

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: B-GEOL



Adam Veselý

Mineralogie oxidů a hydroxidů manganu vzniklých zvětráváním karbonátové žiloviny
v rudním revíru Kutná Hora

Mineralogy of manganese oxides and hydroxides formed by weathering of carbonate veins in
the Kutná Hora ore district

Bakalářská práce

Vedoucí závěrečné práce/Školitel:

doc. Mgr. Petr Drahota, Ph.D.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval/a samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce, ani její podstatná část, nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 15.8.2023

Podpis

Obsah

| | | |
|-----|--|----|
| 1 | Úvod..... | 1 |
| 2 | Mineralogie, geochemie a ložiskové poměry manganu | 2 |
| 3 | Mineralogie manganových oxidů a hydroxidů..... | 5 |
| 3.1 | Minerály s tunelovou strukturou | 7 |
| | Pyroluzit | 7 |
| | Todorokit..... | 7 |
| | Manganit..... | 7 |
| | Kryptomelan..... | 8 |
| 3.2 | Minerály s vrstevnatou strukturou..... | 8 |
| | Birnessit..... | 8 |
| | Vernadit | 8 |
| | Ranciéit..... | 9 |
| 4 | Geologie a ložiskové poměry kutnohorského rudního revíru | 10 |
| 4.1 | Mineralizace kutnohorského rudního revíru | 10 |
| 5 | Mineralogie manganu kutnohorských rudních žil..... | 12 |
| 6 | Metodika práce..... | 13 |
| 6.1 | Odběr vzorků..... | 13 |
| 6.2 | Zpracování vzorků..... | 13 |
| 6.3 | Mineralogická analýza | 14 |
| 7 | Výsledky..... | 16 |
| 7.1 | Rentgen prášková difrakce | 17 |
| 7.2 | Ramanovská spektrometrie | 20 |
| 8 | Diskuze..... | 23 |
| 8.1 | Problematika s identifikací..... | 24 |
| 9 | Závěr..... | 26 |
| 10 | Seznam použité literatury | 27 |
| 11 | Přílohy | 30 |

Abstrakt

Práce se věnuje geochemicko-mineralogické problematice oxidů a hydroxidů manganu. Rešeršní část popisuje chemické, fyzikální a mineralogické vlastnosti oxidických minerálů manganu. Hlavní cíl experimentální části práce je pokusit se identifikovat oxidické minerály manganu, které vznikají na karbonátové žilovině v rudním revíru Kutná. Metody, které jsou v praktické části použity, jsou RTG difrakce a Ramanovská spektrometrie. Pro většinu studovaných minerálů jsou charakteristické široké difrakční reflexe, což ukazuje na nízkou krystalinitu studovaných fází. Nejčastěji tyto fáze odpovídají minerálu todorokitu a méně ranciéitu, manganitu a kryptomelanu. Závěrem bych konstatoval, že se zřejmě podařilo identifikovat několik nových minerálních druhů pro kutnohorský rudní revír, nicméně samotná interpretace těchto fází byla dosti problematická a výsledky obsahují značnou míru nejistoty.

Abstract

The thesis deals with the geochemistry and mineralogy of manganese oxides and hydroxides. The thesis describes chemical, physical and mineralogical properties of manganese oxide minerals. The main objective of the experimental part of the thesis is to try to identify oxide minerals of manganese, which are formed on carbonate veins in the Kutná ore district. The methods used in the practical part are X-ray diffraction and Raman spectrometry. Most of the studied minerals are characterized by broad diffraction reflections, indicating their low crystallinity. These phases most commonly correspond to the mineral todorokite and less commonly to rancieite, manganite and cryptomelane. In conclusion, it appears that several new mineral species have been identified for the Kutná Hora ore district, but the interpretation of these phases was itself quite problematic and the results contain a considerable degree of uncertainty.

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu práce doc. Mgr. Petru Drahotovi. Ph.D. za jeho ochotu, trpělivost, podporu, cenné rady, připomínky a pomoc, které mi po celou dobu psaní bakalářské práce poskytoval. Dále bych chtěl poděkovat panu Mgr. Filipu Koškovi Ph.D., který mi poskytl možnost měření v praktické části bakalářské práce a RNDr. Janě Králové za poskytnutí vzorků do praktické části práce.

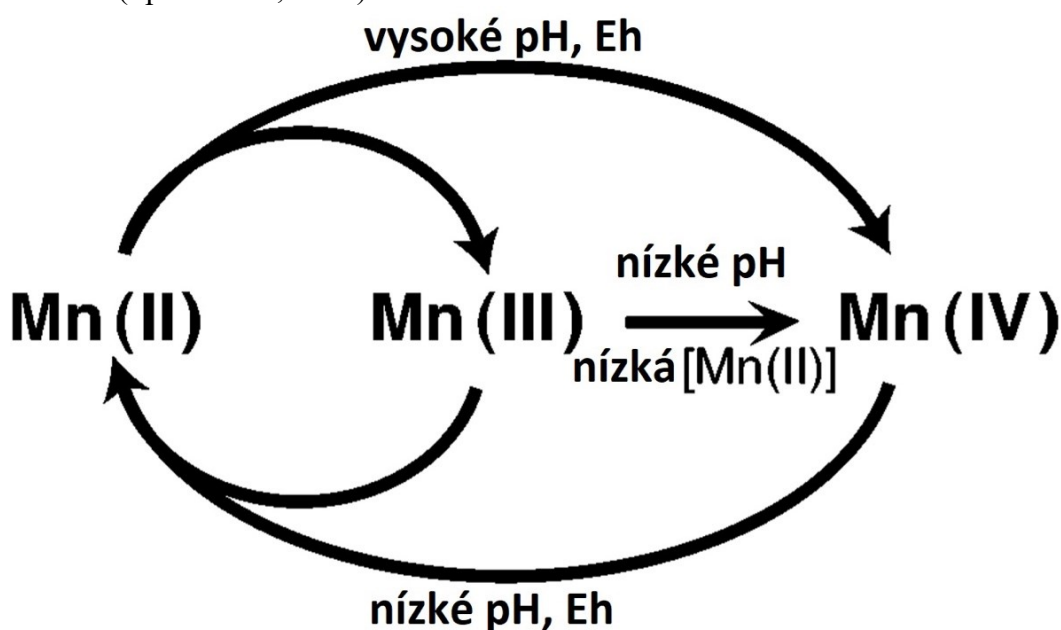
1 Úvod

Oxidy a hydroxidy manganu jsou ložiskově nejvýznamnější minerály tohoto prvku a lze se s nimi setkat v nejrůznějších geologických prostředích. Velmi často vznikají na rozhraní litosféry s hydrosférou, atmosférou a biosférou, kde vytváří mořské nebo sladkovodní nodule a konkrece, krusty, dendrity a povlaky na povrchu hornin a minerálních zrn. Mineralogie těchto oxidů a hydroxidů je dosti komplexní a komplikovaná z důvodu přítomnosti manganu v různých oxidačních stavech (+II, +III, +IV), specifických struktur těchto minerálů, které jsou schopné přijmout řadu jiných kationtů, obvykle nízké krystalinity a v neposlední řadě také z důvodu různých podmínek (teplotně-tlakových i biogenních) vzniku těchto fází. Z těchto důvodů se tyto fáze obecně pojmenovávaly jako wad (v případě práškovité podoby) nebo psilomelan v případě masivních a tvrdých forem těchto fází (Bernard a kol. 1992). Cílem praktické části bakalářské práce je pokusit se o mineralogickou identifikaci oxidů a hydroxidů manganu, které vznikají zvětráváním karbonátové žiloviny v kutnohorském rudním revíru. Mineralogie těchto fází nebyla dosud na této významné historické lokalitě zpracovávána a může tedy přispět nejen k rozšíření mineralogické diverzity na lokalitě, ale i přispět k pochopení vazby manganu při zvětrávání manganem bohatých karbonátů obecně.

2 Mineralogie, geochemie a ložiskové poměry manganu

Mangan je světle šedý, tvrdý kov s paramagnetickými vlastnostmi. Pojmenování se mu dostalo podle latinského slova *magnes* – magnetický, jelikož byl z počátku nejprve řeckými učenici považován za ženskou formu magnetické rudy, magnetitu (Pařízek, 2012).

Mangan se nachází v 7. skupině a 4. periodě periodické tabulky. Jeho protonové číslo je 25 a atomová relativní hmotnost je 54,938. Obsah MnO ve svrchní části zemské kůry je 0.1 hm. % (tj. 0.08 hm. % Mn) a patří tak mezi nejrozšířenější kovy (Rudnick a Gao, 2003). Mangan je považován za dvanáctý nejhojnější prvek na Zemi (Allègre a kol., 1995) a po železu je druhým nejhojnějším těžkým kovem. Mangan je potenciálně mobilní prvek a vyskytuje se v přírodě ve třech oxidačních stavech (+II, +III, +IV). Rozpustnost a mobilita manganu v různých roztocích je silně ovlivněna kyselostí (pH) a oxidačně-redukčním potenciálem (Eh) prostředí (Cannon, 2022). Obecně platí, že nejvyšší rozpustnost a mobilita manganu je v kyselých podmínkách (při nízkém pH) a v redukčním prostředí, ve kterém se rozpuštěný mangan nachází ve dvojmocné formě (Obr. 1). Mangan je významný biogenní prvek. Mobilita manganu je proto také velmi významně ovlivněna řadou mikroorganismů, které mají schopnost mangan nejen mobilizovat (vlivem mikrobiální redukce), ale i srážet do podoby oxidů a hydroxidů vlivem mikrobiální oxidace (Spiro a kol., 2010).



Obr. 1. Základní přehled vlivu pH a oxidačně-redukčního potenciálu (Eh) na cyklus oxidačních stavů manganu v přírodě. Dvojmocný Mn je termodynamicky stabilní v anoxickém prostředí a

při nízkém pH, zatímco v přítomnosti O₂ převládají Mn(III) a (IV), které se vyskytují především jako nerozpustné oxidy manganu. Převzato z Tebo a kol. (2004).

