PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Anatas z epigenetické mineralizace tektonických poruch české části hornoslezské pánve

Anatase from epigenetic mineralization of tectonic zones in the Czech part of the Upper Silesian Basin

MICHAL OSOVSKÝ¹⁾, JAKUB JIRÁSEK^{2)*}, DALIBOR MATÝSEK³⁾ A PAVLÍNA PEIKERTOVÁ⁴⁾

¹⁾OKD, a.s., Důl ČSA, ul. Čs. armády 1, 735 06 Karviná-Doly

²⁾Centrum ENET & Institut geologického inženýrství, Hornicko-geologická fakulta, Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/ 2172, 708 33 Ostrava-Poruba; *e-mail: jakub.jirasek@vsb.cz ³⁾Institut čistých technologií těžby a užití energetických surovin & Institut geologického inženýrství, Hornicko-geologická fakulta, Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/ 2172, 708 33 Ostrava-Poruba ⁴⁾Centrum nanotechnologií, Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/ 2172, 708 33 Ostrava-Poruba

Osovský M, Jirásek J, Matýsek D, Peikertová P (2019) Anatas z epigenetické mineralizace tektonických poruch české části hornoslezské pánve. Bull Mineral Petrolog 27(2): 317-323 ISSN 2570-7337

Abstract

During 2018, three new occurrences of anatase were recognized in the Karviná - Doly I allotment of the ČSA Mine. They are bound to fissures accompanying main tectonic zones - Doubrava and Olše faults. Low-temperature hydrothermal mineralization includes quartz, dolomite, siderite, baryte, pyrite, chalcopyrite, sphalerite, and mineral from the chlorite group. New to this mineral assemblage is a confirmed presence of anatase. It forms blue tabular aggregates max. 500 × 50 µm in size on the quartz crystals. EDS analyses of the natural (unpolished) samples gave empirical formulas Ti_{1.0}O_{2.0}. Observed Raman peaks at 146, 395, 516, and 642 cm⁻¹, resp. 144, 396, 518, and 641 cm⁻¹ fit the published anatase vibrations well. These finds are second reliable description of a mineral from the TiO₂ group in the hydrothermal mineralization of the Carboniferous sedimentary sequence of the Upper Silesian Basin.

Key words: Upper Silesian Basin, Late Carboniferous, hydrothermal mineralization, anatase Obdrženo 18. 10. 2019; přijato 25. 11. 2019

Úvod

S útlumem těžby černého uhlí v české části hornoslezské pánve přichází snaha vědeckých pracovišť i geologů důlních podniků o provedení záchranného výzkumu. Zavírání jednotlivých dolů totiž představuje nevratný jev, po jehož ukončení zůstane k dispozici jen minimální množství hmotné dokumentace.

Součástí této snahy je také provést revizi mineralogie jak na starším materiálu, tak na vzorcích stále ještě dostupných ve zbývajících těžebních podnicích. Při tomto výzkumu se podařilo zjistit nový výskyt minerálu ze skupiny TiO₂, který byl jednoznačně identifikován jako anatas. Přítomnost anatasu v mineralizaci puklin karbonských hornin v hornoslezské pánvi je přitom poměrně novým objevem, když první věrohodně identifikovaný nález pochází z loňského roku (Osovský et al. 2018). Rozšíření jeho nálezů tak nese zajímavou informaci o charakteru zdejší hydrotermální mineralizace, ale vzhledem v nepatrné velikosti krystalů nepředstavuje sběratelsky atraktivní materiál.

Geologická situace

Česká část hornoslezské pánve

Hornoslezská pánev vznikla v závěrečných etapách vývoje rozsáhlé moravskoslezské paleozoické pánve (Unrug, Dembowski 1971; Kalvoda et al. 2008) v předpolí variského orogénu (Kumpera, Martinec 1995). Ve svých posterozních hranicích vytváří plochu přibližně trojúhelníkovitého tvaru, nacházející se na území Polska a České republiky. Jde o poslední těženou černouhelnou pánev na našem území (Starý et al. 2018). Plošná rozloha této pánve je přibližně 7000 km², z toho pouze zhruba 22 % leží na území České republiky (Dopita 1997).

