

RANCIÉIT A TODOROKIT ZE ZVOLE U BYSTRICE NAD PERNŠTEJNEM (MORAVA, ČESKÁ REPUBLIKA)

RANCIÉITE AND TODOROKITE FROM ZVOLE NEAR BYSTRICE NAD PERNŠTEJNEM
(MORAVIA, CZECH REPUBLIC)

JAKUB JIRÁSEK, DALIBOR MATÝSEK

Abstract

Jirásek, J., Matýsek, D., 2026: Ranciéit a todorokit ze Zvole u Bystrice nad Pernštejnem (Morava, Česká republika) - Acta Musei Moraviae, Scientiae geologicae, 111, 1, 35-43 (with English summary).

Ranciéite and todorokite from Zvole near Bystrice nad Pernštejnem (Moravia, Czech Republic)

Investigation is focusing on a historical sample labeled “pyrolusite” from Zvole. It comes from an abandoned quarry (GPS coordinates N 49° 29.869' E 016° 09.937') extracting calcite marble from the Strážek Moldanubicum. Our investigation proved older information about flogopite as a main accessory mineral, followed by quartz, dolomite, chlorite, and amphibole supergroup mineral. Result of the X-ray powder diffraction analysis of manganese oxide sample is mixture of ranciéite and todorokite accompanied by calcite and quartz. Electron microscopy shows spherulitic to botryoidal aggregates of both manganese phases, frequently with concentric zoning caused by distribution of Ba and variable porosity between the extremely thin crystals. Average ranciéite formula from 8 measured spots is $(\text{Ca}_{0.12}\text{Ba}_{0.01})_{\Sigma 0.13}(\text{Mn}^{4+}_{0.76}\square_{0.24})_{\Sigma 1.00}\text{O}_{2.00}0.58\text{H}_2\text{O}$, based on 2 oxygens, all manganese in tetravalent form, and water calculated from Mn / H₂O ratio from an ideal formula. Average todorokite formula from 8 measured spots is $(\text{Ca}_{0.41}\text{Ba}_{0.19}\text{K}_{0.07}\text{Na}_{0.03}\text{Sr}_{0.01})_{\Sigma 0.70}(\text{Mn}^{4+}_{0.75}\text{Mg}_{0.12}\text{Si}_{0.02}\text{Fe}^{3+}_{0.02}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 5.74}\text{O}_{12.00}2.87\text{H}_2\text{O}$, based on 12 oxygens and water calculated from (Mn + Si + Mg + Fe³⁺ + Al) / H₂O ratio from an ideal formula. The origin of local manganese mineralization is linked with marble karstification, which released small (0.03 wt.% of MnO) manganese content from carbonates and fixed it in form of Mn⁴⁺ oxides.

Key words: ranciéite, todorokite, metacarbonate, Moldanubicum, Czech Republic

Jakub Jirásek: Department of Geology, Faculty of Science, Palacký University in Olomouc, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc, Czech Republic; e-mail: jakub.jirasek@upol.cz

Dalibor Matýsek: Department of Geological Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB - Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Czech Republic; e-mail: dalibor.matysek@vsb.cz

ÚVOD

Oxidické minerály manganu patří v přírodě k běžným, často však málo studovaným přírodním fázím. Je to dáno zejména charakterem jejich agregátů, často nevhodných pro přípravu leštěných nábrusů, v řadě případů nízkou krystalinitou, metodickými problémy s jejich přesnou identifikací, a v neposlední řadě jejich mnohdy nízkou sběratelskou atraktivitou (JIRÁSEK *et al.* 2017). Ačkoliv tedy v řadě případů jde o hojně se vyskytující fáze, věrohodných popisů z našeho území je však zatím jen malé množství (starší práce shrnuty v JIRÁSEK *et al.* 2017, novější např. JIRÁSEK *et al.* 2018, 2022; MATÝSEK *et al.* 2021; PAULIŠ *et al.* 2018, 2021, 2022, 2023; SEJKORA *et al.* 2019, 2025).

V rámci systematického výzkumu vzorků oxidických minerálů manganu z České republiky, často uváděných pod neplatnými skupinovými jmény jako „psilomelan“, „manganomelan“ a „wad“, se nám podařilo při revizi muzejního vzorku z lokality Zvole u Bystřice nad Pernštejnem zjistit přítomnost ranciéitu a todorokitu. O jejich bližší charakteristice pojednává tato zpráva.