Mangan se nachází ve více než v 600 minerálech a v mnoha dalších se nachází jako izomorfní příměs (Jirásek a kol., 2017). Nejběžnější minerály manganu v rudních ložiscích tohoto prvku jsou oxidy a hydroxidy (především pyroluzit, manganit a kryptomelan) následované uhličitany případně silikáty manganu. Nejvýznamnější uhličitánové minerály obsahující mangan jsou rodochrozit (MnCO₃), kutnohorit (CaMn(CO₃)₂) nebo na mangan bohatý kalcit či dolomit. Jediným ložiskově významným silikátem je braunit (Mn²⁺Mn³⁺₆(SiO₄)O₈). Zvětráváním těchto minerálů nebo horninotvorných silikátů obsahující mangan v minoritním množství (např. biotit, amfibol, pyroxen, olivín) dochází k uvolnění dvojmocného či vzácněji trojmocného manganu, který je posléze oxidován na trojmocné a čtyřmocné formy, které ochotně vytváří oxidy a hydroxidy tohoto prvku. Do této chemické skupiny se v současnosti řadí přibližně 100 minerálních druhů (Mindat, 2023), nicméně jen 36 z nich obsahuje koncentraci Mn vyšší než 20 hm. % (Jirásek a kol., 2017; Post 1999). Následuje krátká charakteristika hlavních neoxidických minerálů manganu:

Rodochrozit má charakteristickou světle růžovou, růžovou až hnědorůžovou barvu a řadí se do kalcitové skupiny. Tvoří až několik cm velké, středně až jemně zrnité agregáty. Rodochrozit má tvrdost čtyři na Mohsově stupnici a krystalizuje v trigonální soustavě. Poprvé byl tento minerál popsán v roce 1813 Johannem Friedrichem Ludwigem Hausmannem. Je to poměrně běžný rudní minerál, který se nachází na většině ložisek manganu v minerální asociaci se sideritem či kutnohoritem (Pauliš, 1998). Při zvětrávání se transformuje na oxidy a hydroxidy manganu, takže řada zvětrávacích zón karbonátových ložisek je manganem obohacena.

Kutnohorit je poměrně vzácný minerál, který se vyskytuje v různých barvách, od bílo-béžové barvy do béžovo-růžové. První zmínka o tomto trigonálním minerálu dolomitové řady pochází od profesora Bukovského z roku 1901, který minerál popsal na vzorcích z kutnohorského rudního revíru na dole Turkaňk a haldách „Kavka a Sv. Trojice“ (Bukovský, 1901). Podobně jako rodochrozit vzniká kutnohorit z hydrotermálních roztoků. Za zmínku také stojí, že tento minerál fluoreskuje pod ultrafialovým světlem. Působením UV – paprskům dochází ke slabé až středně silné luminiscenci, projevující se bledě modrou nebo případně oranžovou barvou (Trdlička, 1963). Charakteristické pro kutnohorit je, že se na jeho povrchu po čase díky zvětrávání vytváří slabá vrstva černošedého povlaku oxidů manganu.

Poslední neoxidický a ložiskově významný minerál manganu je braunit. Braunit je černý až ocelově šedivý minerál. Tento minerál krystalizuje v tetragonální soustavě a byl poprvé pojmenován podle Wilhema von Brauna (Mindat, 2023).

Průmyslové využití manganu je velmi pestré, největší množství manganu se používá v metalurgii. Mangan zlepšuje fyzikální vlastnosti oceli tím, že na sebe v tavenině váže síru a kyslík, které odvádí do strusky. Méně se používá ve sklářství, při výrobě krmiv pro zvířata, při výrobě baterií se suchým článkem a výrobě průmyslových hnojiv. Také se ho využívá jako cihlového barviva. Dříve se hojně používalo sloučenin manganu ve zdravotnictví, kde především sloužily jako dezinfekční prostředek. Těžba manganové rudy v roce 2021 dosáhla 20 miliónů tun (Cannon, 2022). Největšími producenty jsou Jihoafrická republika (37 % z celkové produkce), Gabun (18 %), Austrálie (16,5 %) a Čína (7 %) (Cannon, 2022).

V průběhu let bylo rozlišeno několik typů ložisek manganu, zejména na základě mineralogie, typu doprovodných hornin a tvaru ložisek. Recentní sedimentární ložiska manganu se nachází na současném mořském dně a jsou tvořena krustami a konglomeráty obsahující vysoké obsahy manganu, železa a dalších prvků, které se na oxidické fázi těchto prvků ochotně sorbují (např. Ni, Co, Cu). Ekonomicky významné jsou však zejména sedimentární ložiska, která se nachází na pevnině. Ty se především vyskytují v zónách sekundárního obohacení, jež lze dále dělit na základě geologického prostředí, v němž vznikla. Vulkanogenní, krasová a hydrotermální žilná ložiska, která jsou poměrně běžná ale často malá, nemají velký ložiskově-ekonomický význam v celosvětovém měřítku.

3 Mineralogie manganových oxidů a hydroxidů

Do skupiny oxidů a hydroxidů manganu je v současnosti řazeno 98 minerálních druhů (Mindat, 2023). Dle Jirásk a kol. (2017) však minerálů obsahující pouze Mn, O a H je jen 11 a v případě platných oxidických minerálů obsahující koncentraci manganu vyšší než 20 hm. % je jejich počet 36 (Tabulka 1).

Tabulka 1. Přehled platných oxidických minerálů manganu obsahujících Mn, O, H a doplňkové kationty, s obsahem Mn > 20 hm. %. Převzato z Jirásk a kol. (2017).

| minerál | vzorec | obsah Mn (hm. %) | strukturní motiv | klasifikace Nickel-Strunz (Ferraiolo 2017) a její popis | |
|----------------|--|------------------|---|---|--|
| asbolan | $Mn_2^{4+}(O,OH) \cdot (Co,Ni, Mg,Ca)_x(OH)_x \cdot nH_2O$ | 46,1 | vrstevnatý, modifikace struktury lithioforitu | 4.FL.30 | hydroxidy s H ₂ O a OH; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany |
| aurorit | $(Mn^{2+}, Ag, Ca) Mn_3^{4+} O_7 \cdot 3H_2O$ | 48,2 | vrstevnatý, typ chalkofanitu | 4.FL.20 | hydroxidy s H ₂ O a OH; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany |
| birnessit | $(Na, Ca, K)_{0,6} (Mn^{4+}, Mn^{3+})_2 O_4 \cdot 1,5H_2O$ | 50,9 | vrstevnatý, podobný brucitu | 4.FL.45 | hydroxidy s H ₂ O a OH; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany |
| cesàrolit | $PbMn_3^{4+} O_6(OH)_2$ | 32,8 | ? | 4.FG.10 | hydroxidy s OH bez H ₂ O; neklasifikované |
| chalkofanit | $ZnMn_3^{4+} O_7 \cdot 3H_2O$ | 40,7 | vrstevnatý, typová struktura | 4.FL.20 | hydroxidy s H ₂ O a OH; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany |
| coronadit | $Pb(Mn_6^{4+} Mn_2^{3+}) O_{16}$ | 45,3 | tunelový, 2×2, typ hollanditu | 4.DK.05a | oxidy s poměrem M:O 1:2 a příbuzné, s velkými kationty; s tunelovou strukturou |
| crednerit | $CuMnO_2$ | 36,5 | vrstevnatý | 4.AB.05 | oxidy s poměrem M:O 1:1 a příbuzné, s kationty malé a střední velikosti |
| ernienickelit | $NiMn_3^{4+} O_7 \cdot 3H_2O$ | 42,3 | vrstevnatý, typ chalkofanitu | 4.FL.20 | hydroxidy s H ₂ O a OH; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany |
| ferrihollandit | $Ba(Mn_6^{4+} Fe_2^{3+}) O_{16}$ | 39,5 | tunelový, 2×2, typ hollanditu | 4.DK.05a | oxidy s poměrem M:O 1:2 a příbuzné, s velkými kationty; s tunelovou strukturou |
| filipstadit | $(Mn^{2+}, Mg) (Sb^{5+}, Fe^{3+})_4 O$ | 28,9 | kompaktní, odpovídá spinelu | 4.BB.05 | oxidy s poměrem M:O 3:4 a příbuzné, s kationty střední velikosti |
| galaxit | $Mn^{2+} Al_2 O_4$ | 28,6 | kompaktní, spinelová struktura | 4.BB.05 | oxidy s poměrem M:O 3:4 a příbuzné, s kationty střední velikosti |
| heterolit | $ZnMn_2^{3+} O_4$ | 45,9 | kompaktní, podobná spinelu | 4.BB.10 | oxidy s poměrem M:O 3:4 a příbuzné, s kationty střední velikosti |
| hollandit | $Ba(Mn_6^{4+} Mn_2^{3+}) O_{16}$ | 42,5 | tunelová, 2×2, typová struktura | 4.DK.05a | oxidy s poměrem M:O 1:2 a příbuzné, s velkými kationty; s tunelovou strukturou |
| hydroheterolit | $HZnMn_{1,7}^{3+} O_4$ | 44,3 | ? | 4.BB.10 | oxidy s poměrem M:O 3:4 a příbuzné, s kationty střední velikosti |
| iwakiit | $Mn^{2+} Fe_2^{3+} O_4$ | 40,6 | kompaktní, podobná spinelu | 4.BB.10 | oxidy s poměrem M:O 3:4 a příbuzné, s kationty střední velikosti |
| jakobsit | $Mn^{2+} Fe_2^{3+} O_4$ | 26,6 | kompaktní, podobná spinelu | 4.BB.05 | oxidy s poměrem M:O 3:4 a příbuzné, s kationty střední velikosti |