V uhlonosném karbonu hornoslezské pánve, s ohledem na charakter sedimentačního prostředí, rozlišujeme paralický a terestrický vývoj, tj. litostratigraficky ostravské a karvinské souvrství. Pro obě souvrství je typické střídání různých typů sedimentačních prostředí. Liší se zejména tím, že sedimenty ostravského souvrství obsahují místy horizonty s brakickou a mořskou faunou, zatímco sedimenty karvinského souvrství obsahují pouze faunu sladkovodní (Řehoř, Řehořová 1972; Dopita 1997). Obě tato souvrství odděluje významné přerušení sedimentace - stratigrafický hiát. Zatímco sedimenty podložního



Obr. 1 Schematická mapka české části hornoslezské pánve s vyznačením polohy dobývacího prostoru Karviná - Doly I, Důlního závodu 1, lokality Karviná (do roku 2008 Důl ČSA). Podle Matýska et al. (2014), upraveno.



Obr. 2 Průběh významných tektonických poruch v 11. kře dobývacího prostoru Karviná - Doly I s vyznačením důlních děl ve sloji 33 (606) a pozicí popisovaných nálezů anatasu.

ostravského souvrství se nacházejí na většině plochy pánve, karvinské souvrství se v české části pánve vyskytuje pouze v několika erozně ohraničených plochách (Dopita 1997).

Materiál a metodika

Studovaný materiál byl odebrán v roce 2018 z Dolu ČSA v Karviné -Dolech z dobývacího prostoru Karviná - Doly I (obr. 1). Vzorky obsahující anatas pocházejí z poruchových zón dvou kerných poklesů lemujících zdejší 11. dobývací kru (obr. 2).

První lokalitou je doubravský zlom - struktura severozápad-jihovýchodního směru, s úklonem k SV a s výškou skoku až 500 m. Jeho poruchová zóna, dosahující místy až stometrové šíře, je tvořena řadou dílčích strmých protiklonných poklesů směru Z -V s úklonem k severu i k jihu, mezi nimiž "plavou" v téměř vertikální poloze bloky karbonských hornin. Pukliny s popisovanou mineralizací (obr. 3) pocházejí z nadložní kry, z tektonicky porušených pískovců v bezprostředním předpolí zlomu.

Druhá lokalita představuje pravděpodobně jednu z větví mohutného severojižního zlomu zvaného Olše o výšce skoku cca 200 m, odbíhající z něj při severním okraji 11. kry směrem k SZ. Tvoří velmi plochou, k západu ukloněnou strukturu (odhadem 30 - 35°), která byla zaznamenána cca 3 m nad důlní chodbou č. 113401 (tedy nebyla přímo nafárána), a z níž vlivem komínování napadal do důlního díla materiál s bohatou epigenetickou mineralizací (obr. 4).

Obě tektonické poruchy byly cestami pro opakovanou migraci mineralizovaných karbonských(?) vod, což podmínilo krystalizaci popisované minerální asociace.

Třetím zaznamenaným výskytem anatasu jsou pískovce, ověřené průzkumným vrtem č. K72 v 11. kře Dolu ČSA. Také zde jsou nositelem mineralizace pukliny v hrubozrnném pískovci.

Sledování morfologie a chemického složení puklinových minerálů proběhlo na leštěných nábrusech i přírodních trhlinách a lomných plochách 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 analyzátorem (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. Identifikace spektrálních linií byla prováděna s využitím spektrálního rozkladu za použití funkce halographic peak deconvolution.

