https://doi.org/10.46861/bmp.33.194 PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Lithioforit a kryptomelan/hollandit z Kladské ve Slavkovském lese (Česká republika)

Lithiophorite and cryptomelane/hollandite from Kladská in Slavkovský les Mts. (Czech Republic)

Jiří Sejkora[1)]*, Petr Pauliš[1,2)], Bohuslav Bureš[3)] a Ondřej Pour[4)]

[1)]Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;
**e-mail: jiri.sejkora@nm.cz*
[2)]Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora
[3)]Plevenská 3111, 143 00 Praha 4
[4)]Česká geologická služba, Geologická 6, 152 00 Praha 5

Sejkora J, Pauliš P, Bureš B, Pour O (2025) Lithioforit a kryptomelan/hollandit z Kladské ve Slavkovském lese (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 33(2): 194-203. ISSN 2570-7337

Abstract

The mineral association of lithiophorite, cryptomelane/hollandite and hematite in quartz gangue was found in the material from the exploratory trenches in the forest track „U Kutaček“, 4 km NW of Kladská in the cadastre of the town of Lázně Kynžvart (Slavkovský les Mts., Czech Republic). Lithiophorite occurs as massive aggregates up to several cm in size, with a reniform or hemispherical surface. It is opaque, black, sometimes with a greenish or purplish tints. It is trigonal, space group *R*-3*m*, with the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data: *a* 2.9158(5), *c* 28.266(7) Å and *V* 208.11(7) Å^3. Its chemical analyses (mean of 26 points) correspond to the empirical formula $(Al_{0.66}Li_{0.27}Cu_{0.03}Co_{0.03}Zn_{0.01})_{\Sigma 1.00}(Mn_{0.98}Si_{0.02})_{\Sigma 1.00}O_2(OH)_{2.06}$ on the basis of 2 cations *apfu.* Barium-rich (up to 0.24 *apfu* Ba) cryptomelane forms aggregates up to several cm in size, with a reniform or hemispherical surface. It is opaque, black, sometimes with a greenish or purplish tints. It is tetragonal, space group *I*4/*m*, with the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data: *a* 9.828(2), *c* 2.8497(9) Å and *V* 275.26(13) Å^3. Its aggregates are distinctly zonal due to variable Ba and Al contents; thin zones corresponding to hollandite and not yet approved phases *alumocryptomelane* and *alumohollandite* were observed. In the material with Mn-minerals, abundant coatings and spherical aggregates of hematite were observed. Hematite is trigonal, space group *R*-3*c*, with the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data: *a* 5.0369(2), *c* 13.7571(7) Å and *V* 302.26(2) Å^3.

Key words: *lithiophorite, Ba-rich cryptomelane, hollandite, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, Kladská, Czech Republic*

Obdrženo 4. 10. 2025; přijato 1. 12. 2025

Úvod

Oxidické minerály manganu patří v ČR k poměrně častým minerálům, převážná většina z uváděných výskytů *psilomelanů* či *wadů* však zatím nebyla určena moderními mineralogickými metodami. K určitým pozitivním změnám došlo v posledních dvou desetiletích, kdy přibývají odborné publikace věnované této skupině minerálů, které mají podobný vzhled a často tvoří směsné agregáty dvou či více minerálů (Jirásek et al. 2017; Pauliš 2021).

Z oxidických minerálů manganu, které byly zjištěny na Kladské, byl dosud v ČR zjištěn **lithioforit** na trhlinách drob v Zaječově, Jivině, Milině a Olešné u Hořovic, spolu s hollanditem v podloží křídy na uranových dolech Hamr 1 a 3, na uranovém dole Předbořice, na haldě dolu Siebenbrüder v Jáchymově, v okolí pinek po staré těžbě rud u Žebrákova u Světlé nad Sázavou a v asociaci s variscitem a fluorwavellitem u Počepic u Sedlčan. Pravděpodobný lithioforit je v asociaci s goethitem, kryptomelanem a hollanditem uváděn z železitých konkrecí v pískovně Závada u Hlučína a z puklin jílových hornin z Kunčic pod Ondřejníkem (Pauliš 2021). Hojnějšími oxidickými minerály manganu jsou kryptomelan a hollandit. **Kryptomelan** je například hlavním Mn minerálem na výskytech u Předního Arnoštova u Jevíčka, Ba-bohatý kryptomelan je uváděn z rudních žil s U-mineralizací od Nové Vsi u Žďáru nad Sázavou, z Narysova u Příbrami, Dunajovic u Třeboně, Voltýřova u Předbořic a Zdislavi u Liberce. Z dalších lokalit uveďme například Hamr, Mariánskou u Jáchymova, Bezděčín u Obratně, Vlčeves u Černovic, Maršov, Kojetice u Třebíče, Vrchoslav, Poniklou u Jilemnice, Vysoký kámen u Krásna, Počepice u Sedlčan apod. **Hollandit**, který často provází další oxidické minerály manganu, byl identifikován například v Kovářské, Hamru, Vlčevsi u Černovic, Lažánkách a Maršově, Kojeticích u Třebíče, Nové Vsi u Nového Města na Moravě, Písečné u Jeseníku, v lomu Vysoký kámen u Krásna, Vyhnánově a Počepicích u Sedlčan (Jirásek et al. 2017; Pauliš 2021).

Geologické a mineralogické poměry uranového ložiska Kladská

V 15. století byl východně od obce Kladská (dř. Kladské, něm. Glatzen) rýžován z náplavů kasiterit. Později, až do poloviny 19. století, se pracovalo na primárních cínových ložiscích v okolí Glatzbergu (802 m n. m.). Greiseny s křemenem obsahovaly vedle kasiteritu fluorit a namodralé krystaly topazu. V poválečném období byly u Kladské těženy uranové rudy. Hornické průzkumné práce tu byly prováděny v letech 1953 - 1955 na 16 žilách. Ložisko bylo otevřeno nejprve v severní části šurfem č. 25 do hloubky 40 m, v jižní části štolou č. 4. Později byly v severní i jižní části ložiska vyhloubeny průzkumné jámy do hloubky 100 m (do 2. patra). Po ukončení průzkumu bylo ložisko v roce 1955 předáno těžebnímu podniku k vytěžení. Celkem zde bylo vyraženo přes 6.5 km překopů a chodeb, přičemž největší objemy prací byly provedeny na perspektivnějším severním strukturním uzlu na jámě č. 4. Dobývací práce, které byly ukončeny v roce 1958, byly vedeny na celkem devíti žilách (Veselý, Šuráň 1982). Získáno bylo 115.9 t U z hloubky do 70 m (Kolektiv 2003).

Z geologického hlediska se toto nevelké ložisko nachází v západní části krystalinické kry Slavkovského lesa, ležící na granitoidech karlovarského masivu. Ložisková oblast je tvořena fylitovou sérií, obsahující převážně muskoviticko-sericitické fylity šedočerné až zelenočerné barvy. Ve spodní části fylitového komplexu jsou místy vyvinuty biotitické až dvojslídné pararuly, místy postižené migmatitizací. Vložky amfibolitů jsou představovány kompaktními horninami tmavě šedozelené barvy. Fylity jsou v exokontaktu hrubozrnných žul v severní a západní části úseku v pruhu mocném asi 150 m přeměněny v andalusiticko-biotitické a biotitické kontaktní břidlice a rohovce (Veselý, Šuráň 1982).

