

PRVNÍ NÁLEZ ANATASU V MINERALIZACI KARBONÁTOVÝCH KONKRECIÍ V ČESKÉ ČÁSTI HORNOSLEZSKÉ PÁNVE (SLEZSKO, ČESKÁ REPUBLIKA)

FIRST FIND OF THE ANATASE IN THE CARBONATE CONCRETION MINERALIZATION
OF THE CZECH PART OF THE UPPER SILESIAN BASIN (SILESIA, CZECH REPUBLIC)

MICHAL OSOVSKÝ, JAKUB JIRÁSEK & DALIBOR MATÝSEK

Abstract

Osovský, M., Jirásek, J., Matýsek, D. (2018): První nálezu anatasu v mineralizaci karbonátových konkrecí v české části hornoslezské pánve (Slezsko, Česká republika). - Acta Mus. Moraviae, Sci. geol., 103, 2, 53-61. (with English summary)

First find of the anatase in the carbonate concretion mineralization of the czech part of the Upper Silesian basin (Silesia, Czech Republic)

Carbonate concretions from the terrestrial sediments of Upper Suchá Member of the Karviná Formation (Czech part of the Upper Silesian Basin) stratigraphically belong to Bashkirian stage of the Pennsylvanian subperiod. They can reach more than 1 meter in size. In the past, they yielded important low-temperature hydrothermal mineralization from the septarian cracks, including calcite, Fe-rich dolomite, apatite, baryte, millerite, and common Cu, Zn, Pb, and Fe sulphides. New to this mineral assemblage is a confirmed presence of anatase. It forms platy aggregate ca. 450×50 μm in size on the quartz crystal. EDS analysis of the natural (unpolished) sample gives empirical formula $Ti_{0.9}Si_{0.1}O_{2.0}$. Observed Raman peaks at 142, 197, 394, 516, and 638 cm^{-1} fit to the published anatase vibrations well. We believe that this report is first reliable description of mineral from the TiO_2 group in the hydrothermal mineralization of the Carboniferous sedimentary sequence of the Upper Silesian Basin.

Key words: TiO_2 , sedimentary concretion, fissure mineralization, Carboniferous, Czech Republic

Michal Osovský: OKD, a.s., Mining Operation 1 - Karviná Mine, Čs. armády 1, 735 06 Karviná-Doly, Czech Republic, e-mail: michal.osovsky@okd.cz

Jakub Jirásek: Centre ENET & Department of Geological Engineering, Faculty of Mining and Geology, Vysoká škola báňská - Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15/ 2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Czech Republic, e-mail: jakub.jirasek@vsb.cz

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

1. ÚVOD

Tato studie představuje náleзовou zprávu týkající se minerálu ze skupiny TiO_2 z české části hornoslezské pánve. Na krystalu křemene z dutiny karbonátové konkrece, pocházejícího z aleuropelitů v nadloží 23. sloje karvinského číslování v dobývacím prostoru Doubrava, byl náhodně objeven tabulkový krystal tmavě modré barvy. Při jeho studiu pomocí elektronové mikroskopie byl zjištěn prakticky čistý oxid titaničitý.