GEOLOGICKÁ SITUACE

Výskyt popisovaných minerálů je vázaný na ostrůvkovitý pruh metamorfovaných karbonátů, náležících do strážeckého moldanubika. Původně se jednalo o mořské peliticko-psamitické sedimenty s polohami vápenců, postižené prekambrickou a později variskou regionální metamorfózou v amfibolitové facií (JENČEK a VAJNER 1968).

Jedinou práci, která se zabírala detailněji také tělesem metakarbonátů u Zvole, publikoval NOVÁK (1987). Horninu popisuje jako světle šedý drobně zrnitý mramor s žilou (žilami?) šedého středně zrnitého mramoru s flogopitem a grafitem. Jeho chemická analýza ukazuje na výraznou převahu kalcitické složky nad dolomitickou u drobně zrnitého i středně zrnitého typu - CaO 53,59 % a 51,30 %, MgO 0,55 % a 3,63 %. Při srovnání s okolními výskyty v podobné geologické situaci (Dolní Rožinka, Olšinky) má drobně zrnitý typ zvýšený obsah SiO₂ (2,21 %), vázaný na neupřesněné silikátové minerály. Těleso kalcitických mramorů je v současnosti odkryté pozůstatky staré povrchové těžby přibližně v rozsahu 30 × 70 metrů, kdy kratší rozměr představuje mocnost měřenou napříč metamorfní foliaci hornin. Naopak HOUZAR a MALÝ (2021) zmiňují u Zvole těleso čistého kalcitického mramoru bez specifických akcesorií.

Starší literatura (KUČERA 1922, 1923) ve shodě s novými údaji (NOVÁK 1987) z mramorů uvádí přítomnost kalcitu, grafitu a flogopitu, KUČERA (1922) navíc zmiňuje bez bližšího popisu nebo analýz manganit.

VZORKY A METODIKA

Ve sbírkovém fondu Mineralogicko-petrografického oddělení Moravského zemského muzea v Brně se nachází 3 vzorky manganových oxidů z lokality Zvole. Podle původní etikety pochází z kolekce E. Burkarta, který je sám sbíral v kamenolomu „u Zvole“. Jde o makroskopicky stejně vypadající šedočerné porezní agregáty o velikosti do 8 cm, které mají místy v dutinách nedokonale ledvinitý vývoj (obr. 1). Zjevně pochází z přípovrchové zóny horninového masivu, protože na nich jsou patrné kalcifikované kořeny rostlin. Jeden z těchto vzorků byl předmětem studia prezentovaného v tomto článku.

Výzkum mikrostruktury studovaných minerálů proběhl na leštěném nábrusu za použití autoemisního elektronového mikroskopu FEI Quanta-650 FEG od firmy FEI (analytik D. Matýsek, VŠB-TU Ostrava). Mikrofotografie byly pořízeny pomocí detektoru zpětně odražených elektronů (BSE) v režimu chemického gradientu.

Fázové složení bylo analyzováno práškovou RTG difrakční metodou na výše uvedené instituci (analytik D. Matýsek). Měření probíhalo na přístroji Bruker-AXS D8 Advance s 2θ/θ geometrií měření a s pozíčně citlivým detektorem LynxEye za podmínek: záření CuKα/Ni filtr, napětí 40 kV, proud 40 mA, krokový režim s krokem 0.014° 2θ, s celkovým časem na kroku 4 s. Jak pro měření, tak pro vyhodnocování byly použity firemní programy BrukerDiffraSuite. Mřížkové parametry vypočtené Rietveldovou metodou v programu Bruker Topas, verze 4.2 jsou udány v Å. V závorkách jsou uvedeny jejich relativní chyby, vztahující se na poslední platné číslo.

Chemické složení bylo kvantitativně studováno pomocí vlnově disperzní analýzy (WDS) na elektronovém mikroanalyzátoru Cameca SX 100 (Přírodovědecká fakulta MU, Brno, analytik P. Gadas) za podmínek: napětí 15 kV, proud 10 nA, průměr svazku elektronů 5 μm. Jako standardy byly použity dobře definované homogenní minerály a syntetické

fáze: titanit ($\text{SiK}\alpha$), MgAl_2O_4 ($\text{MgK}\alpha$, $\text{AlK}\alpha$), albit ($\text{NaK}\alpha$), sanidin ($\text{KK}\alpha$), fluorapatit ($\text{CaK}\alpha$), almandin ($\text{FeK}\alpha$), spessartin ($\text{MnK}\alpha$), SrSO_4 ($\text{SrL}\alpha$), Ni_2SiO_4 ($\text{NiK}\alpha$), baryt ($\text{BaL}\alpha$), topaz ($\text{FK}\alpha$) a alamosit ($\text{PbM}\alpha$).

