

<https://doi.org/10.46861/bmp.29.027>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Vliv diagenetických procesů na asociaci těžkých minerálů v pískovcích z lokality Slivotín (ždánická jednotka, flyšové pásmo Vnějších Západních Karpat, Česká republika)

Influence of diagenetic processes on assemblage of heavy minerals in sandstones from the locality Slivotín (Ždánice Unit, Flysch Belt of the Outer Western Carpathians, Czech Republic)

ZDENĚK DOLNÍČEK^{1)*}, MICHAELA KREJČÍ KOTLÁNOVÁ^{2,3)} A ROSTISLAV KOUTŇÁK⁴⁾

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

*e-mail: zdenek.dolnicek@nm.cz

²⁾Výzkumný ústav stavebních hmot a.s., Hněvkovského 30/65, 617 00 Brno

³⁾Masarykova univerzita, Ústav geologických věd, Kotlářská 267/2, 611 37 Brno

⁴⁾Bezručova 1168, 765 02 Otrokovice

DOLNÍČEK Z, KREJČÍ KOTLÁNOVÁ M, KOUTŇÁK R (2021) Vliv diagenetických procesů na asociaci těžkých minerálů v pískovcích z lokality Slivotín (ždánická jednotka, flyšové pásmo Vnějších Západních Karpat, Česká republika). Bull Mineral Petrolog 29(1): 27-40 ISSN 2570-7337

Abstract

An electron microprobe study of polished sections prepared from a sample of fine-grained sandstone from the locality Slivotín (Ždánice-Hustopeče Formation, Ždánice Unit, Flysch Belt of the Outer Western Carpathians, Czech Republic) allowed to yield in addition to data on chemical composition also the detailed information on *in situ* textural relationships of individual minerals. During our study, emphasis was given to accessory phases belonging to the translucent heavy mineral fraction. The detrital garnet ($\text{Alm}_{36-82}\text{Grs}_{2-45}\text{Prp}_{2-22}\text{Sps}_{0-15}$) was extensively dissolved and replaced by calcite cement from its margins and along the cracks. Detrital fluorapatite was dissolved in a similar way, however, dissolution episode was followed by growth of authigenic rims composed of carbonate-fluorapatite. Other observed heavy minerals (zircon, chrome spinel, TiO_2 phase, monazite, tourmaline) probably remained unaltered by diagenetic processes. The chemical composition of chrome spinels varies mostly between magnesiochromite and chromite, whereas spinel is very rare. The chemical composition of garnets and chrome spinels is comparable with published data from Czech, Polish and Slovak parts of the Flysch Belt of the Western Carpathians, and indicates the primary source of detrital material in rocks of deeper parts of orogen, characterized especially by the presence of catazonal metamorphites and almost lacking volcanic rocks. Redeposition of heavy minerals from older sediments cannot also be ruled out. The pronounced diagenetic alteration of garnet, if not very scarce in the area of Flysch Belt, could help to explain the earlier observations of wide fluctuations of contents of garnet in heavy mineral concentrates.

Key words: Outer Western Carpathians, Flysch Belt, Ždánice Unit, heavy minerals, diagenetic processes, garnet, apatite, chrome spinel

Obdrženo 10. 3. 2021; přijato 3. 5. 2021

Úvod

Minerály s hustotou nad 2.9 g/cm³ tvoří v sedimentárních horninách tzv. těžký podíl. Jeho kvantitativní zastoupení v hornině sice může významně kolísat, ale zpravidla jde o množství do 1 % (např. Morton 1978). Studium těžkých minerálů v sedimentech je v současné době široce využíváno, a to nejen v geologických vědách. Vedle stanovení zastoupení zrn jednotlivých minerálních fází v těžké frakci se dnes stále častěji využívá i detailního studia chemického složení jednotlivých minerálních zrn a případně i stanovení jejich radiometrického stáří. Získané výsledky jsou pak interpretovány směrem k identifikaci zdrojové oblasti, z níž byl derivován klastický materiál studovaných sedimentů, procesů resedimentace, možného stratigrafického zařazení studovaných sedimentů, rychlosti eroze zdrojové oblasti, směru paleoproudění média nesoucího klastický materiál (vody, vzduchu), či

podmínek a procesů při diagenезi sedimentů (např. Smaile, Morton 1988; Grigsby 1990; Morton, Hallsworth 1994; Bingen et al. 2005; Fitzsimons, Hulscher 2005; Mange, Wright 2007). Příkladem využití studia těžkých minerálů v negeologických oborech může být například identifikace provenience horninového materiálu z archeologických nálezů či historických staveb (např. Kropáč et al. 2004; Zapletal et al. 2012).

Studium těžkých minerálů bylo často aplikováno i při výzkumu klastických sedimentů v různých tektonických jednotkách vněškarpatského flyše. Předmětem studia zde byly vždy hrubší klastika - zejména pískovce, méně slépence. Ve starších dobách byly klasickým způsobem studovány asociace průhledných těžkých minerálů, v novějších pracích je vedle toho analyzováno i chemické složení vybraných minerálních fází, zejména granátu, turmalínu a chromspinelidů (Gilíková et al. 2002; Oszczyk, Sa-

lata 2005; Stráník et al. 2007; Bónová et al. 2016, 2017, 2018a,b, 2019). Autoři vždy konstatují v zásadě podobné základní složení průhledné těžké frakce, kdy hlavními přítomnými fázemi jsou obvykle granát, zirkon a rutil, někdy se ve významnějších množstvích vyskytují i amfiboly či turmalín. Akcesorickými komponentami jsou apatit, titanit, epidot, minerály skupiny Al_2SiO_5 , staurolit či monazit. Pozoruhodné je výrazné kolísání v zastoupení hlavních průhledných těžkých minerálů. Na příklad u granátu je uváděn rozptyl obsahů v intervalu mnoha desítek procent (např. 0 - 60 % v polské části magurské jednotky; Oszczycko, Salata 2005; 0 - 81 % v moravské části magurské jednotky; Gilíková et al. 2002), avšak vysvětlení možných příčin této extrémní variability citované práce většinou neuvádějí.

V tomto příspěvku přinášíme bližší charakteristiku vybraných minerálů těžké frakce z pískovce z lokality Slivotín u Hulína. Zatímco všechny předchozí studie týkající se těžkých minerálů ve flyšových horninách Vnějších Západních Karpat byly založeny na výzkumu těžké frakce předem vyseparované z rozdrčené horniny, v této práci jsme těžké minerály studovali *in situ* v horninových nábrusech. Použití tohoto odlišného přístupu přineslo velmi zajímavé výsledky, které by byly při použití obvykle využívané metodiky z větší části nezjistitelné.

Lokalizace a geologická pozice

Studovaná lokalita je situována na střední Moravě, asi 1 km severně od severního okraje obce Tlumačov, na hranicích obcí Tlumačov a Hulín. Místní název lokality je Slivotín a katastrálně náleží obci Hulín. Lokalitou jsou pozůstatky starého jámového lůmku na stavební kámen o hloubce 5 m, velikosti cca 39 m ve směru V - Z a 28 m ve směru S - J (obr. 1). Dle sdělení starousedlíků byly v lůmku v době těžby odkryty vrstvy pískovců o mocnosti od 2 do 30 cm, střídající se s jílovcí. Pískovec byl předmětem těžby. Po jejím ukončení byly lomové stěny z bezpečnostních důvodů strženy, zavezeny hlušinou pocházející z vytěženého prostoru a následně bylo vše překryto zeminou.

Lokalita byla ovzorkována u příležitosti terénních úprav souvisejících s revitalizací ploch při budování zahrady. Studovaný vzorek pískovce byl odebrán z kopané

sondy o hloubce 1.5 m, situované v severovýchodní části bývalého lůmku. Primární výchoz horniny nebyl zastižen. Vzorek byl odebrán z hloubky 1.3 m z polohy obsahující zvýšenou akumulaci úlomků pískovce.

V suti, jež překrývá lomové stěny, byly hojně nalezeny úlomky pískovců, mnohdy s patrnými mechanoglyfy, a zbytky zvětralých, silně rozpadavých jílovců. Kromě zmíněných klastických sedimentů byly zastiženy i úlomky a hlízy kalových vápenců s místy patrnými organogenními klasty. Vzácně lze rozeznat na povrchu vápenců aptyky amonitů.