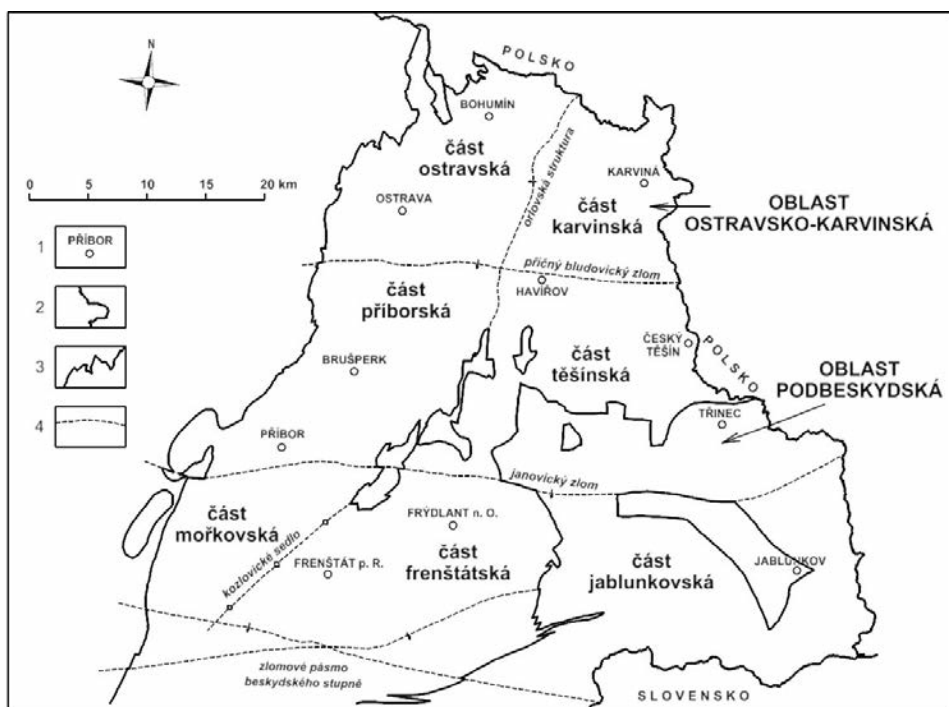
Skupina TiO_2 minerálů v současné době obsahuje sedm přírodních členů. Kromě běžného anatasu, brookitu a rutilu jde o vysokotlaké polymorfní modifikace akaogit (EL GORESY *et al.* 2010), riesit (TSCHAUNER a MA 2017) a dvě fáze dosud neschválené Komisí pro nové minerály a názvy minerálů při Mezinárodní mineralogické asociaci (TiO_2 II - EL GORESY *et al.* 2001 a UM1991-08-O-Ti - BANFIELD *et al.* 1991).

Rentgenografickou analýzu nebylo možno pro nepatrné rozměry (cca 0,2 mm) a ojedinelost nálezu provést. Ztotožnění nalezeného minerálu s anatasem bylo provedeno na základě Ramanovy mikrospektrografie.

2. GEOLOGICKO-MINERALOGICKÉ POMĚRY A LOKALIZACE NÁLEZU

Vzorek pochází z bývalého Dolu Doubrava (dnes lokalita Dolu Karviná), ležícího v české části hornoslezské pánve (dále jen ČHP), konkrétně v její východní části označované jako karvinská dílčí pánve. Pro pochopení poměrů v ČHP zde uvedeme její jen velmi stručnou geologickou charakteristiku. Podrobnější informace lze najít v četné literatuře, zejména posledním souborném díle DOPITY (1997).

Produktivní karbon v ČHP je regionálně členěn na několik oblastí s charakteristickou litostratigrafickou náplní i tektonickým stylem. Od západu to jsou část ostravská a karvinská, jižně od nich oblasti přiborská a těšínská a ještě dále k jihu oblasti mořkovská, frenštátská a jablunkovská. (obr. 1). Uvedené dělení je v Z-V směru definováno orlovskou tektonickou strukturou, jižní oblasti jsou od severně situovaného ostravsko-karvinského hřbetu



Obr. 1. Územní členění české části hornoslezské pánve (VEBR *et al.* 2012).

Fig. 1. Regional division of the Czech part of the Upper Silesian Basin (VEBR *et al.* 2012).

odděleny bludovickým a janovickým zlomem. Severní oblast se obecně označuje jako ostravsko-karvinský revír (DOPITA a AUST 1997). Část ležící západně od orlovské poruchy představuje předhlubeň variského pohoří a vyznačuje se tzv. alpinotypním tektonickým stylem s hojnou násunovo-vrásovou tektonikou. Část východní je oblastí platformní, v níž převažuje tektonika poklesová (KUMPERA a FOLDYNA 1997). Teprve v poslední době jsou i zde častěji odhalovány kerné násuny – přesmyky (Grygar *et al.* 2006). Stratigraficky se produktivní karbon ČHP člení na **paralické souvrství ostravské** (vrstvy petříkovické, hrušovské, jaklovecké a porubské) rozšířené v ploše celé české části ČHP s maximálními mocnostmi části předhlubňové a **terigenní souvrství karvinské** (vrstvy sedlové, sušské a doubravské), zachované pouze v několika erozních plochách (KUMPERA a DOPITA 1997).