Ramanova spektra anatasů byla změřena z přírodního povrchu za použití konfokálního Ramanova mikroskopu XploRA[™] (HORIBA Jobin Yvon, France). Součástí přístroje je optický mikroskop Olympus BX41/51, kdy pro

měření byl použit objektiv se zvětšením 50×. Vzorky byly změřeny za použití laserového záření o vlnové délce 785 nm (90 - 100 mW, třída 3B), které bylo redukováno na 1 % intenzity původního záření (vzorek z doubravského zlomu) a na 10 % intenzity původního záření (vzorek z poruchy Olše). Spektra byla snímána desetkrát po dobu 5 s při nastavení mřížky s 600 vrypy/mm. Spektra byla srovnána se spektrální knihovnou, která je součástí ovládacího softwaru LabSpec, ve kterém byly prováděny i veškeré úpravy spekter (srovnání pozadí, označení pozice pásů a úprava šumu spekter).

Výsledky

Vzorky z doubravského zlomu byly odebrány při ražbě chodby č. 113404 v pískovcích v nadloží bazální sušské sloje č. 606, jejíž zásoby uvedená chodba zpřístupňuje. Okolní horninou jsou střednozrnné drobové pískovce zbarvené v různých odstínech šedé. Mineralizace vyplňuje otevřené praskliny o šíři jeden až několik cm nebo výplně mezi bloky v partiích s brekciovou stavbou. Průběh mineralizovaných partií odpovídá směru doubravského zlomu (ZSZ - VJV). Minerální parageneze je tvořena křemenem, karbonáty, barytem, sulfidy, chloritem a akcesoriemi. Křemen ve formě křišťálu, místy s kouřovým zabarvením, narůstá na porušená zrna klastického křemene, vyznačuje se zastoupením obou klenců i výrazným hranolem (obr. 5A).

Byl pozorován i oboustranně ukončený. Karbonáty jsou zastoupeny Fe-bohatým dolomitem, sideritem a Mg-bohatým sideritem. Dolomit tvoří buď masivní výplně nebo drúzy bílých, průsvitných, občas až čirých romboedrů s rovnými hranami (obr. 5B), na rozdíl od septáriových puklin v karbonátových konkrecích, kde mívá převážně čočkovitý tvar a zoubkované okraje. Siderit krystaluje v čočkovitých nažloutlých krystalech (obr. 5B) stojících buď samostatně, nebo v růžicovitých agregátech narůstajících kolmo na plochu puklin, občas pukliny zcela vyplňuje. Velikost krystalových jedinců obou karbonátů se pohybuje do 2 až 3 mm. Významným členem asociace je baryt (obr. 5D), i když po stránce estetické nedosahovaly zdejší nálezy úrovně z jiných částí doubravského zlomu. Vystupuje ve formě často beztvarých výplní s občasnými náznaky krystalového omezení rakvovitého tvaru. Je bílý, rozpukaný, někdy čirý, místy naleptaný. Ze sulfidů je nejběžnější pyrit v samostatných krystalcích nebo mnohočlenných shlucích drobných individuí s omezením plochami krychle, často ve spojce s osmistěnem (obr. 5C,D). Vzácně se objevují deformované čtyřstěny chalkopyritu a oranžová nebo temně rudá zrnka sfaleritu (obr. 6). Chalkopyrit dosahuje velikosti 2 až 3 mm, kdežto sfalerit desetiny mm. Další zajímavou akcesorií jsou drobné načervenalé kuličky blíže nestudované organické



Obr. 3 Typický příklad epigenetické mineralizace s dominantním sideritem z doubravského zlomu. Velikost 9 × 5 cm, foto O. Malek.



Obr. 4 Typický příklad epigenetické mineralizace s dominantním Fe-bohatým dolomitem z poruchy Olše. Velikost 10 × 5 cm, foto O. Malek.

hmoty. Minerál ze skupiny **chloritů** pokrývá v šedých až šedozelených, zdánlivě celistvých povlacích, složených z mikroskopických růžičkovitých agregátů, plochy puklin často až několik čtverečních cm velkých.