Geologicky je zájmová lokalita podle geologických map 1:200 000 a 1:50 000 situována v horninách náležejících ždánicko-hustopečskému souvrství ždánické jednotky vněkarpatského flyšového pásma (obr. 2). Ždánická jednotka je součástí vnější (menilito-krosněnské) skupiny příkrovů, přes kterou byly v průběhu alpinských orogenních procesů přesunuty flyšové horniny vnitřní (magurské) skupiny příkrovů. Násunová plocha (magurské nasunutí) probíhá v dnešním erozním řezu asi 1 km jižně a východně od studované lokality a je podél ní vytaženo i bradlo kurovických vápenců svrchnojurského až spodnokřídového stáří. Ždánicko-hustopečské souvrství je tvořeno marinními flyšovými sedimenty svchnooligocenního až spodnomiocenního stáří, charakterizovanými rytmickým střídáním vápničných pískovců a jílovců. Lokálně obsahuje i tělesa skluzových slepenců s obsahem valounů sedimentárních hornin ze staršího magurského flyše (Stráník 1993; Chlupáč et al. 2002).

Metodika výzkumu

Odebraný vzorek byl rozřezán diamantovou pilou a z vhodných partií byly zhotoveny standardní zalévané naleštěné preparáty (nábrusy) o průměru 2.5 cm. Prvotní dokumentace nábrusů v odraženém světle byla provedena na Mineralogicko-petrologickém oddělení Národního muzea v Praze pomocí polarizačního mikroskopu Nikon Eclipse ME 600.

Preparáty byly následně vakuově napařeny uhlíkovým filmem o tloušťce 30 nm a studovány pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX-100 (operátor Z. Dolníček, Národní muzeum Praha). Na přístroji byly pořízeny fotografie ve zpětně odražených elektronech (BSE) a provedena identifikace jednotlivých minerálních fází pomocí rychlých energiově-disperzních (EDS) spekter. U vybraných fází bylo následně kvantitativně měřeno chemické složení ve vlnově disperzním (WDS) modu.

Při kvantitativních analýzách minerálů byly použity následující podmínky: urychlovací napětí 15 kV, proud svazku 20 nA (spinelidy, granát), respektive 10 nA (apatit) a průměr elektronového svazku 0.7 (spinelidy, apatit), respektive 2 μ m (granáty). V granátech byly stanovovány obsahy Al, As, Ca, Cr, F, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, P, Sb, Si, Sn, Ti, U, V, Y, Zn a Zr, ve spinelidech obsahy Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, P, S, Si, Ti, V, Zn a Zr a v apatitu obsahy Al, As, Ba, Ca, Ce, Cl, F, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, S, Si, Sr, Y a Zn. Při analýzách byly použity následující standardy



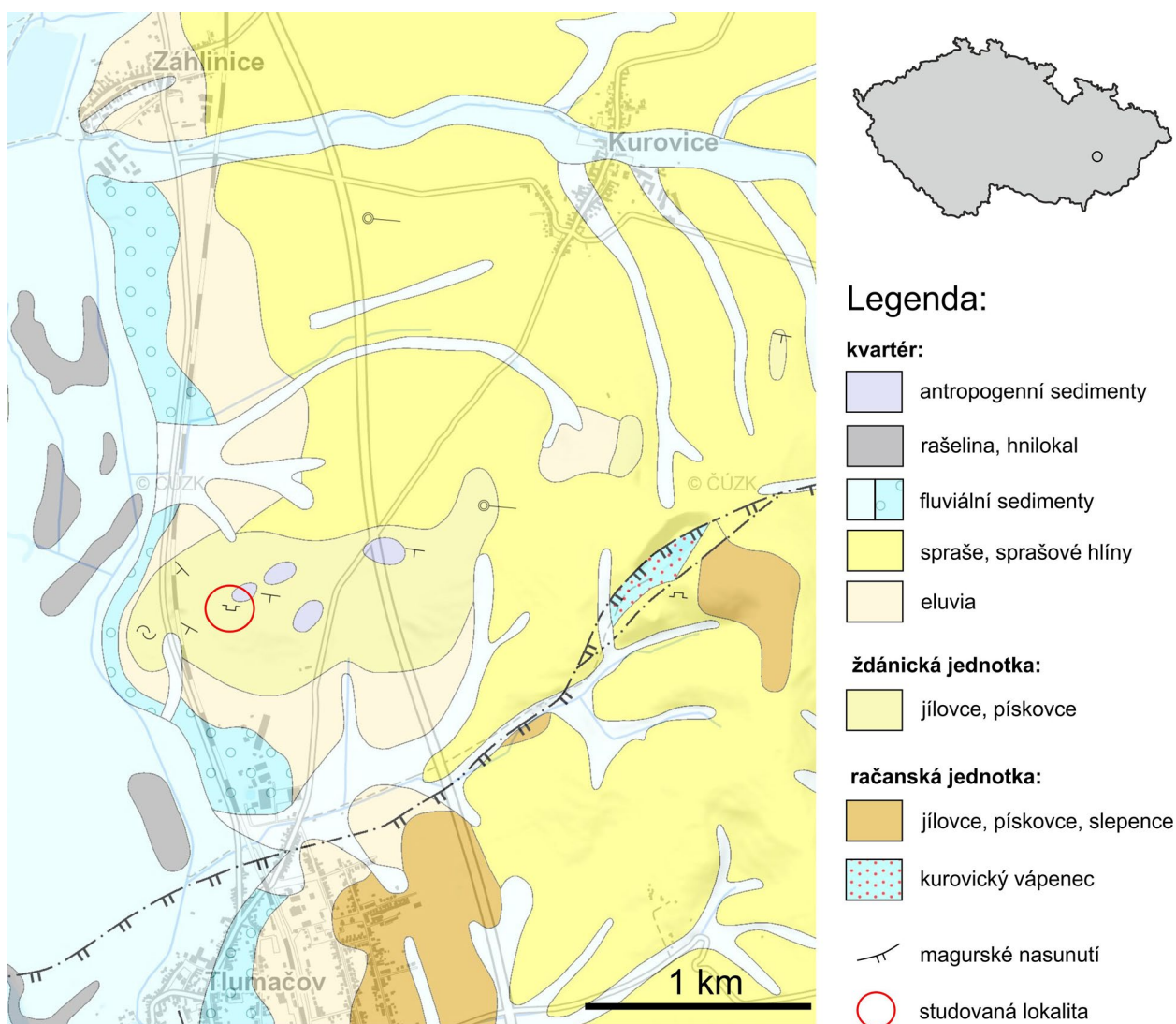
Obr. 1 Studovaná lokalita, stav v únoru 2021. Foto R. Koutřák.

a analytické čáry: albit ($\text{NaK}\alpha$), almandin ($\text{AlK}\alpha$, $\text{FeK}\alpha$), antimonit ($\text{SbL}\alpha$), apatit ($\text{CaK}\alpha$, $\text{PK}\alpha$), baryt ($\text{BaL}\alpha$), celestin ($\text{SK}\alpha$, $\text{SrL}\beta$), CePO_4 ($\text{CeL}\alpha$), Cr_2O_3 ($\text{CrK}\alpha$), diopsid ($\text{MgK}\alpha$), halit ($\text{ClK}\alpha$), hematit ($\text{FeK}\alpha$), klinoklas ($\text{AsL}\alpha$), LiF ($\text{FK}\alpha$), Ni ($\text{NiK}\alpha$), rodonit ($\text{MnK}\alpha$), sanidin ($\text{KK}\alpha$, $\text{SiK}\alpha$, $\text{AlK}\alpha$), Sn ($\text{SnL}\alpha$), TiO_2 ($\text{TiK}\alpha$), UO_2 ($\text{UM}\alpha$), V ($\text{VK}\alpha$), vanadinit ($\text{PbM}\alpha$), wollastonit ($\text{CaK}\alpha$, $\text{SiK}\alpha$), YVO_4 ($\text{YL}\alpha$), zinkit ($\text{ZnK}\alpha$), zirkon ($\text{ZrL}\alpha$). Měřicí časy na píku se pohybovaly obvykle mezi 10 a 30 s, měřicí časy pozadí trvaly polovinu času měření na píku. Načtená data byla přepočítána na obsahy oxidů, vyjádřené v hm. %, s použitím standardní PAP korekce (Pouchou, Pichoir 1985). Získaná data byla korigována na koincidence Ti vs. V, Cr vs. V, Mn vs. Cr, P vs. Ca a F vs. Ce. Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou uvedeny v níže prezentovaných tabulkách minerálních analýz, byly ve všech případech pod mezí stanovitelnosti, která se pohybovala pro většinu prvků obvykle mezi 0.03 a 0.1 hm. %.

