

STRENGIT S PROMĚNLIVÝM OBSAHEM HLINÍKU V GRAFITEM BOHATÝCH HORNINÁCH MOLDANUBIKA NA LOKALITĚ ŠTĚMĚCHY

STRENGITE WITH THE VARIABLE AL-CONTENT FROM THE GRAPHITE-RICH
MOLDANUBIAN ROCKS ON THE ŠTĚMĚCHY LOCALITY

MARKÉTA NOHAVICOVÁ, VÁCLAV VÁVRA

Abstract

Nohavicová, M. & Vávra, V. (2013): Strengit s proměnlivým obsahem hliníku v grafitem bohatých horninách moldanubika na lokalitě Štětěchy. – Acta Mus. Moraviae, Sci. geol., 98, 2, 51-57.

Strengite with the variable Al-content from the graphite-rich moldanubian rocks on the Štětěchy locality

The late fissure mineralization with phosphate minerals was noted in graphitic moldanubian rocks. On the Štětěchy locality is formed by the oldest quartz, strengite, variscite, wavellite and the youngest clay minerals. Variable content of Al (0.0108–0.489 *apfu* Al) in strengite were also detected. In the phosphate minerals is the strengite component prevalent with a regular content up to 1.5 wt. % V₂O₅ (0.03 *apfu* V). The origin of this late mineralization is connected with the weathering of primary feldspars and V-bearing minerals (V-rich muscovite).

Key words: strengite, graphite-rich rocks, graphitic quartzites, Moldanubicum of Western Moravia, Štětěchy.

Markéta Nohavicová – Department of Geological Sciences, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno

Václav Vávra – Department of Geological Sciences, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno; Department of Biology, Faculty of Education, Masaryk University, Poříčí 7, 603 00 Brno; CEITEC – Central European Institute of Technology, Masaryk University

ÚVOD

V Českém masivu najdeme často horniny, které lze označit jako grafitické nebo grafitem bohaté. Nejvýznamnější oblasti výskytu grafitických hornin je moldanubikum a to zejména jeho drosendorfská jednotka (CHÁB *et al.*, 2008).

Grafitické horniny můžeme zařadit do dvou skupin (KŘÍBEK, 1997). První skupinu tvoří grafitické pararuly a kvarcity v asociaci s erlany a amfibolity bez významnější přítomnosti karbonátů. Příkladem je část sušicko-votického pruhu drosendorfské jednotky moldanubika a část západomoravského moldanubika. Na západní Moravě se grafit vyskytuje především v grafitických pararulách až svorech a grafitických kvarcitech. Obsahy grafitu v horninách se pohybují okolo 1,5 %, což je hodnota poměrně nízká (HOUZAR, 1998). Druhou skupinu tvoří oblast Českokrumlovská, kde najdeme asociaci grafitických pararul a erlanů s mramory a amfibolity. Grafitová ložiska tvoří nejméně dvě hlavní grafitonosná pásma v oblasti českokrumlovské série moldanubika (KUŽVART, 1984).

Grafit jevá akumulovaný nejen ve vápenato-silikátových horninách či mramorech, ale především v grafitických rulách drosendorfské jednotky moldanubika také na rakouském území. SCHRAUDER *et al.* (1993) uvádějí lokality jako Elsenreith, Amstall a Zettlitz Wolmersdorf.

V širším okolí Želetavy na západní Moravě (lokality Bitovánky, Štětěchy nebo Lesná) vystupují pruhy grafitických hornin, zejména grafitických kvarcitů, na jejichž trhlínách vznikly pozdní minerální asociace. Jejich vznik je spjat se zvětráváním primárních minerálů metamorfovaných hornin, zejména živců a sulfidů. Mladší mineralizace je tvořena fosfátovými, méně pak síranovými a jílovými minerály. Doposud nebyla věnována patřičná pozornost supergenní (druhotné) fosfátové mineralizaci na lokalitě Štětěchy, která je zde zastoupena geochemicky anomálními varietami strengitu.