Chemické složení bylo dosazeno do nejpravděpodobnějších strukturních vzorců ranciéitu (POST *et al.* 2008) a todorokitu (POST *et al.* 2003). Přepočtení zjištěného složení ranciéitu na vzorcové jednotky bylo provedeno na základě obsahu 2 atomů kyslíku. Bylo uvažováno s veškerým manganem pouze v čtyřmocné formě, protože valence manganu nebyla zjišťována nezávislou metodikou. Obsah vody byl doložen na základě poměru sumy kationtů a obsahu vody v teoretickém vzorci uváděném POSTEM *et al.* (2008), tj. 0,63 *apfu*. V případě todorokitu byl přepočten realizován na bázi 12 atomů kyslíku, obsah vody byl doložen na základě poměru $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}$ v teoretickém vzorci.



Obr. 1. Makroskopický vzhled studované manganové mineralizace. Délka největšího 8 cm. Sbirka Mineralogicko-petrografického oddělení Moravského zemského muzea v Brně, foto J. Čága.

Fig. 1. Macroscopic appearance of the investigated manganese mineralization. The largest specimen is 8 cm long. Collection of the Department of Mineralogy and Petrology, Moravian Museum in Brno; photo by J. Čága.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Lokalitou, ze které pochází studovaný muzejní vzorek, je soustava malých zarůstajících lomů (obr. 2) přibližně 850 m severozápadně od Zvole, obce nacházející se 7 km jihozápadně od Bystrice nad Pernštejnem. GPS souřadnice lomů, nacházejících se nad Strchovým mlýnem, jsou N 49° 29.869' E 016° 09.937'. Bílý drobně až středně zrnitý mramor je bohatý na rozptýlené krystaly silikátů a místy obsahuje také budiny silikátových hornin. Nerozpustný zbytek po rozpuštění mramoru v ředěné kyselině octové poskytl následující asociaci minerálů: 70 % flogopit, 10 % křemen, 9 % dolomit, 6 % chlorit a 5 % minerál amfibolové superskupiny.



Obr. 2. Současná situace pozůstatků po těžbě kalcitických mramorů ca. 850 m severozápadně od Zvole.

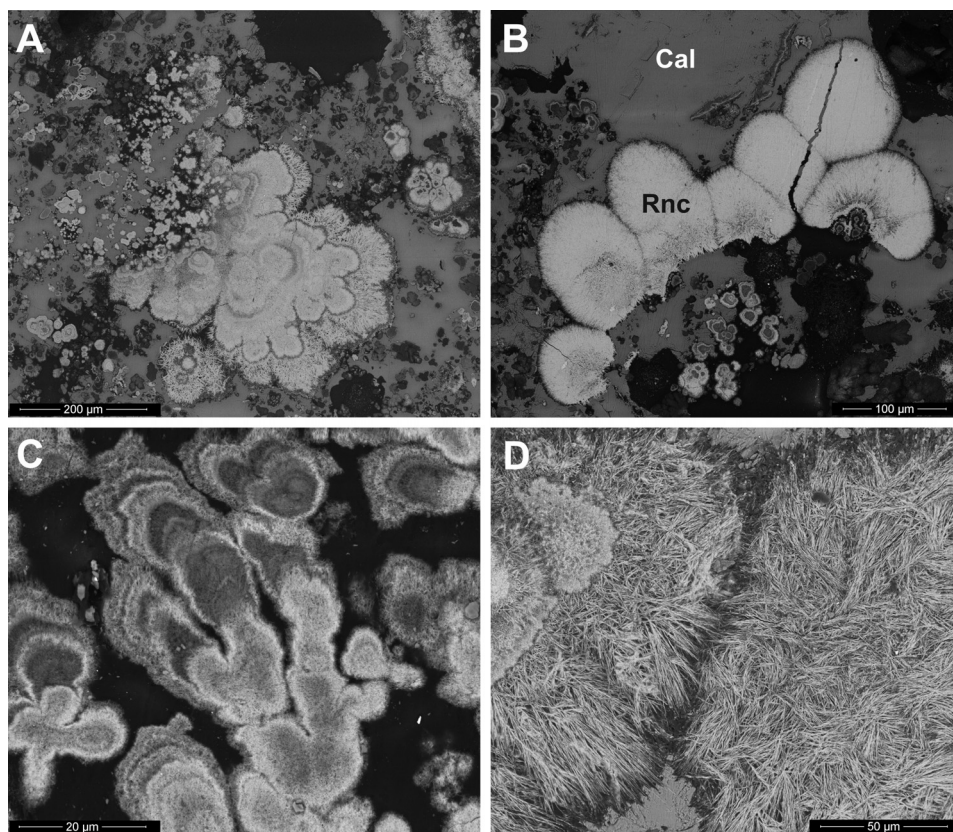
Fig. 2. The current situation of the remains after the extraction of calcite marble approx. 850 m northwest of Zvole.