Výsledky

Studovaný vzorek je tvořen rezavě hnědým jemnozrným pískovcem (obr. 3a). Klastický materiál je zrnitostně velmi dobře vytríděný, v hornině zcela převažují klasty o velikosti mezi cca 100 a 150 μm , zatímco aleuriticko-pelitická matrix, stejně jako hruběji klastický (>200 μm) materiál prakticky nejsou vůbec přítomny (obr. 3b). Klasty jsou

tvořeny zejména křemenem, v menší míře i K-živcem, muskovitem, horninovými úlomky, vzácně i chloritizovaným biotitem a akcesoriemi (granát, apatit, chromspinel, zirkon, ilmenit, TiO_2 fáze, monazit, turmalín). Autigenní fáze jsou představovány framboidálním pyritem (velmi často limonitizovaným), limonitem a glaukonitem. Tmel horniny je většinou pórový, pouze v partiích, kde byly křemenné klasty výrazněji postiženy rozpouštěním, má tmel bazální až korozní charakter (obr. 3b). Je tvořen kalcitem, který je obvykle v BSE obraze homogenní a v EDS spektru bez stop příměsí Al či Si, což nasvědčuje nepřítomnosti jemné disperze detritických minerálů. Místy kalcitový tmel obsahuje obláčkovité smouhy či shluky limonitu a/nebo TiO_2 fáze. Křemen vytváří izometrická zrna, u nichž je však obtížné hodnotit charakter opracování, neboť jeho klasty byly ve větší či menší míře od okrajů zrn rozpouštěny, respektive zatlačovány kalcitovým tmelem. Nejlépe patrný je tento jev v partiích, kde má tmel bazální/korozní charakter: křemenná zrna zde mají v důsledku nerovnoměrné koroze zřetelně členité, místy až zubovité okraje (obr. 3b). U klastů živců a lupínků slíd však koroze kalcitovým tmelem zjištěna nebyla, zatímco u horninových úlomků se projevy karbonatizace také vyskytly. Někdy je natolik intenzivní, že až znemožňuje jejich petrografickou identifikaci. Karbonatizaci málo postižené horninové klasty většinou odpovídají jílovcu či jílové břidlici. Studo-



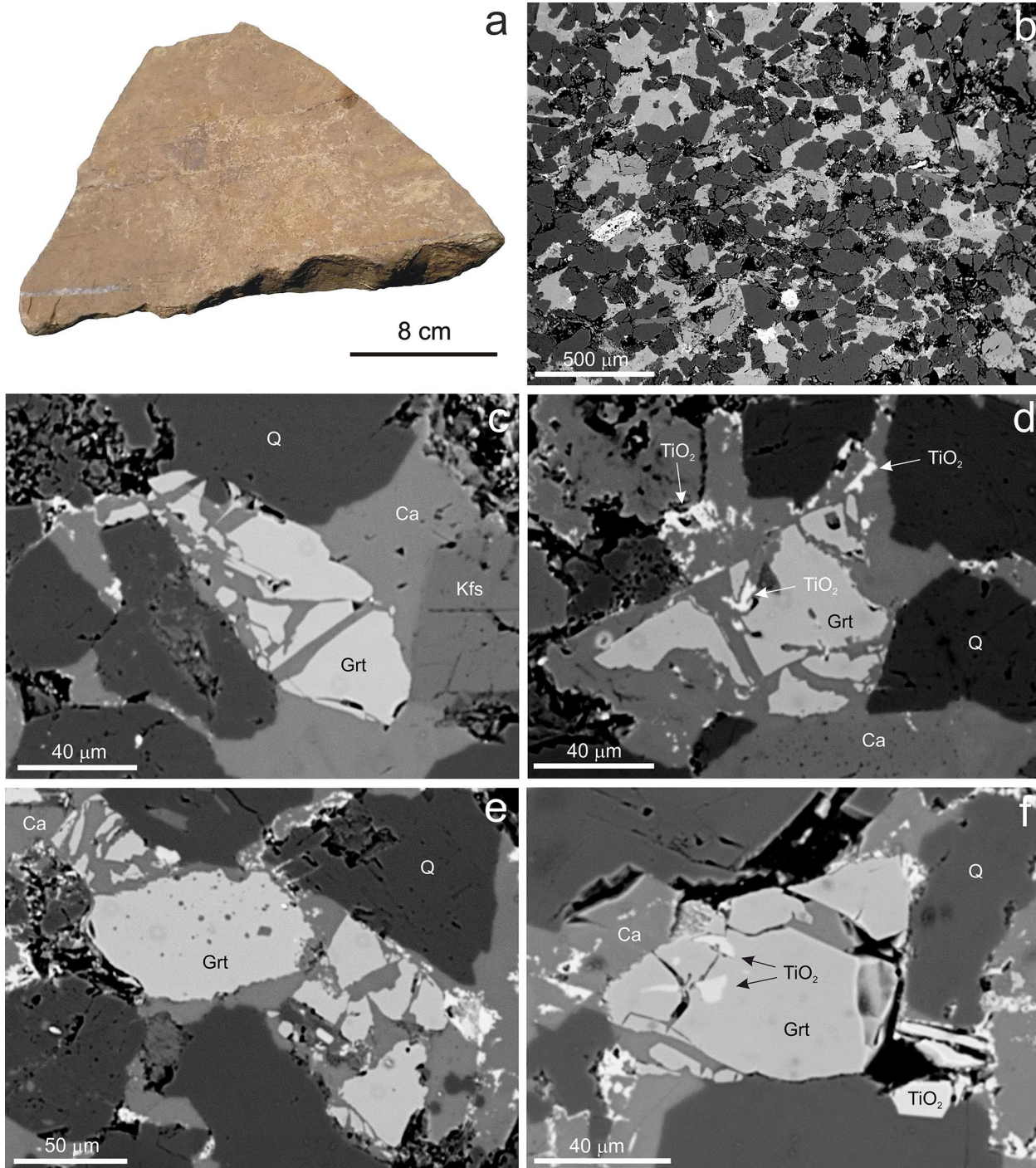
Obr. 2 Geologická pozice studované lokality. Podkladová mapa v měřítku 1:50 000 převzata z www.geology.cz.

vanou horninu můžeme tedy označit jako jemnozrný, zrnitostně dobře vyříděný pískovec (případně až arkózový pískovec; kvantifikace hlavních složek klastické frakce nebyla provedena) s kalcitovým tmelem.

Bližší pozornost byla věnována akcesorickým minerálům, které lze zahrnout do kategorie průsvitné těžké frakce, tzn. granátu, apatitu, chromspinelu, zirkonu, TiO_2 fázi, monazitu a turmalínu. Z nich detailněji pak byly studovány

jen minerály, které se vyskytly v množství větším než jen velmi malém, a k nimž v literatuře již existují srovnávací data k chemismu (granát, apatit, chromspinel).

