

# FOSFÁT A PELOKARBONÁT Z PELITŮ PODSLEZSKÉ JEDNOTKY NA STAVBĚ SILNICE R48 U FRÝDKU-MÍSTKU, ČESKÁ REPUBLIKA

Phosphate and pelocarbonate from pelitic rocks of the Subsilesian Unit at the R48 road constructions near Frýdek-Místek, Czech Republic

Dalibor Matýsek<sup>1</sup>, Miroslav Bubík<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut čistých technologií těžby a užití energetických surovin, Institut geologického inženýrství, VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba; e-mail: dalibor.matysek@vsb.cz

<sup>2</sup> Česká geologická služba, Leitnerova 22, 658 69 Brno

(25–21 Nový Jičín)

**Key words:** Subsilesian Unit, Cretaceous, Paleogene, mineralogy, sedimentology

## Abstract

Two samples of concretions from Maastrichtian and Paleocene grey clays/claystones of the Subsilesian Unit near Frýdek-Místek two samples of concretions were studied. The sample from the Paleocene/Eocene clays of the Frýdek Formation is phosphate nodule composed of highly prevailing amount of fluorapatite, low content of quartz and small amount of chlorite, muscovite and accessories. The phosphate nodules may be in fact coprolites. The sample from the Maastrichtian Frýdek Formation is sedimentary siderite (pelosiderite) with trace content of calcite.

## Úvod

Na stavbě rychlostní silnice R48 mezi Rychalticemi a Frýdkem-Místkem byly v roce 2011 v rozsáhlých odkryvech přístupné sedimenty slezské a podslezské jednotky, které zde byly dosud zakryté kvarténními sedimenty. Pelitické sedimenty podslezské jednotky v trase silnice patří frýdeckému, frýdlantskému a menilitovému souvrství. Výsledky terénních pozorování a stratigrafické poměry jsou popsány v jiném příspěvku (Bubík, v tisku). V šedé pelitické facii frýdeckého i frýdlantského souvrství byly místy pozorovány nehojné konkrce. Obvykle jsou při litologické dokumentaci výchozů označovány jako pelokarbonáty a jejich složení není věnována větší pozornost. Dva vzorky považované za konkrce dvou odlišných typů pelokarbonátů z šedých jílovců podslezské jednotky byly podrobeny analýze a zjištěné složení je předmětem této náleзовé zprávy.

## Materiál

Studované dva vzorky pocházejí z dokumentačních bodů MB020 a MB035. Dokladové vzorky a fosilní materiál jsou součástí hmotné dokumentace ČGS v Brně.