GEOLOGICKÁ STAVBA OKOLÍ ŽELETAVY

V horninách západomoravského moldanubika leží na západ od třebíčského masivu dva hlavní pruhy grafitických kvarcitů. Západnější pruh, se zvýšeným obsahem vanadu, se táhne od Želetavy, přes Bitovánky, Lesnou až k Předínu a Štětěchám. Východnější, méně souvislý pruh grafitických kvarcitů, přechází od Jakubova přes Lesonice až k Čechočovicím. Relativně samostatné výskyty grafitických kvarcitů jsou známy z Řehořova, Luk nad Jihlavou a Chlumu (HOUZAR, 1995). Grafitické kvarcité mají temně šedou barvu s jemnozrnnou až středně zrnitou strukturou, se znatelnou foliací a lokálně se objevuje i lineace. Grafit je vločkový o velikosti kolem 3 mm a někdy se koncentruje okolo zrn křemene (HOUZAR & ŠREIN, 2000). Podle KRÍBKA (1997) mají grafity moldanubika izotopické složení v rozmezí -23 až -20 $\delta^{13}\text{C}$ (‰) a grafitické pararuly a kvarcité jsou tak obohaceny o lehký izotop uhlíku. Grafitické horniny drosendorfské jednotky moldanubika jsou koncentrátoři některých vzácnějších prvků jako Ag, V, Y, Cu a B.

Mladší mineralizace v grafitických kvarcitech moldanubika západní Moravy je vázána na trhliny, které podle SEJKORY *et al.* (1999) vznikly důsledkem křehké deformace za nízkých teplot a tlaků. Okolní silimanit-biotitické pararuly nebyly zasaženy alteracemi, a tudíž zůstaly neporušeny.

METODIKA

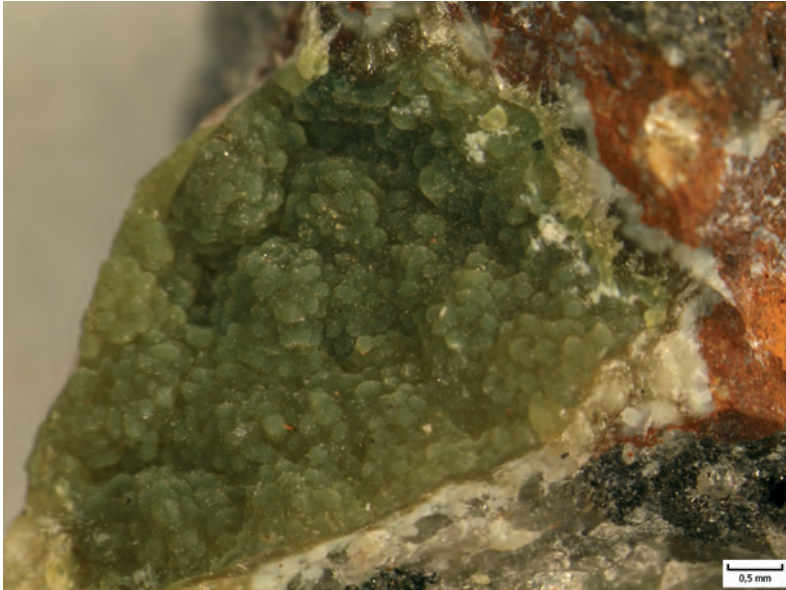
Ke studiu mineralizace byly použity vzorky z lokality Štětěchy, a to ze sbírky Moravského zemského muzea (evidenční číslo: 944 M – studijní, dále značeno jako vzorek 8) a materiál odebraný při terénních pracích v říjnu roku 2012 na téže lokalitě (vzorek 11 a 16).

Rentgenový difrakční záznam práškových vzorků byl proveden na transmisním rentgenovém difraktometru STOE Stadi P při použití záření $\text{CoK}\alpha_1$ ($1,788965 \cdot 10^{-10}\text{m}$), podmínky generátoru 40 kV, 25 mA. Záznam byl načítán v rozsahu 5–80° 2theta. Vyhodnocení záznamu bylo provedeno pomocí softwaru Visual X^{POW}. Mřížkové parametry byly vypočteny Wernerovým algoritmem a jejich zpřesnění pak provedeno metodou nejmenších čtverců.