Granát je z blíže studovaných akcesorií ve studovaném pískovci nejhojnější. Jeho značně korodovaná zrna dosahují velikosti srovnatelné s klasty křemene. Stupeň opracování nelze posoudit, vzhledem k intenzivní korozi tmelem. Téměř ve všech případech je původní minerál



Obr. 3 Fotografická dokumentace studovaného pískovce a minerálů těžké frakce. a - makrofoto studovaného vzorku pískovce. b - stavba studovaného pískovce na BSE snímku. Klasty jsou tvořeny hlavně křemenem (černý), podřízeně i K-živci (izometrická zrna o málo tmavší než kalcit), muskovitem (lišťovitá zrna o málo tmavší než kalcit), akcesorickým apatitem, TiO_2 fází a pyritem (všechny světlé). Tmel je tvořen kalcitem. c - korodovaný granát (Grt) v asociaci s křemennými (Q) a K-živcovými (Kfs) klasty a kalcitovým (Ca) tmelem. d - korodovaný granát (Grt), při jehož rozpouštění docházelo k vylučování novotvořeného TiO_2 minerálu (TiO_2). e - původně dva klasty různě intenzivně korodovaného granátu (Grt). f - granát (Grt) s uzavřeninami TiO_2 fáze. Snímek a M. Krejčí Kotlánová, BSE snímky b-f Z. Dolníček.

přítomen jen ve shlucích drobných ostrohranných reliktů o velikosti maximálně 70 μm , většinou však nepřesahujících velikost 50 μm , rozmístěných v prostoru původního granátového klastu (obr. 3c-f). Kalcitovým tmelem je granát zatlačován jak od okrajů, tak podél náhodně orientovaných nepravidelných žilkovitých proužků protínajících i vnitřní části původního zrna. Kalcitové proužky se omezují jen na granátová zrna, v klastech ostatních minerálů nejsou přítomny. V místech, kde se granát přímo stýká s klasty dalších minerálních fází (obr. 3c, 4a), je patrné, že granát byl vůči tlakovému rozpouštění odolnější než křemen a apatit. Granát většinou neobsahuje žádné inkluze jiných minerálních fází, jen jednou byla zjištěna drobná uzavřenina minerálu ze skupiny TiO_2 (obr. 3f). V některých případech bylo pozorováno, že během rozpouštění granátu docházelo k vyloučení novotvořeného TiO_2 minerálu. Charakteristickým rysem je v těchto případech jemnozrná stavba takových vyloučenin a jejich prostorové omezení výlučně na oblast původního klastu granátu (obr. 3d). V BSE obraze nebyla viditelná žádná zonalita granátu. Podrobně bylo studováno chemické složení granátu - celkem bylo ze tří studovaných nábrusů analyzováno 84 zrn (zrnem se v tomto případě rozumí původní klast, nikoliv jednotlivé z něj vzniklé dílčí reliktky). Pokud to velikost dovoľovala, byly z každého zrna pořízeny dvě bodové WDS analýzy, z malých individuů jen jedna. Celkem bylo získáno 154 analýz, jejichž reprezentativní výběr je prezentován v tabulce 1. Klasifikač-

ně jde většinou o **almandiny**, které obsahují zvýšenou grosulárovou, pyropovou a spessartinovou komponentu a jen nepatrné množství *fluorokatoitové*, andraditové, Ti-granátové a případně i menzeritové(-Y) složky ($\text{Alm}_{52-82}\text{Grs}_{2-34}\text{Prp}_{2-22}\text{Sps}_{0-15}\text{Ti-Grt}_{0-3}\text{Adr}_{0-2}\text{Men}_{0-2}\text{F-Kat}_{0-1}$; obr. 5a). Pouze jediné zrna již odpovídá klasifikačně **grosuláru** ($\text{Alm}_{36-40}\text{Grs}_{42-45}\text{Prp}_{3-4}\text{Sps}_{9-13}\text{F-Kat}_1$; obr. 5a). Bodové analýzy potvrdily minimální zonalitu granátových zrn, rozdíly v obsazích jednotlivých koncových členů v rámci jednoho zrna granátu nikdy nepřesahují 4 mol. % a jen zřídka jsou vyšší než 2 mol. %. Mezi obsahy koncových členů ve studovaných granátech neexistují žádné zjevné závislosti (obr. 6a-c), snad jen s výjimkou dvou nejzastoupenějších složek almandinové a grosulárové (obr. 6a). Ani v tomto případě však nejde o závislost vysloveně velmi těsnou ($R^2 = 0.69$). Nebylo zjištěno, že by granáty s vyšším obsahem Ca vykazovaly větší intenzitu koroze.

Chromspinelid je vedlejší složkou studované asociace těžkých minerálů. Vytváří subangulární zrna o velikosti 40 - 90 μm , která nevykazují známky mladších alterací. Nebyly zjištěny ani žádné minerální uzavřeniny. V BSE obraze jsou většinou homogenní, jen ojediněle byly zjištěny partie s odlišným chemismem. Bodové WDS analýzy byly pořízeny z celkem 10 zrn. Z větších individuů byly zhotoveny dvě analýzy, z malých jen jedna. Celkem bylo získáno 17 analýz, jejichž reprezentativní výběr je prezentován v tabulce 2. Celý datový soubor vykazuje poměrně širokou variabilitu, ale jednotlivá zrna, až na jednu výjim-

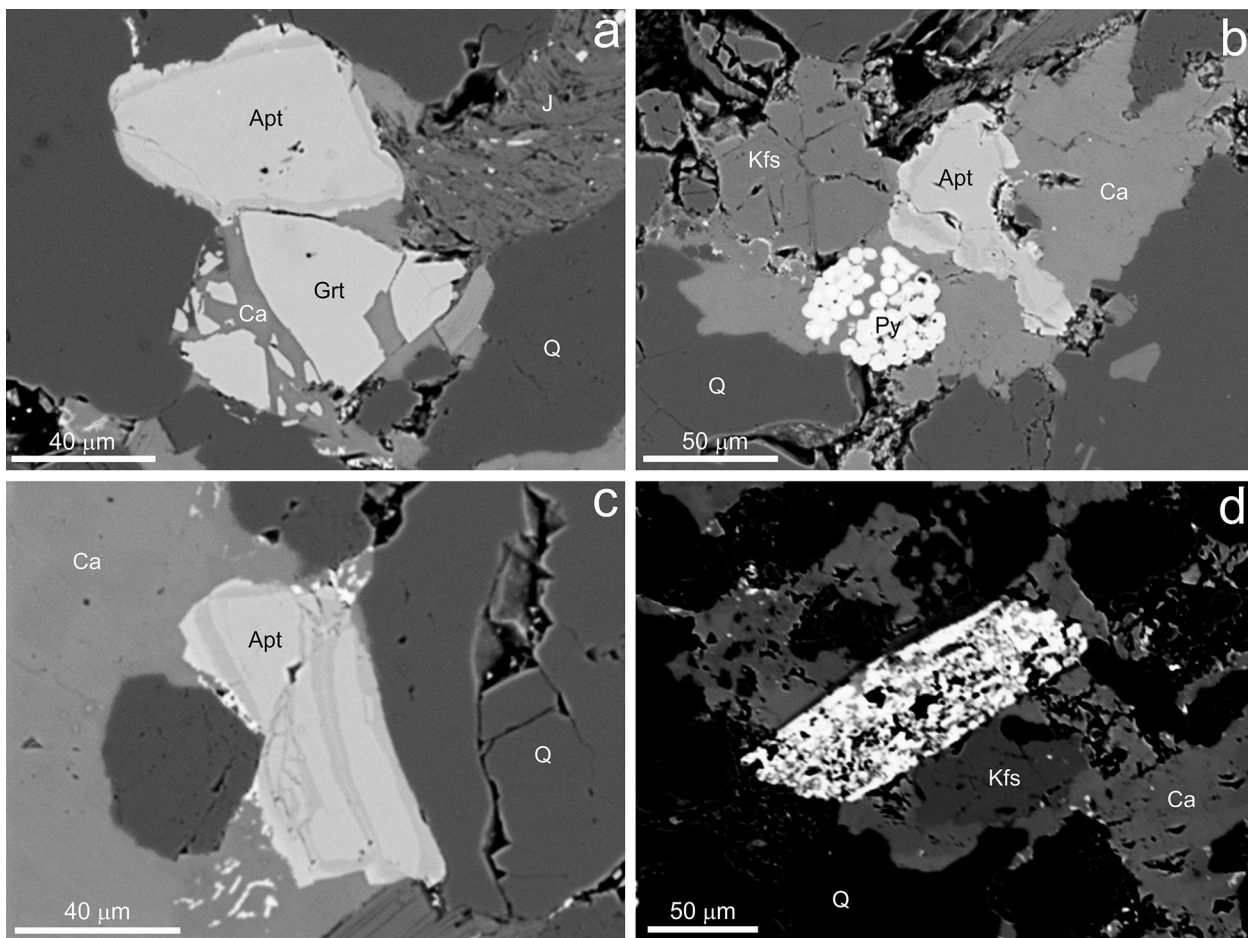
Tabulka 1 Příklady chemického složení granátu (hm. %), koeficienty empirického vzorce vypočítané na bázi 12 atomů kyslíku a obsahy koncových členů (mol. %). b.d. - pod mezí stanovitelnosti.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
P_2O_5	0.04	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
SiO_2	37.91	38.13	38.49	37.36	37.78	37.45	37.45	39.08	37.33	39.10	37.37	38.07	38.23	39.07
TiO_2	b.d.	b.d.	b.d.	0.07	0.06	b.d.	0.11	0.95	0.06	0.11	0.11	0.20	b.d.	b.d.
Al_2O_3	21.53	22.06	21.86	21.11	20.88	21.27	21.12	21.49	21.30	21.87	20.95	21.29	21.65	21.36
Y_2O_3	b.d.	b.d.	b.d.	0.27	0.14	b.d.	b.d.	b.d.	0.72	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
MnO	1.48	2.00	0.42	4.80	0.91	0.13	6.50	0.56	5.04	0.17	3.70	2.81	2.30	4.18
FeO	35.91	31.05	31.48	30.50	33.85	30.61	27.65	27.87	28.94	28.64	26.80	27.13	23.32	18.54
MgO	2.93	5.57	4.67	1.04	1.28	3.85	1.11	3.88	0.76	3.90	2.03	1.44	2.84	0.77
CaO	0.59	1.21	3.79	4.39	4.73	5.21	5.86	7.18	6.46	6.87	7.68	8.81	11.03	16.60
Na_2O	b.d.	b.d.	b.d.	0.07	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.10	b.d.	b.d.	0.13	b.d.	b.d.
F	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.08	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.14
O=F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.06
Celkem	100.39	100.02	100.71	99.61	99.63	98.52	99.80	101.06	100.71	100.66	98.64	99.88	99.37	100.60
P^{5+}	0.003	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Si^{4+}	3.028	3.000	3.012	3.024	3.048	3.005	3.017	3.029	2.994	3.041	3.015	3.028	3.013	3.047
Ti^{4+}	b.d.	b.d.	b.d.	0.004	0.004	b.d.	0.007	0.055	0.004	0.006	0.007	0.012	b.d.	b.d.
Al^{3+}	2.027	2.046	2.016	2.014	1.986	2.012	2.005	1.963	2.014	2.005	1.992	1.996	2.011	1.963
Y^{3+}	b.d.	b.d.	b.d.	0.012	0.006	b.d.	b.d.	b.d.	0.031	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Mn^{2+}	0.100	0.133	0.028	0.329	0.062	0.009	0.444	0.037	0.342	0.011	0.253	0.189	0.154	0.276
Fe^{2+}	2.398	2.043	2.060	2.065	2.284	2.054	1.863	1.806	1.941	1.863	1.808	1.805	1.537	1.209
Mg^{2+}	0.349	0.653	0.545	0.125	0.154	0.461	0.133	0.448	0.091	0.452	0.244	0.171	0.334	0.090
Ca^{2+}	0.050	0.102	0.318	0.381	0.409	0.448	0.506	0.596	0.555	0.572	0.664	0.751	0.932	1.387
Na^+	b.d.	b.d.	b.d.	0.011	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.016	b.d.	b.d.	0.020	b.d.	b.d.
F^-	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.020	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.035
Catsum	7.955	7.977	7.980	7.965	7.952	7.989	7.974	7.935	7.988	7.950	7.983	7.972	7.981	7.972
Ti-Grt	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	0.0	0.3	2.8	0.2	0.3	0.3	0.6	0.0	0.0
Grs	1.7	3.4	10.6	12.3	13.3	14.9	16.5	16.6	17.8	18.8	21.8	24.4	31.1	45.4
Sps	3.3	4.4	0.9	11.0	2.1	0.3	14.8	1.2	11.4	0.4	8.4	6.3	5.1	9.2
Alm	79.9	68.1	68.7	68.8	76.1	68.5	62.1	60.2	64.7	62.1	60.3	60.2	51.2	40.3
Prp	11.6	21.8	18.2	3.8	4.9	15.4	4.4	14.9	2.0	15.1	8.1	5.7	11.1	3.0
F-Kat	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9
Men	0.0	0.0	0.0	0.6	0.3	0.0	0.0	0.0	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

