

Historická těžba pelosideritů na lokalitě Koryčanská cesta u Moravan, jižní Chřiby

Historical mining of pelosiderites at the locality Koryčanská cesta near Moravany, southern part of the Chřiby Mts.

ZDENĚK DOLNÍČEK^{1)*}, LADISLAV KANDRNÁL²⁾, JANA ULMANOVÁ¹⁾, ESTER VRATISLAVSKÁ³⁾
A PAVEL HOJAČ⁴⁾

¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9,

*e-mail: zdenek_dolnicek@nm.cz

²⁾Kameňák 145, 696 50 Moravany u Kyjova

³⁾Vlastivědné muzeum, Palackého 70, 697 01 Kyjov

⁴⁾Komenského 740, 697 01 Kyjov

DOLNÍČEK Z, KANDRNÁL L, ULMANOVÁ J, VRATISLAVSKÁ E, HOJAČ P (2019) Historická těžba pelosideritů na lokalitě Koryčanská cesta u Moravan, jižní Chřiby. Bull Mineral Petrolog 27(2): 304-316 ISSN 2570-7337

Abstract

The locality Moravany - Koryčanská cesta represents a small occurrence of pelosiderite concretions, which have been mined for production of iron in 19th century. The host rock environment is formed by green-grey to dark grey claystones of the Rača Unit (Flysch Belt of the Western Carpathians). The pelosiderites are formed by fine-grained siderite to manganese-rich siderite containing disseminated detrital material. Grains of carbonate are zoned with increasing Fe/Mn ratio from core to rim; on the rim itself there is sometimes present a thin zone enriched in Mg. In addition, a concretion of phosphorite was found in association with pelosiderites. It is formed by carbonate-fluorapatite enclosing some detrital material. Both pelosiderite and phosphorite also contain accessory pyrite with elevated contents of Ni (up to 3.9 wt. %), Co (up to 1.2 wt. %) and sometimes also Hg and Pb (up to 0.5 wt. %); the occurrence of rare chalcopyrite was also found. Pelosiderites and phosphorite are product of early diagenetic processes operating in unconsolidated host clayey deep-sea sediments. The material source of this mineralization was in both detrital and authigenic components of host sediments, which were remobilized by pore fluids under reducing conditions associated with shallow burial. The geochemical signature suggests that material resembling oceanic manganese nodules could have participated during formation of the studied mineralization.

Key words: pelosiderite, phosphorite, Mn-rich siderite, chemical composition, Flysch belt, Western Carpathians, Chřiby Mts.

Obdrženo 24. 9. 2019; přijato 7. 11. 2019

Úvod

Pelokarbonáty Fe a Mn představují prakticky jedinou v minulosti prokazatelně ekonomicky dobývanou rudní surovinu v oblasti české části flyšového pásma Západních Karpat. Jejich výskyty jsou vázány zejména na jílovci bohaté členy sedimentárních sekvencí prakticky všech tektonických jednotek karpatského flyše (Burkart 1953; Roth, Matějka 1953; Bernard et al. 1981; Dziubińska, Narębski 2004; Matýsek, Bubík 2012). Pelosideritové železné rudy byly těženy na řadě míst, a i když jejich kvalita často nebyla vysoká, velkou měrou přispěly k industrializaci Moravy v průběhu 18. a 19. století. Nejrozsáhlejší byla těžba pelosideritů ve slezské jednotce, jež se stala základem vzniku hutního průmyslu na Ostravsku (Roth, Matějka 1953). V menší míře byly pelosideritové železné rudy těženy (a také hutnický zpracovávány) i na Bojkovicu (bělokarpatská jednotka), Bystřicku (račanská jednotka), Kyjovsku (račanská a ždánická jednotka) a dalších místech. Pelokarbonátové manganové rudy se v karpatském flyši vyskytují nepoměrně vzácněji a jejich praktický

význam byl jen velmi malý (např. Liebus 1925).

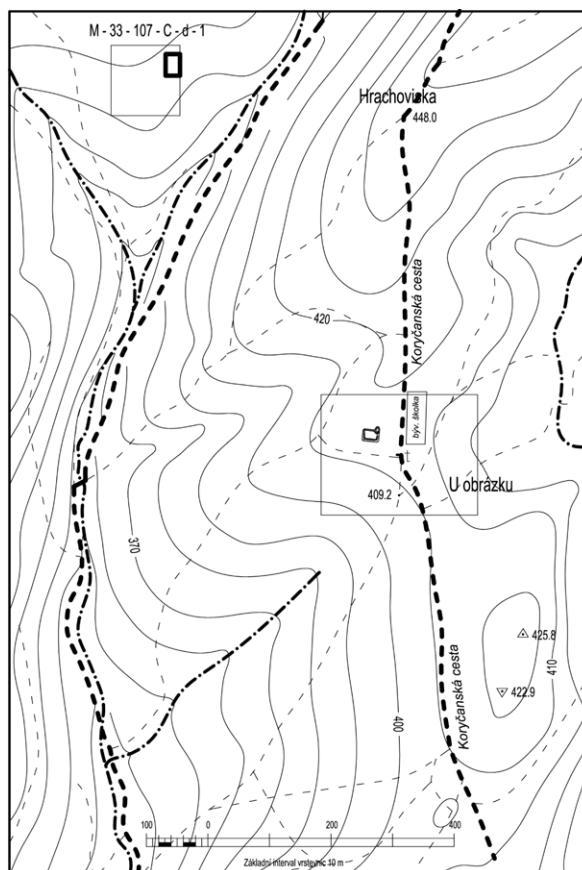
V blízké oblasti Ždánického lesa byly pelosideritové železné rudy v minulosti těženy zejména na Strážovském vrchu u Strážovic (Burkart 1953), kde jsou v terénu stále patrná zasutá ústí štól a zbytky hald, na nichž lze i dnes běžně nalézt zvětralé vzorky železných rud. Pelosiderity byly podle historických údajů těženy i na řadě dalších míst v Chřibech; přesná lokalizace těchto méně významných těžebních míst však většinou ve starších literárních zdrojích není nijak blíže specifikována.

Při terénní pochůzce v dubnu 2019 se autorům předloženého pojednání podařilo identifikovat jedno takové drobnější historické těžební místo, na němž byly nalezeny i vzorky čerstvé nezvětralé rudy. Vzhledem k nečetnosti lokalit tohoto typu a obecně malé moderní prozkoumanosti pelokarbonátů v zájmové oblasti jsme znovuobjevené lokalitě a zejména pak zde nalezeným vzorkům věnovali detailnější pozornost. Získané nové poznatky předkládáme v této práci.

Terénní situace a přehled dosavadních poznatků

Lokalita, z níž pocházejí analyzované vzorky, se nachází v jižní části Chřibů, přibližně 8 km severovýchodně od Kyjova, v katastru obce Moravany. V zalesněném terénu severně od obce je dodnes využívaná stará hřebeni-ová komunikační tepna, která nese již v nejstarších mapách pojmenování Koryčanská cesta. Tato cesta prochází z jihu od Josefínského dvora, přes Zavadilku až po Češky, které jsou situovány nad Koryčany. Asi 1.4 km severně od Josefínského dvora se na hřebeni kopce nachází místo, které podle usazeného kříže s obrázkem Panny Marie nese název U obrázku (obr. 1,2). Poblíž tohoto místa byly v roce 2012 objeveny (L. Kandrnál) pozůstatky důlní činnosti (GPS: N 490417.7; E 0171050.5; ±10m). Montánní objekt se nachází v nadmořské výšce přibližně 410 m n. m. a je vzdálen zhruba 35 m západním směrem od zmíněné Koryčanské cesty a 12 m severně od lesní cesty, která od páteřní komunikace odbočuje západním směrem. Terén se tu svažuje mírně k jihu. Na místě lze pozorovat situaci, kdy důlní činnost porušila shluky starých komunikačních tras a tím posunuje důlní činnost na časové ose až za zánik těchto komunikací.

Na místě se nachází malá čtverhranná výsypka, která má v severovýchodním rohu propadlinu po rumpálovém dolu (obr. 3a). Výsypka má rozměry 11 × 13 m (S-J; V-Z) a její výška kolísá mezi 0.5 a 1.4 m. Její objem lze odhadnout na cca 90 m³. Konkávní relikt po dolu má rozměry 5.5 × 3 m a jeho hloubka se pohybuje okolo 1.4 m (obr. 3a). Východně od důlního díla, přesně v místě, kde se stýkají zmíněné komunikace, byla na jaře roku 2019 objevena autory textu malá hromada vytěženého materiálu připraveného na odvoz do hutí (obr. 3b). Odhadovaný objem materiálu této rudní haldičky je cca 4 m³.



Obr. 1 Topografická situace studované lokality.

Zhruba o 70 m severně se nachází ještě jeden prospekční důlní objekt, který vykazuje podobné uspořádání jako výše charakterizované dílo (důl, výsypka, skládka vytěženého materiálu), ale tento je oproti popisovanému hlavnímu objektu daleko skromnější.

Podnět k prospekční činnosti a k těžbě rud v okolí Kyjova, respektive na strážovickém a věteřovském katastru, dal v roce 1839 hrabě Jindřich Larisch - Mönnich, který zamýšlel využít zdejší produkci pro svou huť, která stála v Bojkovicích (Kruťa 1947; Chylík 1953). Pro tuto huť probíhalo dolování mezi lety 1839 - 1847, kdy byla těžba zastavena. Zásoba rud byla prodána v roce 1853 Emanuelu Uhligovi, který zřídil ve Strážovicích vysokou pec, jež byla v provozu do roku 1859. Důvodem uzavření byl nedostatek rud a také kvalitního uhlí pro tavbu.