Andalusitem bohaté horniny jsou součástí denudačních reliktů metamorfovaného pláště karlovarského granitoidního masivu. Stáří původních sedimentů se odhaduje na svrchní proterozoikum až spodní paleozoikum. Petrograficky jde o velice pestrý soubor regionálně metamorfovaných a následnou kontaktní metamorfózou postižených hornin. Ložiskově významné jsou andalusiticko-biotitické rohovce, kontaktní a plodové břidlice v komplexech svorů (Strnad 1988). V závislosti na typu



Obr. 1 *Relikty průzkumných rýh „Na Kutačkách“, Kladská, stav podzim 2025, foto B. Bureš.*



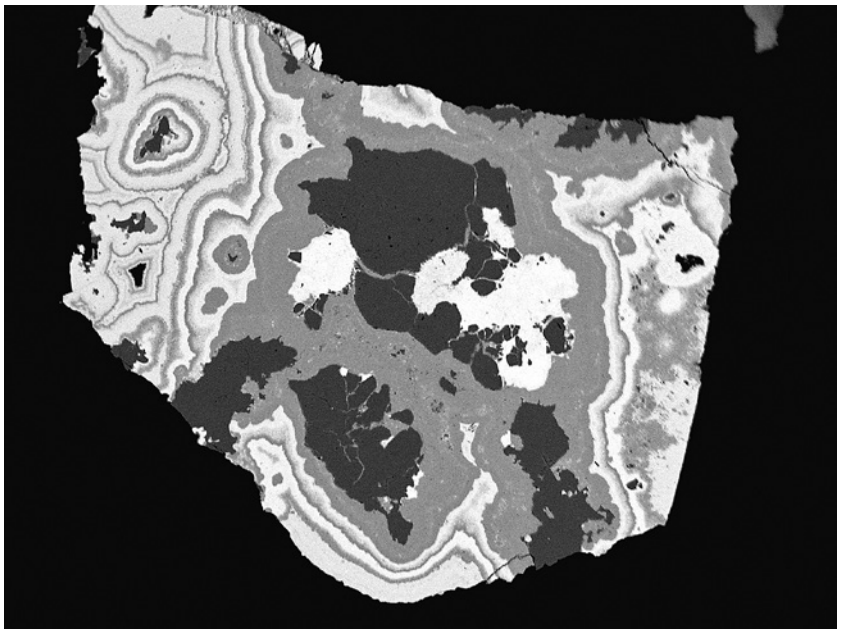
Obr. 2 *Naleziště oxidických minerálů manganu v oblasti průzkumných rýh „Na Kutačkách“, Kladská, stav podzim 2025, foto B. Bureš.*

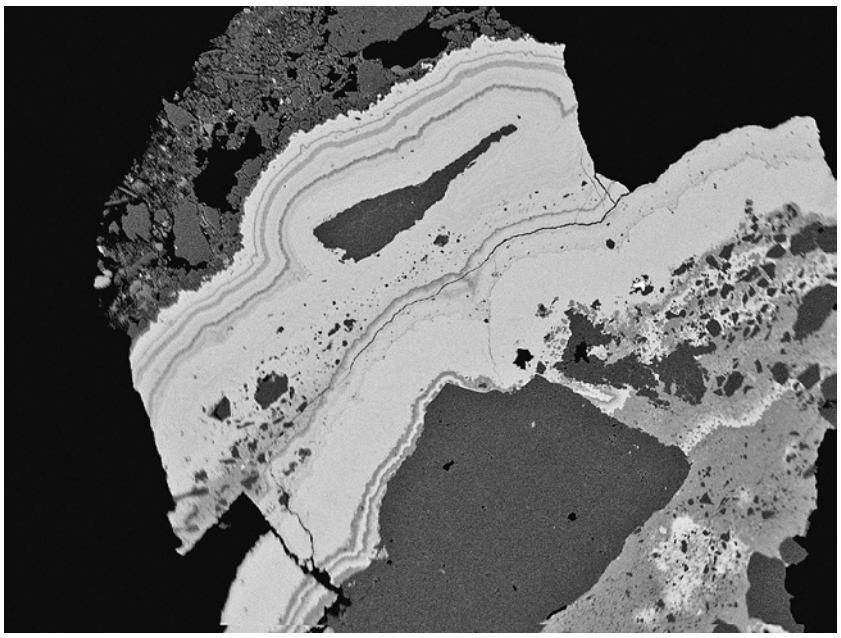


Obr. 3 *Černé agregáty lithioforitu s ledvinitým až polokulovitým povrchem na křemenné žilovině, Kladská, foto B. Bureš, šířka záběru 8 cm.*



Obr. 4 *Výrazně polokulovitý povrch agregátů lithioforitu narůstajících na křemenné žilovině, Kladská, foto B. Bureš, šířka záběru 18 mm.*





Obr. 5 *Křemen (tmavě černošedý) s agregáty Fe-Mn oxidu (bílý) obrůstaný nevýrazně zonálním lithioforitem (tmavě šedý), na který narůstají výrazně koncentricky zonální agregáty Ba-bohatého kryptomelanu (šedý až bílý). BSE foto J. Sejkora, šířka záběru 2.1 mm.*

Obr. 6 *Koncentricky zonální agregáty Ba-bohatého kryptomelanu (odstíny šedé) narůstající na křemen (tmavě šedý) a voštinatý lithioforit (tmavě šedý). BSE foto J. Sejkora, šířka záběru 2.2 mm.*

původního sedimentu se mění obsah a velikost andalusitových porfyroblastů. Nejbohatší ložiskovou indicií andalusitu je těleso, které bylo objeveno v podzemních dílech uranového dolu u šachty č. 4 (Strnad 1992).

Uranové zrudnění se nalézá ve východo-západních tektonických strukturách 20 - 50 cm mocných, se sklonem 45 až 70° k J v jižní části a 50 až 85° k S v severní části. Minerální výplň tvoří křemen-karbonátová žilovina se sporadickými sulfidy (pyrit, chalkopyrit). Uranová mineralizace je zastoupena *uranovými slídami* a v různém stupni přeměněným uraninitem. Nepřeměněný uraninit se vyskytuje pouze v nejhlubších partiích ložiska. Uranové zrudnění se koncentruje v čočkách o průměrné délce 7 - 8 m a mocnostech od 0.1 do 0.5 m, s ojedinělými maximy do 1.2 m (Veselý, Šuráň 1982). Na rozsáhlých haldách, které po dolování zbyly, se vyskytovaly povlaky fialového fluoritu, ametyst a v černých grafitických břidlicích dlouhá stébla růžového andalusitu (*chiastolitu*). Mineralogicky zajímavé jsou supergenní minerály uranu, nejhojnějšími jsou meta/autunit a meta/torbernit. Vedle těchto uranových slíd tu byly zjištěny fosfuranylit (uváděný fosfuranylit a yingjiangit jsou patrně totožné) a saléeit (Pauliš et al. 1998, 1999). Sejkora (1993) odtud uvádí i uranofán a vzácný uranosférit. Společně s fosfuranylitem, uranofánem a saleéitem tu byl jako součást mikrokrystalických agregátů zjištěn carnotit (J. Plášil, *nepublikovaná data*), nověji pak studtit (J. Plášil, *nepublikovaná data*) a boltwoodit (Plášil et al. 2016).