Prášková rentgenová difrakční analýza muzejního vzorku s obsahem manganových minerálů potvrdila převahu kalcitu nad ranciéitem, todorokitem a křemenem. Mřížkové parametry obou oxidů manganu jsou uvedeny v tabulce 1. Při zobrazení elektronovým mikroskopem je patrné, že oba manganové oxidy tvoří silně porézní (houbovité) agregáty složené z velmi drobných tabulkovitých a jehlicovitých krystalů (obr. 3). Zejména u todorokitu je patrná růstová zonalita způsobená zejména měnicím se obsahem barya a porozitou minerálních agregátů (obr. 3C).

Tabulka 1. Mřížková data popisovaných minerálů a jejich srovnání s publikovanými údaji.

Table 1. Unit-cell parameters of described minerals and their comparison with the published ones.

minerál	zdroj dat	prostorová grupa	mřížkové parametry				
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
ranciéit	tato studie	<i>P</i> -3	2,824(3)	–	7,49(1)	–	51,73
	POST <i>et al.</i> (2008)	<i>P</i> -3	2,8520(2)	–	7,523(1)	–	52,99
	ERTL <i>et al.</i> (2005)	<i>P</i> -3	2,845(1)	–	7,485(1)	–	52,47
todorokit	tato studie	<i>P2</i> / <i>m</i>	9,700(4)	2,856(2)	9,60(3)	95,0(1)	264,94
	POST <i>et al.</i> (2003)	<i>P2</i> / <i>m</i>	9,769(1)	2,8512(1)	9,560(1)	94,47(1)	265,45



Obr. 3. Charakter manganové mineralizace zobrazený pomocí zpětně odražených elektronů (BSE). A - houbovitá stavba agregátů manganových oxidů v kalcitové matrix, B - agregáty ranciéitu (Rnc) v kalcitu (Cal), C - todorokit s růstovou zonalitou způsoběnou zejména kolísavým obsahem barya, D - agregát velmi tenkých jehlic todorokitu.

Fig. 3. The nature of manganese mineralization depicted using backscattered electrons (BSE). A - spongy structure of manganese oxide aggregates in a calcite matrix, B - ranciéite (Rnc) aggregates in calcite (Cal), C - todorokite with growth zoning caused mainly by fluctuating barium content, D - aggregate of very thin todorokite needles.

Tabulka 2. Chemické složení ranciéitu (hmot. %) a přepočet koeficientů jeho empirických vzorců na 2 atomy kyslíku. Množství vody bylo dopočteno na základě poměru Mn^{4+} / H_2O v ideálním vzorci (0,63 pfu). B.d.l. – pod detekčním limitem.

Table 2. Composition of ranciéite (wt.%) and calculation of its empirical formula coefficients based on the 2 oxygen atoms. The amount of water was calculated based on the Mn^{4+} / H_2O ratio in the ideal formula (0.63 pfu). Note: b.d.l. – below detection limit.