ku, mají chemismus homogenní. Při přepočtu na bázi 4 atomů kyslíku a 3 kationtů lze konstatovat, že hlavními složkami jsou Cr (0.88 - 1.52 *apfu*), Al (0.32 - 1.05 *apfu*), Mg (0.31 - 0.67 *apfu*), Fe²⁺ (0.32 - 0.71 *apfu*) a někdy i Fe³⁺ (max. 0.22 *apfu*). Obsahy Ca a Si nepřesahují 0.03 *apfu*, obsahy Mn, Ti a V 0.013 *apfu*, a obsahy Zn, Ni a Co 0.007 *apfu*. Z diagramu pro klasifikaci chromspinelidů (obr. 6d) je patrné, že ve studovaném souboru převažují **magneziochromity** nad **chromity**; jednoho zástupce má i **spinel**.

Apatit je ve studovaném pískovci přítomen ve výrazně menším množství než granát. Vytváří jednotlivá zrna, velikostně srovnatelná s ostatními klasty. Jejich vnější tvar je vždy modifikován v důsledku rozpouštění, následovaného vznikem autigenních dorůstání okrajů. Rozpouštění zrn probíhalo, zcela obdobně jako u granátů, od okrajů zrn i podél trhlin probíhajících vnitřkem zrn (obr. 4a-c). V následné etapě však byly rozpuštěné partie uvnitř zrn zcela vyhojeny autigenním apatitem (obr. 4c) a dorůstání je zřetelně patrné i na okrajích zrn (obr. 4a-c). Nárůsty na okrajích zrn mají někdy vůči okolnímu kalcitovému tmelu naznačeno i vlastní krystalové omezení (obr. 4b). V BSE obraze lze rozlišit dvě etapy růstu autigenního apatitu. Starší autigenní růstová zóna (lem 1), narůstající přímo na detritické jádro, je v BSE obraze tmavší než detritický apatit, zatímco mladší autigenní

růstová zóna (lem 2) je světlejší (obr. 4a-c). Chemické složení jednotlivých zón bylo ověřeno mikrosondovými analýzami, jejichž výběr je uveden v tabulce 3. Trendy ve složení jsou u všech 11 analyzovaných zrn apatitu shodné. Detritické jádro je vždy tvořeno stechiometrickým **fluorapatitem** (3.01 - 3.04 *apfu* prvků ve strukturální pozici fosforu a 0.89 - 1.22 *apfu* F; báze přepočtu 5 *apfu* prvků ve strukturální pozici vápníku), vyznačujícím se dále uspokojivými analytickými sumami (100 ± 0.7 hm. %) a neobsahujícím žádnou síru a jen stopy Fe (max. 0.01 *apfu*) a Si (max. 0.02 *apfu*). Vyšší než teoretický obsah F (1 *apfu*), zjištěný ve většině získaných analýz, může souviset s nevhodnou orientací analyzovaných zrn (Stormer et al. 1993). Oproti tomu autigenní apatit se v obou růstových zónách vždy vyznačuje deficitem v obsahích prvků ve strukturální pozici fosforu. To nasvědčuje přítomnosti zvýšených obsahů uhlíku v jeho struktuře. Modelový dopočet obsahu uhlíku, dorovnávací zmíněný deficit, nasvědčuje přítomnosti 0.08 až 0.27 *apfu* C, odpovídající 0.72 - 2.31 hm. % CO₂ (tab. 3). Obsahy fluoru jsou vždy výrazně vyšší než teoretické maximum (1.15 - 1.52 *apfu*; obr. 6e) a sumy analýz jsou vždy nízké (94 - 98 hm. %). Dále lze konstatovat ve většině analýz i zvýšené obsahy S (až 0.011 *apfu*; obr. 6f), Si (až 0.043 *apfu*; obr. 6g) a Fe (až 0.038 *apfu*). Mladší růstová zóna má navíc zvýšené obsahy lehkých prvků vzácných zemin (měřen pouze Ce,