Produktivní karbon v ostravsko-karvinské pánvi představuje východo-západně orientovanou hrášťovitou strukturu, tradičně označovanou jako „hřbet“, který je téměř úplně překryt terciárními a kvartérními uloženinami. Severní a jižní omezení tohoto pohřbeného „pohoří“ tvoří hluboká erozní údolí předmiocenního stáří, v nichž se karvinský reliéf propadá o více než 1000 m. Severní deprese je označována jako dětmarovický výmol, jižní jako výmol bludovický (KUMPERA a FOLDYNA 1997).

Dobývací prostor bývalého Dolu Doubrava se promítá na severní úbočí karvinské části ostravsko-karvinského hřbetu, a svými nejsevernějšími partiemi zasahuje až do dětmarovického výmolu pod zvodnělý karbonský detrit. Jeho západní hranici tvoří výše uvedená orlovská vrása, východní přibližně s ní paralelní hlubinská porucha o výšce skoku cca 20–70 m s východním úklonem. Jižním omezením je k jihu ukloněná žofinská porucha o výšce skoku 90 m na západě až 10 m na východě. Rozhodující vliv na stratigrafický obsah této oblasti má dvojice diagonálních (SZ – JV), k severu ukloněných poruchových zón o celkové výšce skoku až 500 m. Jsou to porucha Eleonora a doubravský zlom, představující jižní omezení mohutné příkopové propadliny, v níž se zachoval téměř úplný vrstevní sled karvinského souvrství včetně části vyšších vrstev doubravských.

Vzorek karbonátové konkrece se zkoumaným minerálem pochází ze sekvence aleuropelitů v nadloží svrchní sušské sloje č. 23 z 15. kry dobývacího prostoru Doubrava, situované v příkopové propadlině severně od doubravského zlomu. Tato sloj odpovídá 22. sloji z Dolů Hlubina a Františka, zmiňovanou ŠUSTOU (1932) a dalšími autory. Z nadloží této sloje pocházely karbonátové konkrece s prvními nálezy některých v ČHP méně běžných sulfidů – např. milleritu a galenitu. V této hornicky dosud málo dotčené oblasti byl v letech 2012 až 2013 ve 23. sloji dobýván porub č. 152351. Po celou dobu provozu se potýkal s výrazným tektonickým porušením, kvůli kterému bylo nutno často přecházet porubní frontou velké úseky nadloží sloje. Ty byly velmi bohaté na shluky až 1 m velkých karbonátových konkrecí, často obsahujících tzv. septáriové pukliny (obr. 2).

Minerální asociace konkrece, ze které pochází námi studovaný nález, byla pravděpodobně bohatší než námi dále uvedené ověřené minerální fáze – běžně se v tomto horizontu v puklinách vyskytuje baryt, více generací křemene, karbonátů i sulfidů (pyrit, markazit, sfalerit, galenit a millerit) a uhlovodíky (GABRHELOVÁ *et al.* 2014).

3. METODIKA VÝZKUMU

Sledování morfologie a chemického složení minerálů bylo provedeno na přírodních površích za použití autoemisního elektronového mikroskopu FEI Quanta-650 FEG od firmy FEI. Mikrofotografie byly pořízeny pomocí detektoru zpětně odražených elektronů (BSE) v režimu chemického gradientu. Chemické složení minerálů bylo ověřováno energiově disperzním analyzátozem (EDX) – EDAX Galaxy. Jednalo se o bezstandardové analýzy s použitím korekce obsahů lehkých prvků na základě sady standardů. Mikroskop pracoval za podmínek: napětí 15 kV, proud 8–10 nA, průměr svazku 5,5 μm, snížené vakuum s tlakem v komoře 50 Pa, vzorky bez pokovení. Identifikace spektrálních linií byla prováděna s využitím spektrálního rozkladu za použití funkce halographic peak deconvolution.



Obr. 2. Karbonátová konkrece s mineralizovanými septáriovými trhlinami v nadloží 23. sloje. Velikost konkrece cca 200×65 cm. Foto M. Osovský, 2013.