| | | | | | |
|----------------|--|------|--|----------|--|
| janggunit | $6(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_8(\text{OH})_6$ | 56,9 | ? | 4.FG.05 | hydroxidy s OH bez H ₂ O; neklasifikované |
| jianshuiit | $\text{MgMn}_3^{\text{O}_7} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 50,9 | vrstevnatý, typ chalkofanitu | 4.FL.20 | hydroxidy s H ₂ O a OH; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany |
| kryptomelan | $\text{K}(\text{Mn}_7^{\text{O}_7} \text{Mn}^{3+})\text{O}_{16}$ | 59,8 | tunelový, 2×2, typ hollanditu | 4.DK.05a | oxidy s poměrem M:O 1:2 a příbuzné, s velkými kationty; s tunelovou strukturou |
| lithioforit | $2(\text{Al}, \text{Li})(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})\text{O}_2(\text{OH})_2$ | 38,7 | vrstevnatý, typová struktura, odp. modifikovanému typu brucitu | 4.FE.25 | hydroxidy s OH bez H ₂ O; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany |
| manganochromit | $\text{Mn}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4$ | 19,5 | kompaktní, podobná spinelu | 4.BB.05 | oxidy s poměrem M:O 3:4 a příbuzné, s kationty střední velikosti |
| manjiroit | $\text{Na}(\text{Mn}_7^{\text{O}_7} \text{Mn}^{3+})\text{O}_{16}$ | 57,9 | tunelový, 2×2, typ hollanditu | 4.DK.05a | oxidy s poměrem M:O 1:2 a příbuzné, s velkými kationty; s tunelovou strukturou |
| marokit | $\text{CaMn}_2^{\text{O}_4}$ | 51,4 | tunelový, asymetrické tunelové segmenty | 4.BC.05 | oxidy s poměrem M:O 3:4 a příbuzné, s kationty střední a velké velikosti |
| melanostibit | $3\text{Mn}^{2+}(\text{Sb}^{5+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}$ | 27,7 | kompaktní, složená z vrstev, struktura podobná korundu | 4.CB.05 | oxidy s poměrem M:O 2:3, 3:5 a příbuzné, s kationty střední velikosti |
| pyrofanit | $\text{Mn}_3^{\text{O}_3}\text{TiO}$ | 36,4 | kompaktní, složená z vrstev, odpovídá ilmenitu | 4.CB.05 | oxidy s poměrem M:O 2:3, 3:5 a příbuzné, s kationty střední velikosti |
| ranciéit | $(\text{Ca}, \text{Mn}^{2+})_{0,2}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})\text{O}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ | 50,6 | vrstevnatý | 4.FL.40 | hydroxidy s H ₂ O a OH; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany |
| romanèchit | $(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_5\text{O}_{10}$ | 48,5 | tunelový, 3×2, | 4.DK.10 | oxidy s poměrem M:O 1:2 a příbuzné, s velkými kationty; s tunelovou strukturou |
| stronciomelan | $\text{Sr}(\text{Mn}_6^{\text{O}_6} \text{Mn}^{3+})\text{O}_{16}$ | 56,1 | tunelový, 2×2, typ hollanditu | 4.DK.05a | oxidy s poměrem M:O 1:2 a příbuzné, s velkými kationty; s tunelovou strukturou |
| takanelit | $(\text{Mn}^{2+}, \text{Ca})_{2x}\text{Mn}^{4+}_{1-x}\text{O}_2 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ | 64,2 | vrstevnatý, údajně strukturně odpovídá ranciéitu | 4.FL.40 | hydroxidy s H ₂ O a OH; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany |
| teggrenit | $\text{Mg}_2(\text{Sb}, \text{Mn})\text{O}_4$ | 25,1 | kompaktní, distortovaná spinelová struktura | 4.BB.20 | oxidy s poměrem M:O 3:4 a příbuzné, s kationty střední velikosti |
| tetrawickmanit | $6\text{Mn}^{2+}\text{Sn}^{4+}(\text{OH})$ | 19,9 | tunelový, modifikovaný perovskitový typ | 4.FC.15 | hydroxidy s OH bez H ₂ O; oktaedry sdílející rohy |
| todorokit | $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Ba}, \text{Sr})_{1-x}(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Al})_6\text{O}_{12} \cdot 3-4\text{H}_2\text{O}$ | 56,5 | tunelový, 3×3 | 4.DK.10 | oxidy s poměrem M:O 1:2 a příbuzné, s velkými kationty; s tunelovou strukturou |
| vernadit | $(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Na})(\text{O}, \text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 30,5 | vrstevnatý, zřejmě neuspořádaný birnessit | 4.FE.40 | hydroxidy s H ₂ O a OH; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany |
| wickmanit | $6\text{Mn}^{2+}\text{Sn}^{4+}(\text{OH})$ | 19,9 | tunelový, modifikovaný perovskitový typ | 4.FC.10 | hydroxidy s OH bez H ₂ O; oktaedry sdílející rohy |
| woodruffit | $\text{Zn}_{x/2}(\text{Mn}^{4+}_{1-x}\text{Mn}^{3+}_x)\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ x ~ 0,4, y ~ 0,7 | 41,9 | tunelový, 3×4 | 4.FL.25 | hydroxidy s H ₂ O a OH; vrstvy oktaedrů sdílejících hrany |
| zenzénit | $\text{Pb}_3\text{Fe}^{3+}_4\text{Mn}^{4+}_3\text{O}_{15}$ | 20,7 | tunelový, 2×1 | 4.CC.55 | oxidy s poměrem M:O 2:3, 3:5 a příbuzné, s kationty střední a velké velikosti |

Poznámky: 1. Status IMA (The New IMA List of Minerals 2017): A - schválený (approved), G - obecně považovaný za platný, ale popsáný ještě před vznikem IMA v roce 1958 (grandfathered), Rd - redefinovaný (redefined), Q - pochybný (questionable). 2. krystalochemický vzorek woodruffitu není uveden podle The New IMA List of Minerals 2017, ale podle Posta a kol. (2003)

Mangan je v oxidických minerálech takřka výhradně oktaedricky koordinován. Na základě hlavních rysů spojení těchto oktaedrů se krystalové struktury oxidických minerálů manganu dělí do tří skupin (Post, 1999), z nichž zcela dominují dvě níže popsané skupiny.

3.1 Minerály s tunelovou strukturou

Tuto strukturu si lze představit jako dvě protínající se soustavy poskládaných oktaedrů. Podle velikosti kanálů nebo počtu oktaedrů, které tvoří jejich stěny, lze kanálové architektury dále rozlišovat. Do této skupiny se řadí minerály pyroluzit, ramsdellit, nsutit, skupina hollanditu, romanechit, todorokit a minerály MnOOH (manganit a groutit).

Pyroluzit

Pyroluzit (Mn^{4+}O_2) je tmavě šedý až černý minerál, který krystalizuje v tetragonální soustavě. Poprvé byl pojmenován v roce 1827; název vychází z řeckého slova „oheň“ a „mýt“, protože se používal k odstranění hnědých a zelených odstínů při výrobě skla. Obvykle se vyskytuje jako matně černá práškovitá až vláknitá krusta. Tento minerál vzniká při sedimentárních procesech, zvětváváním horniny bohaté na mangan nebo při hydrotermálních procesech. V ČR byl popsán na řadě lokalit (Jirásek a kol., 2017). Např. je nejhojnějším minerálem na žíle Marie Terezie na Jelením vrchu u Horní Blatné, kde vytváří jehlicovité, vláknité, paprscité i masivní agregáty v křemenné žilovině.

Todorokit

Todorokit $((\text{Na},\text{Ca},\text{K},\text{Ba},\text{Sr})_{1-x}(\text{Mn},\text{Mg},\text{Al})_6\text{O}_{12} \cdot 3-4\text{H}_2\text{O})$ má černošedou barvu, místy může přecházet do hnědé až černofialové barvy. Todorokit může tvořit až několik cm velké krystaly. Často vzniká zvětváváním karbonátových minerálů, které jsou bohaté na mangan a tvoří na nich černohnědý povlak (Jirásek a kol., 2017). Todorokit byl poprvé popsán Toyofumim Yoshimurou v japonském dole Todoroki na ostrově Hokaido (Mindat, 2023).

Manganit

Tento černý až ocelově šedý minerál ($\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) se velmi často vyskytuje v asociaci s pyroluzitem, kryptomelanem nebo hollanditem. Krystalizuje v monoklické soustavě.

Manganit je důležitou rudou řady hydrotermálních, metamorfogenních i sedimentárních ložisek. V ČR je znám z manganového ložiska Chvaletice, kde tvoří monominerální partie s reliktami rodochrozy (Jirásek a kol., 2017). Manganit vzniká také při zvětvávání hornin, které jsou bohaté na mangan.

Kryptomelan

Kryptomelan ($K(Mn^{4+}_7Mn^{3+})O_{16}$) je minerál černé až ocelově šedošedé barvy. Název kryptomelan pochází z řeckých slov „*kryptos*“, což se dá přeložit jak skrytý a „*melas*“ jako černý, na což odkazuje barva minerálu (Guggenheim a kol., 2014). Je častou součástí oxidických rud mořských sedimentů s komplexní mineralogií. V nich se kryptomelan často vyskytuje v asociaci s dalšími oxidy a hydroxidy manganu jako je pyrolusit, manganit a hollandit (Huang a kol., 2017).

3.2 Minerály s vrstevnatou strukturou

Minerály manganu s touto strukturou obsahují další kationty nebo vodu v mezivrstvě, která se nachází mezi vrstvami oktaedrů. Tento motiv je hlavním stavebním prvkem vrstevnaté struktury. Rozlišují se struktury (1) typu lithioforitu, které obsahují úplné vrstvy komplementárních kationtů v mezivrstevním prostoru, (2) typu chalkofanitu, které obsahují izolované polyedry komplementárních kationtů v mezivrstevním prostoru a (3) typu brucitu. Mezi oxidické minerály manganu s vrstevnatou strukturou lze zařadit lithiophorit, chalkofanit, vernadit a minerály birnessitové skupiny (Post, 1999).

Birnessit

Birnessit ($(Na,Ca)_{0.5}(Mn^{4+},Mn^{3+})_2O_4 \cdot 1,5H_2O$) se běžně vyskytuje ve formě černých, vláknitých agregátů a často se objevuje v asociaci s dalšími oxidickými minerály manganu. Birnessit má jedinečnou vrstevnatou strukturu s vrstvami oktaedrických a tetraedrických manganových iontů naskládaných na sebe. Je považován za jeden z hlavních oxidických minerálů manganu v půdách a mořských konkracích (Post, 1999).

Vernadit

Vernadit ($(Mn^{4+},Fe^{3+},Ca,Na)(O,OH)_2 \cdot nH_2O$) je minerál s nízkou krystalinitou, který bývá řazen do skupiny birnessitu (Giovanoli a Arrhenius, 1988). Tento minerál má složitou

krystalovou strukturu, která se skládá z vrstev oktaedricky koordinovaných iontů manganu a železa, které jsou propojeny přes společné atomy kyslíku. Ionty manganu a železa ve vernaditu mohou existovat ve více oxidačních stavech, což dává minerálu jedinečné vlastnosti (Post, 1999).

Ranciéit

Tento minerál $((\text{Ca}, \text{Mn}^{2+})_{0.2}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})\text{O}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O})$ je pojmenován podle dolu Le Rancié na lokalitě Rancié Lacroix ve Francii. Ranciéit patří mezi běžné fylomanganáty (vrstevnaté oxidy Mn). Nejčastěji se vyskytuje v oxidační zóně manganových nebo železo-manganových ložisek (Matýsek a kol., 2021).

4 Geologie a ložiskové poměry kutnohorského rudního revíru

Kutnohorský rudní revír býval v historii velmi důležitým strategickým bodem Českého království díky jeho hojným zásobám stříbra, které se zde vytěžilo. Tento revír býval místem největší koncentrace těžby stříbra v českých zemích i v Evropě (Holub a kol., 1982). Těžba zde byla definitivně ukončena roku 1992 na dole Turkaňk, který se nachází v severní části revíru.

Kutnohorský rudní revír se rozkládá v jednotce kutnohorského krystalinika na území cca 3 x 9 km a je protažený v severojižním směru. Území je tvořeno složitými provrásněnými krystalickými břidlicemi kutnohorského krystalinika, na které následně nasedají sedimenty křídly, terciéru a kvartéru (Pauliš, 1998). Krystalické horniny kutnohorského krystalinika jsou především tvořeny kouřimskými ortorulami a biotitickými pararulami, částečně migmatizovanými, s ojedinělými pegmatity, lamprofyry a serpentinity. Kutnohorské krystalinikum je od moldanubika odděleno tektonicky (ratajskou zónou) a liší se od něho nižším stupněm metamorfózy (Holub a kol., 1982). V rámci kutnohorského krystalinika lze rozlišit malínskou skupinu, která se vyskytuje spíše v severní části samotné Kutné Hory a dále skupinu štenbersko-čáslavskou (pestrá skupina), která se nachází v jižní části rudního revíru.