Mezi lety 1853 - 1859, kdy byla v provozu huť, probíhaly v okolí pokusy o nalezení dalších nových ložisek železných rud. Právě do tohoto období spadá i prospekční činnost na katastrech Moravan a sousedních Čeložnic. O výsledcích této prospekce informuje Turlei (1858). V článku zmiňuje jednotlivá místa prospekce a těžby. O námi identifikované lokalitě autor píše (volný překlad z němčiny): „... nachází se na cestě do Koryčan, na vrcholu pohoří odchylný výskyt. Zde se otevřela šest sáhů hluboká svislá šachta, která je vyhloubena v jilu, a na jejímž dně se nalézá v téměř horizontální poloze ložisko rudy. Toto ložisko se střední mocností od 6 do 12 palců se skládá ze tří jednotlivých rudních poloh o síle 2 až 4 palce, které jsou od sebe navzájem odděleny jílem o mocnosti 3 až 4 palců. Výše uvedená mocnost ložiska není v žádném případě konstantní. V mnoha místech klesá až na 3 palce, a to tak, že nejdříve zmizí nejsvrchnější vrstva rudy a pak zpravidla také střední, zatímco nejspodnější vrstva, po-



- - Lesní zpevněná komunikace
- - - - - Lesní nezpevněná komunikace
- · - · - · - Potoční síť
- — — — — Vrstevnice (výškopis po 10 m)

Poznámka:
Zdigitalizovaný výřez ze základní mapy 1:10 000
mapový list M - 33 - 107 - C - d - 1
mapováno v roce 1960

kud se ložisko sledovalo, zůstává vždy zachována. Právě stejným způsobem získává rudní poloha na jiných místech pak znovu svou původní mocnost - obě vrchní rudní polohy se opět objeví. Ložisko se uklání zpočátku zcela nevysvětlitelně na severozápad, mění pak ale náhle tento sklon do strmějších 40°, při směru h 11. Tento zajímavý výskyt byl vytěžen ve směrné délce asi 15 sáhů. Ruda je silně rozpučána. Podél trhlin je až do hloubky několika čárek železná ruda hnědočerveně zbarvená, zatímco nerozpučené kusy mají uvnitř čerstvě šedé nebo bílé zbarvení. Ono načervenalé zbarvení pochází z přeměny na limonit.“

Z předešlého vyplývá, že zde byla šest sáhů hluboká šachta a na ni navazovala 15 sáhů dlouhá chodba. Můžeme tedy hovořit o hloubce dolu kolem 11 metrů a 27 metrů dlouhé navazující sledné štolé. Ve stejném článku je i zmínka o starších těžebních pokusech (Pardusy) a nezkoumaných ložiscích rud z katastru Moravan u Kyjova.

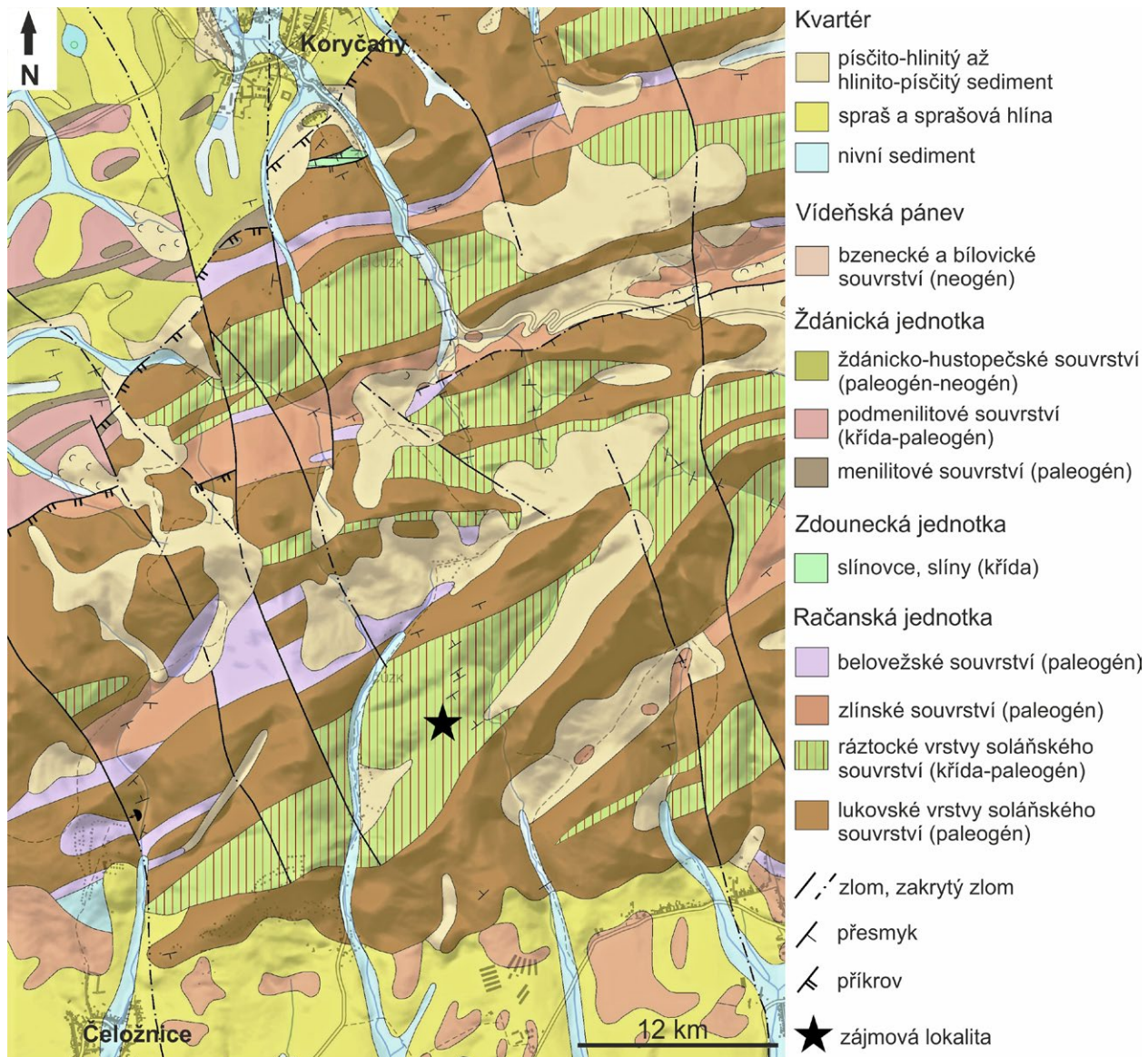
Další starší zpráva, která se dá s naší lokalitou spojit, pochází z pera Hauera (1863). Autor čerpá z článku Turleie (1858), ale závěrem nás informuje o chemických rozbořech rud moravských, které s největší pravděpo-

dobností pocházejí z našeho důlního díla:

„... železná ruda z těžby svobodného pána z Reichenbachu, analýza od stejného:

siderit z Moravan u Kyjova dal ve 100 dílech		
nerozpustné	19.75	22.46
železo	36.60	33.36
karbonátový vápník	3.42	12.88
karbonátový hořčík	0.63	3.90“.

Geologicky se zájmová lokalita nachází v horninách račanské jednotky karpatského flyše, nedaleko jejího tektonického kontaktu s jednotkou ždánickou (obr. 2). Podle geologické mapy 1:50000 je lokalita situována v ráztockých vrstvách soláňského souvrství (obr. 2). Materiál, jímž je tvořena haldovina na zájmové lokalitě, je dominantně tvořen šedo zeleným, méně často až šedočerným nevápnitým jílem. V akcesorickém množství se v jílu vyskytují drobné ostrohranné úlomky soudržných (nedrobivých) zelenavě zbarvených nevápnitých pískovců obsahujících jen minimální množství tmelu. Zjištěné litologické charakteristiky (včetně výskytu pelosideritů) odpovídají horninové náplni výše zmiňovaných ráztockých vrstev (srov. Buday et al. 1963; Stráník 1993; Chlupáč et al. 2002).



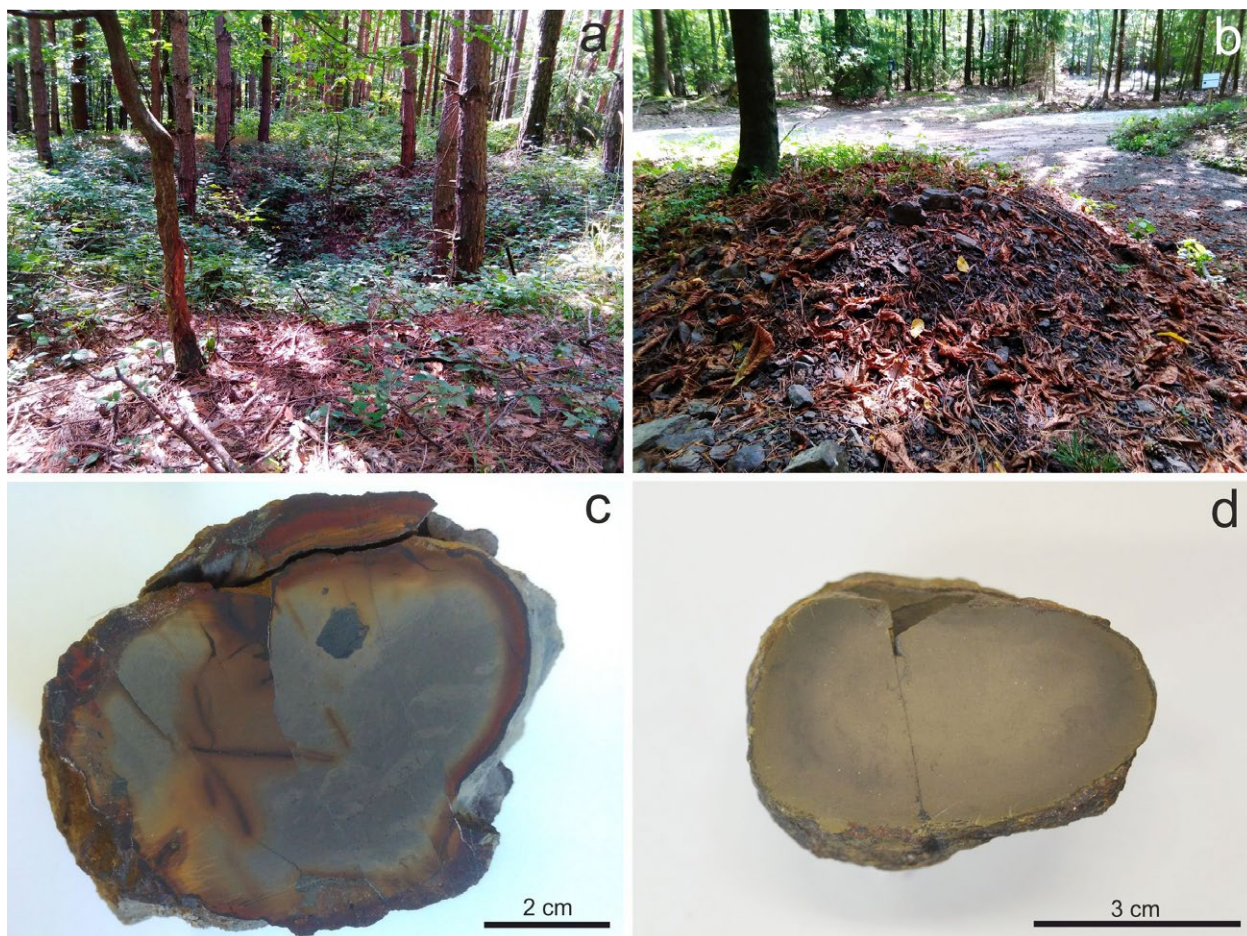
Obr. 2 Geologická pozice studované lokality. Podkladová mapa převzata a upravena z elektronické verze geologické mapy 1:50000 (www.geology.cz).