Z ostatních minerálů se na odvalech po těžbě uranových rud na lokalitě vyskytovaly ledvinité agregáty

psilomelanu, drobné drúzy morionu a ametystu, jemně vláknitý, hedvábně lesklý wollastonit, kalcit, povlaky fialového fluoritu, ametyst, epidot, diopsid a chalkopyrit s malachitem (Komárek 1965; Láznička 1965).

Metodika výzkumu

Rentgenová prášková difrakční data byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití Cu*K*α záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly naneseny v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok 0.01°, načítací čas 8 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hod.). Získaná data byla vyhodnocena pomocí softwaru ZDS pro DOS (Ondruš 1993) za použití profilové funkce Pearson VII. Zjištěná rentgenová prášková data byla indexována na základě teoretického záznamu vypočteného programem Lazy Pulverix (Yvon et al. 1977) z publikovaných krystalových strukturních dat, parametry základních cel pak byly následně zpřesněny pomocí programu Burnhama (1962).

Chemické složení jednotlivých fází bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum Praha). Podmínky měření: WD analýza, 15 kV, 10 nA, průměr svazku elektronů 3 μm, použité standardy: wollastonit (Si*K*α, Ca*K*α), sanidin (Al*K*α, K*K*α), diopsid (Mg*K*α), fluorapatit (P*K*α), rodonit (Mn*K*α), hematit (Fe*K*α), ZnO (Zn*K*α), baryt (Ba*L*α), albit (Na*K*α), Co (Co*K*α), chalkopyrit (CuKα) a vanadinit (V*K*α). Kvantitativně analyzovány byly také obsahy dalších prvků (Cl, Cr, Cs, F, N, Ni, Pb, Rb, Ti, Sb a Sc), zjištěné hodnoty však byly pod detekčním limitem. Získaná data byla korigována za použití algoritmu PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Tabulka 1 *Rentgenová prášková data lithioforitu z Kladské*

d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}	*h*	*k*	*l*	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}	*h*	*k*	*l*	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}	*h*	*k*	*l*
9.446	38.9	9.422	0	0	3	2.3787	45.4	2.3779	1	0	4	1.6470	2.0	1.6476	1	0	13
4.717	100.0	4.711	0	0	6	2.3055	4.5	2.3056	0	1	5	1.5765	8.0	1.5769	0	1	14
3.141	2.7	3.141	0	0	9	2.1409	2.7	2.1410	1	0	7	1.4588	8.9	1.4579	1	1	0
2.515	7.1	2.515	1	0	1	2.0549	1.3	2.0544	0	1	8	1.4477	3.4	1.4475	1	0	16
2.4843	1.8	2.4858	0	1	2	1.8834	29.5	1.8831	1	0	10	1.3921	6.0	1.3927	1	1	6

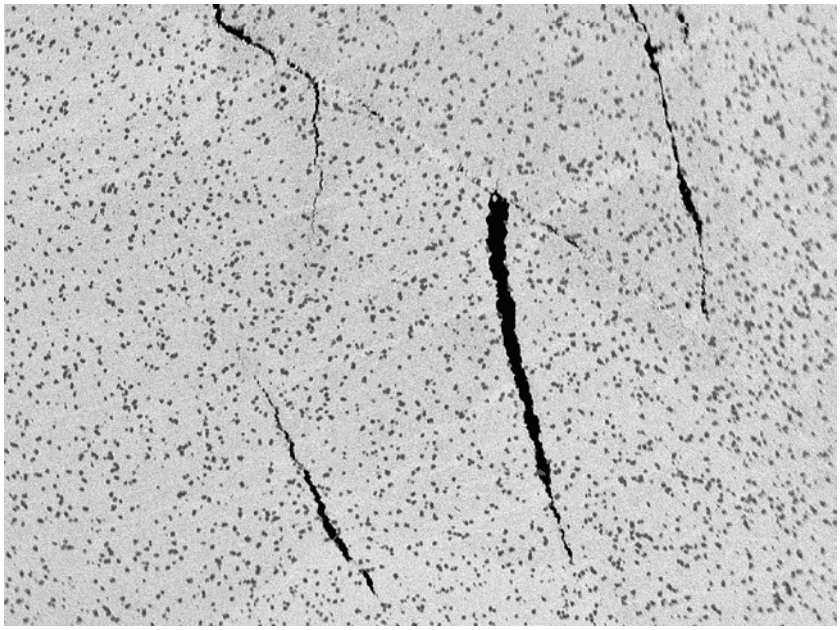
Tabulka 2 *Parametry základní cely lithioforitu (pro trigonální prostorovou grupu R-3m)*

		a [Å]	*c* [Å]	*V* [Å^3]
Kladská	tato práce	2.9158(5)	28.266(7)	208.11(7)
Předbořice	Vrtiška et al. (2013)	2.908(1)	28.20(3)	206.4(3)
Postmasburg	Post, Appleman (1994)	2.9247(4)	28.169(6)	208.7

Tabulka 3 *Chemické složení lithioforitu z Kladské (hm. %)*

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Li_2O*	2.72	2.77	2.72	2.22	2.50	3.05	2.54	2.81	2.39	2.48	3.44	2.74	2.81	2.83	3.25
FeO	0.13	0.00	0.00	0.28	0.30	0.00	0.24	0.14	0.23	0.00	0.00	0.18	0.24	0.00	0.00
CuO	1.67	1.39	1.61	1.79	1.61	1.61	1.83	1.55	1.80	1.90	1.56	1.60	1.72	1.39	1.68
CoO	1.30	0.30	0.85	2.20	2.07	0.90	1.64	2.47	1.22	1.78	0.81	0.80	0.54	0.76	0.71
ZnO	0.79	0.98	0.86	0.66	0.71	0.64	0.60	0.54	0.71	0.76	0.86	0.99	0.95	0.90	0.80
Al_2O_3	22.60	24.11	23.65	22.65	21.88	22.79	22.73	21.16	23.33	22.72	21.85	22.67	22.75	22.82	21.98
Mn_2O_3*	17.42	16.44	16.61	17.29	17.30	17.30	17.41	17.48	17.59	17.59	17.61	17.67	17.69	17.78	18.00
MnO_2*	38.37	36.22	36.58	38.08	38.11	38.11	38.34	38.51	38.75	38.75	38.80	38.91	38.97	39.17	39.65
SiO_2	0.79	4.04	3.42	0.00	0.00	2.01	0.58	0.00	0.00	0.00	1.84	0.14	0.34	0.00	0.31
H_2O*	12.53	13.18	13.04	12.52	12.23	12.67	12.59	12.02	12.72	12.56	12.39	12.47	12.52	12.47	12.29
total	98.31	99.44	99.34	97.70	96.72	99.08	98.49	96.69	98.74	98.54	99.16	98.18	98.54	98.13	98.68
Li	0.270	0.268	0.265	0.227	0.255	0.295	0.253	0.284	0.239	0.248	0.329	0.273	0.277	0.281	0.316
Fe	0.003	0.000	0.000	0.006	0.006	0.000	0.005	0.003	0.005	0.000	0.000	0.004	0.005	0.000	0.000
Cu	0.031	0.025	0.029	0.034	0.031	0.029	0.034	0.029	0.034	0.036	0.028	0.030	0.032	0.026	0.031
Co	0.026	0.006	0.016	0.045	0.042	0.017	0.033	0.050	0.024	0.036	0.015	0.016	0.011	0.015	0.014
Zn	0.014	0.017	0.015	0.012	0.013	0.011	0.011	0.010	0.013	0.014	0.015	0.018	0.017	0.016	0.014
Al	0.656	0.683	0.674	0.676	0.653	0.647	0.664	0.625	0.685	0.667	0.612	0.660	0.658	0.662	0.625
Mn^{3+}	0.327	0.301	0.306	0.333	0.333	0.317	0.329	0.333	0.333	0.333	0.319	0.332	0.331	0.333	0.331
Mn^{4+}	0.654	0.602	0.612	0.667	0.667	0.634	0.657	0.667	0.667	0.667	0.638	0.664	0.661	0.667	0.662
Si	0.020	0.097	0.083	0.000	0.000	0.048	0.014	0.000	0.000	0.000	0.044	0.003	0.008	0.000	0.007
OH	2.060	2.114	2.104	2.116	2.064	2.035	2.083	2.008	2.112	2.085	1.964	2.055	2.050	2.048	1.979

