.011}\text{Al}_{0.009})_{\Sigma 2.258}]\text{O}_{16.000}$, zjištěné složení kryptomelanu pak vzorcem $\text{K}_{0.488}(\text{Ba}_{0.077}\text{Ca}_{0.070}\text{Sr}_{0.046}\text{Mg}_{0.007}\text{Pb}_{0.001})_{\Sigma 0.201}[(\text{Mn}_{6.994}\text{Si}_{0.006})_{\Sigma 7.000}(\text{Mn}_{1.023}\text{Fe}_{0.012}\text{Al}_{0.006})_{\Sigma 1.041}]\text{O}_{16.000}$. Oba minerály se tedy svým složením blíží koncovým členům skupiny s velmi malým podílem Ca^{2+} , Sr^{2+} a Fe^{3+} , v případě hollanditu pak i K^{+} . Výsledné vzorce nejsou v elektrostatické rovnováze. Tu je možné vysvětlit například přítomností OH^{-} skupin nebo jinou možností obsazení pozic M, než byla použita. Přesto, že pomocí elektronové mikroanalýzy byly zjiště-

ny poměrně významné rozdíly v zastoupení doplňkových kationtů, prášková difrakční analýza neprokázala významnější rozdíly. Interkanálové ionty evidentně nemají významnější vliv na difrakční záznam.

Absorpční pás ležící při 3443 cm^{-1} v IČ spektru původního vzorku hollanditu - kryptomelanu (obr. 4) koresponduje s valenčními O-H vibracemi povrchově vázané molekulární vody. Rozšíření pásu 3443 cm^{-1} na straně nižších vlnočtů a přítomnost raménka při 3253 cm^{-1} naznačují existenci dvou forem molekulární vody - fyzikálně adsorbované vody na povrchu minerálu a uvnitř kanálkové struktury minerálu. Pozice obou pásů spadají do oblasti vlnočtů $3200 - 3550\text{ cm}^{-1}$, která je charakteristická pro vibrace O-H skupin spojených vodíkovými vazbami, z čehož lze usuzovat na přítomnost dvou typů molekulární vody s odlišnou pevností vodíkových vazeb. Odpovídající deformační vibrace H_2O se projevily méně intenzivním pásem ležícím při 1636 cm^{-1} . Zahřátím vzorku na 110°C dochází k dehydrataci minerálu, což se v IČ spektru projevuje téměř úplným vymizením pásů 3443 , 3253 a 1636 cm^{-1} . Přítomnost OH skupin ve struktuře minerálu, na které upozorňují u kryptomelanu Richmond a Fleischer (1942) a u hollanditu například Frondel et al. (1960) nebo Miura (1986) se v žádném z IČ spekter vzorku hollanditové superskupiny jednoznačně neprokázala. Absorpční pásy valenčních vibrací případných strukturních O-H skupin by bylo možné očekávat v intervalu $3700 - 3550\text{ cm}^{-1}$ a projevily by se pravděpodobně jako komplexní pás. Deformační vibrace M-OH by pak bylo možné nalézt v rozpětí vlnočtů od 750 do 950 cm^{-1} . Pouze v případě původního vzorku hollanditu - kryptomelanu byl v IČ spektru zaznamenán jediný takovýto pás s velmi malou intenzitou nacházející se poblíž 880 cm^{-1} . IČ spektrum původního vzorku hollanditu - kryptomelanu dále obsahovalo pásy 420 , 477 , 538 , 581 , 700 , 1031 , 1100 a 1168 cm^{-1} . Vibrační pásy 477 a 700 cm^{-1} souvisejí s mřížkovými vibracemi Mn-O v oktaedrických sítích minerálu. Příměs křemičitanů potvrzují velmi slabé pásy při 420 , 1031 , 1100 a 1168 cm^{-1} ; s největší pravděpodobností se jedná o křemen a některý z jílových minerálů. Typ kationtu přítomného v kanálové struktuře minerálu nelze v dané oblasti spektra rozlišit (Potter, Post 1979a).