4.1 Mineralizace kutnohorského rudního revíru

Zdejší rudní revír patří mezi typická ložiska sulfidických polymetalických rud, pro něž jsou charakteristické křemen-karbonátové žíly s pyritem, pyrhotinem, arsenopyritem a se sulfidy Pb, Zn, Cu a Ag. Jako významné příměsi v některých hlavních sulfidických minerálech se vyskytují Ag, Bi, Cd, In, Mn a Ni (Pauliš, 1998). Ložiska kutnohorského rudního revíru lze zařadit do skupiny plutonických ložisek. Jsou typickými představiteli mladovariské sulfidické polymetalické asociace *k-pol* (Bernard a Pouba, 1986). V okolí rudních žil se nacházejí horniny, které jsou často hydrotermálně alterovány či metamorfovány a lze je v takové podobě pozorovat na celém žilném pásmu. Kutnohorský rudní revír lze rozdělit topograficky na více částí podle strukturní a minerální příbuznosti. Podle charakteru převládající rudní výplně bývají jednotlivá pásma označována jako sulfidická nebo stříbrná (Holub a kol., 1982). Sulfidická pásma bývala mohutnější, s většími zásobami rud, ale s nižšími obsahy stříbra a jsou situovány v horninách malínské skupiny v severní části revíru. V této části revíru patří mezi nejvýznamnější rudní pásma pásmo Staročeské, Turkaňské, Gruntecko-Hloušecké a pásmo Kuklické (Pauliš, 1998). Stříbrná pásma se nachází ve střední a jižní části revíru v horninách štenbersko-čáslavské

skupiny a hlavními nositeli stříbra tu byly ušlechtilé minerály stříbra (Pauliš, 1998). Mezi nejvýznamnější rudní pásma zde patří Oselské pásmo, Roveňské pásmo a pásmo Grejfské.

Minerální výplň žil vznikala za různých podmínek a v různé časové posloupnosti. Jedním z nejstarších minerálů mineralizačních stadií bývá křemen, zatímco na konci se obvykle vylučovaly karbonáty. Prvé a druhé stádium je na kutnohorských žilách zastoupeno pravidelně, kdežto třetí a čtvrté na některých rudních pásmech chybí (Pauliš, 1998).

- 1) Vývojové stádium
 - a. Perioda arsenopyritová
 - b. Perioda sfalerit-pyrhotinová
 - c. Prvá karbonátová perioda (dolomitová)
- 2) Vývojové stádium
 - a. Perioda galenit-tetraedrit-chalkopyritová
 - b. Druhá karbonátová perioda (sideritová)
- 3) Vývojové stádium
 - a. Perioda ušlechtilých stříbrných rud
 - b. Perioda berthierit-antimonitová
- 4) Vývojové stádium křemen-pyrit-kalcitové

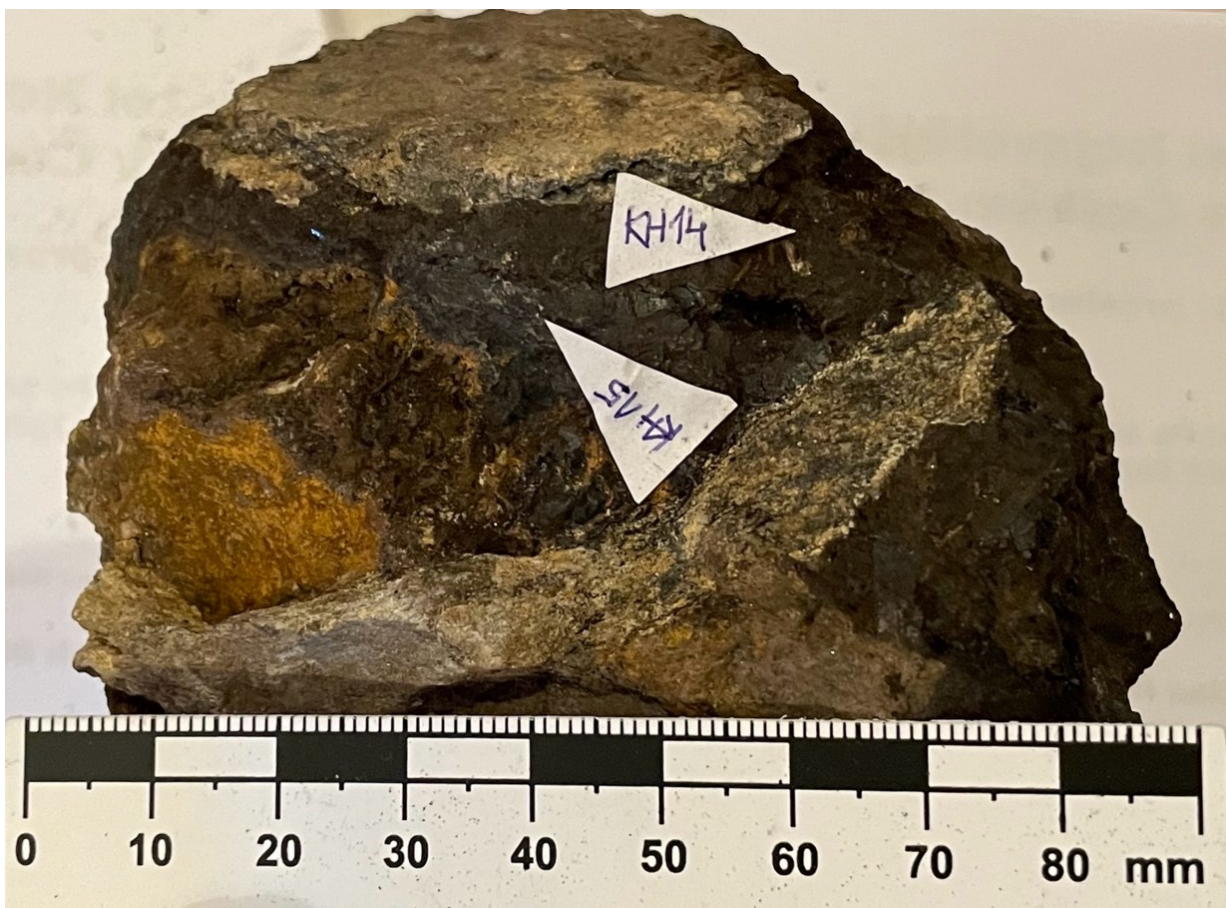
5 Mineralogie manganu kutnohorských rudních žil

V kutnohorském rudním revíru se rudní minerály vyskytují v křemen-karbonátových žilách. Mangan není takřka přítomen v rudních minerálech (mírně zvýšené obsahy Mn byly zjištěny převážně jen ve sfaleritu), ale výrazně se uplatňuje v nerudních minerálech žiloviny, v kutnohoritu, rodochroztu a kalcitu (Pauliš, 1998). Výzkumu kutnohoritu z Kutné Hory se věnoval Trdlička (1962), který popisuje výskyt tohoto minerálu pouze v jižní části rudního revíru (ze stříbrných pásem) a zjišťuje, že kutnohorské kutnohority obsahují příměs hořčíku (3-5 hm. % MgO) a železa (2-9 hm. % FeO). Jediný rudní minerál manganu kutnohorského rudního revíru, jakobsit ($\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$), původně popsáný Hoffmanem a Trdličkou (1975) na Kuklickém pásmu, byl Šreinem a Pažoutem (2002) reidentifikován jako manganový magnetit. Ačkoliv nebyly žádné sekundární minerály manganu v kutnohorském rudním revíru dosud identifikovány, mnoho autorů popisuje vznik černých fází a povlaků oxidu manganu na povrchu karbonátové žiloviny vlivem zvětrávacích pochodů (Pauliš, 1998). Jejich výskyt je obecně považován za indikátor přítomnosti kutnohoritu či rodochroztu.

6 Metodika práce

6.1 Odběr vzorků

Vzorky, které byly studovány v této práci, vždy reprezentují oxidické minerály manganu, které vznikly zvětváním karbonátové žiloviny. Vzorky minerálů pochází ze dvou zdrojů (Tabulka 2). První skupina vzorků pochází z osobního sběru pana docenta Drahoty, který vzorky posbíral z materiálu vyneseneho během novodobého čištění historické štoly v údolí potoka Bylanky či ze starých hald v okolí kostela sv. Trojice (jižní část Oselského pásma). Druhá skupina vzorků pocházela z depozitáře Českého muzea stříbra v Kutné Hoře. Ty nám byly poskytnuty ke studii Dr. Janou Královou. Počet vzorků, které byly studovány, je celkem 33 a z toho je 13 vzorků ze sběru doc. Drahoty označených „KH“ a 20 vzorků z depozitáře Českého muzea stříbra v Kutné Hoře označených evidenčním číslem.



Obr. 2. Příklad vzorku karbonátu manganu s oxidickými minerály manganu, na kterém proběhly dva odběry.

6.2 Zpracování vzorků

Studované vzorky byly nejdříve nafoceny. Následně na vzorcích probíhala separace vizuálně zajímavého materiálu (tmavé zvětraliny) pomocí preparační jehly a pinzety. Poté se na místě

odebrání nalepil jejich název označení, aby bylo zřejmé, z kterého místa na vzorku materiál pochází (Obr. 2). Následovně se materiál vysypal na papír a pod mikroskopem proběhla separace materiálu za účelem odstranění ostatních minerálních druhů, které by mohly zkomplikovat následné mineralogické analýzy. Po výsledné separaci se materiál vysypal do achátového misky a za pomoci acetonu namlel na analytickou jemnost k mineralogickému studiu.