Mean - průměr všech 26 bodových analýz, 1 - 14 reprezentativní bodové analýzy; Li_2O* obsah vypočtený na bázi Li+Fe+Cu+Co+Zn+Al = 1, Mn_2O_3* a MnO_2* - obsahy rozpočtené na bázi poměru Mn^{4+}:Mn^{3+} = 2:1 (Post, Appleman 1994); H_2O* obsah vypočtený na základě vyrovnání náboje, *apfu* počítány na sumu kationtů = 2.



Obr. 7 *Nevýrazně zonální agregát Ba-bohatého kryptomelanu (světlý) s hojnými inkluzemi lithioforitu (tmavě šedý). BSE foto J. Sejkora, šířka záběru 1.5 mm.*





Charakteristika zjištěné mineralizace

O výskytu hojných černých povlaků *psilomelanu* na haldách u Kladské se zmiňoval již Komárek (1965). Studované vzorky oxidických minerálů manganu byly nalezeny v materiálu průzkumných rýh (obr. 1) prováděných v minulosti v rámci vyhledávání uranového zrudnění v lesní trati U Kutaček (GPS: 50°3‘11.66“N, 12°38‘46.10“E), 4 km ssz. od Kladské a 1.2 km sv. od Lazů na katastru obce Lázně Kynžvart. V tomto prostoru byly v minulosti vyhloubeny tři průzkumné šurfy, podle registru důlních děl a poddolování ČGS-Geofondu č. 40, 41 a 118 s hloubkou 16.1 až 23.6 m (https://mapy.geology.cz/dulni_dila_poddolovani/). V prostoru průzkumných rýh kopali na několika místech sběratelé minerálů (obr. 2), kteří se zaměřovali především na výskyt drúz krystalů barevných variet křemene (ametyst, morion či železité křemeny) o rozměrech do 1 cm. Vzorky s oxidickými minerály manganu jsou zde poměrně časté, tvoří většinou černé, až několik cm mocné ledvinité vrstvy, výplň či tmel křemenných žil, často drúzovitého a brekciovitého charakteru.

Lithioforit vytváří v křemenné žilovině celistvé agregáty o velikosti do několika cm, místy s ledvinitým nebo polokulovitým povrchem (obr. 3). Je neprůhledný, černý, někdy s nazelenalým nebo nafialovělým nádechem (obr. 4). Jeho agregáty obrůstají zrna křemene a nehomogenního Fe-Mn oxidu (27 - 64 hm. % Fe_2O_3, 25 - 60 hm. % MnO_2) a jsou místy obrůstány mladšími výrazně koncentricky zonálními agregáty kryptomelanu (obr. 5). Pozorovány byly i voštinaté agregáty lithioforitu lokálně zatlačované a obrůstané kryptomelanem (obr. 6) nebo jeho hojné drobné inkluze v kryptomelanu (obr. 7).

Obr. 8 *Černé agregáty kryptomelanu s ledvinitým až polokulovitým povrchem na křemenné žilovině, Kladská, foto B. Bureš, velikost vzorku 8 × 9 cm.*

Obr. 9 *Ledvinitý až polokulovitý povrch agregátů kryptomelanu narůstajících na křemenné žilovině, Kladská, foto B. Bureš, velikost vzorku 9 × 9 cm.*

Tabulka 4 *Rentgenová prášková data kryptomelanu z Kladské*

d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}	h	k	l
6.934	34.1	6.950	1	1	0	2.2002	10.3	2.1976	2	4	0	1.7368	0.9	1.7374	4	4	0
4.909	23.6	4.914	2	0	0	2.1511	27.0	2.1501	3	0	1	1.6372	6.4	1.6380	6	0	0
3.470	7.9	3.475	2	2	0	1.9694	2.0	1.9698	3	2	1	1.5384	19.4	1.5369	5	2	1
3.111	50.1	3.108	1	3	0	1.9250	1.5	1.9275	5	1	0			1.5369	2	5	1
2.4590	4.0	2.4570	4	0	0	1.9250	2.1	1.9275	1	5	0	1.4245	14.5	1.4249	0	0	2
2.3910	100.0	2.3911	2	1	1	1.8286	20.2	1.8284	1	4	1	1.3954	2.1	1.3958	1	1	2
		2.3911	1	2	1			1.8284	4	1	1						
						2.3173	2.1	2.3165	3	3	0						

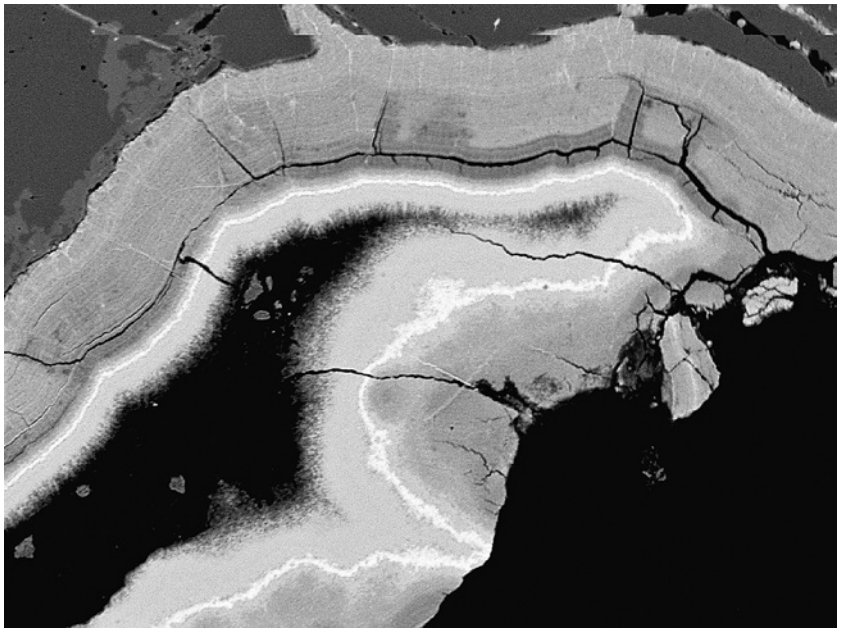
Tabulka 5 *Parametry základní cely kryptomelanu (pro tetragonální prostorovou grupu I4/m)*

			a [Å]	*c* [Å]	*V* [Å^3]
kryptomelan	Kladská	tato práce	9.828(2)	2.8497(9)	275.26(13)
kryptomelan	synt.	Gao et al. (2008)	9.8241(5)	2.8523(1)	275.3
kryptomelan	Tirodi mine	Kudo et al (1990)	9.832(1)	2.8648(5)	276.9(1)
kryptomelan	synt.	Vicat et al. (1986)	9.866(3)	2.872(1)	279.6(2)
kryptomelan	Tombstone	Richmond, Fleischer (1942)	9.82	2.83	272.9