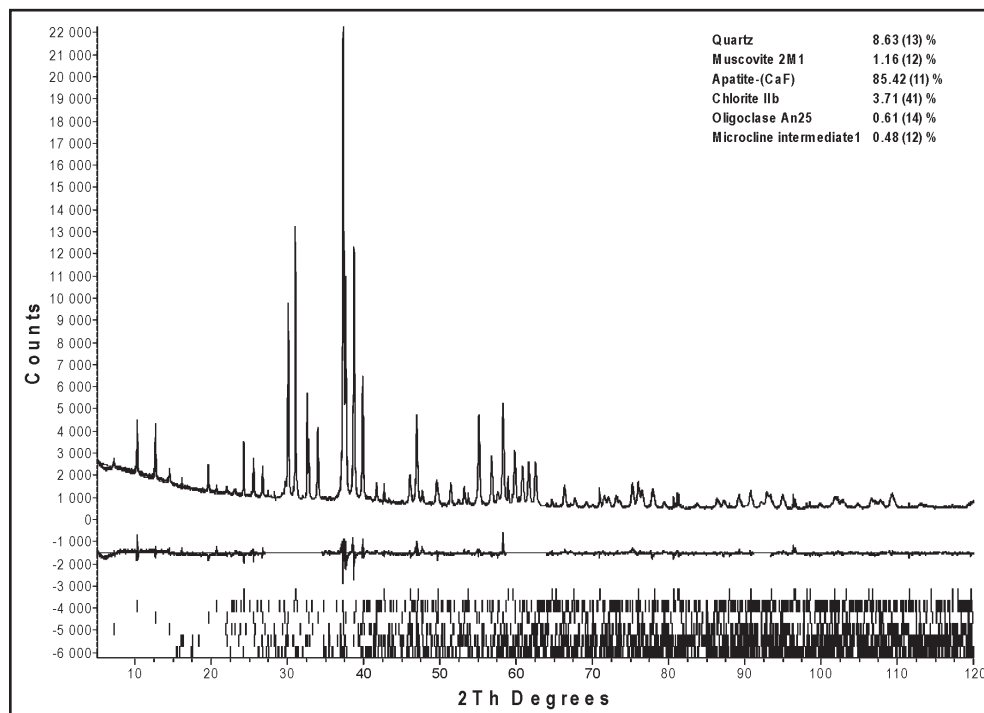
**MB020 Zelinkovice** (49° 40' 05,4" N; 18° 18' 29,8" E). Ve výkopu koridoru silnice R48 mezi Zelinkovicemi a Lysůvkami byly odkryty svahově porušené a prohnětené šedé a hnědošedé, rezavě smouhované vápnité jíly s milimetrovými laminami pískovce. Ojedinele se v nich vyskytly světle hnědé nodule, které byly odebrány k analýze. Nodule o průměru kolem 5 cm měly nepravidelně hlízovitý až válcovitý tvar s hladkým, ale rýhovaným povrchem indikujícím pohyb v době, kdy hlíza ještě byla částečně plastická. Nodule jsou relativně křehké a porušené sítí vlasových i otevřených puklin. Planktonické foraminifery získané z jílu dovolují zařazení v rámci intervalu nejvyšší paleocén až nejnižší eocén (nejvyšší thanet až nejnižší

ypres). Vzhledem k litologii lze jíly řadit k frýdeckému souvrství. Přesah frýdeckého souvrství z křídý do paleocénu a izochronní horní hranice byly již opakovaně doloženy (Hanzlíková 1969, Bubík 1991).

**MB035 Rychaltice** (49° 39' 10,1" N; 18° 14' 19,9" E). Starší členy frýdeckého souvrství byly odkryty v zářezu poblíž telekomunikační věže u Rychaltic. Byly zde odkryty šedé vápnité jílovce s lokálním nahloučením lavic světle šedého, tmavě laminovaného jemnozrnného pískovce (ojedinele až 1 m mocných). Analyzovaný vzorek pochází z ploše čočkovité konkrce hnědošedého pelokarbonátu o průměru asi 40 cm uzavřené v jílovcích. Konkrce byla poměrně slabě litifikovaná, rozpadavá, s nerovným jemně zrnitým lomem. Foraminiferová mikrofauna z jílovců dokládá maastrichtské stáří.

## Metodika

U obou vzorků byla provedena prášková RTG difrakční analýza na přístroji Bruker-AXS D8 Advance (Bragg – Brentanova geometrie 2 $\theta$ / $\theta$ , záření Coka/Fe, polohově citlivý detektor LynxEye, krok měření 0,025° 2 $\theta$ , čas na kroku 10 s). Semikvantitativní vyhodnocení difrakčních dat bylo provedeno Rietveldovou metodou s využitím programu Bruker – AXS Topas, verze 4.2. Vzorky byly dále studovány pomocí elektronového mikroskopu FEI Quanta 650 FEG s EDS, WDS, EBSD a CL detektory. S ohledem na velikosti zrn v obou vzorcích, která jen velmi vzácně překračovala 5  $\mu$ m, byla prováděna dokumentace morfologie zrn a pouze orientační – semikvantitativní EDX analýzy. Vzorky byly analyzovány na hladkých lomných plochách, bez pokovení. Pro eliminaci povrchového napětí na nepokovených vzorcích byl používán režim sníženého vakua s tlakem v komoře 50 Pa.



Obr. 1: Difrakční záznam vzorku MB020 Zelinkovice, zpracovaný v programu Topas. Uvedeny jsou také výsledky semikvantitativní analýzy, pozice difrakčních linií jednotlivých minerálů a diferenční křivka mezi měřením a modelem, použitým při kvantifikaci.