Fig. 2. Carbonate septarian concretion with mineralization overlying rock of the Seam No. 23. Size of concretion 200×65 cm. Photo M. Osovský, 2013.



Obr. 3. Detail vnitřní části sideritové konkrece. Na Fe-bohatém dolomitu se nachází krystal křemene, na jehož hraně byl zjištěn anatas (označen šipkou). Velikost krystalu křemene 20×10 mm. Foto O. Malek, 2017.

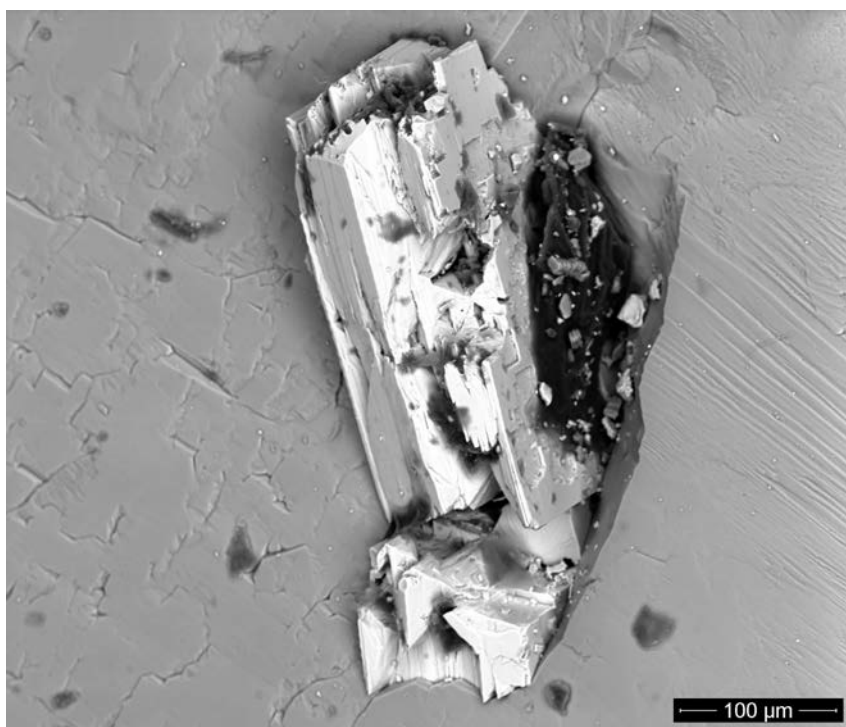
Fig. 3. Detail of the central part of the siderite concretion. Anatase is marked by arrow on the edge of quartz crystal sitting on the Fe-rich dolomite. Size of quartz crystal 20×10 mm. Photo O. Malek, 2017.

Ramanovo spektrum anatasu bylo získáno z přírodního povrchu minerálu za použití mikrospektrometru Horiba Labram HR Evolution (PřF MU Brno, operátor R. Škoda). Ramanovský signál byl vybuzen He-Ne laserem o vlnové délce 532 nm o výkonu 40 mW a detekován CCD detektorem. Ramanovo spektrum bylo načítáno v rozmezí 100–1200 cm^{-1} na konfokálním mikroskopu Olympus BX 41 za následujících podmínek: objektiv 50 \times , průměr laserového svazku $\sim 2 \mu\text{m}$, spektrální mřížka s vrypem 600 čar/mm. Pro frekvenční kalibraci byla použita Rayleighova linie u emise nízkotlaké neonové výbojky. Pro určení pozic a intenzit Ramanových pásů bylo využito analýzy nameřených spekter s předpokladem spojených Gauss-Lorentzovských tvarů křivek a s použitím Voightovy profilové funkce (*PeakFit*; Jandel Scientific Software).

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

Minerál ze skupiny TiO_2 narůstá na krystal mléčně bílého křemene o velikosti cca 2,0 cm, v němž je také částečně uzavřený (obr. 3). Na póly krystalu křemene hypoparalelně narůstají mladší individua křišťálu, po jednom na každém pólu. V optickém mikroskopu je patrný poměrně vysoký lesk minerálu (skelný až diamantový) a také to, že minerál prosvítá do modré barvy.