	average	1	2	3	4	5	6	7	8
K ₂ O	0,20	0,22	0,26	0,24	0,24	0,14	0,19	0,17	0,12
Na ₂ O	0,11	0,20	0,10	0,14	0,12	0,09	0,09	0,07	0,06
CaO	7,71	7,83	7,35	7,70	7,81	7,87	8,09	7,67	7,34
MgO	0,18	0,29	0,23	0,27	0,25	0,12	0,09	0,10	0,08
BaO	0,93	1,66	1,51	1,48	1,62	0,31	0,30	0,29	0,29
SrO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
NiO	0,01	b.d.l.	b.d.l.	0,10	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Al ₂ O ₃	0,24	0,16	0,23	0,33	0,47	0,28	0,15	0,19	0,12
Fe ₂ O ₃	0,17	0,13	0,30	0,43	0,37	b.d.l.	b.d.l.	0,11	b.d.l.
MnO ₂	71,76	76,82	75,95	74,96	71,32	72,37	69,50	69,15	64,02
SiO ₂	0,16	0,18	0,19	0,28	0,17	0,14	0,08	0,17	0,11
F	0,02	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0,15
Σ	81,49	87,48	86,11	85,92	82,37	81,31	78,49	77,92	72,29
H ₂ O*	10,41	11,15	11,02	10,88	10,35	10,50	10,08	10,03	9,29
Σ s H ₂ O	91,90	98,63	97,13	96,80	92,72	91,81	88,57	87,95	81,58
K ⁺	0,004	0,005	0,005	0,005	0,005	0,003	0,004	0,003	0,002
Na ²⁺	0,003	0,006	0,003	0,004	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002
Ca ²⁺	0,125	0,136	0,125	0,131	0,127	0,128	0,127	0,119	0,106
Mg ²⁺	0,004	0,007	0,005	0,006	0,006	0,003	0,002	0,002	0,002
Ba ²⁺	0,006	0,011	0,009	0,009	0,010	0,002	0,002	0,002	0,002
Sr ²⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni ²⁺	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Σ	0,142	0,164	0,149	0,157	0,150	0,138	0,136	0,128	0,113
Al ³⁺	0,003	0,002	0,003	0,004	0,006	0,003	0,002	0,002	0,001
Fe ³⁺	0,002	0,002	0,004	0,005	0,004	0,000	0,000	0,001	0,000
Mn ⁴⁺	0,752	0,858	0,836	0,823	0,748	0,759	0,702	0,695	0,596
Si ⁴⁺	0,002	0,003	0,003	0,004	0,003	0,002	0,001	0,002	0,001
□	0,241	0,135	0,154	0,164	0,240	0,236	0,295	0,300	0,401
Σ	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
F ⁻	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007
O ²⁻	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
H ₂ O*	0,578	0,619	0,612	0,604	0,574	0,583	0,560	0,557	0,516

Tabulka 3. Chemické složení todorokitu (hmot. %) a přepočet koeficientů jeho empirických vzorců na 12 atomů kyslíku. Množství vody bylo dopočteno na základě poměru $(\text{Mn}^{4+} + \text{Si}^{4+} + \text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mg}^{2+}) / \text{H}_2\text{O}$ v ideálním vzorci (3,00 pfu).

Table 3. Composition of todorokite (wt.%) and calculation of its empirical formula coefficients based on the 12 oxygen atoms. The amount of water was calculated based on the $(\text{Mn}^{4+} + \text{Si}^{4+} + \text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mg}^{2+}) / \text{H}_2\text{O}$ ratio in the ideal formula (3.00 pfu).