Materiál a metodika

Všechny detailněji studované vzorky byly odebrány autory této práce na lokalitě v dubnu 2019. Vzorky pocházely z výše zmíněné malé rudní haldičky situované přibližně 30 metrů jihovýchodně od dochované prohlubně po těžbě. Ze vzorků byly následně diamantovou pilou vyřezány makroskopicky zajímavější nezávětralé partie a z nich byly autory zhotoveny naleštěné zalévané preparáty. Dokumentace zhotovených nábrusů v odraženém světle byla provedena na odrazovém polarizačním mikroskopu Nikon Eclipse ME600.

Následně byly nábrusy potaženy uhlíkovým filmem o tloušťce 30 nm a studovány na elektronové mikroskopě Cameca SX-100 v laboratoři Mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze. Na přístroji byly pořízeny snímky ve zpětně odražených elektronech (BSE), provedena identifikace jednotlivých fází pomocí energiově disperzních (EDS) spekter a kvantitativně měřeno chemické složení vybraných fází ve vlnově disperzním (WDS) modu. Při bodových analýzách karbonátů, apatitů a fylosilikátů bylo použito urychlovací napětí 15 kV, proud svazku 5 nA (karbonáty), respektive 10 nA (apatit, fylosilikáty) a defokusaný elektronový svazek o průměru 4 μm (karbonáty), respektive 2 μm (apatit, fylosilikáty). Ve všech analýzách fylosilikátů byly měřeny obsahy Al, Ba, Ca, Co, Cu, Cl, Cr, Cs, F, Fe, K, Mg, Mn, N, Na, Ni, P,

Pb, Rb, Si, Ti, V a Zn, v apatitech Al, As, Ba, Ca, Ce, Cl, F, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, S, Si, Sr, Y a Zn a v karbonátech Ba, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, P, Pb, S, Si, Sr a Zn. Použité analytické čáry a standardy: albit (NaK α), almandin (AlK α , FeK α), apatit (PK α), baryt (BaL β), BN (NK α), celestín (SK α , SrL β), CePO $_4$ (CeL α), Co (CoK α), Cr $_2$ O $_3$ (CrK α), Cs-sklo (CsL α), diopsid (MgK α), halit (ClK α), chalkopyrit (CuK α), klinoklas (AsL α), LiF (FK α), Ni (NiK α), Rb-Ge-sklo (RbL α), rodonit (MnK α), sanidin (KK α), TiO $_2$ (TiK α), V (VK α), vanadinit (PbM α), wollastonit (CaK α , SiK α), YVO $_4$ (YL α) a zinkit (ZnK α). Při bodových analýzách sulfidů bylo použito urychlovací napětí 25 kV, proud svazku 20 nA a průměr elektronového svazku 1 μm . V sulfidech byly měřeny obsahy Ag, As, Au, Bi, Cd, Cl, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, In, Mn, Ni, Pb, S, Sb, Se, Sn, Te a Zn. Použité standardy a analytické čáry: Ag (AgL α), Au (AuM α), Bi $_2$ Se $_3$ (BiM β), CdTe (CdL α), Co (CoK α), CuFeS $_2$ (CuK α , SK α), FeS $_2$ (FeK α), GaAs (GaL α), Ge (GeL α), HgTe (HgL α), InAs (InL α), Mn (MnK α), NaCl (ClK α), NiAs (AsL β), Ni (NiK α), PbS (PbM α), PbSe (SeL β), PbTe (TeL α), Sb $_2$ S $_3$ (SbL α), Sn (SnL α) a ZnS (ZnK α). Měřicí časy na píku se pohybovaly mezi 10 a 30 s (pro dusík 150 s), měřicí časy pozadí trvaly polovinu času měření na píku. Načtená data byla přepočítána na hm. % s použitím standardní PAP korekce (Pouchou, Pichoir 1985). Obsahy měřených prvků, které nejsou uvedeny v níže uvedených tabulkách, byly ve všech případech pod mezí stanovitelnosti.

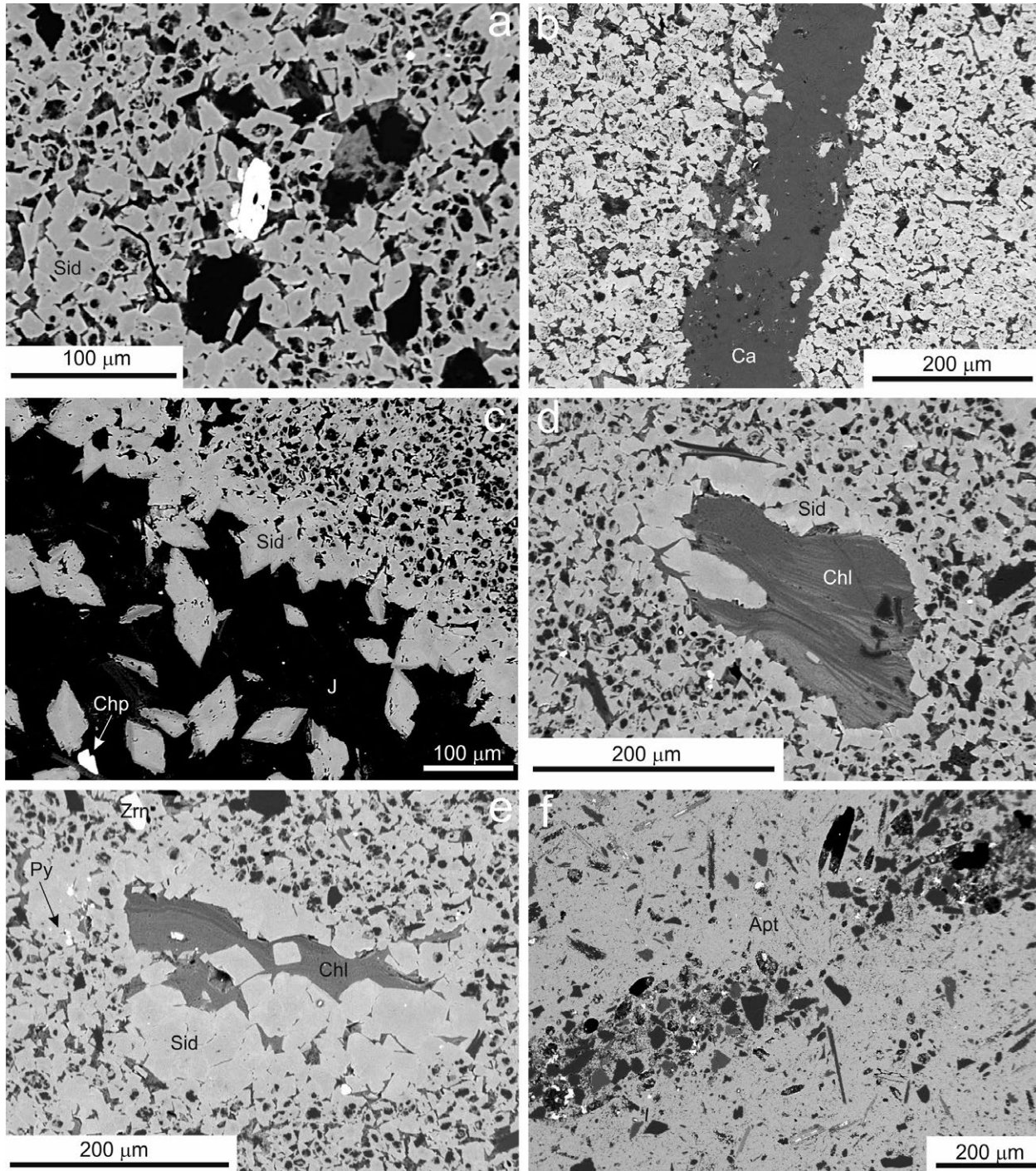


Obr. 3 Terénní situace na lokalitě a makroskopický vzhled odebraných vzorků. a - dochovaná terénní prohlubeň po dolu, stav ze září 2019, foto L. Kandrnál. b - rudní haldička u křižovatky lesních cest, stav ze září 2019, foto L. Kandrnál. c - příčný řez pelosideritovou konkrecí KC-1 s dobře patrnou barevnou nehomogenitou vlastní hmoty pelosideritu, tmavou inkluzí jílovce, zonální hnědou až černou zvětrávací kůrou na povrchu a vlasovými kalcitovými žilkami. Foto J. Ulmanová. d - příčný řez fosforitovou konkrecí KC-3. Foto J. Ulmanová.