Na obrázku z elektronového mikroskopu (obr. 4) je patrné, že studovaný minerál tvoří nedokonalý tabulkovitý agregát přibližně $450 \times 50 \mu\text{m}$ velký. Orientační EDS analýza

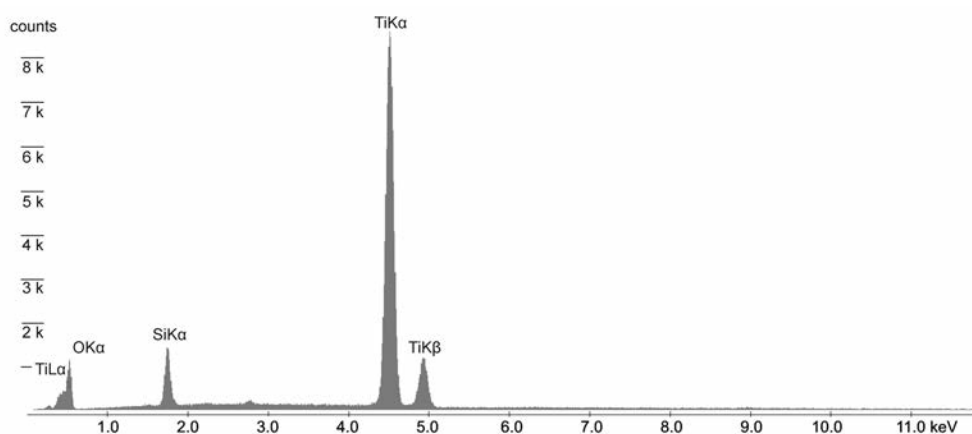


Obr. 4. Tabulkovitý anatas na křemenu zobrazený pomocí zpětně odražených elektronů. Foto D. Matýšek, 2018.
Fig. 4. BSE image of the platy anatase on quartz. Photo D. Matýšek, 2018.

(obr. 5) poskytla vzorec $\text{Ti}_{0,9}\text{Si}_{0,1}\text{O}_{2,0}$. Je však zřejmé, že v případě zvýšeného obsahu křemíku se nemusí jednat o izomorfní zastupování titanu v krystalické mřížce minerálu, ale o artefakt měření vzorku, který je analyzován na neleštěném povrchu, pokrytém navíc zčásti přírodními nečistotami.

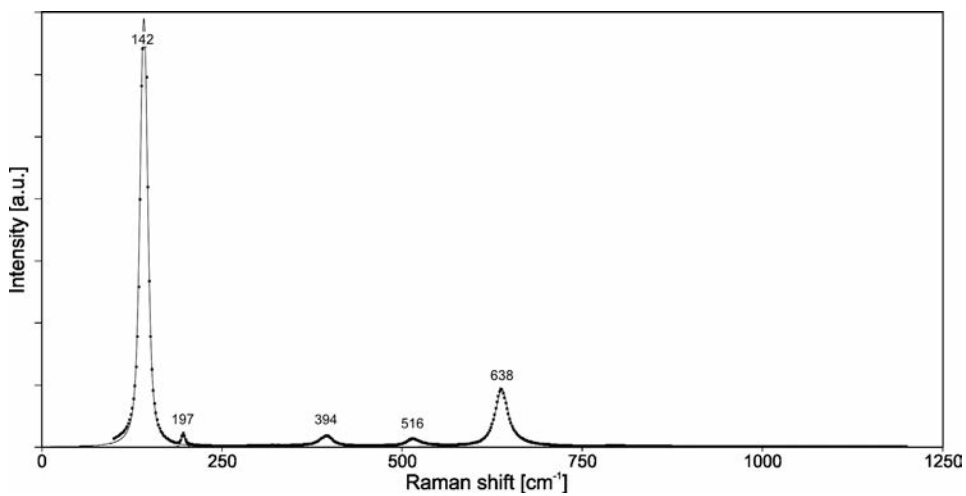
Ramanovo spektrum minerálu je uvedeno na obrázku 6. Toto spektrum umožňuje jednoznačně ztotožnit studovaný minerál s anatasem vzhledem k velmi dobré shodě naměřených a publikovaných údajů. Změřené linie 142, 197, 394, 516 a 638 cm^{-1} odpovídají vypočteným vibracím anatasu ν_6 144, ν_5 197, ν_4 400, ν_2 519 a ν_1 144 cm^{-1} (OHSAKA *et al.* 1978).