IČ spektrum původního vzorku hollanditu - kryptomelanu bylo porovnáno s uživatelskou databází spekter Inorganic Library of FTIR spectra - Minerals Vol.1 (Nicodomo 1998). Obrázek 5 znázorňuje spektrum hollanditu s monoklinickou strukturou, které z výše uvedené knihovny spekter prokázalo nejvyšší shodu (70 %) s analyzovaným vzorkem. IČ spektrum standardu hollanditu však patrně obsahuje příměs slídy (1016 cm^{-1}). Typ symetrie minerálů superskupiny hollanditu může být tetragonální nebo monoklinický. S ohledem na drobné nesrovnalosti ve spektrech mezi standardem a analyzovaným vzorkem lze předpokládat, že se ve skutečnosti jedná spíše o hollandit/kryptomelan s tetragonální strukturou. Podle literárních pramenů se analyzovaný vzorek nejvíce přiblížil tvarem a pozicemi absorpčních pásů právě spektru kryptomelanu, jež ve své práci uvádí Potter a Post (1979b), s charakteristickými absorpčními pásy ležícími při 480 , 540 , 610 , 720 cm^{-1} .

Diskuse a závěr

Zjištěné minerály coronaditové skupiny (hollandit, kryptomelan) jsou novými fázemi pro lokalitu Poniklá. Jsou velmi podobné některým zdejšími odrůdám goethitu, od kterého se makroskopicky liší zejména černošedou barvou vrypu. Minerály samotné se vyskytují společně ve směsných agregátech a bez chemické analýzy není možné je od sebe rozpoznat. Je velmi pravděpodobné, že odpovídají pyrolusitu a psilomelanu, které byly z lokality zmiňovány v 19. století. Nové vzorky přítomnosti pyrolusitu nepotvrdily. Společná existence manganových a železných oxidů dobře odpovídá minerálním asociacím známým z reziduálních zvětralin bohatých železem z celého světa. Oba prvky zůstávají fixované v poměrně stálých minerálech a jejich mobilita je malá i při intenzivních zvětrávacích procesech lateritického a krasového zvětrávání. I když jde pravděpodobně o běžné minerály, z České republiky byly zatím spolehlivě určeny jen na několika místech. Oba minerály byly zjištěny v brekcích a kongregcích mezi obcemi Lažánky a Maršov u Tišnova (Exnar, Doubek 1998; Patočka, Leichmann 2013) a ve zrudněné tektonické zóně u Vlčevsi u Tábora (Litochleb et al. 2007). Hollandit s velmi vysokým obsahem draslíku, blížíci se podle moderní nomenklatury kryptomelanu, popisuje pod názvem kryptomelan Dadák (1975) z rudních žil s uranovou mineralizací z Nové Vsi u Žďáru nad Sázavou. Autigenní hollandit bez bližší identifikace uvádí Scharm (1995) v přehledu minerálů z uranových pískovců severočeské křídly. Z alterovaných granitoidů v podloží křídových pískovců na dole č. 3 UD Hamr pochází nálezy hollanditu s možnými zónami kryptomelanu (Vavříň 1986). Kryptomelan uvádí Dadák (1975) ze zvětrané žuly z Dunajovic u Třeboně, křemenné žiloviny z Voltýřova u Předbořic, kůr na drobových horninách z Narysova u Příbrami a jako zrnka v kaolinických pískovcích z vrtu ve Zdislavě u Liberce. Ve tmelu permských slepenců a pískovců se kryptomelan vyskytl u Předního Arnoštova (Černý 1961). Bez analytických dat zaznamenávají Ondruš et al. (1997) výskyt kryptomelanu v porézni křemenné žilovině z Mariánské u Jáchymova. Supergenní kryptomelan byl zjištěn ve fluoritové žilovině ložiska Vrchoslav (Pauliš et al. 2012). Pravděpodobný hollandit popsal Zimák (1993) ze tmelu glaciofluviálních šterkopísků z Písečné u Jeseníku. V geologicky podobné situaci v železitých kongregcích byl zjištěn kryptomelan i hollandit v pískovně Závada u Hlučína (Matýsek, Jirásek 2014). Z křemenných žilek pronikajících granitoidním tělesem Vysoký kámen u Krásna popisují nálezy hollanditu Pauliš et al. (2014). Tato relativní vzácnost spolehlivých určení je bezesporu dána jejich malou atraktivitou pro sběratele a nutností komplexního (a pro mnohé nedostupného nebo finančně příliš náročného) analytického přístupu.