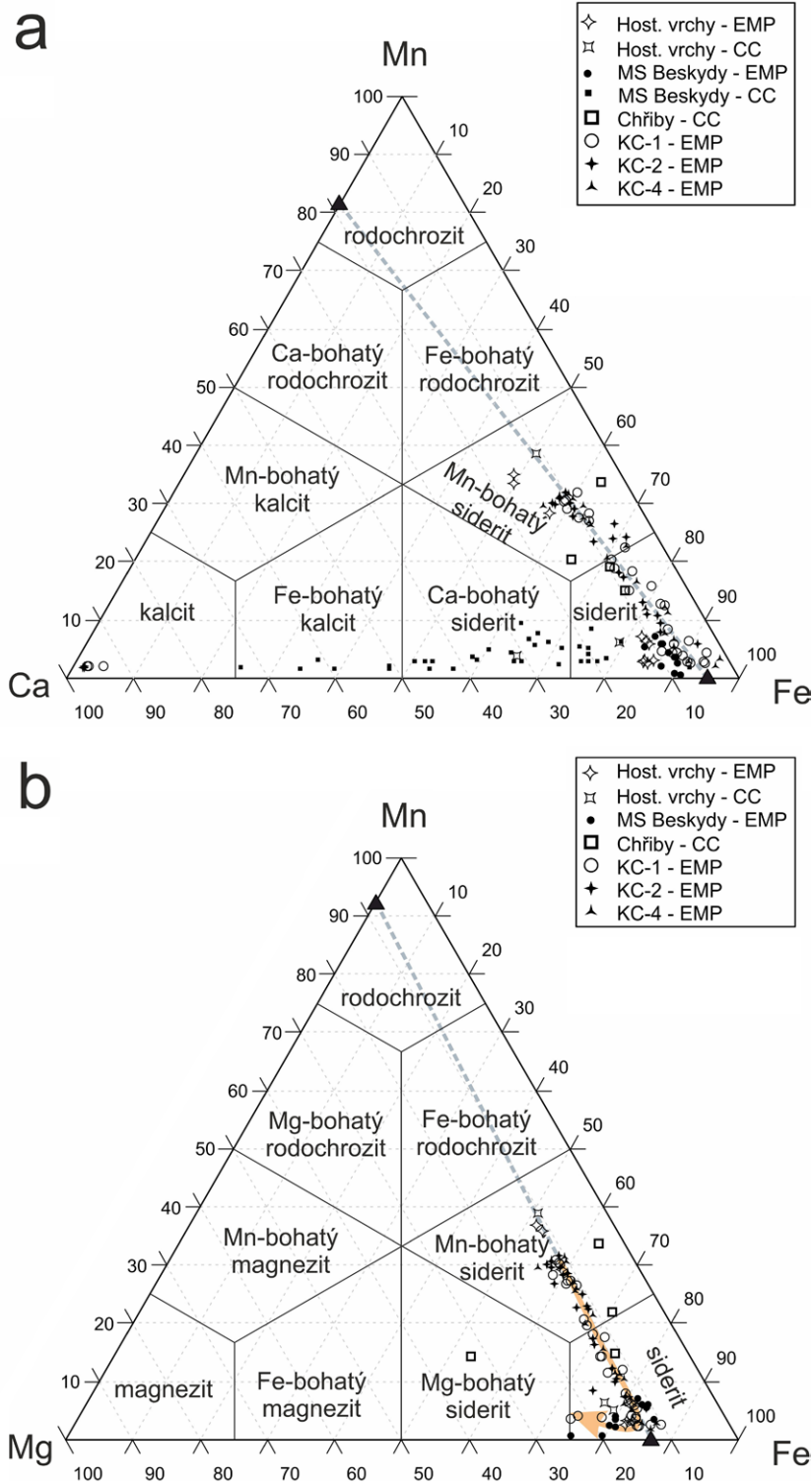
Mineralogická charakteristika odebraných vzorků

K podrobnějšímu mineralogickému studiu byly vybrány čtyři vzorky. Ve všech případech jde o oválné až kulovité konkrce o velikosti 5 - 12 cm. Tři z nich (KC-1, -2, -4) mineralogicky odpovídají pelosideritům, jeden (KC-3) lze označit jako fosforit. Pelosiderity mají na povrchu maximálně 1 cm mocnou zonální kůru, tvořenou supergenními produkty, která ze vzorků při rozbíjení snadno

odpadává (obr. 3c). Vnější část této zvětrávací kůry má černou barvu a při reakci s vařící 10% kyselinou chlorovodíkovou vyvíjí chlor, což nasvědčuje přítomnosti oxidických minerálů výšemocného manganu. Vnitřní část kůry má rezavou barvu a obsahuje převahu železa ve formě „limonitu“. Vlastní nenavětralá pelosideritová hmota má tmavošedou barvu; někdy je patrné nerovnoměrné vybarvení, charakterizované žíháním či neostrými vzájemnými



Obr. 4 Minerální asociace a stavba studovaných vzorků na BSE snímcích. a - sideritová (Sid) hmota pelosideritu vzorku KC-4 uzavírající pyritizovanou fosilii (jehlice houby?, světlá). b - kalcitová žilka (Ca) protínající sideritovou matici vzorku KC-2. c - kontakt sideritové matrice a jílovcové inkluze (J) ze vzorku KC-1. V jílovcu jsou uzavírány automorfně omezené krystaly sideritu a ojedinělé zrná chalkopyritu (Chp). d, e - lemy hrubozrnějšího sideritu kolem agregátů chloritu (Chl) se zřetelnou „vrstevnatou“ stavbou. Světlejší partie chloritu jsou bohatší draslíkem. Vzorek KC-4. Py - pyrit, Zrn - zirkon. f - neprůběžná poloha bohatší detritickými fázemi (tmavé) ve fosforitu vzorku KC-3 tvořeném převážně karbonát-fluorapatitem (Apt). Bílá zrna patří pyritu. Všechny snímky Z. Dolníček.



Obr. 5 Projekce chemického složení sideritu a kalcitu v klasifikačních diagramech Trdličky a Hoffmana (1975). a - diagram Ca-Mn-Fe; b - diagram Mg-Mn-Fe. Šedé čárkované linie znázorňují lineární trendy definované distribucí dat ze studované lokality, plnými trojúhelníčky je indikováno chemické složení hypotetických krajních koncových členů (viz text). Oranžová šipka indikuje vývoj chemismu karbonátu během krystalizace. Pro porovnání jsou vynesena i publikovaná data k chemismu sideritů, resp. pelosideritů z oblasti Chřibů (ždánická jednotka), Hostýnských vrchů (račanská jednotka) a Moravskoslezských Beskyd (slezská jednotka). Srovnávací data jsou převzata z prací Burkarta (1953), Rotha a Matějky (1953), Kropáče (2005), Polácha et al. (2008), Zmeškalové (2010), Buriánka et al. (2011) a Urubka (2016). EMP - data z elektronové mikrosondy, CC - celková chemická analýza pelosideritu.

kových diagramech (obr. 5) definuje zřetelné lineární trendy. Jejich přítomnost svědčí o tom, že zjištěnou variabilitu v chemismu můžeme interpretovat ve smyslu jednoduchých binárních směsí, tj. jako různě směsí dvou komponent s vzájemně odlišným chemickým složením. Z trendů je patrné, že s rostoucím obsahem Fe roste obsah Mg, zatímco obsah Ca v karbonátu klesá. To nasvědčuje nestejným obsahům Mg a Ca v obou mísících se koncových členech (reprezentovaných v našem případě sideritem a rodochrozit), jinými slovy přednostní vazbě magnezitové komponenty na siderit a kalcitové komponenty na rodochrozit (obr. 5). Zároveň existence lineárních trendů svědčí o neměnném zdroji matečných fluid a neměnnosti, případně pozvolném kontinuálním vývoji fyzikálně-chemických parametrů při krystalizaci (např. Eh, pH, teplota) během vzniku většiny karbonátové hmoty studovaných konkrécí. Z popsaných trendů vybočují hořčíkem nejbohatší složení z nejmladších zón sideritových krystalů na kontaktu s jílovcem, což indikuje buď výraznou změnu ve složení matečných fluid a/nebo výraznou změnu termodynamických podmínek panujících při krystalizaci, k nimž došlo až v samotném závěru krystalizace sideritových konkrécí.

Apatit je dominantní autigenní minerální fáze ve fosforitové konkreci KC-3. V elektronovém mikroskopu je v nábrusu patrná kompozičně uniformní apatitová hmota, uzavírající drobné částice klastické příměsi (obr. 4f). S výjimkou výše zmíněné klasty bohatší laminy (obr. 4f) je klastická příměs v apatitu rozptýlena dosti homogenně. Hranice jednotlivých zrn apatitu, případně jeho chemická zonálnost nejsou viditelné. Zřetelně patrný je však jemně porézní charakter apatitové výplně, přičemž drobné póry okrouhlého tvaru neobsahují žádnou druhotnou minerální výplň.

Chemické složení apatitu bylo studováno pomocí 10 bodových WDS analýz (tab. 2). Chemismus je velmi homogenní bez ohledu na pozici analyzovaného místa v rámci konkrece. S ohledem na výraznou nestechiometrii získaných analýz byly koeficienty empirického vzorce přepočítány na základě pěti atomů kovů v pozici vápníku (tab. 2; srov. Kropáč et al. 2017). Vápník je v malé míře substituován zejména železem (0.6 - 1.2 hm. % FeO; 0.04 - 0.09

apfu Fe), manganem (0.3 - 0.8 hm. % MnO; 0.02 - 0.06 *apfu* Mn), sodíkem (0.0 - 0.6 hm. % Na₂O; 0.00 - 0.10 *apfu* Na), stronciem (0.1 - 0.3 hm. % SrO; ~0.01 *apfu* Sr) a draslíkem (0.1 - 0.3 hm. % K₂O; 0.01 - 0.03 *apfu* K); nejasná je pozice zvýšeného Al (0.6 - 1.5 hm. % Al₂O₃; 0.07 - 0.16 *apfu* Al), která může pocházet i ze submikroskopických inkluzí jílových minerálů. Fosfor je v malé míře zastupován sírou (0.2 - 0.4 hm. % SO₃; ~0.02 *apfu* S), arsenem (max. 0.3 hm. % As₂O₅; 0.02 *apfu* As) a snad i křemíkem (0.5 - 2.0 hm. % SiO₂; 0.04 - 0.17 *apfu* Si), který však může být spolu s Al vázán i v inkluzích jílových minerálů. Obsahy aniontů v pozici fosforu jsou ve všech provedených analýzách systematicky deficitní, což by nasvědčovalo přítomnosti zvýšených obsahů CO₂. Modelový dopočet na bázi P+As+S+Si+C = 3 *apfu* nasvědčuje přítomnosti 0.7 - 1.7 hm. % CO₂, odpovídající 0.09 - 0.20 *apfu* C (tab. 2). Analýzy dále ukázaly 0.96 - 1.20 *apfu* F; nadhodnocené obsahy nad 1 *apfu* mohou být zapříčiněny nevhodnou orientací analyzovaných zrn (Stormer et al. 1993). Obsahy Cl jsou ve všech analýzách pod limitem stanovitelnosti. Studovaný apatit tedy můžeme na základě jeho chemického složení označit jako **karbonátovým anionem bohatý fluorapatit**. Níz-

ké analytické sumy všech získaných analýz (94 - 96 hm. % po odpočtu ekvivalentu kyslíku za fluor a dopočtu CO₂; tab. 2) pravděpodobně souvisejí s jemně porézním charakterem studované fáze.