Námi detailně studovanou akcesorií je anatas. Vystupuje v podobě jasně modrých čirých tabulkových



Obr. 5 Vybrané minerály puklin z Dolu ČSA, 11. kra, chodba 113404, zobrazené ve zpětně odražených elektronech. A - krystal křemene na lupenitém chloritovém agregátu, B - klencový agregát dolomitu (tmavší) na Mg-bohatém sideritu (světlejší) a křemeni, C - pyrit (světlejší) na Fe-bohatém dolomitu, D - oktaedrický krystal pyritu na Fe-bohatém dolomitu s drobnými krystaly barytu (bílý) na hranách, E, F - tabulkovité krystaly anatasu doprovázené křemenem a minerálem ze skupiny chloritů. Foto D. Matýsek.

krystalů, samostatných (obr. 7) či ve skupinách několika jedinců. V některých krystalech byla patrná barevně rozlišená zonální stavba. Krystaly jsou většinou čtvercového či obdélníkového obrysu a představují spojky báze {001}, hranolu {100} a méně i dipyramidy {112} - obr. 5E,F. Nejčastěji byl nalezen spolu s křemenem, byl však objeven také vrostlý do barytu a nasedající na siderit. Veškeré jeho nálezy byly učiněny až při mikroskopickém studiu vzorků a pro nepatrné rozměry dosud nebyl potvrzen rentgenometricky.

Průvodní horninou na druhé lokalitě jsou tmavě šedé, laminované jemnozrnné pískovce až prachovité pískovce. Průběh mineralizovaných puklin je vůči vrstevním plochám nejčastěji příčný, ovšem mineralizace se objevuje i v prasklinách a nepravidelných kavernách s vrstevnatostí paralelních, které působí dojmem vyleptání. Zdejší společenství se od mineralizace v okolí doubravského zlomu odlišuje nižším zastoupením křemene, absencí sideritu a barytu a naopak výraznějším výskytem sulfidů, především pyritu a sfaleritu. Nalezen zde byl rovněž chalkopyrit a galenit. Výrazným členem asociace je minerál ze skupiny chloritů, dodávající puklinovým plochám šedozelené zbarvení. Fe-bohatý dolomit nasedá přímo na stěny puklin, často jako jediný minerál, a vytváří drúzy silně lesklých, čirých romboedrů. Jsou buď ostře omezené nebo se zoubkovanými hranami. Ve zvětralých partiích (delší expozice v otevřeném důlním díle) se barví do

Obr. 6 Krystal sfaleritu z téže lokality. Důl ČSA, 11. kra, chodba 113404. Šířka záběru 1.0 mm. Foto P. Fuchs.

ntensity

- Obr. 7 Tabulka anatasu v dutině mezi krystaly křemene. Důl ČSA, 11. kra, chodba 113404. Šířka záběru 1.2 mm. Foto P. Fuchs.
- **Obr. 8** Ramanova spektra studovaných anatasů. a - vzorek z doubravského zlomu, b - vzorek z větve poruchy Olše, c - referenční spektrum anatasu z knihovny programu LabSpec.





oranžova. Sfalerit tvoří spíše nepravidelná zrna světle hnědé nebo žluté barvy až 5 mm velká. Galenit byl nalezen ve formě ojedinělých úhledných, cca 1 až 1.5 mm velkých hexaedrů s přítomností ploch oktaedru, někdy až "steinmannitového" typu. Pyrit je přítomen v běžném vývoji a rovněž ve formě deformovaných "lístků" a lišt (určeno elektronovou mikroskopií) majících pravděpodobně původ ve větrání důlního díla. **Anatas** zde byl nalezen na několika vzorcích většinou v přítomnosti Fe-bohatého dolomitu. Nasedá v mezerách mezi romboedry na stěnu pukliny. Jeho krystaly jsou stejného krystalového habitu i zbarvení jako na výskytu předchozím, jsou ale o něco větší.