	average	1	2	3	4	5	6	7	8
K ₂ O	0,54	0,54	0,30	0,45	0,61	0,61	0,55	0,57	0,67
Na ₂ O	0,14	0,15	0,17	0,13	0,14	0,11	0,14	0,21	0,10
CaO	3,79	3,99	3,77	3,77	3,71	3,59	3,62	3,74	4,10
BaO	4,65	4,03	5,72	4,66	4,87	4,98	4,84	4,75	3,36
SrO	0,13	0,19	0,09	0,15	0,09	0,11	0,12	0,15	0,17
MgO	0,74	0,76	0,55	0,53	0,81	0,88	0,87	0,81	0,73
Fe ₂ O ₃	0,22	0,29	0,54	0,43	0,12	0,00	0,00	0,20	0,15
Al ₂ O ₃	0,10	0,09	0,12	0,09	0,10	0,10	0,08	0,17	0,04
MnO ₂	79,80	80,30	78,68	78,84	80,52	80,73	80,57	79,67	79,13
SiO ₂	0,15	0,18	0,32	0,16	0,09	0,13	0,09	0,14	0,09
Σ	90,26	90,52	90,24	89,21	91,05	91,24	90,87	90,41	88,55
H ₂ O*	8,45	8,50	8,31	8,31	8,53	8,56	8,54	8,45	8,37
Σ s H ₂ O	98,71	99,02	98,55	97,52	99,58	99,80	99,41	98,86	96,92
K ⁺	0,069	0,069	0,039	0,059	0,078	0,078	0,071	0,073	0,088
Na ²⁺	0,028	0,029	0,033	0,026	0,027	0,022	0,027	0,042	0,021
Ca ²⁺	0,411	0,430	0,412	0,414	0,399	0,386	0,390	0,406	0,450
Ba ²⁺	0,185	0,159	0,229	0,187	0,192	0,196	0,191	0,188	0,135
Sr ²⁺	0,008	0,011	0,005	0,009	0,005	0,006	0,007	0,009	0,010
Σ	0,701	0,698	0,718	0,695	0,701	0,688	0,686	0,717	0,703
Mg ²⁺	0,112	0,114	0,084	0,081	0,122	0,131	0,130	0,123	0,111
Fe ³⁺	0,017	0,022	0,041	0,033	0,009	0,000	0,000	0,015	0,012
Al ³⁺	0,008	0,007	0,009	0,008	0,008	0,008	0,006	0,013	0,003
Mn ⁴⁺	5,585	5,579	5,547	5,587	5,593	5,597	5,603	5,573	5,599
Si ⁴⁺	0,015	0,018	0,032	0,016	0,009	0,013	0,009	0,014	0,009
Σ	5,736	5,740	5,714	5,724	5,741	5,749	5,748	5,738	5,735
O ²⁻	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000
H ₂ O*	2,868	2,870	2,857	2,862	2,870	2,874	2,874	2,869	2,867

Výsledky WDS bodové mikroanalýzy ranciéitu jsou uvedeny v tabulce 2. Empirický průměrný krystalochemický vzorec $(\text{Ca}_{0,12}\text{Ba}_{0,01})_{\Sigma 0,13}(\text{Mn}^{4+}_{0,76}\square_{0,24})_{\Sigma 1,00}\text{O}_{2,00}\cdot 0,58 \text{H}_2\text{O}$ dobře odpovídá publikovaným údajům (POST *et al.* 2008). Pokud bychom vycházeli z údajů o rozložení valence iontů manganu ve vzorci 1M ranciéitu (MANCEAU *et al.* 1997; LANSOON *et al.* 2000; ERTL *et al.* 2005), pak by vzorec bylo možné uvést jako $(\text{Ca}_{0,12}\text{Ba}_{0,01})_{\Sigma 0,13}(\text{Mn}^{4+}_{0,66}\text{Mn}^{3+}_{0,07}\square_{0,26})_{\Sigma 1,00}\text{O}_{2,00}\cdot 0,58 \text{H}_2\text{O}$. Obsah Na a K dosáhly maximálně 0,006 a 0,005 apfu, obsahy Ba a Mg nepřesahovaly hodnoty 0,011 a 0,007 apfu. Velmi nízké byly také maximální bodové obsahy Si^{4+} , Al^{3+} , a Fe^{3+} - 0,004, 0,006 a 0,004 apfu. Fluor a nikl byl zjištěn pouze v jediné analýze, obsahy stroncia byly vždy pod mezí detekce použité analytické metody. Zjištěné procentuální poměry CaO/MnO_2 se pohybují od 9,7 do 11,5 a odpovídají publikovaným hodnotám pro ranciéit (COTTRELL a JENKINS 2008) a zároveň vylučují, že by se mohlo jednat o takanelit, který s ranciéitem tvoří pevný roztok (KIM 1993).

Výsledky mikroanalýzy todorokitu jsou uvedeny v tabulce 3. Empirický průměrný krystalochemický vzorec $(\text{Ca}_{0,41}\text{Ba}_{0,19}\text{K}_{0,07}\text{Na}_{0,03}\text{Sr}_{0,01})_{\Sigma 0,70}(\text{Mn}^{4+}_{0,75}\text{Mg}_{0,12}\text{Si}_{0,02}\text{Fe}^{3+}_{0,02}\text{Al}_{0,01})_{\Sigma 5,74}\text{O}_{12,00}\cdot 2,87 \text{H}_2\text{O}$ odpovídá publikovaným údajům (POST a BISH 1988). Jde o výrazně baryem bohatý todorokit, v bodových analýzách dosahující až 0,229 apfu Ba. Tyto hodnoty odpovídají některým Ba-bohatým todorokitům ze světových výskytů (např. PHOTIADES a PERSEIL 2002; GÓMEZ-CABALLERO *et al.* 2010). Obsahy olova, niklu a fluoru byly vždy pod mezí detekce použité analytické metody.