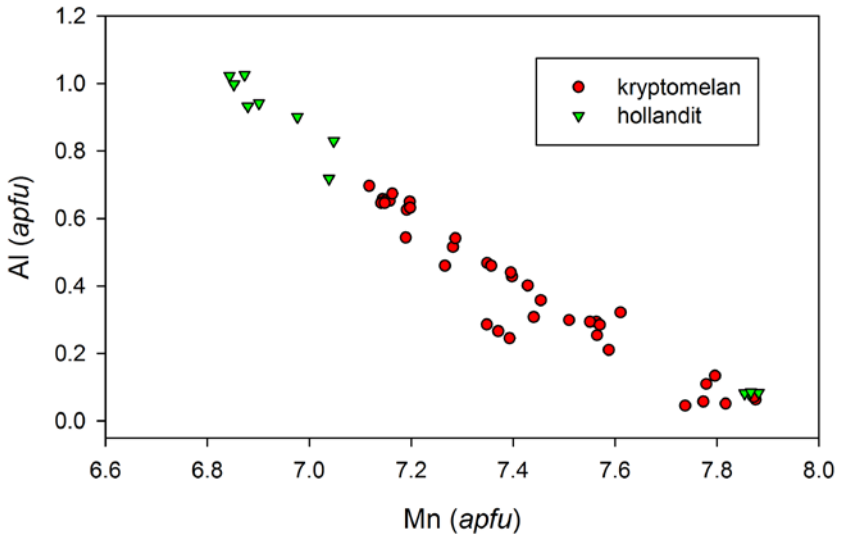
Tabulka 6 *Chemické složení kryptomelanu z Kladské (hm. %)*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Na_2O	0.00	0.25	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00
K_2O	5.25	4.62	4.08	3.71	3.70	3.76	3.74	3.58	2.26	3.53	3.51	3.16	2.79	2.38
CaO	0.39	0.51	0.11	0.19	0.23	0.11	0.10	0.09	0.51	0.10	0.09	0.15	0.16	0.35
BaO	0.48	1.03	2.53	2.85	3.67	3.77	4.53	4.86	4.59	4.98	4.93	5.20	6.35	6.66
MgO	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18
CuO	0.34	0.47	1.02	0.78	0.77	1.07	0.59	0.58	0.40	0.50	0.58	0.82	0.84	0.32
CoO	0.11	0.26	0.76	1.13	0.38	0.50	0.35	0.37	0.32	0.32	0.30	0.37	0.23	0.15
ZnO	0.00	0.00	0.27	0.23	0.35	0.31	0.23	0.21	0.17	0.22	0.21	0.34	0.45	0.00
Fe_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.27	0.00
Al_2O_3	0.33	0.29	3.00	2.70	1.87	3.51	4.20	4.12	1.93	4.34	4.43	1.61	1.64	0.38
Mn_2O_3*	8.20	6.85	3.86	6.21	7.81	4.13	3.92	4.22	11.33	4.95	4.16	7.71	7.17	13.16
MnO_2*	77.83	77.84	76.57	72.77	73.57	74.60	73.59	73.07	65.48	73.29	72.64	73.35	69.52	65.80
SiO_2	0.00	0.00	0.53	0.18	0.00	0.46	0.31	0.40	0.29	0.34	0.33	0.00	0.00	0.13
P_2O_5	1.05	1.16	0.92	0.95	1.06	1.49	1.24	1.29	1.02	1.17	1.24	0.65	0.81	0.74
V_2O_5	0.24	0.19	0.07	0.05	0.21	0.13	0.18	0.27	0.32	0.23	0.27	0.67	0.21	0.10
total	94.22	93.66	94.00	91.75	93.61	93.84	92.98	93.05	88.80	93.97	92.69	94.26	92.44	90.35
Na	0.000	0.064	0.071	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.060	0.000	0.000
K	0.872	0.773	0.677	0.636	0.629	0.630	0.633	0.607	0.407	0.593	0.597	0.539	0.490	0.431
Ca	0.054	0.072	0.015	0.027	0.033	0.015	0.014	0.013	0.077	0.014	0.013	0.021	0.024	0.053
Ba	0.024	0.053	0.129	0.150	0.192	0.194	0.236	0.253	0.254	0.257	0.258	0.273	0.343	0.370
Mg	0.000	0.037	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.040	0.000	0.000	0.000	0.000	0.038
Cu	0.033	0.047	0.100	0.079	0.077	0.106	0.059	0.058	0.043	0.050	0.058	0.083	0.087	0.034
Co	0.011	0.027	0.079	0.122	0.041	0.053	0.037	0.039	0.036	0.034	0.032	0.040	0.025	0.017
Zn	0.000	0.000	0.026	0.023	0.034	0.030	0.023	0.021	0.018	0.021	0.021	0.034	0.046	0.000
Σ	0.996	1.072	1.097	1.038	1.005	1.029	1.002	0.992	0.875	0.969	0.979	1.049	1.015	0.944
Fe	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.235	0.000
Al	0.051	0.045	0.460	0.428	0.294	0.544	0.657	0.646	0.321	0.673	0.696	0.254	0.266	0.064
Mn^{3+}	0.812	0.684	0.382	0.635	0.792	0.413	0.396	0.427	1.218	0.496	0.422	0.785	0.752	1.422
Mn^{4+}	7.005	7.054	6.884	6.762	6.772	6.776	6.749	6.714	6.393	6.667	6.695	6.780	6.619	6.454
Si	0.000	0.000	0.069	0.024	0.000	0.060	0.041	0.053	0.041	0.045	0.044	0.000	0.000	0.018
P	0.116	0.129	0.101	0.108	0.120	0.166	0.139	0.145	0.122	0.130	0.140	0.074	0.094	0.089
V	0.021	0.017	0.006	0.004	0.018	0.012	0.016	0.023	0.029	0.020	0.024	0.059	0.019	0.009
Σ	8.004	7.928	7.903	7.962	7.995	7.971	7.998	8.008	8.125	8.031	8.021	7.951	7.985	8.056

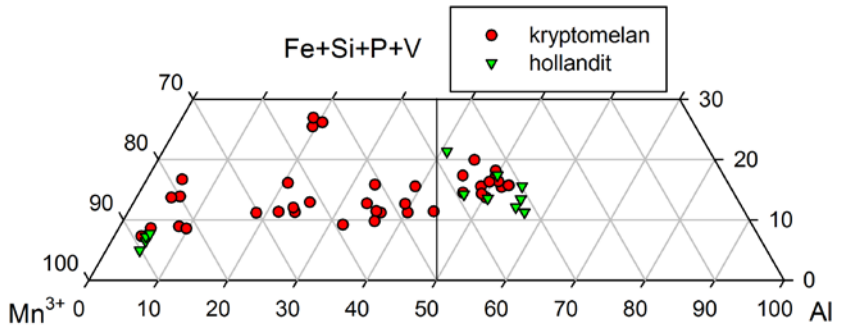
1 - 14 reprezentativní bodové analýzy z celkem 39 změřených; obsahy Mn_2O_3* a MnO_2* rozpočteny na základě vyrovnání náboje; *apfu* počítáno na sumu devíti kationtů.