6.3 Mineralogická analýza

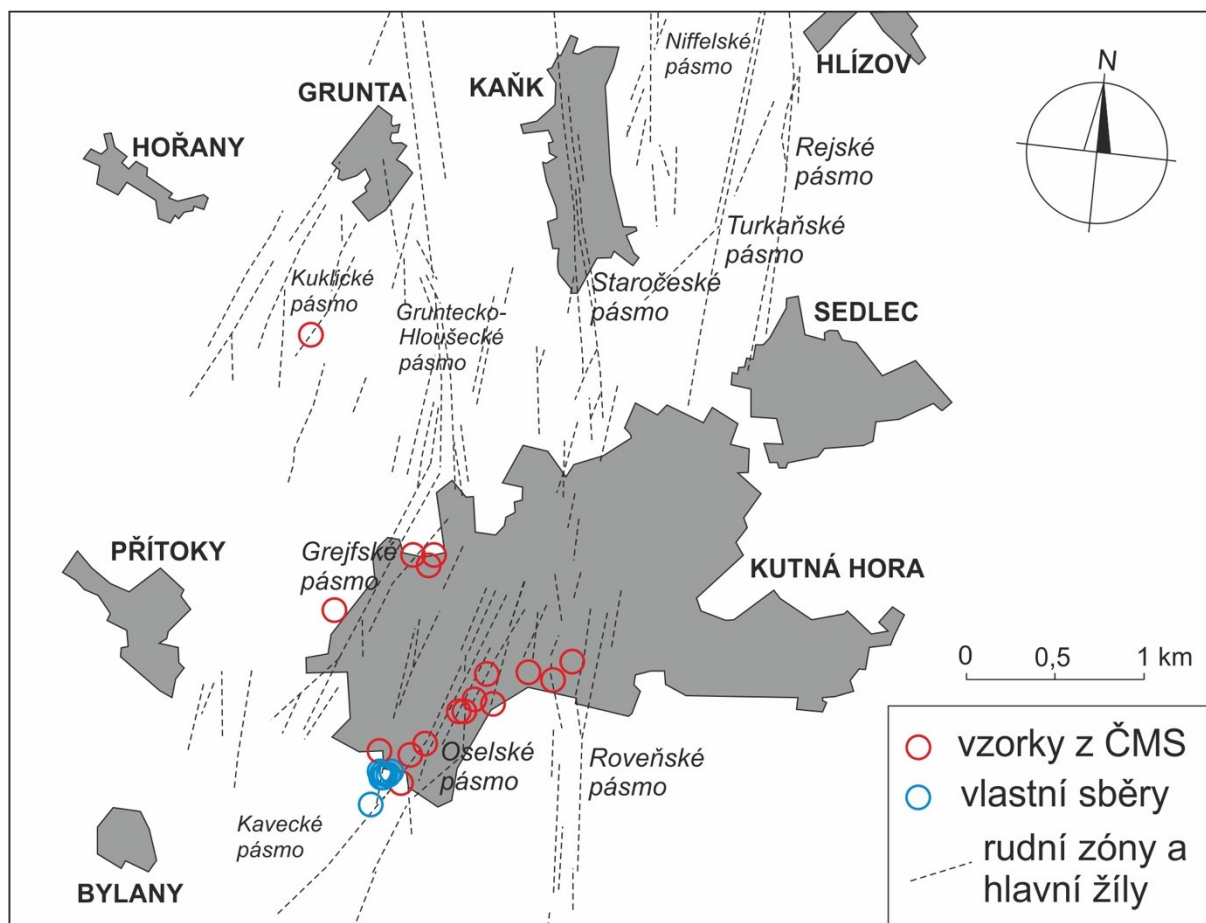
Zkoumání vzorků bylo rozděleno na dvě části. Nejdříve byla provedena fázová analýza pomocí práškové rentgenové difrakce. Rentgenová difrakce byla provedena v Laboratoři práškové rentgenové difrakce Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK na přístroji PANalytical X`PertPro (PW3040/60) s detektorem X`Celerator (operátor P. Dražota). Podmínky měření byly: záření $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 30 mA, krok $0,02^\circ/200$ s v úhlovém rozsahu $3 - 80^\circ$ 2 θ éta. Kvalitativní analýza byla provedena pomocí programu X`Pert HighScore 1.0d s databází JCPDS PDF-2 (ICCD, 2002). Po změření práškové rentgenové difrakce a vyhodnocení rentgenových záznamů následovala na vybraných vzorcích měření pomocí Ramanovy spektrometrie. Ramanova spektrometrie byla provedena v Laboratoři Ramanovy spektrometrie Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK na mikrospektrometru Renishaw inVia Reflex (operátor F. Košek). Součástí spektrometru je mikroskop Leica, přičemž byl pro provedení měření využit objektiv se zvětšením 50x a dlouhou pracovní vzdáleností. Přístroj je dále vybaven termoelektricky chlazeným detektorem typu CCD, který umožňuje záznam signálu v rozsahu $100-4000\text{ cm}^{-1}$ se spektrálním rozlišením 2 cm^{-1} . Jako excitační zdroj byl použit diodový laser o vlnové délce 785 nm, který disponuje maximálním výkonem 320 mW (u zdroje). Spektra manganových fází byla měřena v rozsahu $100-1200\text{ cm}^{-1}$ a pro dosažení lepšího poměru signál/šum byla doba měření 10 sekund při počtu 30 akumulací. Výkon laseru byl držen na minimální hodnotě (0,5 %, kolem 1,6 mW) kvůli možné termální degradaci vzorku. Spektrální data byla získána pomocí softwaru Wire 2.0. Základní zpracování dat a detekce Ramanovských pásů byla provedena v programu SPC Viewer. Obě měření proběhla na 14 vzorcích, jejichž seznam je v tabulce 2.

Tabulka 2. Seznam vzorků, na kterých bylo provedeno měření pomocí RTG difrakce a Ramanovské spektrometrie.

| Název vzorku | Zdroj |
|--------------|-----------|
| KH3 | sběr PD |
| KH5 | sběr PD |
| KH10 | sběr PD |
| KH13 | sběr PD |
| KH14 | sběr PD |
| KH16 | sběr PD |
| 1105 | muzeum KH |
| 1885 | muzeum KH |
| 2117 | muzeum KH |
| 3000 | muzeum KH |
| 3254 | muzeum KH |
| 3893 | muzeum KH |
| 4419 | muzeum KH |
| 4476 | muzeum KH |

7 Výsledky

Jak lze vyčíst z obrázku 3, největší množství vzorků pochází z jižní části kutnohorského rudního revíru. Nejvíce vzorků pochází z Oselského pásma, na druhém místě je pak pásmo Grejfské a dále pásmo Roveňské. Pouze jeden vzorek pochází zřejmě z pásma Kuklického, které je řazeno mezi pásma sulfidická ze severní části revíru.



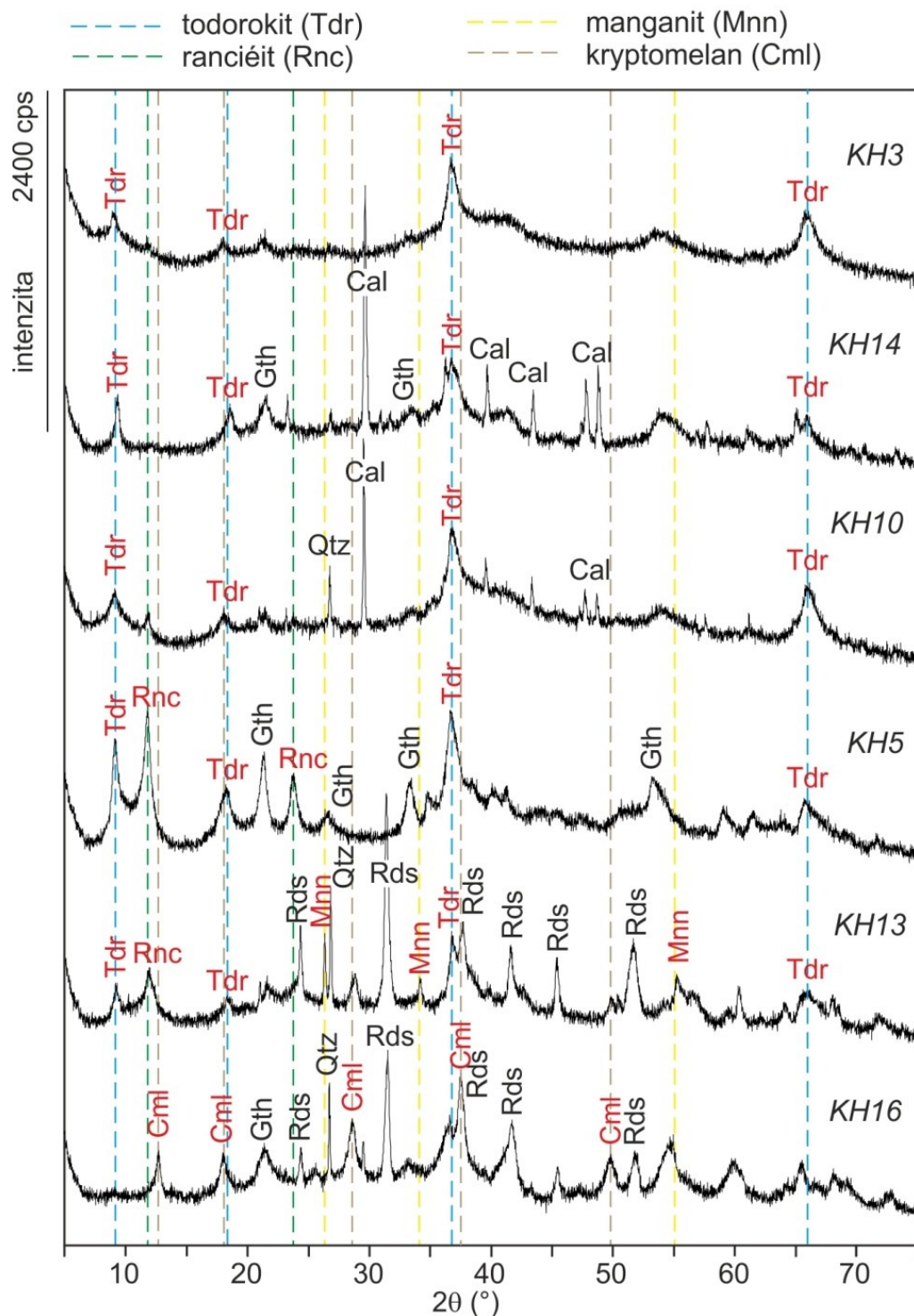
Obr. 3. Mapa rudních pásem kutnohorského rudního revíru a přibližná lokace studovaných vzorků. ČMS – České muzeum stříbra.

Separované oxidické minerály manganu mají podobný charakter. Obvykle vytváří tmavě šedé až černé krusty a povlaky na zvětralé žilovině, která obvykle obsahuje karbonátové minerály. Mocnost těchto povlaků dosahuje jen výjimečně několika milimetrů či centimetrů. Nejmasivnější krusty Mn oxidů byly nalezeny u štol v údolí potoka Bylanky (jižní část Oselského pásma), kde vytváří až 10 cm mocné agregáty (Obr. 2).