V blízkosti analyzovaného anatasu je patrný druhý podobný, ale menší exemplář tabulkového habitu, zcela uzavřený v křemenu. Křemen se nachází na stěně dutiny menšího úlomku karbonátové konkrce. Stěny dutiny jsou pokryty agregátem čočkovitých krystalů Fe-bohatého dolomitu (občas mylně označovaného jako ankerit) do 2 mm velkých, krystalizujících většinou kolmo na stěny pukliny a vytvářejících okrouhlé shluky paralelně uspořádaných jedinců (obr. 3). Jednotlivé krystaly mají tmavší jádro a čiré zoubkované okraje. Tento karbonát, jak je u zdejších konkrce obvyklé, nasedá na agregát staršího tmavě hnědého „živčického“ karbonátu, který je často mylně pokládán za siderit. Bylo ovšem prokázáno (např. JIRÁSEK a OSOVSKÝ 2012; OSOVSKÝ a PAULIŠ 2013), že jde o dolomit s obsahem Fe nižším, než je tomu u mladší generace dolomitu na něj narůstajícího. Jediným dalším minerálem v popisované asociaci je apatit. Vytváří lesklé ostře omezené šestiboké tabulky nepřesahující 0,5 mm, nepravidelně rozptýlené v karbonátovém matrixu. Při studiu vzorku elektronovým mikroskopem byl zjištěn i jako mikroskopický, částečně uzavíraný v křemenu (obr. 7).



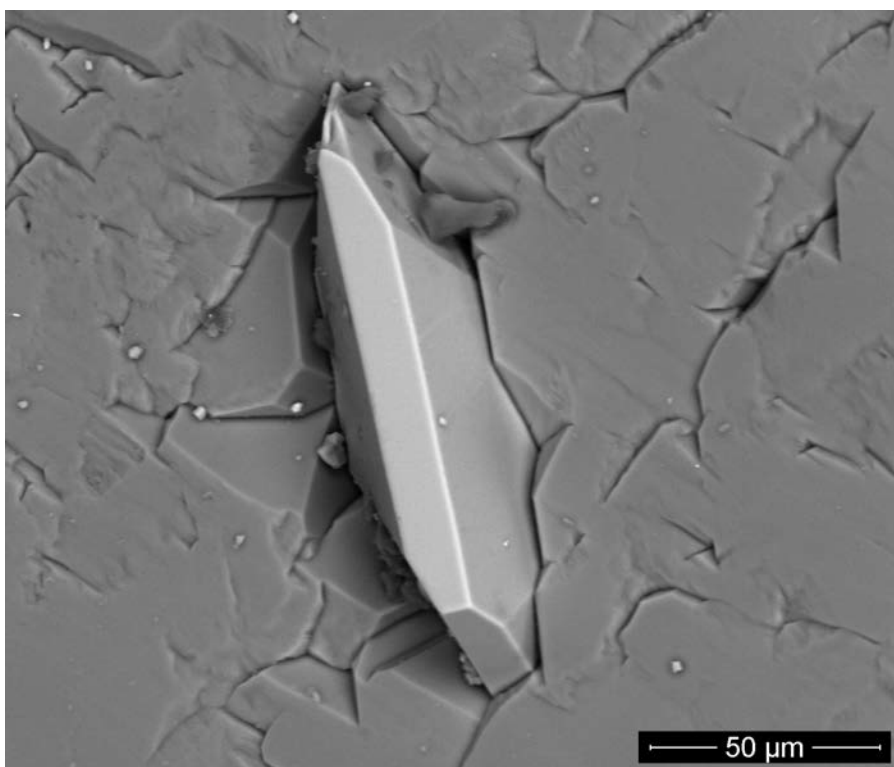
Obr. 5. EDS spektrum studovaného anatasu.