Chemické složení bylo stanoveno na elektronové mikrosondě Cameca SX 100 (laborať elektronové mikroskopie a mikroanalýzy, Společné pracoviště Ústavu geologických věd PŘF MU a České geologické služby, analyzoval R. Škoda). Měření probíhalo ve vlnové disperzním módu (WDS) za těchto podmínek: urychlovací napětí 15 kV, proud svazku 10 nA, průměr svazku 3 a 5 μm . Pro chemickou analýzu byly použity standardy: P, Ca – fluorapatit, Si, Mn – spessartin, Al – gahnit, V – ScVO_4 , Fe – almandin.

Pozdní mineralizace na lokalitě Štětěchy

Obec Štětěchy leží asi 16 km západně od města Třebíč. Odběr vzorků proběhl na poli, přibližně 500 m j. od vrchu Mařenka a 200 m sv. od Hadí hory. Na lokalitě se vyskytují silně zvětralé úlomky grafitických kvarcitů, místy byly nalezeny úlomky grafitických pararul, ve kterých jsou viditelné grafitové šupinky o velikosti až 2 mm.



Obr. 1. Zelený ledvinový agregát strengitu z lokality Štěměchy (vzorek 16), sběr podzim 2012. Stereomikroskop Olympus SZX 16.

Fig. 1. Green and mammillary aggregate of strengite from Štěměchy localities (sample 16), collected in autumn 2012. Stereomicroscope Olympus SZX 16.



Obr. 2. Světle hnědošedý ledvinový agregát strengitu z lokality Štěměchy, depozitář MZM (944M), vzorek 8. Stereomikroskop Olympus SZX 16.

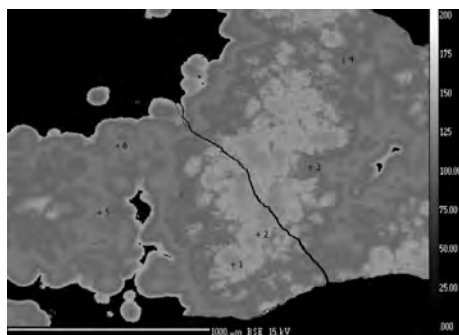
Fig. 2. Light brown and mammillary aggregate of strengite from Štěměchy localities, depository of the Moravian Museum, No. 944M, sample 8. Stereomicroscope Olympus SZX 16.

Ve vzorcích ze sbírky Moravského zemského muzea (MZM) i ze vzorků odebraných v terénu byl pomocí RTG práškové difrakce a chemické analýzy identifikován strengit s proměnlivým podílem variscitové komponenty v asociaci s variscitem, wavellitem, křemenem a jílovými minerály. Tyto minerální asociace narůstají až na výjimky na puklinách, které jsou vyvinuty zřetelně příčně vůči foliaci a lineaci grafitických kvarcitů.

Minerál strengit vytváří ledvinité agregáty olivově zelené až světle zelené (obr. 1) nebo světle šedohnědé (obr. 2) barvy. Variscit byl identifikován pouze na vzorku 11, kde tvořil nazelenalé ledvinité agregáty. Wavellit se vyskytuje ve formě radiálně paprscitých jehlicovitých agregátů zbarvených v odstínech od světle zelené až k temně modré barvě, které narůstají na ledvinité agregáty strengitu.

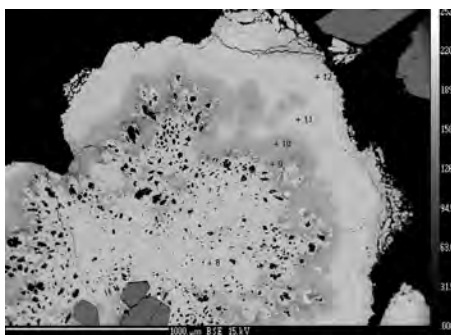
Mřížkové parametry vzorku strengitu z depozitářů MZM (vzorek 8) byly pro prostorovou grupu Pcab spočteny na hodnoty $a = 10,042(3)$; $b = 9,8419(23)$; $c = 8,6989(24)$. Hodnoty jsou v porovnání se standardem uvedeným v mezinárodní databázi JCPDS-ICDD karta č. 33-667, $a = 10,122(1)$, $b = 9,886(1)$, $c = 8,7233(7)$ mírně nižší, v důsledku vyššího obsahu hliníku v jeho struktuře. Mřížkové parametry variscitu ve vzorku 11 poskytly hodnoty: $a = 9,8967(20)$, $b = 9,6682(18)$, $c = 17,190(4)$, což se vzhledem k možné substituci Al/Fe blíží hodnotám uváděným pro typ Messbach v práci SALVADOR, FAYOS (1972): $a = 9,902$, $b = 9,659$, $c = 17,18$.