7.1 Rentgen prášková difrakce

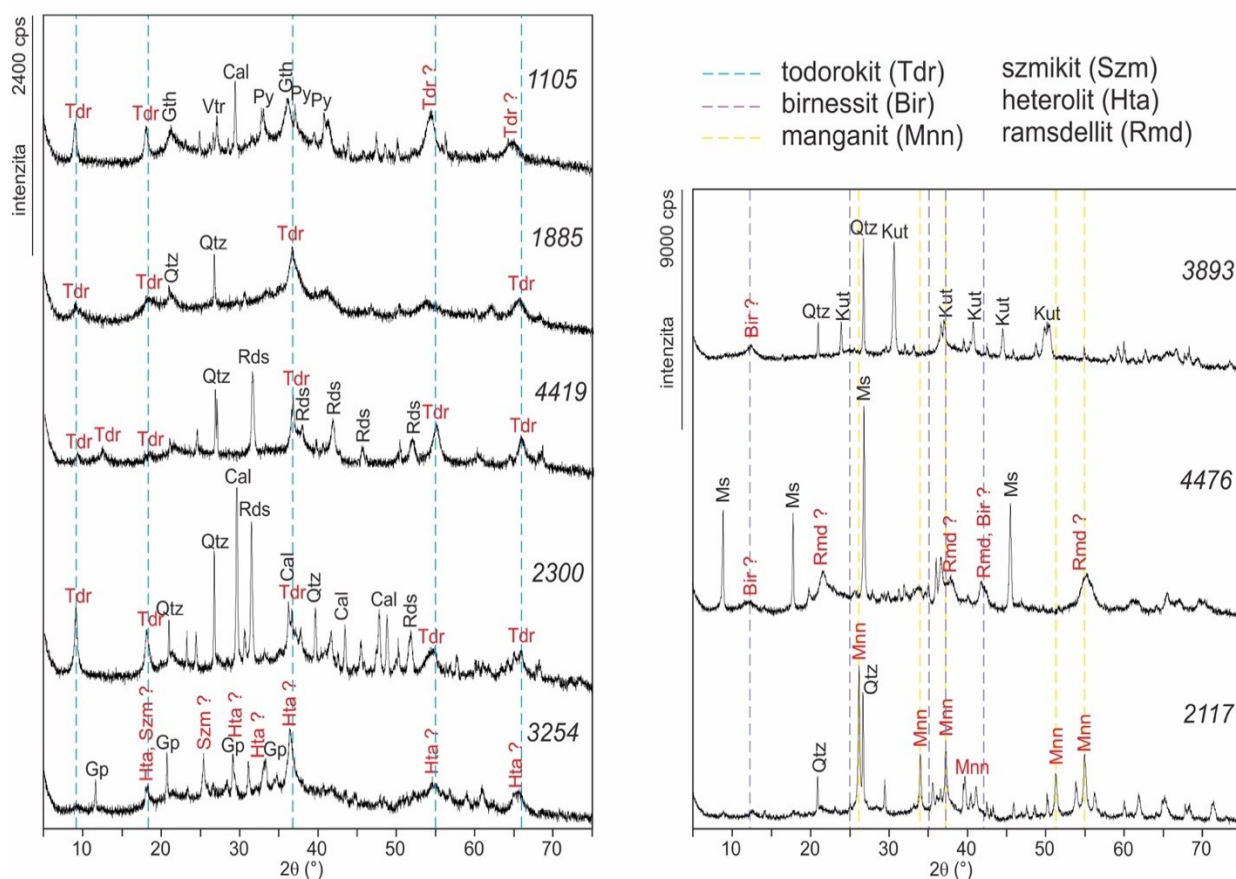
Celkem bylo naměřeno 32 RTG záznamů. Na obrázcích 4 a 5 je prezentována pouze necelá polovina z nich. Ostatní RTG záznamy studovaných vzorků se nachází v příloze č. 1. Navzdory separaci fází pod binokulární lupou oxidy manganu byly, skoro vždy nalezeny ve směsi s ostatními minerály. Hlavní doprovodné minerály reprezentují karbonáty (kalcit, kutnohorit a rodochrozit), které lze považovat za prekurzory oxidických fází manganu. Mezi ostatní běžné příměsi patří křemen, méně často byl nalezen muskovit, pyrit, sádrovec a goethit. Jen výjimečně se podařilo získat čisté vzorky oxidů manganu; jedná se především o vzorky masivních oxidů manganu z údolí Bylanky. Je jím např. vzorek KH3 (Obr. 4), jehož RTG záznam odpovídá čistému todorokitu. Tento minerál byl nalezen nejčastěji (9x) a patří tedy mezi nejběžnější produkty zvětrávání karbonátů v kutnohorském rudním revíru. Mezi sekundárními oxidickými minerály Mn byly s vysokou mírou jistoty také identifikovány ranciéit (2x), manganit (2x) a kryptomelan (1x). Výskyt dalších oxidických minerálů Mn jako je birnessit, ramsdellit a szmikit (Obr. 5) je diskutabilní. Většina identifikovaných minerálů (s výjimkou manganitu) je charakteristická širokými difrakčními reflexemi, což ukazuje na nízkou krystalinitu těchto minerálů.

Vlastní sběry - Bylanka (KH3-KH16), Sv. Trojice (KH13)



Obr. 4. Vybrané výsledky měření z práškové rentgenové difrakce na vzorcích pocházejících ze sběru doc. Drahoty. Gth – goethit, Cal – kalcit, Qtz – křemen, Rds – rodochrozit.

Vybrané vzorky z muzea v Kutné Hoře (1105-4476)



Obr. 5. Vybrané výsledky měření z práškové rentgenové difrakce na vzorcích pocházejících z depozitáře muzea v Kutné Hoře. Gth – goethit, Cal – kalcit, Qtz – křemen, Rds – rodochrozit, Vtr – vaterit, Py – pyrit, Gp – sádrovec, Kut – kutnohorit, Ms – muskovit.

7.2 Ramanovská spektrometrie

Ramanovská spektra naměřených vzorků jsou zobrazena na obrázcích 6 (lokality Bylanka) a 7 (vzorky z muzea). Na rozdíl od RTG záznamů se obvykle podařilo získat Ramanovská spektra relativně čistých oxidických fází Mn. Na základě podobnosti jsem rozlišil několik skupin spekter.

První typ spekter vzorků zahrnuje vzorky KH3, KH5, KH14, KH10 a KH13. Hlavní pás těchto spekter se vyskytuje na vlnočtu s hodnotou 645 až 655 cm^{-1} . Druhý poměrně intenzivní pás je na hodnotě 565 až 575 cm^{-1} a málo výrazné pásy jsou na vlnočtech okolo 500 cm^{-1} a 280 cm^{-1} (Obr. 6). Tyto hodnoty odpovídají nejlépe todorokitu, ranciéitu nebo kryptomelanu (Bernardini a kol., 2019). Různé polohy maxim hlavního a vedlejšího pásu na ose X naznačuje, že by se mohlo jednat o interference pásů ranciéitu, který má oba nejintenzivnější pásy mírně posunuty do vyšších vlnočtů, s todorokitem nebo kryptomelanem. Mírně odlišné spektrum je u vzorku KH5. Pásy tu jsou ostřejší, a navíc tu jsou zřetelné vedlejší pásy na pozicích 510 cm^{-1} , 410 cm^{-1} , 275 cm^{-1} a nově i na pozicích 735 cm^{-1} a 140 cm^{-1} . Podle Bernardini a kol. (2019) jsou pásy na těchto pozicích poměrně blízké birnessitu, ale podle Posta a kol. (2021) by mohly také odpovídat ranciéitu.

Vzorkem s mírně odlišným spektrem z vlastních sběrů (lokality Bylanka) byl vzorek KH16 (Obr. 6). Hlavní pásy se nachází na vlnočtech 635 cm^{-1} a 580 cm^{-1} a dále má slabší pásy na vlnočtech 510 cm^{-1} a 280 cm^{-1} . Polohy hlavních pásů spíše odpovídají todorokitu nebo kryptomelanu (Bernardini a kol., 2019).

Většina vzorků (1105, 1885, 4419, 2300 a 3254) z muzea má široký hlavní pás, které se nachází na vlnočtu 630-625 cm^{-1} s ramenem na vlnočtu s hodnotou 515-510 cm^{-1} . Další slabší pás se nachází na vlnočtu 295-285 cm^{-1} (Obr. 7). Pozice těchto pásů nejlépe odpovídají minerálu todorokitu nebo kryptomelanu (Bernardini a kol., 2019).

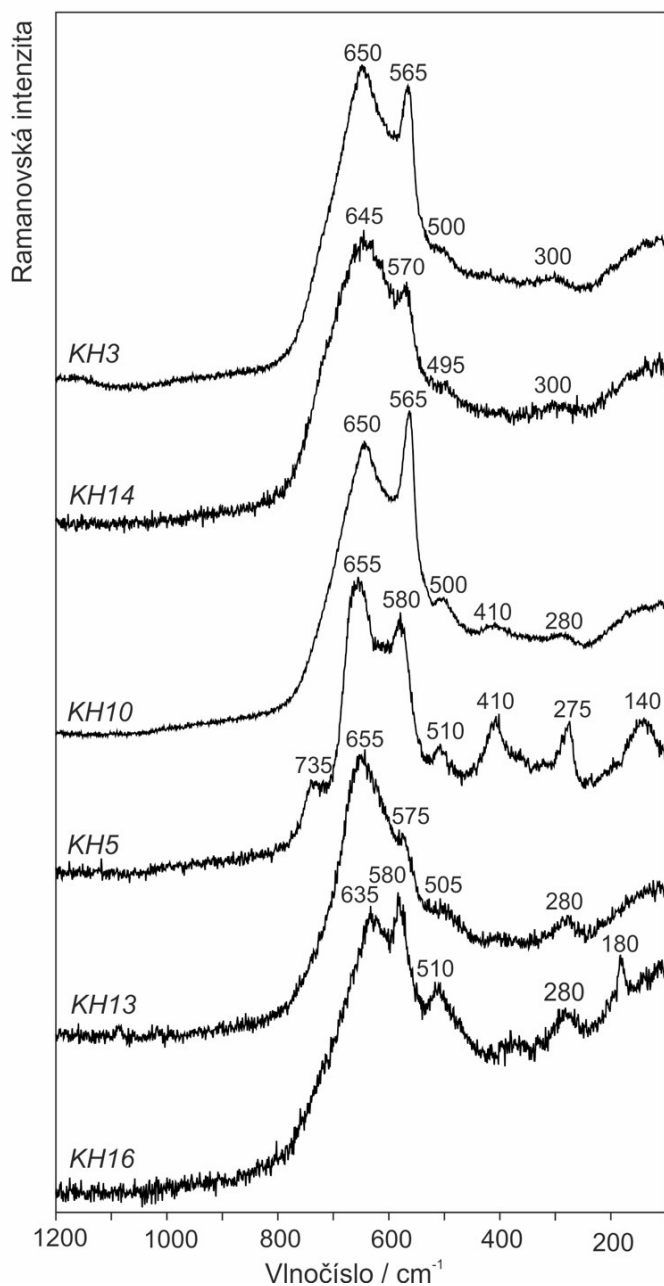
Odlišné spektrum bylo naměřeno u vzorku 3893, jehož hlavní pásy se nachází na vlnočtu 635 cm^{-1} a 565 cm^{-1} a další slabší pás se pak nachází na pozici 290 cm^{-1} (Obr. 7). Tyto pozice by mohly odpovídat hexagonálnímu birnessitu (Bernardini a kol., 2019).