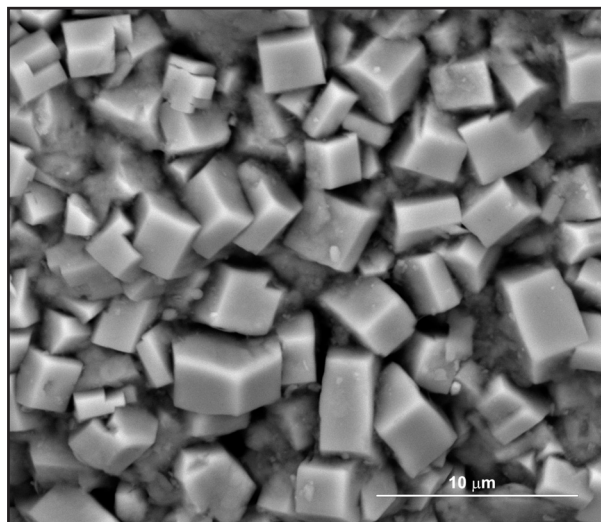
Fig. 1: Diffraction record of the sample MB020 Zelinkovice processed using the Topas program, results of semiquantitative analysis, position of diffraction lines for single minerals, and difference curve between the measurement and model used for the quantification.

## Výsledky – složení konkréci

### MB020 Zelinkovice

Výsledky práškové RTG difrakční analýzy ukazují, že studovaná konkréce je tvořena téměř výhradně fluorapatitem. Dále byl zjištěn křemen v množství okolo 10 % hm., stopy illit – muskovitu, chloritu, plagioklasu, draselného živce a pouze mikroskopicky i pyritu. V sedimentologickém smyslu se jedná tudíž o velmi čistý fosforit. Mřížkové parametry minerálu apatitové skupiny po zpřesnění Rietveldovou metodou činí:  $a_0 = 9,34958 (24) \cdot 10^{-10}$  m, resp.  $c_0 = 6,89228(19) \cdot 10^{-10}$  m. Odhad velikosti koherentně difraktujících domén činí  $51 \pm 1 \times 58 \pm 2,6$  nm. Chybové parametry Rietveldovy metody byly:  $R_{exp} = 2,95\%$ ,  $R_{wp} = 6,46\%$ ,  $R_p = 4,93\%$ . Difrakční záznam vzorku je uveden na obrázku č. 1. Elektronová mikroskopie ukázala, že vzorek je granulometricky silně heterogenní a že obsahuje velmi hojné dutinky a póry. Jak v těchto dutinkách, tak v základní hmotě v jejich okolí se vyskytují krystaly fluorapatitu o velikosti do 5–6  $\mu\text{m}$ . Tyto krystaly mají tabulkovitý až krátce sloupcovitý habitus a jsou tvořeny plochami bazálního pinakoidu v kombinaci s hexagonálním prizmatem (obr. 2). Vzácně byly v dutinkách zjištěny také velmi tenké tabulkovité krystaly barytu (obr. 3) a také velmi drobné, paralelně srostlé tabulkovité krystaly neznámého minerálu o velikosti max.  $5 \times 0,5 \mu\text{m}$ . Podle prvkového složení (vysoký obsah Ca, Fe a P) by se mohlo jednat například o dufenit. Křemen je rozptýlen v základní hmotě a vytváří poměrně dokonale omezené krystaly o velikosti do 20  $\mu\text{m}$ . Pyrit vytváří jak framboidy, tak drobné krychlově nebo oktaedricky omezené krystaly o velikosti do 35  $\mu\text{m}$ .