Poděkování

Část analytických prací byla finančně podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci projektu SGS SP2014/40. 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. Dále děkujeme recenzentům Ing. J. Čejkovi, DrSc. a Mgr. M. Števkovi, Ph.D. za kritické poznámky, které vedly ke zkvalitnění rukopisu.

Literatura

- Bartoš M. (1979) Příspěvek šichtmistra Jana Hohnheisera k historii dolování železných rud v západních Krkonoších v letech 1751-1820. *Opera corcont.* 16, 125-142.
- Biagioni C., Capalbo, C., Pasero, M. (2013) Nomenclature tunings in the hollandite supergroup. *Eur. J. Mineral.* 25, 85-90.
- Byström A., Byström A. M. (1950) The crystal structure of hollandite, the related manganese oxide minerals, and α -MnO₂. *Acta Cryst.* 3, 146-154.
- Czerweny J. (1883a) Die Eisenerze des südlichen Riesengebirges. *Österr. Z. Berg- u. Hüttenwes.* 31, 41, 523-525.
- Czerweny J. (1883b) Die Eisenerze des südlichen Riesengebirges (pokračování). *Österr. Z. Berg- u. Hüttenwes.* 31, 42, 539-541.
- Čech F., Slánský E. (1965) X-ray powder study and thermal investigation of AlPO₄ · 2 H₂O. *Acta Univ. Carol., Geol.* 1, 1-30.
- Černý P. (1961) Kryptomelan a pyrolusit od Předního Arnoštova na Moravě. *Čas. Morav. Muz. v Brně, Vědy přír.* 46, 33-38.
- Dadák V. (1975) Oxidické minerály manganu z lokality Českého masívu. *MS, kandidátská disertační práce, Ústav pro výzkum rud, Praha.*
- 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.
- Frondel C., Marvin U. B., Ito J. (1960) New data on birnessite and hollandite. *Am. Mineral.* 45, 7-8, 871-875.
- Hladil J., Patočka F., Kachlík V., Melichar R., Hubačík M. (2003) Metamorphosed carbonates of Krkonoše Mountains and paleozoic evolution of Sudetic Terranes (NE Bohemia, Czech Republic). *Geol. Carpath.* 54, 5, 281-297.
- Chaloupský J. (1989) Prekambrium a starší paleozoikum. In: *Chaloupský J. (ed.): Geologie Krkonoš a Jizerských hor, 36-148. Ústřední ústav geologický. Praha. Inorganic library of FTIR spectra: Minerals, Vol. 1 (1998). Nicodom, Praha.*
- Jirásek J., Matýšek D. (2010) Revize limonitu z Poniklé u Jilemnice. *Minerál* 18, 2, 116-118.
- Jokély J. (1861-1862) Das Riesengebirge in Böhmen. *Jb. K.-kön. geol. Reichsanst.* 12, 3, 396-420.
- Litochleb J., Sejkora J., Šrein V. (2007) Hollandit a kryptomelan z Vlčevsi u Černovic. *Minerál* 15, 1, 47-50.
- Mathieson A. McL., Wadsley A. D. (1950) The crystal structure of cryptomelane. *Am. Mineral.* 35, 1-2, 99-101.
- Matýšek D., Jirásek J. (2014) Železité konkrce z pískovny Závada u Hlučína (Slezsko, Česká republika). *Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.* 99, 1, 91-96.
- Miura H. (1986) The crystal structure of hollandite. *Mineral. J.* 13, 3, 119-129.