Obr. 10 *Koncentricky zonální agregáty Ba-bohatého kryptomelanu (odstíny šedé) s tenkou zónou náležející hollanditu (bílá). BSE foto J. Sejkora, šířka záběru 700 µm.*



Obr. 11. *Graf obsahů celkového Mn a Al (apfu) pro kryptomelan a hollandit z Kladské.*



Obr. 12. *Část ternárního grafu Al - (Fe+Si+P+V) - Mn^{3+} (at. jednotky) obsazení M^{3+} pozice pro kryptomelan a hollandit z Kladské.*

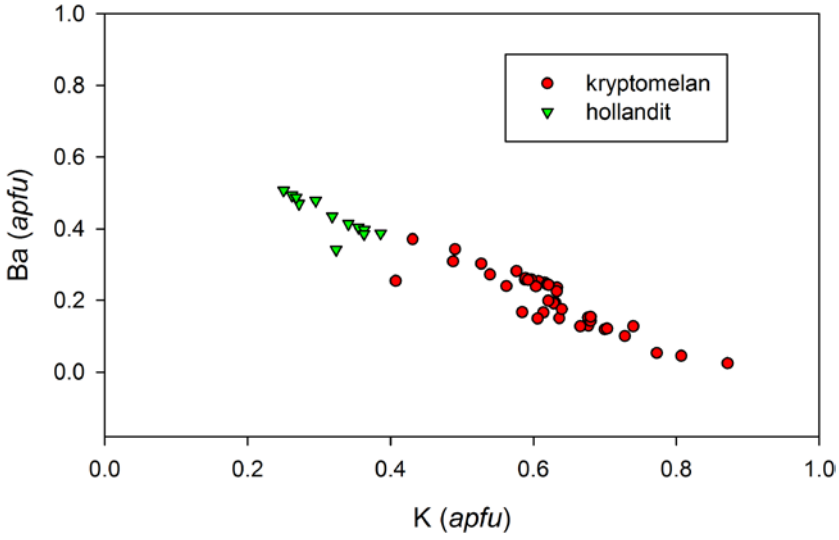
Rentgenová prášková data lithioforitu z Kladské (tab. 1) jsou v dobré shodě s publikovanými údaji i teoretickým záznamem vypočteným z krystalové struktury lithioforitu (Post, Appleman 1994). Zpřesněné mřížkové parametry jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými hodnotami pro tento minerální druh.

Krystalová struktura lithioforitu (Post, Appleman 1994) je tvořena vrstvami (Al,Li)-OH a Mn-O oktaedrů. Pro idealizované chemické složení $(Al_{2/3}Li_{1/3})MnO_2(OH)_2$ bylo původně předpokládáno zastoupení Mn^{4+} a Mn^{2+} v poměru 6 : 1 (Wadsley 1952; Pauling, Kamb 1982); nověji však Post, Appleman (1994) považují zastoupení Mn^{2+} za velmi nepravděpodobné a uvádějí obsahy Mn^{4+} a Mn^{3+} v poměru 2 : 1. V BSE obraze je lithioforit z Kladské jen nevýrazně koncentricky zonální (obr. 5), zonalita je vyvolána zejména minoritními obsahy (tab. 3) Co (do 0.05 *apfu*), Cu (do 0.04 *apfu*), Zn (do 0.02 *apfu*) a Fe (do 0.01 *apfu*). Vzhledem k tomu, že obsahy těchto prvků nekorelují s obsahy Mn, je pravděpodobné jejich uplatnění v (Al,Li)-vrstvách krystalové struktury lithioforitu, jak předpokládá i Post, Appleman (1994). Obsahy Co, Ni, Cu apod. jsou i ve výrazně vyšší míře uváděny pro lithioforit z lokalit Groote Eylandt (Ostwald 1988), Schneeberg (Anthony et al. 1997) nebo Předbořice (Vrtiška et al. 2013). Lokálně zjištěné minoritní obsahy Si (do 0.10 *apfu*) zřetelně negativně korelují s obsahy Mn a proto je pravděpodobné jejich uplatnění v Mn-O oktaedrech. Průměrný empirický vzorec lithioforitu z Kladské (26 bodových analýz) je možno vyjádřit následovně: $(Al_{0.66}Li_{0.27}Cu_{0.03}Co_{0.03}Zn_{0.01})_{\Sigma 1.00}(Mn_{0.98}Si_{0.02})_{\Sigma 1.00}O_2(OH)_{2.06}$.

Kryptomelan vytváří agregáty o velikosti do několika cm ve výplni až tmelu brekciovité křemenné žiloviny s drúzovými dutinami (obr. 8). V dutinách nebo na trhlinách mají vrstvy kryptomelanu ledvinitý až polokulovitý povrch (obr. 9). Je neprůhledný, černý, někdy s nazelenalým nebo nafialovělým nádechem, makroskopicky se nedá odlišit od lithioforitu. Proti lithioforitu je zřetelně mladší, obrůstá jeho agregáty (obr. 5) nebo ho místy lokálně zatlačuje (obr. 6). Agregáty kryptomelanu jsou zřetelně koncentricky zonální s proměnlivými obsahy Ba, v některých zónách o mocnosti 10 - 30 µm Ba již převažuje nad K a jsou tak představovány **hollanditem** (obr. 10).

Rentgenová prášková data kryptomelanu z Kladské (tab. 4) jsou v dobré shodě s publikovanými údaji i teoretickým záznamem vypočteným z krystalové struktury tetragonální variety kryptomelanu (Vicat et al. 1986). Nedokonale krystalický charakter studovaných vzorků vyvolává rozšíření pozorovaných difrakčních maxim, zjištěné hodnoty jejich pološirky (FWHM) se pohybují v rozmezí 0.18 - 1.38° 2θ. Zpřesněné parametry základní cely kryptomelanu z Kladské jsou v tabulce 5 porovnány s publikovanými údaji pro tuto minerální fázi.