Posledním zaznamenaným výskytem anatasu jsou pískovce zjištěné průzkumným vrtem č. K72 v 11. kře Dolu ČSA. Také zde je mineralizace vyvinutá na puklinách v hrubozrnném pískovci a základní asociace je tvořena křemenem, dolomitem a sideritem, k nimž přistupují baryt a sulfidy - především pyrit. **Anatas** byl nalezen v jediném exempláři, opět v podobě modré tabulky 0.X mm velké.

Orientační EDS analýzy poskytly u vzorků ze všech výskytů vzorce Ti_{1.0}O_{2.0}. Ramanovo spektrum minerálu je uvedeno na obrázku 8. Naměřená spektra potvrzují přítomnost anatasu v obou vzorcích. Při srovnání naměřených spekter se spektrem ze spektrální knihovny je patrná téměř přesná shoda, kdy posuny v rámci jednotek cm⁻¹ nejsou signifikantní. Změřené linie 146, 395, 516 a 642 cm⁻¹, respektive 144, 396, 518 a 641 cm⁻¹ odpovídají publikovaným vibracím anatasu v₆ 144, v₄ 399, v₂ 519 a v₁ 640 cm⁻¹ (Ohsaka et al. 1978).

Diskuse a závěr

l přes to, že výzkum mineralizace puklin karbonských hornin v hornoslezské pánvi probíhá více než sto let, první objev TiO₂ fáze pochází až z roku 2007 (Welser, Smutný 2008). Modré tabulky o velikosti do 0.2 mm na puklině pískovce z Dolu Darkov tam byly doprovázené křemenem, galenitem, sfaleritem a pyritem. Identifikace fáze však byla provedena pouze pomocí energiově disperzní analýzy (nepublikované), takže bližší zařazení mezi polymorfní modifikace TiO, nebyla jistá. První jednoznačný výskyt byl potvrzen v případě anatasu nalezeného na krystalu křemene v puklině karbonátové konkrece z dobývacího prostoru Doubrava nedaleko Orlové (Osovský et al. 2018). Nové a zároveň na anatas nejbohatší vzorky pocházejí z roku 2018 z dolu ČSA v Karviné - Dolech a jsou popsané a jednoznačně identifikované v této práci.

Posloupnost krystalizace minerální asociace s anatasem není úplně jasná. Jednoznačně lze konstatovat, že některé krystaly křemene jsou starší a jiné mladší než anatas (viz např. obr. 5E). Na anatas narůstají pouze klencové krystaly karbonátů. Časový vztah k dalším sulfidům a minerálu chloritové skupiny nelze jednoznačně určit.

Stáří zdejší nízkoteplotní hydrotermální mineralizace není dosud vyjasněno (Kučera et al. 2010). Zdrojem titanu jsou však jednoznačně okolní klastické sedimenty, případně vulkanoklastika. Z nich jsou známy například rutil, anatas, titanit, biotit a další minerály (např. Dopita, Králík 1971, 1977; Králík 1971; Kumpera, Martinec 1995; Jirásek et al. 2017), které mohou tento prvek při své alteraci uvolňovat.

Modré (ani jiné) zbarvení anatasu neslouží jako indikace přítomnosti izomorfních příměsí, které by mohly přinést další poznatky o charakteru mateřských fluid před krystalizací. Velmi pravděpodobně je, podobně jako u syntetických krystalů, způsobeno defekty v krystalové struktuře (Sekiya et al. 2000, 2004).

Při studiu vzorků v elektronovém mikroskopu byl anatas zjištěn na několika vzorcích v překvapivě velkém množství. Je proto možné připustit, že jeho rozšíření v pánvi se neomezuje jen na několik málo tektonických pásem, ale může být patrně daleko rozšířenější. Vzhledem k polím stability různých TiO₂ fází (např. Dachille et al. 1968; Hanaor, Sorrell 2011) nelze v popisované mineralizaci vyloučit ani přítomnost brookitu, případně rutilu.