Pyrit je akcesoricky přítomen v pelosideritech i ve fosforitu v podobě izolovaných vtroušených drobných zrn či agregátů, které dosahují velikosti až 30 μm (obr. 4a,e,f). Pyritová zrna jsou xenomorfně omezena a někdy bývají zcela či zčásti přeměněna v oxyhydroxidy Fe. Často je pyrit také fosilizačním minerálem přítomných mikrofosilií (obr. 4a). V odrazovém mikroskopu je světle krémový, při zkřížených nikolech izotropní. V elektronovém mikroskopu jsou někdy v pyritu viditelné jemné uzavřeniny klasické příměsi a/nebo opálu (indikované také přítomností píků Al a/nebo Si v EDS spektrech), jejichž přítomnost způsobuje snížené analytické sumy některých získaných WDS analýz (tab. 3). Chemické složení pyritu bylo studováno pomocí 18 bodových WDS analýz, jejichž výběr je prezentován v tabulce 3. Část pyritových zrn obsahuje jen Fe a S v odpovídajícím poměru, větší část získaných analýz je však charakterizována zvýšenými obsahy dalších prvků, zejména niklu (0.05 - 3.90 hm. %; 0.001 - 0.080 *apfu* Ni), kobaltu (0.04 - 1.21 hm. %; 0.001 - 0.025 *apfu*

Tabulka 2 Chemické složení apatitu ze vzorku KC-3. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty *apfu* jsou vypočítány na základě 5 atomů kovů v pozici Ca. * - obsah CO₂ dopočet na bázi P+S+As+Si+C = 3 *apfu*.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SO ₃	0.27	0.25	0.27	0.27	0.27	0.36	0.25	0.30	0.27	0.23
P ₂ O ₅	37.28	36.60	36.22	36.57	37.02	36.50	36.98	36.93	35.89	36.59
As ₂ O ₅	0.00	0.34	0.22	0.00	0.19	0.16	0.00	0.00	0.14	0.19
SiO ₂	0.50	1.40	1.51	1.91	1.40	0.96	0.73	0.86	1.98	0.72
CO ₂ *	1.53	1.07	1.41	0.74	0.84	1.20	1.72	1.48	1.13	1.57
Al ₂ O ₃	0.67	0.89	1.07	1.32	0.67	0.75	0.73	0.78	1.54	0.57
Ce ₂ O ₃	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.19
MgO	0.00	0.00	0.25	0.09	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	51.20	50.47	50.00	49.54	50.73	50.08	50.20	50.51	49.08	50.65
SrO	0.18	0.24	0.18	0.20	0.27	0.20	0.10	0.11	0.24	0.20
MnO	0.31	0.25	0.32	0.28	0.31	0.37	0.83	0.29	0.46	0.33
FeO	1.22	0.60	0.77	0.63	0.59	0.94	0.96	0.97	1.08	0.75
Na ₂ O	0.00	0.47	0.47	0.47	0.42	0.17	0.61	0.50	0.42	0.36
K ₂ O	0.14	0.10	0.18	0.19	0.10	0.10	0.12	0.13	0.26	0.10
F	4.34	3.50	3.72	3.53	3.73	3.68	3.81	3.60	3.46	3.67
O=F	-1.83	-1.47	-1.57	-1.49	-1.57	-1.55	-1.60	-1.52	-1.46	-1.55
Celkem	95.91	94.71	95.02	94.25	94.97	94.07	95.65	94.94	94.49	94.57
S ⁶⁺	0.018	0.016	0.018	0.018	0.018	0.024	0.016	0.020	0.018	0.015
P ⁵⁺	2.757	2.717	2.673	2.725	2.749	2.738	2.717	2.729	2.666	2.724
As ⁵⁺	0.000	0.016	0.010	0.000	0.009	0.007	0.000	0.000	0.006	0.009
Si ⁴⁺	0.044	0.123	0.132	0.168	0.123	0.085	0.063	0.075	0.174	0.063
C ⁴⁺	0.182	0.128	0.168	0.089	0.101	0.145	0.204	0.176	0.135	0.188
Subtot.	3.000	3.000	3.000	3.000	2.999	2.999	3.000	3.000	3.000	3.000
Al ³⁺	0.069	0.092	0.110	0.137	0.069	0.078	0.075	0.080	0.159	0.059
Ce ³⁺	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000	0.006
Mg ²⁺	0.000	0.000	0.032	0.012	0.000	0.020	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca ²⁺	4.791	4.742	4.669	4.672	4.768	4.754	4.667	4.723	4.615	4.772
Sr ²⁺	0.009	0.012	0.009	0.010	0.014	0.010	0.005	0.006	0.012	0.010
Mn ²⁺	0.023	0.019	0.024	0.021	0.023	0.028	0.061	0.021	0.034	0.025
Fe ²⁺	0.089	0.044	0.056	0.046	0.043	0.070	0.070	0.071	0.079	0.055
Na ⁺	0.000	0.080	0.079	0.080	0.071	0.029	0.103	0.085	0.071	0.061
K ⁺	0.016	0.011	0.020	0.021	0.011	0.011	0.013	0.014	0.029	0.011
Subtot.	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
F ⁻	1.199	0.971	1.025	0.983	1.035	1.031	1.045	0.994	0.960	1.021

Co), olova (0.11 - 0.49 hm. %; 0.001 - 0.003 *apfu* Pb), manganu (0.04 - 0.49 hm. %; 0.001 - 0.011 *apfu* Mn), rtuti (0.17 - 0.44 hm. %; 0.001 - 0.003 *apfu* Hg) a mědi (0.05 - 0.30 hm. %; 0.001 - 0.006 *apfu* Cu). Atomový poměr Co/Ni je ve všech získaných analýzách pyritů poměrně stálý (0.26 - 0.45).

Chalkopyrit byl zjištěn zcela ojediněle v podobě jediného xenomorfně omezeného zrna o velikosti 22 μm v uzavřenině jílovce z pelosideritu vzorku KC-1 (obr. 4c). V odraženém světle má sytě žlutou barvu. Identifikace byla potvrzena třemi bodovými WDS analýzami, které vedle obsahů Cu, Fe a S v odpovídajícím poměru ukázaly i malou příměs Pb a Hg (0.1 - 0.2 hm. %; tab. 3).

Chlorit vytváří spolu se sideritem zajímavé morfolo- gické objekty, ojediněle uzavírané v základní peloside- ritové matici vzorků KC-1 a KC-4. Jde o obvykle mírně protažené objekty o velikosti až 200 μm , lemované po obvodě většími sideritovými krystaly, které mají smě- rem do chloritu zřetelné automorfní omezení (obr. 4d,e). Celkově toto uspořádání budí dojem chloritových výplní malých drúzových dutinek, lemovaných krystaly sideritu. Tato interpretace je někdy ještě umocněna přítomností chemické zonálnosti chloritových agregátů, patrné v ob- raze BSE a charakterizované subparalelním uspořádá- ním chemicky odlišných „vrstviček“ (obr. 4d,e). Tato vrst- věnatá stavba chloritu však není přítomna vždy; někdy chloritové agregáty nejeví žádnou zonalitu, jindy jde do- konce o zřetelně kompozičně nehomogenní polykrysta- lický agregát se zjevně rozdílnou prostorovou orienta- cí chemicky odlišných domén v jednotlivých individuích. Další pochybnost do výše zmíněné genetické interpre- tace vnesly bodové WDS analýzy chloritové fáze, jejichž výběr je uveden v tabulce 4. Z nich je patrné, že daná fáze obsahuje kromě obvyklých hlavních komponent [3.07 - 3.56 *apfu* Si, 2.13 - 2.58 *apfu* Al, 0.89 - 1.45 *apfu* Mg, 1.76 - 3.04 *apfu* Fe, Fe/(Fe+Mg) = 0.59 - 0.75, Cat-

sum = 9.35 - 9.71; při přepočtu na 14 atomů kyslíku] i zvýšené obsahy K (0.05 - 0.62 *apfu*) a také Ti (0.01 - 0.35 *apfu*). Zatímco zvýšené obsahy draslíku lze v da- ném prostředí snadno vysvětlit například druhotnou di- agenickou illitizací chloritu (srov. Melka, Šťastný 2014), systematicky zvýšené obsahy Ti ve všech provedených bodových analýzách je obtížné objasnit za předpokladu *autigenního* původu chloritu i illitu vzhledem ke skuteč- nosti, že titan nevstupuje do krystalových struktur zmí- něných fylosilikátů. Přítomnost Ti v chloritu by však bylo možno naopak velmi snadno vysvětlit v případě *detritic- kého* původu daného minerálu - během chloritizace bioti- tu s obsahem Ti se přítomný Ti charakteristicky vylučuje v podobě jemně jehličkovitého rutilu - sagenitu (Grege- rová et al. 2002). V tom případě by ovšem studovaný chlorit musel představovat relikty původních detritických zrn, které byly během vzniku pelosideritové konkrce od okrajů částečně zatlačeny rostoucími automorfně ome- zenými krystaly sideritu - podobně jako v případě výše zmíněné uzavřeniny jílovce v pelosideritu. Výrazně větší velikost detritických chloritových individuí oproti mnohem menším zrnům detritického křemene by bylo možno vy- světlit rozdílným hydrodynamickým chováním tenkých biotitových/chloritových šupinek a izometrických křemen- ných zrn během transportu a sedimentace klastického materiálu v prostředí turbiditních proudů.