Studované vzorky strengitu vykazují v elektronovém mikroskopu hroznovitou až kulovitou stavbu, což je dobře patrné na snímku ve zpětně odražených elektronech (obr. 3 a 4). Různé odstíny šedé barvy dokumentují chemickou nehomogenitu analyzovaných agregátů, kdy světlejší místa jsou bohatší strengitovou komponentou ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Stavba je místy pravidelná a železem bohatší části se střídají s polohami bohatšími hliníkem. Z chemických analýz (tabulka 1) vyplývá, že studované fosfátové minerály mohou být klasifikovány výhradně jako strengit. Analyzované podíly Fe odpovídají 52–89 % strengitové komponenty. Ve všech analyzovaných bodech je v aniontové skupině část fosforu zastupována vanadem, jehož množství kolísá v intervalu 0,3–1,5 hm. % V_2O_5 (0,01–0,03 atomu na vzorcovou jednotku). Variscit ze vzorku 11 nebyl chemicky analyzován.



Obr. 3. Agregát strengitu ve zpětně odražených elektronech, body odpovídají analýzám v tabulce 1. Vzorek 16, Štětěchy, sběr podzim 2012, Cameca SX 100, foto R. Škoda.

Fig. 3. The aggregate of strengite in the back scattered electrons, points agree with the analysis in table 1. The sample 16, Štětěchy, collected in autumn 2012, Cameca SX 100, photo R. Škoda.



Obr. 4. Agregát strengitu ve zpětně odražených elektronech, body odpovídají analýzám v tabulce 1. Vzorek 8 z depozitářů MZM (944M), Cameca SX 100, foto R. Škoda.

Fig. 4. The aggregate of strengite in the back scattered electrons, points agree with the analysis in table 1. The sample 8, Štětěchy, depository of the Moravian Museum, No. 944M, Cameca SX 100, photo R. Škoda.

Tabulka 1. Reprezentativní chemické analýzy minerálů variscit - strengit s procentuálním vyjádřením podílu koncových členů. Přepočít proveden na šest atomů kyslíku, voda byla dopočítána podle stechiometrie.

Table 1. The representative chemical analysis of minerals variscite - strengite with the perceptual expression of end-members. The recalculation was performed to basis of six oxygen atoms, the water was recalculated after stoichiometry.

	vzorek 16						vzorek 8					
	bod 1	bod 2	bod 3	bod 4	bod 5	bod 6	bod 7	bod 8	bod 9	bod 10	bod 11	bod 12
P ₂ O ₅	37,789	37,958	37,531	37,915	36,342	37,427	35,497	36,712	40,003	38,822	37,935	38,090
V ₂ O ₅	0,330	0,425	1,483	1,233	1,246	1,470	0,553	0,562	0,383	0,444	0,551	0,562
SiO ₂	0,000	0,000	0,000	0,000	0,055	0,000	0,048	0,081	0,000	0,029	0,000	0,029
Al ₂ O ₃	8,578	8,204	12,934	13,890	10,712	12,308	3,500	4,837	11,123	10,302	4,423	2,982
Fe ₂ O ₃	31,948	32,080	24,771	23,958	26,571	25,521	38,331	36,433	28,389	29,183	36,761	38,098
CaO	0,000	0,000	0,037	0,060	0,072	0,051	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn ₂ O ₃	0,000	0,028	0,000	0,000	0,000	0,037	0,290	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
H ₂ O	19,743	19,745	19,892	20,071	19,194	19,821	18,836	19,250	20,530	20,096	19,557	19,462
suma	98,388	98,440	96,648	97,127	94,192	96,635	97,055	97,875	100,428	98,876	99,227	99,223
P ⁺⁵	0,971	0,976	0,958	0,959	0,961	0,958	0,956	0,968	0,989	0,980	0,984	0,993
V ⁺⁵	0,007	0,009	0,030	0,024	0,026	0,029	0,012	0,012	0,007	0,009	0,011	0,011
Si ⁺⁴	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,002	0,003	0,000	0,001	0,000	0,001
Al ⁺³	0,307	0,294	0,459	0,489	0,394	0,439	0,131	0,178	0,383	0,362	0,160	0,108
Fe ⁺³	0,730	0,733	0,562	0,538	0,624	0,581	0,918	0,854	0,624	0,655	0,848	0,883
Ca ⁺²	0,000	0,000	0,001	0,002	0,002	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn ⁺³	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
H ⁺	3,999	3,999	3,999	3,999	3,999	3,999	3,999	3,999	3,999	3,999	3,999	3,999
suma kat.	2,015	2,011	2,009	2,012	2,010	2,010	2,026	2,013	2,003	2,007	2,003	1,997
strengit	70,4 %	71,4 %	55,0 %	52,4 %	61,3 %	57,0 %	87,5 %	82,8 %	62,0 %	64,4 %	84,1 %	89,1 %
variscit	29,6 %	28,6 %	45,0 %	47,6 %	38,7 %	43,0 %	12,5 %	17,2 %	38,0 %	35,6 %	15,9 %	10,9 %