ZÁVĚR

Původ zdejších výskytů manganových oxidů nejspíše souvisí s obsahem MnO v kalcitických mramorech. Ten je sice relativně velmi nízký (0,03 hmot. % - viz NOVÁK 1987), ale při dlouhodobých procesech krasovatění dojde k uvolnění dostatečného množství, které se ve formě málo rozpustných hydratovaných oxidů Mn^{4+} může kumulovat v puklinách horniny. Vzhledem ke složení kalcitických mramorů pak není překvapením, že dominantním dvojmocným kationtem u nově precipitovaných minerálů je Ca^{2+} .

Po Bučniku u Komni a Rychalticích (JIRÁSEK *et al.* 2018; MATÝSEK *et al.* 2021) jde v případě ranciéitu teprve o třetí ověřený nález na území našeho státu. Nálezy todorokitu jsou na našem území jen o málo běžnější - deset nálezů s různou mírou publikovaných identifikačních dat před rokem 2017 shrnují JIRÁSEK *et al.* (2017), novější nálezy popisují z Nezdenic a Komni JIRÁSEK *et al.* (2018), z Rychaltic (MATÝSEK *et al.* 2021) a z Řepiště (MATÝSEK A JIRÁSEK 2021).

PODĚKOVÁNÍ

Za zpřístupnění vzorků ze sbírek Mineralogicko-petrografického oddělení Moravského zemského muzea ke studiu a jejich fotograficko-dokumentaci děkujeme jeho pracovníkům. Rádi bychom poděkovali oběma recenzentům, E. Prorokové a J. Sejkorovi, za připomínky vedoucí ke zvýšení kvality rukopisu.