Kalcit byl zjištěn pouze v podobě ojedinělých vlaso- vých mladších žilek protínajících pelosiderity vzorků KC-1 a KC-2 (obr. 4b). Mocnost žilek nepřesahuje 50 μm . Che- mické složení kalcitu bylo ověřeno šesti WDS analýzami (tab. 1). Vedle dominantního Ca byly zjištěny i zvýšené obsahy MnO (1.37 - 1.55 hm. %), FeO (1.04 - 2.97 hm. %) a v menší míře i MgO (0.07 - 0.45 hm. %). Stanovené obsahy oxidů odpovídají 1.9 - 2.1 mol. % rodochrozitové složky, 1.4 - 4.4 mol. % sideritové složky a 0.2 - 1.2 mol. % magnezitové komponenty.

Tabulka 3 Příklady chemického složení chalkopyritu (Chp) a pyritu (Py) ze studovaných vzorků. Obsahy prvků v hm. %, hodnoty *apfu* jsou vypočítány na základ 2 atomů síry.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Minerál	Chp	Chp	Py	Py	Py	Py	Py	Py	Py	Py	Py	Py	Py	Py
Vzorek	KC-1	KC-1	KC-1	KC-1	KC-1	KC-1	KC-1	KC-2	KC-2	KC-3	KC-3	KC-4	KC-4	KC-4
Fe	30.10	30.05	46.97	45.91	43.30	42.90	43.08	43.44	45.15	44.63	41.20	43.08	46.81	43.65
Co	0.00	0.00	0.00	0.04	0.55	0.55	0.58	0.42	0.19	0.33	1.21	0.65	0.06	0.59
Ni	0.00	0.00	0.05	0.00	1.34	1.43	1.55	1.18	0.42	1.28	3.90	1.79	0.16	1.59
Cu	34.10	34.32	0.00	0.05	0.21	0.30	0.13	0.17	0.08	0.10	0.10	0.13	0.00	0.14
Mn	0.06	0.05	0.29	0.04	0.32	0.34	0.27	0.29	0.20	0.00	0.05	0.29	0.21	0.25
Hg	0.22	0.21	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.28	0.10	0.34	0.44	0.19	0.00
Pb	0.14	0.15	0.27	0.35	0.46	0.42	0.30	0.41	0.49	0.46	0.34	0.38	0.16	0.43
S	34.37	34.69	53.70	52.22	51.14	51.44	51.54	51.15	52.20	53.62	53.03	51.43	53.28	51.78
Celkem	98.99	99.47	101.28	98.61	97.55	97.38	97.45	97.06	99.01	100.52	100.17	98.19	100.87	98.43
Fe	1.005	0.995	1.004	1.009	0.972	0.957	0.960	0.975	0.993	0.956	0.892	0.962	1.009	0.968
Co	0.000	0.000	0.000	0.001	0.012	0.012	0.012	0.009	0.004	0.007	0.025	0.014	0.001	0.012
Ni	0.000	0.000	0.001	0.000	0.029	0.030	0.033	0.025	0.009	0.026	0.080	0.038	0.003	0.034
Cu	1.001	0.998	0.000	0.001	0.004	0.006	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.000	0.003
Mn	0.002	0.002	0.006	0.001	0.007	0.008	0.006	0.007	0.004	0.000	0.001	0.007	0.005	0.006
Hg	0.002	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.002	0.003	0.001	0.000
Pb	0.001	0.001	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.001	0.003
Catsum	2.012	1.998	1.013	1.014	1.028	1.016	1.015	1.022	1.016	0.993	1.004	1.028	1.020	1.025
S	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Co/Ni					0.41	0.38	0.37	0.35	0.45	0.26	0.31	0.36	0.37	0.37

Diskuse

Porovnání s publikovanými údaji

Přes poměrně hojný výskyt a značný praktický význam existuje jen relativně malé množství publikovaných dat o chemickém a fázovém složení pelokarbonátových konkréci české části flyšového pásma Západních Karpat. Nejvíce byly v minulosti studovány výskyty ve slezské jednotce; z dalších tektonických jednotek karpatského flyše jsou publikované údaje jen velmi ojedinělé. Většina dostupných údajů je představována celohorninovými chemickými analýzami a jen velmi málo je moderních údajů z elektronové mikrosondy. Zatímco klasická chemická analýza poskytuje „zprůměrované“ složení všech komponent přítomných ve vzorku (autigenní karbonáty, detritické fáze, epigenetické žilkovité karbonáty), elektronová mikrosonda poskytuje informaci o složení jednotlivých minerálních fází přítomných ve vzorku. Je tedy potřeba mít na paměti, že výsledky získané oběma metodami někdy mohou být obtížně vzájemně srovnatelné.

Srovnávací data jsou přehledně graficky znázorněna na obr. 5. Chemické složení námi studovaných pelosideritů je velmi podobné pelosideritům z další lokality v rámci Chřibů - ze Strážovského kopce. Stejně tak lze konstatovat dobrou shodu se složením pelosideritů z račanské jednotky magurského flyše z prostoru Hostýnských vrchů. Všechny tyto vzorky obsahují srovnatelně vysoké množství Mn, Ca i Mg a rovněž vykazují tytéž trendy v ternárních diagramech jako námi studované vzorky. To svědčí o obdobných podmínkách a průběhu procesů, které vedly

k jejich vzniku. Naopak výrazně chemicky odlišné jsou pelosiderity Moravskoslezských Beskyd, které se obecně vyznačují jen velmi nízkými obsahy Mn. Výrazně zvýšené jsou v nich naopak obsahy Ca (část těchto pelosideritů spadá dokonce klasifikačně do pole Fe-bohatého kalcitu; obr. 5a), které však mohou být minimálně zčásti způsobeny přítomností mladších epigenetických kalcitových žilek v materiálu analyzovaném klasickou chemickou analýzou (Roth, Matějka 1953). Zčásti však mohou být zvýšené obsahy Ca zapříčiněny i odlišným minerálním složením vlastní hmoty pelosideritů - při studiu na mikrosondě zjistili Buriánek et al. (2011) v pelosideritech ze slezské jednotky vedle převládajícího sideritu i přítomnost kalcitu a ankeritu. V samotném sideritu jsou obsahy Ca (a také Mg) srovnatelně vysoké jako v ostatních srovnávaných vzorcích (obr. 5a,b), avšak trend definovaný průměrnými body jednotlivých analýz v ternárním diagramu Mg-Fe-Mn (obr. 5b) je diametrálně odlišný. To spolu s odlišnostmi v minerálním složení zřetelně ukazuje na odlišné podmínky při vzniku pelosideritových konkréci slezské jednotky.

Fosforitové konkréce jsou v literatuře z oblasti karpatského flyše popisovány jen výjimečně, ovšem řada nálezů z poslední doby, uskutečněných v různých tektonických jednotkách flyšového pásma (slezská jednotka - Matýsek, Skupien 2005; podslezská jednotka - Matýsek, Bubík 2012; račanská jednotka - Kolbinger, Dolníček, nepubl. data) svědčí o tom, že jsou spíše přehlíženy než extrémně vzácné. Bližších informací o chemickém a fázovém složení fosforitových konkréci je zatím ze zájmové oblasti publikováno naprosto minimum. Matýsek

Tabulka 4 Příklady chemického složení chloritu ze studovaných vzorků. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ 14 atomů kyslíku.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Vzorek	KC-1	KC-1	KC-1	KC-1	KC-1	KC-1	KC-1	KC-4	KC-4	KC-4	KC-4	KC-4	KC-4	KC-4
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.18	0.00	0.08	0.07	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12
SiO ₂	32.30	28.61	30.97	31.36	28.91	31.20	31.19	28.33	28.69	34.25	34.66	34.16	31.66	32.44
TiO ₂	0.86	0.46	1.38	2.01	4.34	1.66	1.58	0.17	0.23	2.22	2.43	2.60	2.17	2.52
Al ₂ O ₃	19.81	19.52	18.22	17.96	18.42	18.59	18.31	20.16	20.60	19.75	18.96	19.34	18.30	18.03
V ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00
MgO	7.66	7.02	8.97	9.22	7.75	8.67	8.07	6.43	6.06	5.96	5.81	6.33	7.96	7.76
CaO	0.51	0.41	0.48	0.44	0.52	0.38	0.64	0.21	0.19	0.22	0.15	0.18	0.32	0.18
MnO	0.24	0.27	0.22	0.27	0.30	0.30	0.27	0.23	0.21	0.25	0.21	0.28	0.18	0.25
FeO	26.79	30.16	24.35	23.25	26.07	25.27	26.01	34.08	33.61	21.43	21.05	20.97	25.79	24.37
ZnO	0.22	0.16	0.11	0.12	0.00	0.11	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.36	0.00	0.19	0.57
K ₂ O	0.66	0.35	1.20	1.66	0.70	1.04	1.12	0.18	0.38	4.29	4.70	4.69	0.82	2.22
Celkem	89.05	86.96	86.08	86.29	87.09	87.29	87.50	89.79	89.97	88.37	88.33	88.61	87.39	88.46
P ⁵⁺	0.000	0.000	0.016	0.000	0.007	0.006	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.011
Si ⁴⁺	3.323	3.102	3.287	3.313	3.073	3.275	3.284	3.023	3.045	3.506	3.556	3.494	3.318	3.361
Ti ⁴⁺	0.067	0.038	0.110	0.160	0.347	0.131	0.125	0.014	0.018	0.171	0.188	0.200	0.171	0.196
Al ³⁺	2.402	2.495	2.280	2.236	2.308	2.300	2.272	2.536	2.577	2.383	2.293	2.331	2.261	2.202
V ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000
Mg ²⁺	1.175	1.135	1.419	1.452	1.228	1.357	1.267	1.023	0.959	0.910	0.889	0.965	1.244	1.199
Ca ²⁺	0.056	0.048	0.055	0.050	0.059	0.043	0.072	0.024	0.022	0.024	0.016	0.020	0.036	0.020
Mn ²⁺	0.021	0.025	0.020	0.024	0.027	0.027	0.024	0.021	0.019	0.022	0.018	0.024	0.016	0.022
Fe ²⁺	2.305	2.735	2.162	2.054	2.318	2.218	2.290	3.042	2.983	1.835	1.806	1.794	2.261	2.112
Zn ²⁺	0.017	0.013	0.009	0.009	0.000	0.009	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na ⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.072	0.000	0.039	0.115
K ⁺	0.087	0.048	0.163	0.224	0.095	0.139	0.150	0.025	0.051	0.560	0.615	0.612	0.110	0.293
Catsum	9.452	9.637	9.520	9.521	9.462	9.504	9.510	9.707	9.674	9.411	9.453	9.444	9.454	9.530
Fe/(Fe+Mg)	0.66	0.71	0.60	0.59	0.65	0.62	0.64	0.75	0.76	0.67	0.67	0.65	0.65	0.64

a Skupien (2005) na základě rentgen-difrakční analýzy zjistili ve fosforitové konkreci ze slezské jednotky převahu fluorapatitu, zatímco v menší míře byla zaznamenána i přítomnost rodochrozitu, křemene, chloritu a muskovitu. Matýsek a Bubík (2012) uvádějí z fosforitu z podslezské jednotky jako hlavní rentgenometricky identifikovanou složku karbonát-fluorapatit (s obsahem CO₂ kolem 3.5 hm. %), který je doprovázen křemenem, illit-muskovitem, chloritem, plagioklasem a K-živcem. Mikroskopicky byl navíc identifikován výskyt akcesorického pyritu.