Poděkování

Vznik tohoto článku byl finančně podpořen grantovými projekty Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR SGS SP2018/33 a využil techniku získanou díky projektům LO1404 a LO1406 stejného poskytovatele. Za pořízení makrofotografické dokumentace autoři děkují P. Fuchsovi a O. Malkovi. Dále děkujeme recenzentům Ing. Petru Paulišovi a Dr. Ing. Petru Welserovi za kritické poznámky, které vedly ke zkvalitnění rukopisu.

Literatura

- DACHILLE F, SIMONS PY, Roy R (1968) Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile and TiO₂-II. Am Mineral 53: 1929-1939
- DOPITA M (ed.) (1997) Geologie české části hornoslezské pánve. 1-280, 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 horngeol 17: 71-83
- DOPITA M, KRÁLÍK J (1977) Uhelné tonsteiny ostravsko -karvinského revíru. 1-213, OKD, Ostrava
- HANAOR DAH, SORRELL CC (2011) Review of the anatase to rutile phase transformation. J Mater Sci 46: 855-874
- 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: 191-200
- KALVODA J, BÁBEK O, FATKA O, LEICHMANN J, MELICHAR R, NE-HYBA S, ŠPAČEK P (2008) Brunovistulian terrane (Bohemian Massif, Central Europe) from late Proterozoic to late Paleozoic: a review. Int J Earth Sci 97: 497-518
- KRÁLÍK J (1971) Biotit ze zjílovělých tufů (tonsteinů) v jakloveckých slojích ostravsko-karvinského revíru a produkty jeho diagenetické přeměny. Sbor věd Prací Vys šk báň v Ostravě, Ř horn-geol 17: 31-47
- KUČERA J, MUCHEZ P, SLOBODNIK M, PROCHASKA W (2010) Geochemistry of highly saline fluids in siliciclastic sequences: genetic implications for post-Variscan fluid flow in the Moravosilesian Palaeozoic of the Czech Republic. Int J Earth Sci 99: 69-284
- KUMPERA O, MARTINEC P (1995) The development of the Carboniferous accretionary wedge in the Moravian-Silesian Paleozoic Basin. J Czech Geol Soc 40: 47-64
- MATÝSEK D, JIRÁSEK J, OSOVSKÝ M, SKUPIEN P (2014): Minerals formed by the weathering of sulfides in mines of the Czech part of the Upper Silesian Basin. Mineral Mag 78: 1265-1286

OHSAKA T, IZUMI F, FUJIKI Y. (1978) Raman spectrum of anatase, TiO₂. J Raman Spectrosc 7: 321-324

- Osovský M, JIRÁSEK J, MATÝSEK D (2018) První nález anatasu v mineralizaci karbonátových konkrecí v české části hornoslezské pánve (Slezsko, Česká republika). Acta Mus Moraviae, Sci geol 103: 53-61
- Řенок F, Řенокоvá M (1972) Makrofauna uhlonosného karbonu československé části hornoslezské pánve. 1-136, Profil, Ostrava
- SEKIYA T, ICHIMURA K, IGARASHI M, KURITA S (2000) Absorption spectra of anatase TiO₂ single crystals heat-treated under oxygen atmosphere. J Phys Chem Solids 61: 1237-1242
- SEKIYA T, TASAKI M, WAKABAYASHI K, KURITA S (2004) Absorption spectra of anatase TiO₂ single crystals heat -treated under oxygen atmosphere. J Lumin 108: 69-73
- STARÝ J, SITENSKÝ I, MAŠEK D, HODKOVÁ T, VANĚČEK M, NO-VÁK J, KAVINA P (eds.) (2018) Surovinové zdroje České republiky: Nerostné suroviny 2018. 1-368, Česká geologická služba, Praha
- UNRUG R, DEMBOWSKI Z (1971) Diastrophic and sedimentary evolution of the Moravia-Silesia Basin. Rocz Pol Tow geol 41: 118-168
- WELSER P, SMUTNÝ Z (2008) Nové nálezy v ostravsko-karvinském revíru. Minerál 16: 494-500