Fig. 5. EDS spectrum of the investigated anatase.



Obr. 6. Ramanovo spektrum studovaného anatasu.

Fig. 6. Raman spectrum of the investigated anatase.



Obr. 7. Čočkovitý apatit zarostlý v křemeni, zobrazený pomocí zpětně odražených elektronů. Foto D. Matýšek, 2018.

Fig. 7. BSE image of the lenticular apatite crystal intergrown in quartz. Photo D. Matýšek, 2018.

5. ZÁVĚR

Jednoznačně byla poprvé potvrzena přítomnost anatasu v puklině karbonátové konkrece v karbonských sedimentech hornoslezské pánve. Zároveň jde o první věrohodně popsaný minerál TiO_2 skupiny ze zdejší nízkoteplotní hydrotermální mineralizace. U anatasu popsaného z mineralizované pukliny zachycené vrtem na Dole Darkov (WELSER a SMUTNÝ, 2008) totiž chybí jakékoli analytické údaje a zejména strukturní nebo jiná data, která by umožnila rozlišit anatas od dalších polymorfních modifikací TiO_2 .

Ojedinelost nálezů minerálů skupiny TiO_2 v hornoslezské pánvi nemusí být způsobena jen jejich mimořádnou vzácností, ale také nepatrnými rozměry (velikostí výrazně pod 1 mm), neboť bez velmi podrobného studia mohou být snadno zaměněny za běžně se vyskytující sulfidy s náběhovými barvami. Jako zdroj titanu přichází v úvahu řada primárních minerálů obsahujících tento prvek. Jde například o rutil a titanit identifikované v těžkém podílu klastických sedimentů ČHP (např. KUMPERA a MARTINEC 1995), o rutil z paleopůdního horizontu pod bazální sedlovou slojí Prokop (Dopita a KRÁLÍK 1971), anebo biotit a minerály skupiny TiO_2 známé z některých vulkanoklastických horizontů (např. DOPITA a KRÁLÍK 1977; JIRÁSEK *et al.* 2017). V tomto konkrétním případě by se mohlo jednat o tonstein sušské sloje č. 20c, situované cca 20 m nad 23. slojí.

Ukončením hornického provozu ve 23. slojí v 15. doubravské kře (v roce 2013) bohužel zanikl zdroj atraktivního mineralogického materiálu (vázaného na karbonátové konkrece v jejím nadloží), který mohl přinést ještě nejedno překvapení. Tento horizont byl výjimečný nejen značnou koncentrací velkých a vnitřně členitých konkrécií ale i pestrou minerální asociací, která rozšířila počet minerálních druhů v pánvi o fluorapatit a anatas.

PODĚKOVÁNÍ

Vznik tohoto článku byl finančně podpořen grantovými projekty MŠMT ČR SGS SP2018/33 a LO1404. Pro výzkum byla využita přístrojová technika Institutu čistých technologií těžby a užití energetických surovin – Projekt udržitelnosti, identifikační kód LO1406. Děkujeme doc. Mgr. R. Škodovi, Ph.D. za změřením Ramanova spektra anatasu, Ing. O. Malkovi za souhlas s využitím makrofotografie vzorku a Mgr. J. Tomanovi za kritické poznámky, které vedly ke zvýšení kvality rukopisu.