DISKUSE

V podrobněji studovaných grafitických kvarcitech na západní Moravě je třeba z hlediska diskuse genetických poměrů studované mineralizace zmínit primární minerály s obsahem vanadu. Dominuje vanadový muskovit, ojedinělé jsou akcesorické fáze jako vanadový turmalín (dravit) a V-Ti oxidy (HOUZAR & ŠREIN, 2000; HOUZAR & CEMPÍREK, 2011). I v analýzách grafitických kvarcitů západní Moravy se vanad uvádí ve spojitosti s vanadovým muskovitem zejména z lokalit Bítovány a Lesná.

Druhotné fosfáty z lokality Štěměchy narůstají až na výjimky na pukliny, které jsou vyvinuty zřetelně příčně vůči foliaci a lineaci grafitických kvarcitů. Nejstarším minerálem těchto puklin je křemen, na kterém narůstá krystalizačně mladší strengit. Jeho chemické složení je proměnlivé v závislosti na obsahu hliníku a železa. Rentgenograficky byl identifikován i variscit a nejmladším zjištěným fosfátem je radiálně paprscitý wavellit. Zjištěná fosfátová mineralizace má poměrně jednoduchý chemismus. U strengitu byla ověřena zcela pravidelná přítomnost až 1,5 hm. % V₂O₅.

Fosfátová mineralizace z lokality Štěměchy je srovnatelná svou genezí s asociací fosfátů z pestré skupiny moldanubika u Čížové (SEJKORA *et al.*, 2011). Mineralogicky jsou pukliny u Štěměch výrazně chudší, nicméně shodují se v malém, ale pravidelném zastoupení vanadu v některých minerálech (u Čížové zejména variscit II a wavellit).

Na odebraném vzorku silně rozpukaného grafitického kvarcitu z lokality Štětěchy byla patrná zelená slída muskovitového typu a přítomnost vanadu byla v pozdní fosfátové mineralizaci prokázána. Lze tedy předpokládat, že vanad mohl pocházet právě z primárního vanadového muskovitu. Téměř všechny vzorky fosfátů vytvářejí ledvinité agregáty často v odstínech zelené a modrozelené barvy. Obsah vanadu je patrně příčinou zbarvení těchto fosfátů (BOUŠKA & POVONDRA, 1969).

Je patrné, že podstatnou roli při vzniku fosfátové mineralizace sehrály rovněž živce. Byla prokázána přítomnost rozložených živců v podobě jílových minerálů v asociaci zejména se strengitem. Vznik puklinové fosfátové mineralizace v metamorfovaných grafitových horninách tak pravděpodobně souvisí s alteracemi živců, neboť právě živce mohou představovat rezervoár určitého podílu fosforu (SEJKORA *et al.*, 1999, SEJKORA *et al.*, 2011).

ZÁVĚR

Grafitické horniny moldanubika se na západní Moravě vyznačují jednoduchou minerální asociací, což platí zejména pro grafitické kvarcitty. Geochemicky stojí za zmínku pouze zvýšený obsah fosforu a lokálně též vanadu, naopak velmi chudé jsou sírou.