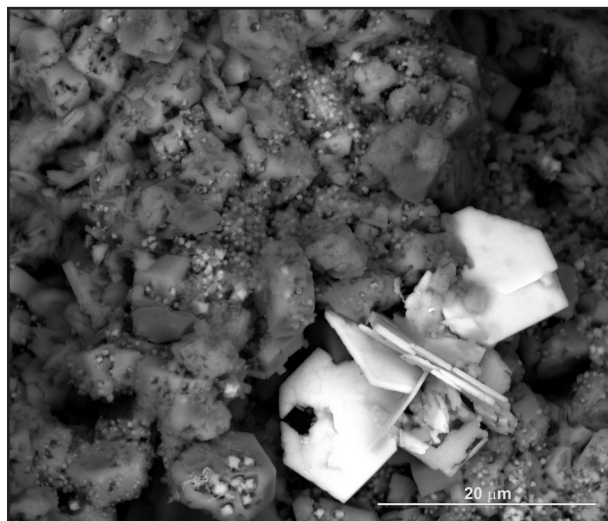
hydroxylapatit, pravděpodobně blíže prvnímu členu. Čistý fluorapatit obsahuje 3,77 hm. % F. Podle starší terminologie by se jednalo o karbonát – fluorapatit. Pro fluorapatity existuje lineární závislost mezi obsahem  $\text{CO}_2$  a pozicí některých difrakčních linií, resp. velikostí mřížkových parametrů (Schuffert et al. 1990, McClellan 1980). Pro studovaný vzorek vychází obsah  $\text{CO}_2$  kolem 3,5 hm. %, což leží přibližně uprostřed rozsahu pozorované substituce výše uvedenými autory ve fluorapatitech.



Obr. 2: Krystaly fluorapatitu v dutině vzorku MB020 Zelinkovice. Obraz zpětně odražených elektronů.

Fig. 2: Fluorapatite crystals within the cavity in the sample MB020 Zelinkovice, back-scattered electron image.

Mikroanalýzy minerálu apatitové skupiny, pořízené pomocí EDX na prizmatických plochách poskytují dominantní podíl CaO,  $\text{P}_2\text{O}_5$  a dále až 3 hm. % F, resp. až 19 hm. %  $\text{CO}_2$ . Ve všech případech byla dále zjištěna příměs Si, Al, Fe a K a to v obsazích do 3 hm. %, což může být způsobeno kontaminací analyzovaných povrchů nebo i inkluzemi. S ohledem na použitou metodiku analýz není možné ze získaných dat provést seriózní výpočet strukturního vzorce. Je přesto velmi pravděpodobné, že minerál je možné podle platné klasifikace označit (Pasero et al. 2010) jako přechodný člen řady fluorapatit –



Obr. 3: Krystaly barytu na fluorapatitu v dutině vzorku MB020 Zelinkovice. Drobné krystaly mikrometrové velikosti patří pyritu z rozpadlých framboidů. Obrázek zpětně odražených elektronů.

Fig. 3: Barite crystals on the fluorapatite within the cavity in the sample MB020 Zelinkovice. Micron-size crystals are particles of frambooidal pyrite. Back-scattered electron image.

### MB035 Rychaltice

Dominantní složkou tohoto vzorku je podle výsledků práškové RTG difrakční analýzy siderit. Dále byl v obsahu kolem 10 hm. % zjištěn illit – muskovit a křemen. Obsah kalcitu a chloritu je stopový. Semikvantitativní EDA mikroanalýza ukazuje, že se s velkou pravděpodobností jedná o hořečnato-vápenatý siderit.

Elektronová mikroskopie ukázala, že vzorek je tvořen idiomorfními, romboedrickými krystaly Mg-Ca-sideritu (sideritový mikrosparit) o velikosti kolem 20  $\mu\text{m}$ , které jsou uloženy v základní jílové hmotě. Zajímavou složkou jsou také vápnité nanofosilie, které jsou ve vzorku poměrně hojné. Identifikovány byly běžné křídové taxony *Prediscosphaera* sp., *Watznaueria barnesiae*, *Arkhangelskiella* sp. inc., což není v rozporu s maastrichtským stářím doloženým na základě foraminifer. Je pravděpodobné, že RTG difrakcí stanovený podíl kalcitu (cca 4 hm. %) odpovídá těmto nanofosiliím. Výskyt, resp. zachování nanofosilií v pelokarbonátu (správněji podle petrografické klasifikace sideritickém ferrolitu) je pozoruhodné.

Ojedinele byl zjištěn i baryt. Pyrit je velmi vzácný a tvoří ojedinele framboidy, popřípadě fosilizuje neurčitelné zbytky (pravděpodobně jehlice hub).