Kryptomelan a hollandit, členy skupiny coronaditu ze superskupiny hollanditu, patří k oxidům Mn s tunelovým strukturním motivem 2 × 2 a jeho chemické složení lze vyjádřit obecným vzorcem $A^{+}(M^{4+}_{7}\ M^{3+})O_{16}$ až $A^{2+}(M^{4+}_{6}\ M^{3+}_{2})O_{16}$, kde vystupují v pozici A^{+} = K, Na, Tl; A^{2+} = Pb, Ba, Sr; M^{4+} = Mn, Ti a M^{3+} = Mn, Fe, Cr, Cu, V (Biagioni et al. 2013; Gołębiowska et al. 2021). Studovaný materiál z Kladské vykazuje významnější obsahy Al (tab. 6, 7) než je u minerálů této skupiny obvyklé, na základě zřetelné negativní korelace Al-Mn (obr. 11) je Al vázán pravděpodobně na strukturní pozici M^{3+}. V BSE obraze jsou některé agregáty chemicky nezonální (obr. 7), ale mnohem častěji je v nich vyvinuta velmi výrazná koncentrická zonalita (obr. 5, 6, 10), vyvolaná zejména obsahy Ba a v menší míře i dalších prvků (Al, Cu, Fe, Zn, Co). Při kvantitativním studiu jejich chemického složení bylo vedle Mn zjištěno zastoupení celé řady prvků (tab. 6, 7), v Mn-oktaedrech se vedle Mn uplatňují pravidelné obsahy Al (do 0.70 *apfu* v kryptomelanu, do 1.03 *apfu* v hollanditu), P (do 0.17 *apfu*), V (do 0.07 *apfu*), Si (do 0.07 *apfu*) a jen lokálně i Fe (do 0.25 *apfu*). Pokud jsou zjištěné obsahy Al vázány výhradně na pozici M^{3+}, tak již část analýz (obr. 12) odpovídá dosud neschváleným druhům *alumokryptomelanu* a *alumohollanditu*. Dominantními kationty v tunelech krystalové struktury je K a Ba, v kryptomelanu v rozmezí 0.41 - 0.87 *apfu* K a 0.02 - 0.24 *apfu* Ba, v hollanditu 0.34 - 0.51 *apfu* Ba a 0.25 - 0.39 *apfu* K (obr. 13). Další zjištěné prvky (do 0.11 *apfu* Cu, do 0.05 *apfu* Zn a do 0.16 *apfu* Co), které by mohly vstupovat do Mn-oktaedrů, nekorelují s obsahy Mn a i podle celkové stechiometrie je také pravděpodobné jejich uplatnění v tunelech. Nižší sumy chemických analýz (88 - 95 hm. %) naznačují i možné uplatnění vody ze-



Obr. 13. *Graf obsahů K a Ba (apfu) pro kryptomelan a hollandit z Kladské.*



Obr. 14 *Polokulovité agregáty hematitu s radiálně paprsčitou strukturou narůstající na křemenné žilovině, Kladská, foto B. Bureš, šířka záběru 20 mm.*



Obr. 15 *Polokulovité agregáty hematitu se zřetelně krystalickým povrchem narůstající na krystaly křemene, Kladská, foto B. Bureš, šířka záběru 10 mm.*

Tabulka 7 *Chemické složení hollanditu z Kladské (hm. %)*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
K_2O	1.87	1.60	1.94	1.47	1.97	1.42	1.96	1.49	2.08	2.21	1.53	1.82
CaO	0.15	0.32	0.37	0.34	0.36	0.10	0.11	0.09	0.13	0.11	0.10	0.11
BaO	6.43	8.45	7.18	8.28	7.02	9.37	7.75	9.14	7.19	7.22	9.07	8.09
MgO	0.00	0.36	0.28	0.33	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CuO	0.98	0.28	0.35	0.48	0.37	0.63	0.56	0.64	0.54	0.44	0.61	0.51
CoO	1.45	0.16	0.16	0.14	0.16	0.26	0.25	0.23	0.21	0.12	0.28	0.19
ZnO	0.25	0.00	0.17	0.00	0.00	0.19	0.25	0.15	0.22	0.18	0.00	0.21
Fe_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.56	0.00	0.66	1.63	0.00	1.09
Al_2O_3	5.89	0.49	0.48	0.48	0.50	6.28	5.61	6.31	5.15	4.45	6.17	5.77
Mn_2O_3*	5.07	14.10	13.30	14.26	13.59	5.47	6.16	5.74	6.64	6.38	5.23	5.80
MnO_2*	67.99	63.35	64.65	62.68	63.78	65.64	67.27	65.75	67.22	67.32	66.47	66.19
SiO_2	0.38	0.00	0.00	0.19	0.14	0.42	0.25	0.34	0.22	0.32	0.41	0.44
P_2O_5	0.81	0.58	0.73	0.71	0.79	1.09	0.95	0.94	0.99	1.16	1.47	0.99
V_2O_5	0.46	0.15	0.18	0.15	0.16	0.68	0.45	0.74	0.45	0.33	0.64	0.40
total	91.73	89.83	89.79	89.51	89.03	91.55	92.12	91.56	91.69	91.87	91.98	91.61
K	0.324	0.295	0.355	0.272	0.363	0.250	0.341	0.262	0.363	0.386	0.268	0.318
Ca	0.022	0.050	0.057	0.053	0.056	0.015	0.016	0.013	0.019	0.016	0.015	0.016
Ba	0.342	0.479	0.404	0.470	0.398	0.507	0.414	0.494	0.385	0.388	0.488	0.435
Mg	0.000	0.078	0.060	0.071	0.041	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.100	0.031	0.038	0.053	0.040	0.066	0.058	0.067	0.056	0.046	0.063	0.053
Co	0.158	0.019	0.018	0.016	0.019	0.029	0.027	0.025	0.023	0.013	0.031	0.021
Zn	0.025	0.000	0.018	0.000	0.000	0.019	0.025	0.015	0.022	0.018	0.000	0.021
Σ	0.971	0.950	0.950	0.935	0.916	0.886	0.881	0.877	0.869	0.867	0.864	0.864
Al	0.942	0.084	0.081	0.082	0.085	1.023	0.901	1.026	0.830	0.718	0.998	0.933
Fe^{3+}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.057	0.000	0.068	0.168	0.000	0.112
Mn^{3+}	0.524	1.551	1.452	1.574	1.495	0.575	0.639	0.603	0.691	0.665	0.547	0.606
Mn^{4+}	6.377	6.330	6.411	6.281	6.371	6.268	6.338	6.270	6.357	6.373	6.305	6.274
Si	0.052	0.000	0.000	0.028	0.020	0.058	0.034	0.047	0.030	0.044	0.056	0.060
P	0.093	0.071	0.089	0.087	0.097	0.128	0.110	0.110	0.115	0.135	0.171	0.115
V	0.041	0.014	0.017	0.014	0.015	0.062	0.040	0.067	0.041	0.030	0.058	0.036
Σ	8.029	8.050	8.050	8.065	8.084	8.114	8.119	8.123	8.131	8.133	8.136	8.136

Obsahy Mn_2O_3* a MnO_2* rozpočteny na základě vyrovnání náboje; *apfu* počítáno na sumu devíti kationtů.

olitového charakteru v tunelech krystalové struktury, nicméně jak definují Biagioni et al. (2013), přítomnost či nepřítomnost tohoto typu vody nemá vliv na nomenklaturu minerálů této skupiny. Reprezentativní chemické analýzy kryptomelanu a hollanditu z Kladské a odpovídající koeficienty empirických vzorců jsou uvedeny v tabulkách 6 a 7.