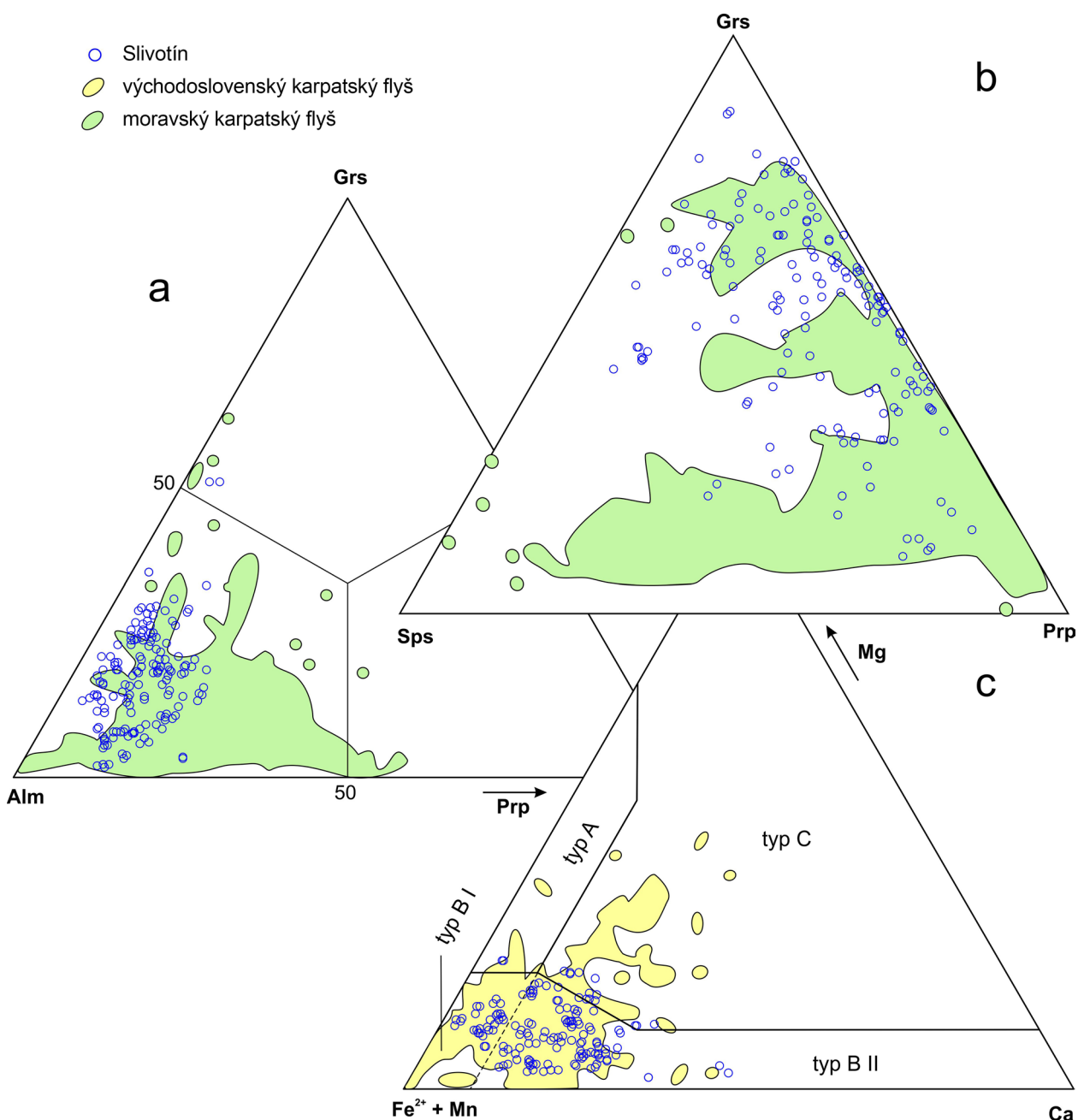
Obr. 4 Vývin některých těžkých minerálů ze studovaného pískovce na BSE snímcích. a - klast apatitu (Apt) s mladšími nárůsty (tmavší - lem 1, světlejší - lem 2) v sousedství korodovaného granátu (Grt), úlomků křemene (Q), úlomku jílovce (J) a kalcitového tmelu (Ca). b - rozpouštěním silně postižený apatit (Apt) s mladšími nárůsty s vlastním krystalovým omezením v asociaci s limonitizovaným framboidálním pyritem (Py), klastickým K-živcem (Kfs), křemenem (Q) a kalcitovým tmelem (Ca). c - apatit, postižený rozpouštěním podél prasklin a následným vyhojením. d - porézní TiO₂ minerál (světlý), s póry částečně vyplněnými Fe-Mg chloritem (šedý). Snímky Z. Dolníček.

obsahy v intervalu 0.015 - 0.034 *apfu*; obr. 6g). Autigenní zóny jsou tedy tvořeny **karbonátovým anionem bohatým fluorapatitem**.

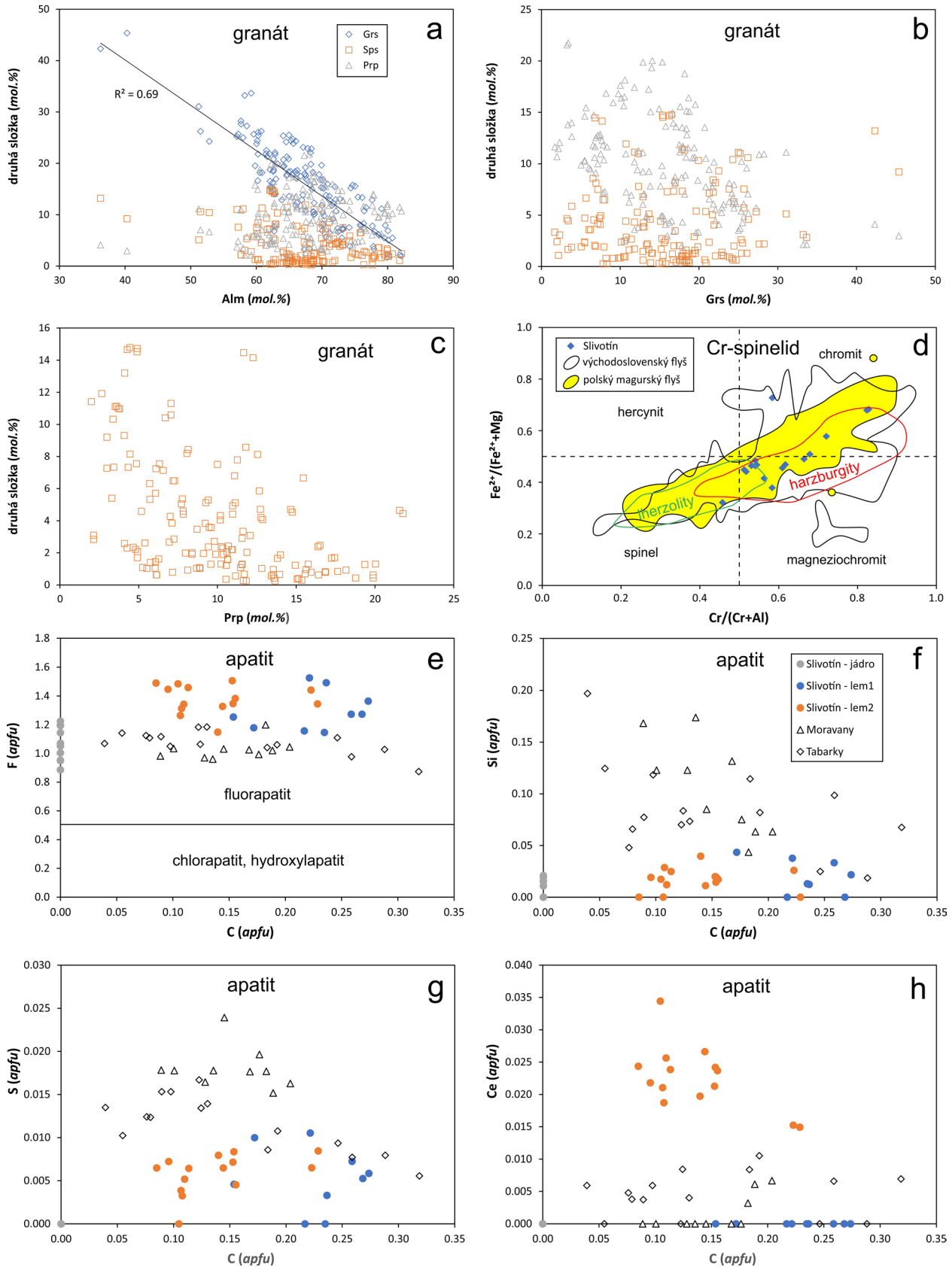
TiO₂ minerál (elektronová mikroskopie a mikroanalýza neumožňuje rozlišit jednotlivé modifikace TiO₂, z toho důvodu používáme skupinový název) je po granátu druhou nejzastoupenější fází v rámci studované těžké frakce. Morfologicky jde o velmi proměnlivou komponentu. Část má povahu homogenních neporézních zrn o velikosti 40 - 150 μm , oválného až sloupečkovitého tvaru. Druhá část zrn, respektive agregátů, je polykrystalických, často i porézních. U části těchto objektů nelze vzhledem k jejich velikosti a tvaru vyloučit možnost, že jde o pseudomorfy po alterovaných starších Ti-minerálech (obr. 4d) či

dokonce horninových klastech. Jemnozrné porézní typy, ale menších rozměrů, se někdy vyskytují i v trhlinách kalcitem zatlačovaných granátů (obr. 3d), případně i v kalcitovém tmelu. Přinejmenším v těchto posledně jmenovaných případech je pravděpodobný autigenní vznik TiO₂ fáze. Podle EDS spekter obsahují homogenní zrna TiO₂ fáze malé příměsi Fe, Ca a také Si a/nebo W (podle EDS spekter nelze rozhodnout, neboť hlavní čáry obou posledně zmiňovaných prvků - *WMA* a *SiKa* - se na EDS spektrech překrývají).