Další odlišné spektrum vykazoval vzorek 4476 (Obr. 7). Tento vzorek má několik hlavních pásů, které se nachází na vlnočtech 648, 593, 410 a 280 cm^{-1} . Dále je také několik vedlejších

pásem s vlnočty 480 a 130 cm^{-1} . Pozice pásů tohoto vzorku jednoznačně neodpovídají žádnému oxidu Mn (Bernadini a kol., 2019; Post a kol. 2020, 2021), a proto nelze s přesností říct, o jaký minerál se jedná.

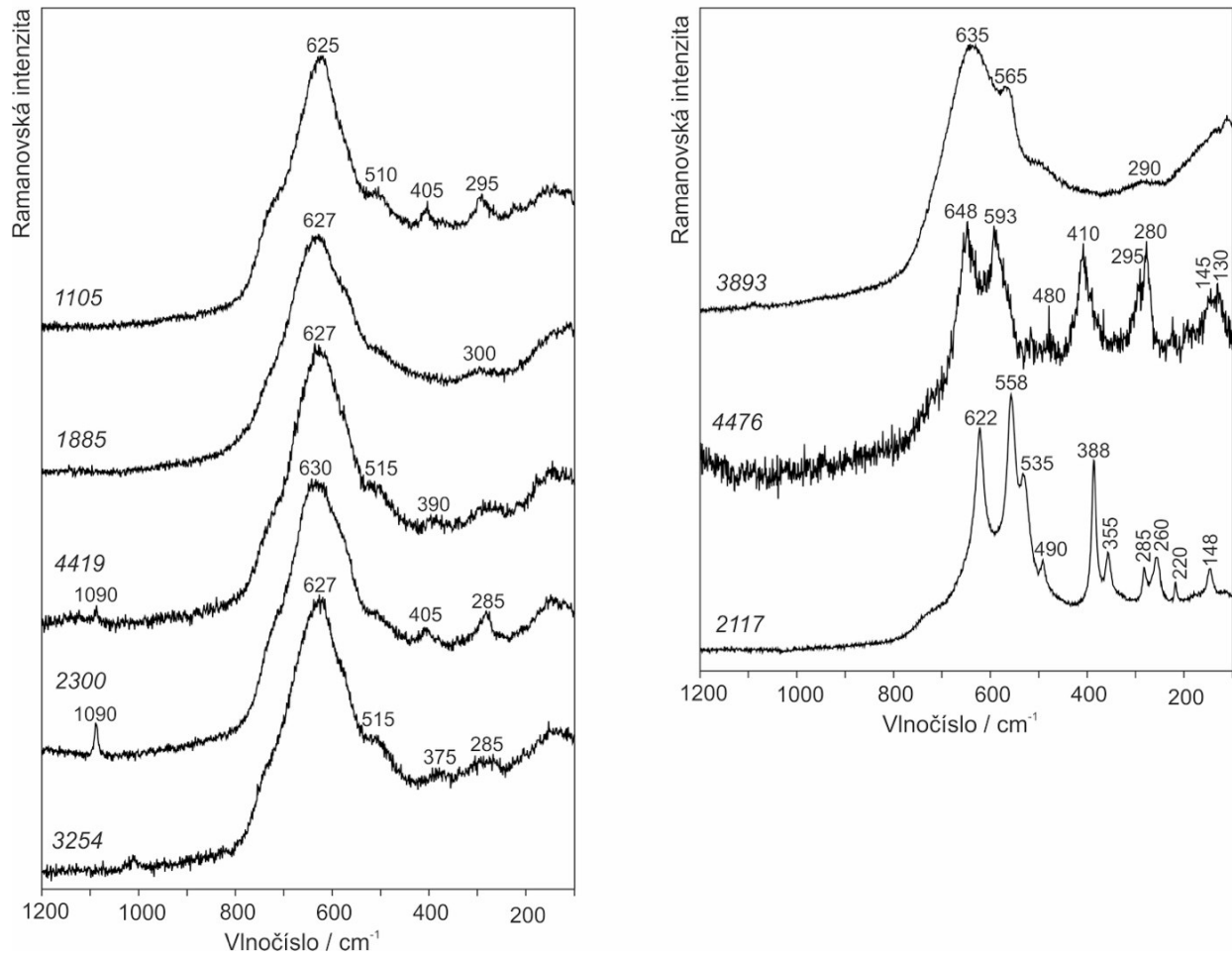
Odlíšný záznam od ostatních také vykazoval vzorek 2117 (Obr. 7). Hlavní pásy jsou na vlnočtech 622, 558 a 318 cm^{-1} . Dále má slabé pásy na hodnotách 535, 490, 355 a 260 cm^{-1} (Obr. 7.). Pozice všech pásů velmi dobře odpovídá minerálu manganitu (Bernardini a kol., 2019; Post a kol., 2020).

Vlastní sběry - Bylanka (KH3-KH16), Sv. Trojice (KH13)



Obr. 6. Výsledky měření z Ramanovské spektrometrie na vzorcích pocházejících ze sběru doc. Drahoty.

Vybrané vzorky z muzea v Kutné Hoře (1105-4476)

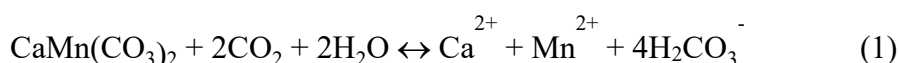


Obr. 7. Výsledky měření z Ramanovské spektrometrie na vzorcích pocházejících z depozitáře muzea v Kutné Hoře.

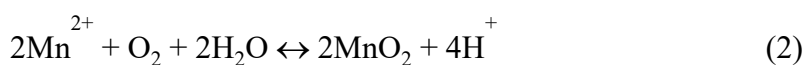
8 Diskuze

Na primárních minerálech vznikají díky zvětrávacím procesům černošedé až hnědočerné povlaky, které obsahují novotvořené sekundární minerály manganu. Pomocí práškové RTG difrakce lze označit jako primární minerály kutnohorit, kalcit, křemen a rodochrozit. Zvětráváním karbonátových minerálů vznikají oxidické minerály manganu přímo *in situ*, nebo rozpouštěním s následnou migrací a reprecipitací (Roy, 1997). Při zvětrávání karbonátů dochází k uvolnění dvojmocného manganu (rovnice 1), který je následně oxidován na trojmocné a čtyřmocné formy. Tyto formy ochotně vytváří oxidy a hydroxidy tohoto prvku a následně můžou být dále hydratovány (rovnice 2).

Souhrnná rovnice pro reakci zvětrávání kutnohoritu:



Rovnice pro vznik MnO_2 (např. pyroluzit):



Kombinací RTG difrakce a Ramanovské spektrometrie bylo zjištěno, že nejčastějším produktem zvětrávání Mn karbonátů v kutnohorském rudním revíru je minerál todorokit, který byl na území České republiky popsán na 7 lokalitách (Jirásek a kol., 2017). Dále lze s velkou určitostí tvrdit, že dalším oxidickým minerálem Mn na této lokalitě je manganit, který byl na jednom vzorku bezpečně potvrzen oběma použitými mineralogickými metodami. Výskyt manganitu byl na území ČR potvrzen na 3 lokalitách (Jirásek a kol., 2017). Ostatní minerály se zde vyskytují s nižší pravděpodobností. Velmi pravděpodobně tu byl potvrzen ranciéit, který se nachází v asociaci s todorokitem na lokalitě Bylanka. Tento fylomanganát obsahující Ca, který zde zřejmě pochází ze zvětrávání karbonátových minerálů bohatých vápníkem (kalcit a kutnohorit), je podobně jako todorokit i manganit relativně běžný minerál celosvětově (Post, 1999), nicméně byl popsán jen ze 3 lokalit v ČR (Matýsek a kol., 2021). Pravděpodobně tu byl také potvrzen kryptomelan, který vyšel ve výsledcích obou metod a nachází se v asociaci s todorokitem. Tento minerál byl popsán i na lokalitě v Třebíči – Borovina spolu v asociaci s hollanditem (Jirásek a kol., 2022) a na dalších 13 lokalitách (Jirásek

a kol., 2017). Hollandit byl na území ČR nalezen na 11 lokalitách (Jirásek a kol., 2017). Podobně je na tom minerál birnessit, ale u něj je míra pravděpodobnosti výskytu nižší než u kryptomelanu. Výskyt birnessitu byl dosud spolehlivě prokázán pouze na jedné lokalitě v ČR (Jirásek a kol., 2017) Výskyt szmiktitu a heterolitu ve studovaných vzorcích lze označit za málo pravděpodobné. Tyto minerály byly popsány vždy pouze jednou mineralogickou metodou a jejich identifikace nebyla vždy zcela jistá, protože mnoho difrakčních reflexí těchto minerálů interferovala s reflexemi ostatních minerálů.

Oxidické minerály Mn se takřka výhradně vyskytují v jižních pásmech rudního revíru a jejich největší akumulace je soustředěna na Oselské pásmo. Nejvyšší a nejmasivnější vzorky oxidických fází Mn pocházejí z lokality Bylanka, která se nachází v jižním cípu Oselského pásma. V současné době je v kutnohorském rudním revíru celkově popsáno přes 200 minerálů (Pauliš, 1998) a s jistotou lze přiřadit další 3 minerály: todorokit, ranciéit, manganit a pravděpodobně i kryptomelan.

Vznik různých minerálů ze skupiny oxidů a hydroxidů Mn zřejmě souvisí s odlišnými podmínkami vzniku. Na základě chemického složení oxidické fáze Mn lze odhadnout podmínky vzniku. Todorokit obvykle obsahuje různé kationty, které ukazují na komplexní složení zvětrávacích roztoků (např. Ca, Na, Al, Mg). Oproti tomu kryptomelan bude vznikat v prostředí obohacené zejména draslíkem a ranciéit v prostředí bohaté vápníkem. Prekurzorem kryptomelanu by tedy mohl být například rodochrozit s příměsí K-živce či muskovitu a ranciéit by mohl pocházet z kutnohoritu nebo kalcitu obsahující Mn, které jsou bohaté na vápník. Naopak aktivita ostatních prvků ve zvětrávacích roztocích při vzniku manganitu bude zřejmě nízká. Prekurzorem manganitu by mohl být rodochrozit.