- Moteglek J. (1829) Das rothe Sandsteingebilde zwischen dem linkem Iser- und rechten Elbeufer am südlichen Fusse des Iser- und Riesengebirges geognostisch geschildert. 1-61, *Sommerschen Buchdruckerei, Prag.*
- Odehnal L. (1950) Souhrnná zpráva o železnorudných ložiskách Krkonoš. *MS, Ústřední ústav geologický, Praha.*
- Ondruš P., Veselovský F., Hloušek J., Skála R., Vavřín I., Frýda J., Čejka J., Gabašová A. (1997) Secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. *J. Czech Geol. Soc.* 42, 4, 3-76.
- Patočka M., Leichmann J. (2013) Limonitizované kvarcify s Fe-Mn-Ba-Co zrudněním ve svratecké klenbě moravika jižně od Maršova u Tišnova. *Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.* 98, 2, 115-140.
- Pauliš P., Kopista J., Jebavá I. (2012) Bariem bohatý kryptomelan z Vrchoslavi u Teplic. *Minerál* 20, 3, 234-236.
- Pauliš P., Ludvík J., Pour O., Malíková R. (2014) Hollandit z Vysokého Kamene u Krásna. *Minerál* 22, 6, 530-532.
- Post J. E., Bish D. L. (1989) Rietveld refinement of the coronadite structure. *Am. Mineral.* 74, 7-8, 913-917.
- Post J. E., Von Dreele R. B., Buseck P. R. (1982) Symmetry and cation displacements in hollandites: structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite. *Acta Crystallogr.* B38, 1056-1065.
- Pošmourný K. (1989) Rudní ložiska. In: *Chaloupský J. (ed.): Geologie Krkonoš a Jizerských hor, 193-204. Ústřední ústav geologický. Praha.*
- Potter R. M., Post G. R. (1979a) The tetravalent manganese oxides: identification, hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy. *Am. Mineral.* 64, 11-12, 1199-1218.
- Potter R. M., Post G. R. (1979b) Mineralogy of manganese dendrites and coatings. *Am. Mineral.* 64, 11-12, 1219-1226.
- Richmond W. E., Fleischer M. (1942) Cryptomelane, a new name for the commonest of the "psilomelane" minerals. *Am. Mineral.* 27, 9, 607-610.
- Scharm B. (1995) Přehled minerálů nalezených v oblasti uranových koncentrací v severočeské křídě. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 3, 169-172.
- Škoda R., Rus P. (2010) Revize duřenitu z Poniklé u Jilemnice. *Minerál* 18, 2, 119-123.
- Vavřín I. (1986) Manganová mineralizace v podloží křídly z okolí Hamru u České Lípy. *Sbor. Severočes. Muz., přír. Vědy* 15, 165-179.
- Vicat J., Fanchon E., Strobel P., Qui D. T. (1986) The structure of K_{1.33}Mn₈O₁₆ and cation ordering in hollandite-type structures. *Acta Crystallogr.* B42, 162-167.
- Winchester J. A., Patočka F., Kachlík V., Melzer M., Nawakowski C., Crowley Q. G., Floyd, P. A. (2003) Geochemical discrimination of metasedimentary sequences in the Krkonoše-Jizera Terrane (West Sudetes, Bohemian Massif): paleotectonic and stratigraphic constraints. *Geol. Carpath.* 54, 5, 267-280.
- Zimák J. (1993) Hollandit z Písečné u Jeseníku. *Čas. Slez. Muz. Opava (A)* 42, 175-177.