Podmínky vzniku konkrecí

Studované pelokarbonátové a fosforitové konkrece představují výsledek diagenetických procesů probíhajících v hostitelských jílových sedimentech.

Vznik **sideritových konkrecí** je obvykle vztahován k raně diagenetické fázi vývoje hostitelských sedimentů, obvykle v mělce podpovrchových podmínkách (tj. v blízkosti rozhraní sediment - mořská voda), v redukčních podmínkách „sulfátové“ či „metanogenní“ zóny (např. Gautier 1982; Fisher et al. 1997; Raiswell, Fisher 2000; Bağ 2007). V redukčním prostředí dochází v sedimentu za přítomnosti organické hmoty k mobilizaci Fe (a příp. i Mn) z oxidických detritických či autigenních minerálů do pórových vod přítomných v nezpevněném sedimentu. Z roztoků s obsahem Fe a Mn se pak mohou za vhodných podmínek (Eh, pH) srážet příslušné karbonáty. CO₂ nezbytný k tvorbě karbonátů je produkován při rozkladu organické hmoty, k němuž současně dochází při výše zmíněném procesu remobilizace Fe a Mn (Gautier 1982; Fisher et al. 1997; Raiswell, Fisher 2000).

Studium recentních sedimentů ukázalo, že k diagenetické remobilizaci Fe a Mn nedochází současně. Mangan je do pórových vod mobilizován jako první, už v hloubkách menších než 0.5 m pod mořským dnem, zatímco železo se uvolňuje až při hlubším pohřbení (Froelich et al. 1979). Postupné uvolňování obou prvků do pórových vod může dobře vysvětlit vývoj chemického složení námi studovaných vzorků, kdy nejstarší partie (jádra) zrn sideritů jsou bohatá Mn a směrem k jejich okrajům zastoupení Mn postupně klesá. Pozorovaný výrazný nárůst obsahu Mg v nejmladší růstové zóně sideritových krystalů (obr. 5b) může souviset buď se změnou lokálních hydrologických podmínek v místě krystalizace (např. mísení Fe/Mn-bohatých pórových vod s mořskou vodou; Curtis et al. 1986) nebo s nástupem dalších diagenetických reakcí při progresivně rostoucí mocnosti nadložních sedimentů, při nichž je hořčík uvolňován do pórových vod (Fisher 1992; Mozley, Carothers 1992). V dané situaci se jako možný kandidát nabízí například výše zmíněný pozorovaný proces illitizace detritického chloritu. V každém případě tato změna znamenala významný posun z „krystalizačního optima“ sideritu, vbrzku následovaný úplným ukončením jeho krystalizace. Všeobecně nízké obsahy Ca v pelosideritech nepochybně souvisejí s nízkou koncentrací (a tedy i obtížnou dostupností) tohoto prvku v hostitelských jílovitých sedimentech a také indikují absenci diagenetických reakcí spojených s uvolňováním Ca do fluid v průběhu celé krystalizace pelosideritových konkrecí. Vznik mladších žilek kalcitu je již vázán na zcela odlišný hydrotermální proces, který následoval až po ukončení popisovaných raně diagenetických procesů.

Pozoruhodný je i chemismus autigenních sulfidů, vázaných na studované pelosiderity. Přítomnost chalkopyritu je podle našich znalostí v této práci doložena poprvé nejen v prostředí pelosideritů, ale v prostředí sedimentárních hornin moravské části karpatského flyše vůbec.

Velmi zajímavé jsou i relativně značně zvýšené obsahy četných dalších kovů v pyritech. Prvková asociace Ni, Co, Cu v kombinaci s Mn se shoduje s geochemickou charakteristikou recentních oceánských manganových nodulí (srov. Roy 1992). Ty jsou tvořeny zejména oxidickými minerály Mn a kromě jejich značného rozšíření v recentní povrchové vrstvě oceánských sedimentů jsou popisovány i z geologicky starších mořských usazenin. Méně častý výskyt Mn-nodulí ve starších sedimentárních formacích je vysvětlován malou stabilitou jejich minerálů během diagenetických procesů. V době sedimentace jílovci bohatých sedimentů v zájmové oblasti mohly lokálně nastat vhodné podmínky pro vznik těchto nodulí - šlo o hlubokovodní sedimentaci, při níž lokálně kolísala koncentrace kyslíku ve vodě, a která byla epizodicky charakterizována jen minimálním přínosem klastického materiálu (Stráník 1993; Chlupáč et al. 2002). Geochemický charakter námi studovaných pelosideritů tedy může indikovat zdroj Mn a dalších zmiňovaných prvků v těchto Mn-nodulích, které byly záhy po svém vzniku destruovány při změně (snížení) oxidačně-redukčního potenciálu pórových roztoků, přičemž vedle Mn byly do roztoku mobilizovány i další v nodulích přítomné těžké kovy. Hypotézy uvažující diagenetickou „recyklaci“ autigenních oxidických minerálů Mn jsou aplikovány nejen při interpretaci geneze drobných výskytů Mn-bohatých konkrecí (např. Bağ 2007), ale i ložiskových akumulací Mn-karbonátů (např. Force, Cannon 1988).

Názory na vznik **fosforitových konkrecí** z oblasti flyšového pásma Západních Karpat nejsou jednotné. Matýsek a Skupien (2005) interpretovali fosforitové konkrece ze spodnokřídových jemnozrnných pískovců godulského souvrství jako intraklasty. Autoři předpokládají krystalizaci apatitu v oblasti šelfu během krátkých epizod upwellingu v kombinaci s následným transportem vysráženého apatitu turbiditními proudy do hlubokomořského prostředí. Naproti tomu Matýsek, Bubík (2012) uvažují o intraformačním původu fosforitových konkrecí z jílovců frýdeckého souvrství, které by snad mohly představovat silně rekrystalizované fosforitové kopolity.

V případě námi studované lokality můžeme vzhledem k jemnozrnnosti hostitelských sedimentů a velikosti a textuře nalezené konkrece vyloučit možnost, že by mohlo jít o klast transportovaný na velkou vzdálenost (např. z šelfu pánve) v turbiditním proudě. Předpokládáme, že jde o produkt diagenetické sběrné krystalizace, vzniklý *in situ* při obdobných procesech, které daly vzniknout i pelosideritovým konkrecím, a to z následujících důvodů: 1) V oblasti flyšového pásma se vyskytují jednak konkrece s vyhraněným složením (tvořené buď jen Fe-Mn karbonáty nebo apatitem), ale i směsné typy, na jejichž složení se podílí karbonáty i apatit (Matýsek, Skupien 2005; Matýsek, Bubík 2012; Dolníček, nepubl. data). V této souvislosti je třeba poznamenat, že v řadě prací je rovněž zdůrazňována důležitost souběžně probíhajících redoxních procesů diagenetické „recyklace“ železa pro mobilizaci fosforu (Froelich et al. 1988; Filippelli 2002; Stalder, Rozendaal 2004). 2) Na studované lokalitě je součástí pelosideritových i fosforitových konkrecí také akcesorický pyrit, který vykazuje v obou případech zcela shodné chemické složení (viz tab. 3). Předpokládáme proto raně diagenetický vznik fosforitové konkrece za spolupůsobení stejných procesů a fluid jako v případě pelosideritových konkrecí. Otevřená zůstává otázka zdroje primárního apatitu, vstupujícího do procesu diagenetické sběrné krystalizace, neboť přímá krystalizace apatitu z mořské vody *in situ* je

v podmínkách hluboké mořské pánve velmi nepravděpodobná (Knudsen, Gunter 2002). Původ apatitu lze tak nejspíše hledat v detritickém materiálu přinášeném do pánve turbiditními proudy nebo v „místních“ biotických zdrojích (kosterní zbytky živočichů či exkrementy dravých mořských obratlovců). V iničiální fázi došlo k rozpouštění „primárního“ apatitu přítomného v uloženém neuzpevněném sedimentu. Důležitou roli přitom hrál CO₂ uvolněný během souběžně probíhajícího rozkladu organické hmoty, díky němuž došlo ke snížení pH pórových vod, při němž je apatit efektivně rozpouštěn (Filippelli 2002). V místech krystalizace lze pak předpokládat nárůst pH roztoků doprovázený opětovnou precipitací „sekundárního“ apatitu (Mullins, Rasch 1985) v podobě kongrecí. Někteří badatelé zdůrazňují dlouhodobý charakter procesu diagenetické krystalizace a zrání apatitu, kdy v první fázi vzniká nestabilní gel fosforečnanu vápenatého, který je během další interakce s pórovými vodami stabilizován přijetím fluoridových a karbonátových aniontů za vzniku stabilního karbonát-fluorapatitu (Slansky 1986; Froelich et al. 1988; Stalder, Rozendaal 2004). Vzniku z gelové substance by mohl nasvědčovat velmi jemně porézní charakter námi studovaného apatitu.