Zirkon je v hodnoceném pískovci poměrně vzácným těžkým minerálem. Zrna zirkonu mají variabilní stupeň opracování, část jich je oválná, část idiomorfní, s dosud patrnými vlastními krystalovými plochami a sloupečko-



Obr. 5 Variace v chemickém složení granátů z pískovce z lokality Slivotín a porovnání s publikovanými daty. a - diagram almandin-grosulár-pyrop, b - diagram spessartin-grosulár-pyrop, c - diagram (Fe²⁺+Mn)-Mg-Ca (Mange, Morton 2007) s vizualizací složení granátů z různých typů hornin: typ A - granulity, typ B I - intermediální až kyselá vyvěřeliny, typ B II - metasedimenty amfibolitové facie, typ C - metabazity. Srovnávací data pro moravský karpatský flyš jsou převzata z prací Otavy et al. (1997, 1998) a Stránika et al. (2007), pro východoslovenský flyš z Bónové et al. (2016, 2018a,b, 2019).



Obr. 6 Variace v chemickém složení vybraných fází těžké frakce z pískovce z lokality Slivotín a porovnání s publikovanými daty. a - c vzájemné vztahy mezi obsahy čtyř nejvíce zastoupených složek v granátech. d - $Cr/(Cr+Al)$ vs. $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$ diagram pro chromspinelidy (Mange, Morton 2007) s vizualizací složení spinelidů z harzburgitů a lherzolitů (Pober, Faupl 1988). e - h variace v chemismu detritických apatitů (jádru) a novotvořených lemů a žilek (lem1, lem2) v porovnání se složením apatitů fosforitových kongregací magurského flyše Chřibů (Tabarky, Moravany). Srovnávací data pro východoslovenský flyš jsou převzata z Bónové et al. (2016, 2017, 2018a,b, 2019), pro polský magurský flyš z Oszczypka a Salaty (2005) a pro fosfority Chřibů z Dolníčka et al. (2019, 2020).

vitým habitem. V porovnání s klasty křemene dosahují zrna zirkonu obvykle drobnějších velikostí (30 - 80 μm). Znamky výraznějšího rozpouštění nejsou patrné. V BSE obraze jsou zirkony homogenní i nehomogenní, v druhém případě nepravidelně skvrnitě zonální.

Monazit je vzácný, byl zjištěn jen v několika málo zrnech o velikosti 70 - 110 μm . Je subangulární, bez známek koroze, v BSE obraze nezonální. Podle EDS spekter obsahuje variabilní zvýšené obsahy Th, někdy i Ca a Si.

Turmalín byl zjištěn jen v jediném zrně. Krátce sloupečkovité, subangulární, v BSE obraze nezonální individuuum dosahovalo velikosti 84 μm v delším rozměru. Podle EDS spektra jde o Fe-Mg turmalín se zvýšeným obsahem Ca.

V levé části tabulky 4 a na obrázku 7a jsou shrnuty údaje o kvantitativním zastoupení zrn jednotlivých těžkých minerálů v jednom ze studovaných nábrusů, který byl na výskyt těžkých minerálů nejbohatší. Počty zrn odrážejí pokud možno původní stav, předcházející diagenetickým alteracím. Shluky několika relictů granátů jsou tedy počítány za 1 zrno, diageneticky vzniklé drobné porézni shluky TiO_2 fáze v granátech a kalcitovém tmele nejsou započítány, ostře omezené porézni TiO_2 fáze s velikostí srovnatelnou se zrnými ostatních klastických fází však započítány jsou. Ve studovaném pískovci je přítomna granát- TiO_2 -apatitová asociace těžkých minerálů, v níž dominuje granát (47 %) a podstatně méně je TiO_2 minerálu (23 %) a apatitu (16 %). Každé z ostatních fází je pod 7 % (tab. 4).

Diskuse

Vliv diagenese na asociaci těžkých minerálů

Během diagenese dochází k litifikaci původně nepevněného klastického sedimentu. I když některé diagenetické procesy mohou začínat již při velmi mělkém pohřbení a za velmi nízkých teplot (například vznik některých typů konkrecí; Raiswell, Fisher 2000), obvykle probíhají za zvýšeného tlaku a teploty a za působení chemicky aktivních roztoků. Za těchto změněných podmínek se mohou stát některé minerální fáze nestabilní a rozpouštět se, zatímco naopak jiné minerální fáze mohou nově z roztoků krystalizovat. Diagenetické procesy tedy představují vedle charakteru zdrojových hornin, z nichž byl derivován detritický materiál, podmínek jejich zvětrávání a následného transportu a sedimentace klastického materiálu další významný faktor, který má vliv na výsledné složení asociace těžkých minerálů (např. Morton 1987; Smale, Morton 1988; Morton, Halsworth 2007).

V oblasti české části flyšového pásma Západních Karpat dosud nebyly vlivy diagenese na asociace těžkých minerálů podrobněji diskutovány. Z pískovců z různých tektonických jednotek východoslovenského karpatského flyše konstatují Bónová et al. (2016, 2018a,b, 2019) přítomnost naleptaného povrchu u řady minerálů, zejména granátu, někdy i turmalínu, zirkonu (obzvláště metamiktizovaného), rutilu a apatitu. Nejlépe patrné jsou známky rozpouštění u granátu, u něhož citovaní autoři popisují přítomnost leptových jamek a někdy i jemně facetované-