### Diskuze a závěr

Výskyt fosforitových nodulí, mineralogicky tvořených fluorapatitem v Zelinkovicích je teprve druhým literárně zaznamenaným výskytem fosforem bohatých chemogenních sedimentů v oblasti Moravskoslezských Beskyd a Podbeskydí. První zaznamenaný výskyt pochází ze slezské jednotky z godulského souvrství (Matýsek – Skupien 2005). Autorům je ale známo několik dalších, dosud nepublikovaných výskytů (Žabeň, Lískovec, Choryně, Chlebovice, Sviadnov). Převážná část z uvedených nálezů pochází ze středů „pelokarbonátových“ kongregací, kde vytváří běžové kruché masy. Zajímavá je skutečnost, že tyto výskyty nejsou vázány na konkrétní strukturně tektonickou nebo stratigrafickou jednotku. Je pravděpodobné, že fosfority v sedimentech Vnějších Karpat mohou být spíše přehlížené než velmi vzácné.

Obtížné je se vyjádřit ke genezi studovaného fosforitu. Z mikroskopického obrazu je patrné, že jak fosfátová složka, tak i křemen jsou ve vzorku silně rekrystalované. Jednou z možných interpretací je, že vzorek reprezentuje fosforitový koprolit. K mobilizaci fosforu dochází při snížení pH do kyselé části rozsahu, zatímco rekrystalizace křemene, který je ve fosfátu uzavřen a je občas krystalovaný, vyžaduje spíše alkalické prostředí. Právě to by mohlo ukazovat na koprolit, protože při rozkladu trusu dochází k velkým změnám pH z důvodu mikrobiální aktivity a rozkladu organických látek. Mikrofosilie nebyly ve vzorku zjištěny.

Druhý vzorek z Rychaltic reprezentuje sideritický ferrolit (pelosiderit) s poměrně silně substituovaným Mg-Ca sideritem. Vzhledem k omezené velikosti pelosideritového tělesa (40 cm) se jedná spíše o kongregci než o vrstevní pelosiderit, vzniklý precipitací během sedimentace.

### Poděkování

Článek byl podpořen v rámci projektu *Institut čistých technologií těžby a užití energetických surovin*, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0082, podporovaného *Operačním programem Výzkum a vývoj pro Inovace, financovaného ze strukturálních fondů EU a ze státního rozpočtu ČR ED2.1.00/03.0082*.

**Literatura**

- Bubík, M. (1991): Předběžné výsledky studia foraminifer beskydské křídý z vrtů Vlčovice – J1, J2, J3a, J4. – Zprávy o geologických výzkumech v roce 1990, 21–22.
- Bubík, M. (v tisku, v tomto čísle): Geologické výsledky dokumentace zářezů na stavbě silnice R48 mezi Rychalticemi a Frýdkem-Místkem. – Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku, 19, 1–2.
- Hanzlíková, E. (1969): The Foraminifera of the Frýdek Formation (Senonian). – Sborník geologických věd, Paleontologie, 11, 7–84.
- Matýsek, D. – Skupien, P. (2005): Fosforitové konkrce ve svrchní křídě slezské jednotky. – Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v roce 2004, 34–36.
- McClellan, G. H. (1980): Mineralogy of carbonate fluorapatites. – Geological Society of London, 137, 675–681.
- Nemliher, J. G. – Baturin, G. N. – Kallaste, T. E. – Murdmaa, I. O. (2004): Transformation of hydroxylapatite of bone phosphate from ocean bottom during fossilization. Lithology and Mineral Resources, 39, 5, 468–479.
- Pasero, M. – Kampf, A. R. – Ferraris, C. – Pekov, I. V. – Rakovan, J. – White, T. J. (2010): Nomenclature of the apatite supergroup minerals. – European Journal of Mineralogy, 22, 163–179.
- Schuffert, J. D. – Dastner, M. – Emanuele, G. – Jahnke, R. A. (1990): Carbonate-ion substitution in francolite: A new equation. – Geochimica Cosmochimica Acta, 54, 2 323–2 328.