8.1 Problematika s identifikací

Oproti identifikaci běžných minerálních fází byla identifikace oxidických minerálů Mn ve studovaných vzorcích dle mého soudu velmi složitá z několika důvodů:

- (1) Oxidické fáze Mn velmi často vykazovaly nízkou krystalinitu, což se v RTG záznamech projevovalo velmi širokými difrakčními reflexemi. Podobný efekt se projevoval i u Ramanovských záznamů.
- (2) Naše separované vzorky představovaly obvykle směsi dvou či více oxidických Mn fází, které navíc byly asociované s ostatními, obvykle krystalickými, minerály žiloviny.

Interference difrakčních reflexí a zvýšené pozadí způsobené přítomností krystalických minerálů (karbonáty a křemen) výrazně znesnadňovaly identifikaci Mn fází.

- (3) Identifikace oxidických fází Mn závisí na kvalitě a úplnosti databáze dané identifikační metody. V mém případě bylo pro identifikaci oxidických fází Mn z RTG difrakčních záznamů využito databáze JCPDS PDF-2 (ICCD, 2002). Tato databáze obsahuje většinu známých minerálních fází ze skupiny oxidů a hydroxidů Mn, nicméně většina RTG záznamů těchto minerálů v databázi je pochybné kvality („Blank“ nebo „Doubtful“). Databáze např. obsahuje jen dva záznamy pro ranciéit a oba mají kvalitu „Blank“.

U Ramanovské spektrometrie bylo k identifikaci použito publikovaných záznamů ze tří článků: Bernardini a kol. (2019), Post a kol. (2020) a (2021). Obě publikace od Post a kol. (2020, 2021) obsahují pěkná spektra s poměrně ostrými a intenzivními pásy, protože použité vzorky byly buď syntetické nebo bylo využito jednotlivých krystalů těchto minerálů. Jejich vzorky byly tedy monominerální a obvykle dobře krystalické. Vzorky, na kterých proběhlo naše měření, jsou přírodního původu a tvoří práškovité agregáty a krusty, které jsou složeny z málo krystalických fází. V případě většiny našich vzorků se tedy zřejmě jednalo o směsi několika minerálů, jejichž identifikace pomocí srovnávání se záznamy čistých a dobře krystalických fází ve výše zmíněných publikacích byla velmi složitá.

9 Závěr

Cílem praktické části bakalářské práce bylo pokusit se identifikovat minerály oxidů a hydroxidů manganu, které vznikají zvětráváním karbonátové žiloviny v kutnohorském rudním revíru. Studované vzorky byly rozděleny na dvě skupiny. První skupina vzorků pocházela z depozitáře Českého muzea stříbra v Kutné Hoře a druhá skupina pocházela z osobního sběru pana docenta Drahoty. Celkem bylo provedeno 32 RTG záznamů. Pro většinu identifikovaných minerálů ze skupiny oxidů a hydroxidů Mn jsou charakteristické široké difrakční reflexe, což ukazuje na jejich nízkou krystalinitu. Oxidy manganu byly skoro vždy ve směsi s dalšími minerály. Směs většinou obsahovala karbonáty, které lze označit za prekurzory oxidických fází manganu a další hlavní minerály žiloviny (např. křemen, živce, sulfidy a jejich oxidační produkty). Nejběžnější minerál ze skupiny oxidů a hydroxidů Mn, který byl RTG difrakcí identifikován, byl todorokit (cca 65% vzorků). Tento minerál byl potvrzen RTG difrakcí i Ramanovskou spektrometrií, a proto lze s jistotou konstatovat, že je nejběžnějším produktem zvětrávání kutnohoritu a rodochrozitu na této lokalitě. Méně časté minerály, které tímto způsobem v kutnohorském rudním revíru vznikají, jsou ranciéit, manganit a kryptomelan. Zbytek oxidických minerálů manganu, které ve výsledcích jedné z použitých identifikačních metod vyšly, jsou diskutabilní. Byla potvrzena zkušenost ostatních autorů, že identifikace přírodních oxidických fází Mn je velmi problematičtá. Hlavní problémy s identifikací v našem případě souvisí zejména s nízkou krystalinitou jednotlivých Mn oxidů, jejich prorůstáním s ostatními oxidy Mn (směsné vzorky) a nedostatečně kvalitními databázemi, které jsem měl k dispozici.

10 Seznam použité literatury

- Allègre, C. J., Poirier, J. P., Humler, E., Hofmann, A. W., 1995. The chemical composition of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 134(3-4), 515-526.
- Bernardini, S., Bellatreccia, F., Casanova Municchia, A., Della Ventura, G., Sodo, A. 2019. Raman spectra of natural manganese oxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, 50(10), 1560-1569. doi:10.1002/jrs.5583
- Bernard, J. H., Rost, R., a kol., 1992. Encyklopedický přehled minerálů. 1.vyd. Praha: Academia. 701 s. ISBN 8020003606.
- Bernard, J. H., Pouba, Z., 1986. Rudní ložiska a metalogeneze československé části Českého masívu, Praha: Academia, nakladatelství Československé akademie věd.
- Bukovský, A. 1901., Nové nerosty kutnohorské. V: Věstník III. Sjezdu českých přírodopytců a Lékařů v Praze, s. 293.
- Cannon, W. F., Kimball, B. E., Corathers, L. A., 2017. Manganese. In K. J. Schulz, J. H. DeYoung, Jr., R. R. Seal II, D. C. Bradley (Eds.), *Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply* (Professional Paper 1802, Chap. L, pp. L1–L28). U.S. Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/pp1802L>
- Giovanoli, R., Arrhenius, G., 1988. Structural chemistry of marine manganese and iron minerals and synthetic model compounds. In P. Halbach, G. Friedrich, & V. von Stackelberg (Eds.), *The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean: Geological Environment, Nodule Formation, and Mining Aspects* (pp. 20-37). Ferdinand Enke Verlag.
- Guggenheim, S., Giese, R. F., Bain, D. C., 2014. Cryptomelane, the potassium manganese oxide mineral: A review of the mineralogy. *Mineralogical Magazine*, 78(1), 1-23.
- Hoffman, V., Trdlička, Z., 1975. Jakobsit z Kutné Hory – nový nerost pro ČSSR. *Časopis Mineralogie a Geologie*, 20, 427.
- Hoffman, V., Trdlička, Z., 1976. Mineralogie a geochemie kutnohorského revéru. *Geologický Průzkum*, 8-13.

- Holub, M., Hoffman, V., Mikuš, M., Trdlička, Z., 1982. Polymetalická mineralizace kutnohorského revíru. Sborník Geologických Věd, Ložisková Geologie a Mineralogie, 23, 60-123.
- Huang, H., Sun, M., Chen, Y., Yan, X., 2017. Surface adsorption of Sr²⁺ onto todorokite. Journal of Colloid and Interface Science, 501, 184-192.
- Jirásek, J., Matýsek, D., Minaříková, A., 2022. Minerály coronaditové skupiny z Třebíče - Boroviny a Řípoava (Morava, Česká republika). Bulletin Mineralogie Petrologie [online], 30(1), 137-144. Dostupné z: doi:10.46861/bmp.30.137 [Získáno 18. 7. 2023]. ISSN 2570-7345.
- Jirásek, J., Matýsek, D., Minaříková, A., 2017. Oxidické minerály manganu: Vymezení, krystalové struktury, identifikace a výskyt na území České republiky. Bulletin Mineralogie Petrologie, 25(1), 55-68.
- Matýsek, D., Jirásek, J., Minaříková, A., Skupien, P., 2021. Ranciéit a doprovodné minerály z Rychaltic u Frýdku-Místku (Morava, Česká republika). Bulletin Mineralogie Petrologie, 29(1), 41-48. doi:10.46861/bmp.29.041
- Mindat, Braunite. <https://www.mindat.org/min-757.html> (27. 3. 2023).
- Mindat, Cryptomelane. <https://www.mindat.org/min-1150.html> (27. 3. 2023).
- Mindat, Manganes. <https://www.mindat.org/element/Manganese> (27. 3. 2023).
- Mindat, Pyrolusite. <https://www.mindat.org/min-3367.html> (28. 3. 2023).
- Mindat, Rhodochrosite. <https://www.mindat.org/min-3449.html> (28. 3. 2023).
- Mindat, Todorokite. <https://www.mindat.org/min-3936.html> (28. 3. 2023).
- Pařízek, J., Mangan – babské železo. <http://www.svet-kamenu.cz/gallery/images/pdf/Mangan.pdf> (20. 3. 2023).
- Pauliš, P., 1998. Kutnohorský rudní revír a jeho minerály, Bull. Min.-petr. Odd. NM v Praze. Vol. 6. 1998
- Post, J. E., 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures, economic and environmental significance. Proceedings of the National Academy of Sciences, 96(7), 3447-3454.
- Post, J. E., McKeown, D. A., 2001. Cryptomelane-romanèchite relationships in birnessite deposits from the western United States. American Mineralogist, 86(9), 1291-1302.

Post, J. E., McKeown, D. A., Heaney, P. J., 2021. Raman spectroscopy study of manganese oxides: Layer structures. *American Mineralogist*, 106(3), 351–366. doi:10.2138/am-2021-7666

Post, J. E., McKeown, D. A., Heaney, P. J., 2020. Raman spectroscopy study of manganese oxides: Tunnel structures. *American Mineralogist*, 105(8), 1175-1190. Retrieved August 2, 2023, from doi:10.2138/am-2020-7390.

Roy, S., 1997. Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits. In K. Nicholson, J. R. Hein, B. Bühl, & S. Dasgupta (Eds.), *Geological Society, London, Special Publications* (Vol. 119, pp. 5-27).

Rudnick, R. L., Gao, S., 2003. Composition of the continental crust. In D. H. Heinrich & K. T. Karl (Eds.), *Treatise on Geochemistry* (Vol. 3, pp. 1-64). Pergamon.

Šrein, V., Pažout, R., 2002. Příspěvek k mineralogii kutnohorského rudního revíru: Mn magnetit, Cr muskovit, chromit. *Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze*, 10(1), 290-293. ISSN 1211-0329 (print), ISSN 1804-6495 (online).

Tebo, B. M., Bargar, J. R., Clement, B. G., Dick, G. J., Murray, K. J., Parker, D., Verity, R., Webb, S. M., 2004. Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 32(1), 287-328.

Trdlička, Z., 1963. Mineralogický výzkum českých kutnohoritů. – *Sbor. Nár. muzea v Praze, Ř. B*, 4, 163-173. Praha

Turekian, K. K., Wedepohl, K. L., 1961. The distribution of the elements in the Earth's crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 21, 245-275.

2002 IEEE International Conference on Computer Design: VLSI in computers and processors: proceedings. September 16-18, 2002, Freiburg, Germany. Los Alamitos, California: IEEE Computer Society, c2002. ISBN: 0-7695-1700-5.