Závěr

Lokalita Moravany - Koryčanská cesta představuje drobný výskyt kongrecionálních pelosideritů, které zde byly v 50. letech 19. stol. těženy jako surovina pro výrobu železa. Hostitelské horninové prostředí je tvořeno zeleňošedými až šedočernými jílovci račanské jednotky magurského flyše. Pelosiderity jsou tvořeny jemnozrnným sideritem až manganem bohatým sideritem, obsahujícím jemně rozptýlenou detritickou příměs. Zrna karbonátu jsou zonální, přičemž od středu k okraji roste poměr Fe/Mn; na samotném okraji bývá místy přítomna úzká zóna obohacená Mg. V asociaci s pelosideritovými kongrecemi byla nalezena i kongrece fosforitu, tvořená karbonát-fluorapatitem uzavírajícím detritickou příměs. Pelosiderity i fosforit obsahují akcesoricky i pyrit se zvýšenými obsahy Ni (max. 3.9 hm. %), Co (max. 1.2 hm. %) a někdy také Hg a Pb (max. 0.5 hm. %); zcela ojediněle byl zaznamenán i výskyt chalkopyritu. Pelosiderity i fosforit představují produkty raně diagenetických procesů v neuzpevněných hostitelských jílovitých hlubokovodních sedimentech. Látkový zdroj mineralizace lze spatřovat v detritických i autigenních složkách hostitelských sedimentů, které byly remobilizovány pórovými vodami v redukčních podmínkách během mělkého pohřbení. Geochemické rysy mineralizace naznačují, že se na vzniku pelosideritů mohl podílet materiál blízký oceánským manganovým nodulím.

Poděkování

Práce na dané problematice byly finančně podpořeny Ministerstvem kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.II.a, 00023272). Recenzentům J. Kapustovi a P. Paulišovi děkujeme za vstřícné posouzení rukopisu.

Literatura

BAK K (2007) Organic-rich and manganese sedimentation during the Cenomanian-Turonian boundary event in the Outer Carpathian basins; a new record from the Skole Nappe, Poland. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 256: 21-46

- BERNARD JH, ČECH F, DÁVIDOVÁ Š, DUDEK A, FEDIUK F, HOVORKA D, KETTNER R, KODĚRA M, KOPECKÝ L, NĚMEC D, PADĚRA K, PETRÁNEK J, SEKANINA J, STANĚK J, ŠIMOVÁ M (1981) *Mineralogie Československa*. Academia Praha
- BUDAY T, BENEŠOVÁ E, BŘEZINA J, CICHÁ I, ČTYROKÝ P, DORNIČ J, DVOŘÁK J, ELIÁŠ M, HANZLÍKOVÁ E, JENDREJÁKOVÁ O, KAČURA G, KAMENICKÝ J, KHEIL J, KÖHLER E, KULLMANOVÁ A, MAHEL M, MATĚJKA A, PAULÍK J, SALAJ J, SCHEIBNER E, SCHEIBNEROVÁ E, STEHLÍK O, URBÁNEK L, VAVŘINOVÁ M, ZELMAN J (1963) *Vysvětlivky k přehledné geologické mapě ČSSR 1:200 000 M-33-XXX Gottwaldov*. Ústř Úst geol Praha
- BURIÁNEK D, BUBÍK M, KREJČÍ O (2011) *Karbonátové kongrece Moravskoslezských Beskyd (Česká republika)*. Geol výzk Mor Slez 18: 13-17
- BURKART E (1953) *Mährens Minerale und ihre Literatur*. Nakl Čs Akad věd, Praha
- CURTIS CD, COLEMAN ML, LOVE LG (1986) Pore water evolution during sediment burial from isotopic and mineral chemistry of calcite, dolomite and siderite concretions. *Geochim Cosmochim Acta* 50: 2321-2334
- DZIUBIŃSKA B, NARĘBSKI W (2004) Siderite concretions in Paleocene series of Polish part of the Eastern Flysch Carpathians. *Mineral Polon* 35: 79-93
- FILIPPELLI GM (2002) The global phosphorus cycle. *Rev Mineral Geochem* 48: 391-425
- FISHER QJ (1992) *Geochemical and isotopic investigations of diagenesis in the Hepworth Sequence (Westphalian), Northern England*. MS, nepublikovaná doktorská práce, University of Leeds, 241 p
- FISHER QJ, RAISWELL R, MARSHALL JD (1997) Siderite concretions from nonmarine shales (Westphalian A) of the Pennines, England: controls on their growth and composition. *J Sediment Res* 68: 1034-1045
- FORCE ER, CANNON WF (1988) Depositional model for shallow-marine manganese deposits around black shale basins. *Econ Geol* 83: 93-117
- FROELICH PN, ARTHUR MA, BURNETT WC, DEAKIN M, HENSELEY V, JAHNKE R, KAUL L, KIM K-H, ROE K, SOUTAR A, VATHAKANON C (1988) Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments: phosphorite precipitation. *Mar Geol* 80: 309-343
- FROELICH PN, KLINKHAMMER GP, BENDER ML, LÜDTKE NA, HEATH GR, CULLEN D, DAUPHIN P, HAMMOND D, HARTMAN B, MAYNARD V (1979) Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim Cosmochim Acta* 43: 1075-1090
- GAUTIER DL (1982) Siderite concretions: indicators of early diagenesis in the Gammon Shale (Cretaceous). *J Sediment Petrol* 52: 859-871
- GREGEROVÁ M, FOJT B, VÁVRA V (2002) *Mikroskopie horninotvorných a technických minerálů*, MZM a PřF MU Brno
- HAUER K (1863) *Die wichtigeren Eisenerz - Vorkommen*. Wien: 119-121
- CHLUPÁČ I, BRZOBOHATÝ R, KOVANDA J, STRÁNÍK Z (2002) *Geologická minulost České republiky*. Academia Praha
- CHYLÍK J (1953) *Jihomoravské železářny*. Čas spol přátel starožitn 61: 72-80
- KNUDSEN AC, GUNTER ME (2002) Sedimentary phosphorites - an example: Phosphoria Formation, south-eastern Idaho, U.S.A. *Rev Mineral Geochem* 48: 363-389

- KROPÁČ K (2005) Petroarcheologický výzkum stavebního kamene zříceniny hradu Obrány. MS, diplomová práce, PŘF UP Olomouc
- KROPÁČ K, DOLNÍČEK Z, UHER P, URUBEK T (2017) Fluor-caphite from hydrothermally altered teschenite at Tichá, Outer Western Carpathians, Czech Republic: compositional variations and origin. *Mineral Mag* 81: 1485-1501
- KRUŽA T (1947) Krátké dějiny hornictví a hutnictví na Bojovsku. *Vlast věst morav* 2: 215-219
- LIEBUS A (1925) Über ein Vorkommen von Manganerz im tertiären Flysch von Nordost-Mähren. *Věst stát geol út Republ Českoslov* 1: 75
- MATÝSEK D, BUBÍK M (2012) Fosfát a pelokarbonát z pelitů podslezské jednotky na stavbě silnice R48 u Frýdku-Místku, Česká republika. *Geol výzk Mor Slez* 19: 88-91
- MATÝSEK D, SKUPIEN P (2005) Fosforitové konkrece ve svrchní křídě slezské jednotky. *Geol výzk Mor Slez v roce 2004*: 34-36
- MELKA K, ŠTASTNÝ M (2014) Encyklopedický přehled jílových a příbuzných minerálů. *Academia Praha*
- MOZLEY PS, CAROTHERS WW (1992) Elemental and isotopic composition of siderite in the Kuparuk Formation, Alaska: effect of microbial activity and water/sediment interaction on early pore-water chemistry. *J Sedim Petrol* 62: 681-692
- MULLINS HT, RASCH RF (1985) Sea-floor phosphorites along the Central California Continental Margin. *Econ Geol* 80: 696-715
- POLÁCH M, DOLNÍČEK Z, MALÝ K (2008) Hydrotermální mineralizace na lokalitě Pindula u Frenštátu pod Radhoštěm (slezská jednotka, Vnější Západní Karpaty). *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 93: 127-135
- POUCHOU JL, PICHOIR F (1985) "PAP" ($\phi\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. In: ARMSTRONG JT (ed.) *Microbeam Analysis*: 104-106. San Francisco Press, San Francisco
- RAISWELL R, FISHER QJ (2000) Mudrock-hosted carbonate concretions: a review of growth mechanisms and their influence on chemical and isotopic composition. *J Geol Soc London* 157: 239-251
- ROTH Z, MATĚJKA A (1953): Pelosiderity Moravskoslezských Beskyd. *Geotechnica* 16: 1-112
- ROY S (1992) Environments and processes of manganese deposition. *Econ Geol* 87: 1218-1236
- SLANSKY M (1986) *Geology of sedimentary phosphates*. North Oxford Academic, London
- STALDER M, ROZENDAAL A (2004) Apatite nodules as an indicator of depositional environment and ore genesis for the Mesoproterozoic Broken Hill-type Gamsberg Zn-Pb deposit, Namaqua Province, South Africa. *Miner Deposita* 39: 189-203
- STORMER JCJR, PIERSON MJ, TACKER RC (1993) Variation of F and Cl X-ray intensity due to anisotropic diffusion of apatite during electron microprobe analysis. *Am Mineral* 78: 641-648
- STRÁNÍK Z (1993) Flyšové pásmo Západních Karpat, autochtónní mesozoikum a paleogén na Moravě a ve Slezsku. In PRICHYSTAL A, OBSTOVÁ V, SUK M (eds) *Geologie Moravy a Slezska*: 107-122. Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity Brno
- TRDLÍČKA Z, HOFFMAN V (1975) Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung der Gangkarbonate von Kutná Hora (ČSSR). *Freiberg Forschungshefte* 6: 29-81
- TURLEI B (1858) Über Eisensteinablagerungen bei Gaya in Mähren. *Österr Zeitschr für Berg- und Hüttenwesen* 6(27): 209-213
- URUBEK T (2016) Genetické aspekty hydrotermálních procesů ve slezské a podslezské jednotce Vnějších Západních Karpat. MS, disertační práce, PŘF MU Brno
- ZMEŠKALOVÁ B (2010) Mineralogické stadium artefaktů po železářské výrobě v okolí Bystřice pod Hostýnem. MS, diplomová práce, PŘF UP Olomouc