Poměrně pestrá fosfátová mineralizace v okolí Želetavy je reprezentována nálezy chemicky proměnlivého strengitu a wavellitu. Zvýšené obsahy vanadu v grafitických kvarcitech západní Moravy zřejmě způsobují zonální až celistvé zbarvení nalezených fosfátů. Minerál strengit je poměrně hojně zastoupen také na lokalitě Štětěchy. Chemické složení ukazuje na kolísavý podíl hliníku a železa ve fosfátech, převládající strengitová komponenta je zastoupena až 89 %. Vznik této pozdní puklinové mineralizace souvisí především s alterací živců v hornině a také primárních vanadem bohatých minerálů (muskovit). Pravidelná příměs V_2O_5 ve strengitu nepřesahuje 1,5 hm. %.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla v rámci CEITEC – Středoevropského technologického institutu s pomocí výzkumné infrastruktury financované projektem CZ.1.05/1.1.00/02.0068 z Evropského fondu regionálního rozvoje. Práce vznikla za částečné podpory projektu „Partnerská síť pro spolupráci a aplikace v geoenvironmentálních a geotechnických oborech“ CZ.1.07/2.4.00/31.0019.

LITERATURA

- BOUŠKA, V., POVONDRA, P., 1969: Studium některých československých barevných wavellitů. – *Časopis pro mineralogii a geologii*, Geologický ústav ČSAV, **14**, 2, 205–210. Praha.
- HOUZAR, S., 1995: Grafitické kvarcitty s vanad obsahujícími minerály v moravském moldanubiku. – *Zpr. geol. Výzk. Morav. Slez.*, **2**, 89–90. Brno.
- HOUZAR, S., 1998: Přehled minerálů z grafitických hornin na západní Moravě. – *Minerál*, **6**, 5, 335–339. Brno.
- HOUZAR, S., CEMPÍREK, J., 2011: Akcesorický schreyerit ve vanadem bohatém grafitickém kvarcitu z Bitováněk (moldanubikum, západní Morava). – *Acta Mus. Morav., Sci. geol.*, **96**, 2, 35–43. Brno.
- HOUZAR, S., ŠREIN, V., 2000: Variation in chemical composition of V-bearing muscovite during metamorphic evolution of graphitic quartzites in the Moravian Moldanubicum. – *J. Czech. Geol. Soc.*, **45**, 1–2, 143–148. Prague.
- CHÁB, J., BREITER, K., FATKA, O., HLADIL, J., KALVODA, J., ŠIMŮNEK, Z., ŠTORCH, P., VAŠÍČEK, Z., ZAJÍC, J., ZAPLETAL, J., 2008: Stručná geologie základu Českého masivu a jeho karbonského a permského pokryvu. – Česká geologická služba, Praha. 284 stran.
- KŘÍBEK, B., 1997: Uhlíkaté formace Českého masivu a jejich mineralizace. – ČGS. Praha.

- KUŽVART, M., 1984: Ložiska nerudných surovin. - Academia. Praha.
- SALVADOR, P. S., FAYOS, J., 1972: Some aspectsof the structural relationship between "Messbach-type" and "Lucin-type" variscites. - *American Mineralogist*, **57**, 36-44.
- SEJKORA, J., CÍCHA, J., JEBAVÁ, I., 2011: Minerální asociace fosfátů z Čížové u Pisku (Česká republika). - *Bull. mineral-petrolog. Odd. Nár. Muz.*, **19/1**, 1-26. Praha.
- SEJKORA, J., HOUZAR, S., ŠREIN, V., 1999: Vanadový wavellit a variscit z puklin grafitických kvarcitů na západní Moravě. - *Bull. mineral-petrolog. Odd. Nár. Muz.*, **7**, 197-204. Praha.
- SCHRAUDER, M., BERAN, A., HOERNES, S., RICHTER, W., 1993: Constraints on the Origin and the Genesis of Graphite-Bearing Rocks From the Variegated Segue of the Bohemian Massif (Austria). - *Mineralogy and Petrology*, **49**, 3-4 , 175-188. Wien.