LITERATURA

- COTTRELL, T. F., JENKINS, D. A., 2008: Ranciéite from Mynydd Parys, Amlwch, Anglesey, Wales. *Journal of the Russell Society*, 11, 59–63.
- ERTL, A., PERTLIK, F., PREM, M., POST, J. E., KIM, S. J., BRANDSTETTER, F., SCHUSTER, R., 2005: Ranciéite crystals from Friesach, Carinthia, Austria. – *European Journal of Mineralogy*, 17, 1, 163–172.
- GÓMEZ-CABALLERO, J. A., VILLASEÑOR-CABRAL, M. G., SANTIAGO-JACINTO, P., PONCE-ABAD, F., 2010: Hypogene Ba-rich todorokite and associated nanometric native silver in the San Miguel Tenango mining area, Zacatlán, Puebla, Mexico. – *Canadian Mineralogist*, 48, 5, 1237–1253.
- HOUZAR, S., MALÝ, K., 2021: Mramory Českomoravské vrchoviny jako zdroj surovin pro historické stavby: přehled lokalit a metodika výzkumu. – *Acta rerum naturalium*, 26, 19–46.
- JENČEK, V., VAJNER, V., 1968: Stratigraphy and relations of the groups in the Bohemian part of the Moldanubicum. – *Krystalinikum*, 6, 105–124.
- JIRÁSEK, J., MATÝSEK, D., MINAŘIKOVÁ, A., 2017: Oxidické minerály manganu: vymezení, krystalové struktury, identifikace a výskyt na území České republiky. – *Bulletin Mineralogie Petrologie*, 25, 1, 55–68.
- JIRÁSEK, J., MATÝSEK, D., MINAŘIKOVÁ, A., 2018: Oxidické minerály manganu z jihomoravských andezitoidních hornin (Západní Karpaty). – *Bulletin Mineralogie Petrologie*, 26, 2, 168–175.
- JIRÁSEK, J., MATÝSEK, D., MINAŘIKOVÁ, A., 2022: Minerály coronaditové skupiny z Třebíče – Boroviny a Řipova (Morava, Česká republika). – *Bulletin Mineralogie Petrologie*, 30, 1, 137–144.
- KIM, S. J., 1993: Chemical and structural variations in ranciéite-takanelite solid solution series. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 5, 233–240.
- KUČERA, B., 1922: Mineralogické poznámky za rok 1921. – *Sborník Klubu přírodovědeckého v Brně*, 4, 9–13.
- KUČERA, B., 1923: Seznam nerostů moravských a jich nalezišť. – *Sborník Klubu přírodovědeckého v Brně*, 5, 70–279.
- LANSON, B., DRITS, V. A., SILVESTER, E., MANCEAU, A., 2000: Structure of H-exchanged hexagonal birnessite and its mechanism of formation from Na-rich monoclinic buserite at low pH. – *American Mineralogist*, 85, 5–6, 826–838.
- MANCEAU, A., DRITS, V. A., SILVESTER, E., BARTOLI, C., LANSON, B., 1997: Structural mechanism of Co²⁺ oxidation by the phylломanganate buserite. – *American Mineralogist*, 82, 11–12, 1150–1175.
- MATÝSEK, D., JIRÁSEK, J., 2021: Manganese-rich carbonate and phosphate concretions from the Subsilesian Unit of the Outer Western Carpathians (Czech Republic): Composition and unique selenium weathering products. – *Geologica Carpathica*, 72, 2, 155–169.
- MATÝSEK, D., JIRÁSEK, J., MINAŘIKOVÁ, A., SKUPIEN, P., 2021: Ranciéit a doprovodné minerály z Rychaltic u Frýdku-Místku (Morava, Česká republika). – *Bulletin Mineralogie Petrologie*, 29, 1, 41–48.
- NOVÁK, M., 1987: Metamorfované karbonátové horniny při severovýchodním okraji moldanubika. – *Acta Musei Moraviae, Scientiae naturales*, 72, 1–2, 5–28.
- PAULIŠ, P., POUR, O., MALÍKOVÁ, R., 2018: Nové nálezy manganových oxidických minerálů v ČR. – *Minerál*, 26, 2, 119–123.
- PAULIŠ, P., SEJKORA, J., TOEGEL, V., DOLNÍČEK, Z., VRTIŠKA, L., MALÍKOVÁ, R., NEPEJCHAL, M., 2023: Hydrotermální a supergenní mineralizace křemen-kalcitové žíly z kamenolomu Smrčnick, Lipová-lázně u Jeseniku (Česká republika). – *Bulletin Mineralogie Petrologie*, 31, 2, 177–208.
- PAULIŠ, P., VRTIŠKA, L., DOLNÍČEK, Z., MALÍKOVÁ, R., POUR, O., 2021: Coronadit z dolu Řimbaba v Bohutíně u Příbrami (Česká republika). – *Bulletin Mineralogie Petrologie*, 29, 2, 281–284.
- PAULIŠ, P., VRTIŠKA, L., DOLNÍČEK, Z., SEJKORA, J., BUREŠ, B., MALÍKOVÁ, R., POUR, O., 2022: Supergenní mineralizace hydrotermálního Ag-Pb-Zn ložiska Hříva u Louňovic pod Blaníkem (Česká republika). – *Bulletin Mineralogie Petrologie*, 30, 1, 124–136.
- PHOTIADES, A., PERSEIL, E. A., 2002: The Cu-Ni-bearing todorokite from Western Pindos Series (Peloponnese, Greece): analogous to todorokite in deep-sea manganese nodules. – *Geologica Carpathica*, 53, Special issue, 1–7.
- POST, J. E., BISH, D. L., 1988: Rietveld refinement of the todorokite structure. – *American Mineralogist*, 73, 7–8, 861–869.
- POST, J. E., HEANEY, P. J., ERTL, A., 2008: Rietveld refinement of the ranciéite structure using synchrotron powder diffraction data. – *Powder Diffraction*, 23, 1, 10–14.
- POST, J. E., HEANEY, P. J., HANSON, J., 2003: Synchrotron X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of todorokite. – *American Mineralogist*, 88, 1, 142–150.
- SEJKORA, J., PAULIŠ, P., BUREŠ, B., POUR, O., 2025: Lithioforit a kryptomelan/hollandit z Kladské ve Slavkovském lese (Česká republika). – *Bulletin Mineralogie Petrologie*, 33, 2, 194–203.
- SEJKORA, J., PAULIŠ, P., GRAMBLÍČKA, R., POUR, O., 2019: Mottramit a Mn-oxidická mineralizace z přisečnického rudního revíru v Krušných horách (Česká republika). – *Bulletin Mineralogie Petrologie*, 27, 1, 374–382.