LITERATURA

- BANFIELD, J. F., VEBLEN, D. R., SMITH, D. J., 1991: The identification of naturally occurring TiO_2 (B) by structure determination using high resolution electron microscopy, image simulation, and distance-least-squares refinement. – *Am. Mineral.*, 76, 3, 343–353.
- DOPITA, M. (ED.), 1997: Geologie české části hornoslezské pánve. – Ministerstvo životního prostředí České republiky, Praha, 280 p.
- DOPITA, M., AUST, J., 1997: Úvod. – In: M. Dopita (Ed.): Geologie české části hornoslezské pánve, 9–16, Ministerstvo životního prostředí České republiky, Praha.
- DOPITA, M., KRÁLÍK, J., 1971: Křemencový horizont („ganister“) z podloží sloje Prokop v ostravsko-karvinském revíru. – *Sbor. věd. Prací Vys. Šk. báň. v Ostravě, Ř. horn.-geol.*, 17, 2, 71–83.
- DOPITA, M., KRÁLÍK, J., 1977: Uhelné tonsteiny ostravsko-karvinského revíru. – OKD, Ostrava, 213 p.
- EL GORESY, A., CHEN, M., GILLET, P., DUBROVINSKY, L., GRAUP, G., AHUJA, R., 2001: A natural shock-induced dense polymorph of rutile with $\alpha\text{-PbO}_2$ structure in the suevite from the Ries crater in Germany. – *Earth Planet. Sc. Lett.*, 192, 4, 485–495.
- El Goresy, A., Dubrovinsky, L., Gillet, P., Graup, G., Chen, M., 2010: Akaogiite: An ultra-dense polymorph of TiO_2 with seven-coordinated titanium, in shocked garnet gneisses from the Ries Crater, Germany. – *Am. Mineral.*, 95, 5–6, 892–895.
- GABRHELOVÁ, P., OSOVSKÝ, M., MATÝSEK, D., SIVEK, M., JIRÁSEK, J., 2014: Pelokarbonátový horizont nad 22. slojí ve svrchních sušských vrstvách české části hornoslezské pánve. – *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)*, 22, 2, 293–302.

- GRYGAR, R., PTÁČEK, J., WACLAWIK, P., 2006: Násunové deformace variského akrečního klínu ve východní části karvinské dílčí pánve. - In: A. Kožušníkova (Ed.): 6. česko - polská konference „Geologie hornoslezské pánve“, Documenta geonica, 45-50, Institut geoniky AV ČR, Ostrava.
- JIRÁSEK, J., OSOVSKÝ, M., 2012: Millerit a další minerály z pelosideritových konkrecí z Dolu ČSA u Karviné (Česká republika). - Acta Mus. Morav., Sci. Geol., 97, 2, 69-75.
- JIRÁSEK, J., OSOVSKÝ, M., MATÝSEK, D., KURKOVÁ, T., SIVEK, M., 2017: Tonstein sloje 674 spodních sušských vrstev karvinského souvrství (česká část hornoslezské pánve). - Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz (Praha), 25, 2, 191-200.
- KUMPERA, O., DOPITA, M., 1997: Přehled vývoje, stratigrafie a litologie uhlonosného karbonu. - In: M. Dopita (Ed.): Geologie české části hornoslezské pánve, 34-42, Ministerstvo životního prostředí České republiky, Praha.
- KUMPERA, O., FOLDYNA, J., 1997: Tektonická stavba variského strukturního patra. - In: M. Dopita (Ed.): Geologie české části hornoslezské pánve, 114-125. Ministerstvo životního prostředí České republiky, Praha.
- KUMPERA, O., MARTINEC, P., 1995: The development of the Carboniferous accretionary wedge in the Moravian-Silesian Paleozoic Basin. - J. Czech. Geol. Soc., 40, 1-2, 47-64.
- OHSAKA, T., IZUMI, F., FUJIKI, Y., 1978: Raman spectrum of anatase, TiO_2 . - J. Raman Spectrosc., 7, 6, 321-324.
- OSOVSKÝ, M., PAULÍŠ, P., 2013: Fluorapatit ze septáriových puklin pelokarbonátů svrchních sušských vrstev karvinského souvrství (česká část hornoslezské pánve). - Minerál, 21, 3, 225-233.
- ŠUSTA, V., 1932: Dva nové nerosty z karbonských sferosideritů ostravsko-karvinské oblasti. - Věda přír., 13, 306-307.
- TSCHAUNER, O., MA, C., 2017: Riesite, IMA 2015-110a. - CNMNC Newsletter No. 35. Eur. J. Mineral., 29, 149-152.
- VEBR, L., JIRÁSEK, J., HÝLOVÁ, L., SIVEK, M., 2012: Mocnost spodních hrušovských vrstev (namur) v české části hornoslezské pánve. - Geol. výzk. Mor. Slez., 19, 1-2, 118-120.
- WELSER, P., SMUTNÝ, Z., 2008: Nové nálezy minerálů v ostravsko-karvinském revíru. - Minerál, 16, 6, 494-500.