Ve studovaném materiálu s Mn-minerály byly na některých vzorcích zjištěny i hojné výskyty **hematitu**, který vytváří několik mm silné povlaky s polokulovitým povrchem složené z radiálně uspořádaných tabulkovitých červenavě prosvítajících krystalů (obr. 14). Od Mn-minerálů se hematit zřetelně odlišuje šedou až lokálně načervenalou barvou agregátů a jemně krystalickým charakterem jejich povrchu (obr. 15). Na některých vzorcích hematit vytváří i jednotlivé kulovité agregáty o velikosti do několika mm s radiálně paprsčitou strukturou narůstající na krystalech křemene v drúzových dutinách žiloviny. Potvrzen byl na základě rentgenových práškových dat, které vykazují velmi dobrou shodu s publikovanými údaji i teoretickým záznamem vypočteným z krystalové struktury (Maslen et al. 1994), zpřesněné parametry jeho základní cely, *a* 5.0369(2), *c* 13.7571(7) Å a *V* 302.26(2) Å^3 odpovídají publikovaným hodnotám (Maslen et al. 1994; Sawada 1996; Pailhé et al. 2008).

Závěr

Ve studovaném materiálu z průzkumných rýh v lesní trati U Kutaček, 4 km ssz. od Kladské na katastru obce Lázně Kynžvart, byly na základě rentgenových práškových dat a kvantitativního studia chemického složení ověřeny výskyty lithioforitu a Ba-bohatého kryptomelanu s lokálními zónami hollanditu. Oba minerály jsou makroskopicky nerozlišitelné a jsou na lokalitě zastoupeny v relativně stejném množství. Některé části výrazně koncentrických agregátů kryptomelanu/hollanditu pravděpodobně odpovídají dosud neschváleným Al-dominantním (v M^{3+} pozici) druhům *alumokryptomelanu* a *alumohollanditu*. V materiálu s Mn-minerály byly zjištěny relativně často i povlaky a kulovité agregáty hematitu.

Poděkování

Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2024-2028/1.II.b, 00023272).

Literatura

Anthony JW, Bideaux RA, Bladh KW, Nichols MC (1997) Handbook of Mineralogy. Volume III, Halides, Hydroxides, Oxides. 628 s., Mineral Data Publishing, Tucson

Biagioni C, Capalbo C, Pasero M (2013) Nomenclature tunings in the hollandite supergroup. Eur J Mineral 25: 85-90

Burnham ChW (1962) Lattice constant refinement. Carnegie Inst Washington Year Book 61: 132-135

Gao T, Glerup M, Krumeich F, Nesper R, Fjellvåg H, Norby P (2008) Microstructures and spectroscopic properties of cryptomelane-type manganese dioxide nanofibers. J Phys Chem C112(34): 13134-13140

Gołębiowska B, Pieczka A, Zubko M, Voegelin A, Göttlicher J, Rzepa G (2021) Thalliomelane, $TlMn^{4+}_{7.5}Cu^{2+}_{0.5}O_{16}$, a new member of the coronadite group from the preglacial oxidation zone at Zalas, southern Poland. Am Mineral 106(12): 2020-2027

Jirásek J, Matýsek D, Minaříková A (2017) Oxidické minerály manganu: vymezení, krystalové struktury, identifikace a výskyt na území České republiky. Bull Mineral Petrolog 25(1): 55-68

Kolektiv (2003) Rudné a uranové hornictví České republiky. Anagram, Ostrava

Komárek M (1965) Nerostné bohatství Slavkovského lesa. Nár muz a Spol Nár muz v Praze 1-24

Kudo H, Miura H, Hariya Y (1990) Tetragonal-monoclinic transformation of cryptomelane at high temperature. Mineral J 15(2): 50-63

Láznička P (1965) Nové nálezy nerostů v Čechách. Nár muz a Spol Nár muz v Praze 1-194

Maslen EN, Streltsov VA, Streltsova NR, Ishizawa NJAC (1994) Synchrotron X-ray study of the electron density in α -Fe_2O_3. Acta Cryst B50(4): 435-441

Ondruš P (1993) ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. Materials Science Forum, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enschede

Ostwald J (1988) Mineralogy of the Groote Eylandt manganese oxides: A review. Ore Geol Rev 4: 3-45

Pailhé N, Wattiaux A, Gaudon M, Demourgues A (2008) Impact of structural features on pigment properties of α-Fe_2O_3 haematite. J Solid State Chem 181(10): 2697-2704

Pauling L, Kamb B (1982) The crystal structure of lithiophorite. Am Mineral 67: 817-821

Pauliš P (2021) Nový přehled minerálů České republiky a jejich lokalit. 1.,2.,3. díl. Kuttna Kutná Hora

Pauliš P, Ševců J, Novotný J, Rendl J (1998) Sekundární minerály uranu z uranového ložiska Kladská. Minerál 6: 416-418

Pauliš P, Ševců J, Novotný J, Rendl J (1999) Saléeit a minerál izomorfní řady fosfuranylit-yingjiangitové z uranového ložiska Kladská u Mariánských Lázní. Věst Čes geol Úst 74(1): 47-49

Plášil J, Sejkora J, Čejka J, Pavlíček R, Babka K, Škoda R (2016) Výskyt boltwooditu na uranovém ložisku Kladská (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 24(2): 298-303

Post JE, Appleman DE (1994) Crystal structure refinement of lithiophorite. Am Mineral 79: 370-374

Pouchou JL, Pichoir F (1985) "PAP" (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.): 104-106, San Francisco Press, San Francisco

Richmond WE, Fleischer M (1942) Cryptomelane, a new name for the commonest of the "psilomelane" minerals. Am Mineral 27(9): 607-610

Sawada H (1996) An electron density residual study of α-ferric oxide. Mater Res Bull 31(2): 141-146

Sejkora J (1993) Výskyty fosfuranylitu v České republice. In: Sbor. V. mineral cykl Sem (Horní Bečva), 79-81. Ústí nad Labem

Strnad D (1988) Vyhledávání a výzkum indicií andalusitu v okolí Kladské a Lazů u Mariánských Lázní. MS, dipl. práce PřF UK Praha

Strnad D (1992) Ložisko andalusitu Kladská-Lazy. *In* Kužvart M (ed) Ložiska nerudních surovin II: 445-449. Vyd Univerzita Karlova Praha

Veselý T, Šuráň J (1982) Malá uranová ložiska krystalinika Českého masivu, I. část: Oblast západních Čech. Geol Hydrometalurg Uranu 6(1): 3-34

Vicat J, Fanchon E, Strobel P, Tran Qui D (1986) The structure of $K_{1.33}Mn_8O_{16}$ and cation ordering in hollandite-type structures. Acta Cryst B42(2): 162-167

Vrtiška L, Sejkora J, Nováková H, Vašinová Galiová M (2013) Metatorbernit a lithioforit z uranového ložiska Předbořice (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 21(2): 240-248

Wadsley AD (1952) The structure of lithiophorite, (Al,Li) $MnO_2(OH)_2$. Acta Cryst 5: 676-680

Yvon K, Jeitschko W, Parthé E (1977) Lazy Pulverix, a computer program for calculation X-ray and neutron diffraction powder patterns. J Appl Cryst 10: 73-74

https://mapy.geology.cz/dulni_dila_poddolovani; přístup 20. 8. 2025