Tabulka 2 Příklady chemického složení chromspineliidů (hm. %) a koeficienty empirického vzorce vypočítané na bázi 4 atomů kyslíku a 3 kationtů. b.d. - pod mezí stanovitelnosti, $F/FM = \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg})$; $C/CA = \text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO_2	0.33	0.23	0.63	0.36	0.24	0.41	0.74	0.17	0.44	0.19	0.44	0.38	0.31	0.30
TiO_2	b.d.	0.50	0.04	0.06	0.05	0.16	0.08	0.05	b.d.	0.22	0.14	0.08	0.20	0.17
Al_2O_3	30.34	18.62	26.58	26.15	24.97	24.17	23.12	22.18	20.00	17.28	16.26	14.39	7.78	8.04
V_2O_3	0.19	0.41	0.27	0.22	0.32	0.17	0.28	0.18	0.35	0.30	0.29	0.27	0.19	0.17
Cr_2O_3	38.09	38.92	41.68	41.77	42.12	42.39	44.38	46.22	47.98	50.91	51.28	55.39	55.86	55.95
Fe_2O_3	2.24	8.77	0.00	0.39	2.36	2.60	1.17	2.54	1.24	1.80	0.68	0.00	4.76	4.57
MgO	15.35	5.46	11.74	11.85	11.52	11.39	12.77	13.40	11.04	10.58	10.01	8.51	6.10	6.20
CaO	0.26	0.54	0.64	0.75	0.36	0.81	0.26	0.19	0.74	0.29	0.45	0.27	0.13	0.12
MnO	0.28	0.42	0.37	0.35	0.32	0.37	0.32	0.33	0.37	0.40	0.41	0.38	0.46	0.40
FeO	12.97	25.88	17.02	16.69	17.75	17.53	16.13	14.54	17.34	18.12	18.42	20.73	23.36	23.38
CoO	0.08	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06	b.d.	b.d.	b.d.	0.07	b.d.	0.09	0.07	0.07
NiO	0.12	0.12	0.10	0.11	0.10	0.09	0.12	0.08	0.09	0.09	b.d.	b.d.	0.07	0.10
ZnO	0.14	0.26	0.16	0.14	0.19	0.22	0.20	0.13	0.13	0.17	0.22	0.31	0.24	0.12
Celkem	100.37	100.19	99.30	98.91	100.36	100.38	99.57	100.01	99.73	100.42	98.59	100.78	99.54	99.59
Si^{4+}	0.010	0.008	0.019	0.011	0.007	0.013	0.023	0.005	0.014	0.006	0.014	0.012	0.011	0.010
Ti^{4+}	b.d.	0.012	0.001	0.001	0.001	0.004	0.002	0.001	b.d.	0.005	0.003	0.002	0.005	0.004
Al^{3+}	1.046	0.721	0.956	0.947	0.901	0.874	0.838	0.802	0.741	0.647	0.623	0.551	0.316	0.326
V^{3+}	0.004	0.011	0.006	0.006	0.008	0.004	0.007	0.004	0.009	0.008	0.007	0.007	0.005	0.005
Cr^{3+}	0.881	1.011	1.006	1.014	1.020	1.029	1.079	1.122	1.193	1.279	1.318	1.421	1.523	1.522
Fe^{3+}	0.049	0.217	0.000	0.009	0.054	0.060	0.027	0.059	0.029	0.043	0.017	0.000	0.124	0.118
Mg^{2+}	0.670	0.267	0.534	0.543	0.526	0.521	0.585	0.613	0.517	0.501	0.485	0.412	0.314	0.318
Ca^{2+}	0.008	0.019	0.021	0.025	0.012	0.027	0.009	0.006	0.025	0.010	0.016	0.009	0.005	0.005
Mn^{2+}	0.007	0.012	0.009	0.009	0.008	0.010	0.008	0.008	0.010	0.011	0.011	0.010	0.013	0.012
Fe^{2+}	0.317	0.711	0.435	0.429	0.454	0.450	0.415	0.373	0.456	0.482	0.501	0.563	0.674	0.673
Co^{2+}	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	b.d.	b.d.	b.d.	0.002	b.d.	0.002	0.002	0.002
Ni^{2+}	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	b.d.	b.d.	0.002	0.003
Zn^{2+}	0.003	0.006	0.004	0.003	0.004	0.005	0.005	0.003	0.003	0.004	0.005	0.007	0.006	0.003
Catsum	3.000	3.000	2.996	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	2.996	3.000	3.000
F/FM	0.321	0.727	0.449	0.441	0.464	0.463	0.415	0.378	0.469	0.490	0.508	0.578	0.682	0.679
C/CA	0.457	0.584	0.513	0.517	0.531	0.541	0.563	0.583	0.617	0.664	0.679	0.721	0.828	0.824

ho povrchu zrn, které svědčí o slabém rozpouštění tohoto minerálu. Vzhledem ke společnému výskytu granátových zrn jak s naleptaným, tak i nenaleptaným povrchem však autoři v některých případech uvažují, že naleptání povrchu granátů nesouviselo s diagenetickými procesy (Bónová et al. 2016), jindy však připouštějí souvislost korozních jevů s diagenetickými procesy (Bónová et al. 2018a, 2019). Situace je komplikována skutečností, že autoři ke studiu použili i těžké podíly vyřezované ze zvětralin flyšových sedimentů (u nichž nelze vyloučit určitou korozi během naložených zvětrávacích procesů) a původ materiálu popisovaného v příslušné pasáži textu již explicitně nespécifikují.

V námi studovaném vzorku můžeme konstatovat u některých minerálů nepochybnou výraznou diagenetickou alteraci. Nejvýraznější je tato alterace pozorovatelná u granátu, který vykazuje známky velmi výrazného rozpouštění. Na rozdíl od výše citovaných prací, které popisují pouze slabé projevy rozpouštění povrchu granátových zrn, bylo v námi studovaném materiálu běžně pozorováno i pokročilé rozpouštění vnitřních partií zrn, spojené s jejich zatlačováním kalcitem. Vzhledem k naprosto náhodné prostorové orientaci kalcitových „žilek“ a proniků (obr. 3c-f, 4a) nelze předpokládat jejich vznik selektivním rozpouštěním růstových zón s odlišným chemickým složením; existenci chemické zonálnosti granátů ostatně nepotvrzují ani provedené bodové analýzy. Skutečnost, že

jsou kalcitové proniky prostorově omezeny jen na zrna granátů a nepokračují do sousedících klastů jiných minerálů, vylučují i možnost tektonického původu trhlinek, podél nichž rozpouštění probíhalo. Předpokládáme tedy, že rozpouštění sledovalo pre-existující mikroskopické prasklinky („pera“) uvnitř zrn. U některých zrn lze během rozpouštění odhadovat ztrátu až poloviny objemu původního klastu granátu. Vzhledem k tomu, že reliktů původního granátu zůstaly v prostoru původního detritického zrna, můžeme předpokládat, že k rozpouštění granátu došlo během vzniku kalcitového tmelu horniny, který fragmenty granátu fixoval v původní pozici. Na stabilitu granátů během diagenese nejsou v literatuře jednotné názory. Tvrzení, že granáty s vyšším obsahem Ca jsou více náchylné k diagenetickému rozpouštění (Morton, Hallsworth 2007), nemůžeme v námi studovaném materiálu potvrdit.

Podobně výrazná diagenetická alterace je ve studovaném pískovci zřetelně patrná u apatitu, u něhož byla iniciální fáze charakterizována podobně jako u granátu výrazným rozpouštěním od okrajů i podél trhlin, které bylo ovšem později vystřídáno růstem autigenního apatitu (obr. 4a-c). Že se jednalo o proces diagenetického dorůstání (tedy *in situ* v hostitelském sedimentu) a ne o proces předcházející sedimentaci klastického materiálu, je jasně patrné jak z texturní charakteristiky nárůstů, tak i z jejich chemického složení. Texturně jde vždy o vnější lemy, kopírující obvykle detritických zrn, někdy navíc s na-

Tabulka 3 Příklady chemického složení apatitu (hm. %) a koeficienty empirického vzorce vypočítané na bázi 5 kationtů v pozici vápníku. * - obsah CO₂ dopočten na S+P+Si+C = 3 apfu. b.d. - pod mezí stanovitelnosti.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Pozice	jádro	jádro	jádro	jádro	lem 1	lem 1	lem 1	lem 1	lem 1	lem 2	lem 2	lem 2	lem 2	lem 2
SO ₃	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.09	0.05	0.16	0.15	0.07	0.12	0.10	0.13	0.10	b.d.
P ₂ O ₅	42.35	42.31	42.20	42.31	36.74	36.74	36.77	36.94	38.19	37.59	38.74	37.63	39.76	39.04
SiO ₂	b.d.	b.d.	b.d.	0.19	0.25	0.14	0.43	0.49	0.22	0.45	0.13	b.d.	b.d.	0.20
CO ₂ *					2.31	1.96	1.85	1.42	1.29	1.16	1.22	1.93	0.72	0.88
Y ₂ O ₃	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.17	b.d.	0.11	0.25
Ce ₂ O ₃	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.61	0.84	0.47	0.77	1.08
CaO	55.27	55.47	55.09	55.24	53.36	52.39	53.02	52.21	53.29	52.56	53.32	53.12	53.23	52.46
MnO	b.d.	b.d.	b.d.	0.46	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
FeO	0.16	b.d.	b.d.	b.d.	0.24	0.45	0.17	0.51	0.22	0.07	b.d.	0.11	b.d.	0.16
Na ₂ O	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.13	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.13	0.24	0.25	0.29
K ₂ O	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.08	0.06	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
F	3.77	3.33	4.57	3.59	4.97	5.34	5.50	4.20	4.54	4.11	4.85	4.90	5.45	5.39
Cl	b.d.	0.07	b.d.	0.27	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.03	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
O=F+Cl	-1.59	-1.42	-1.92	-1.57	-2.09	-2.25	-2.32	-1.77	-1.92	-1.73	-2.04	-2.06	-2.29	-2.27
Celkem	99.96	99.76	99.94	100.49	96.00	94.90	95.64	94.15	95.93	94.94	97.46	96.47	98.10	97.48
S ⁶⁺	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.006	0.003	0.011	0.010	0.005	0.008	0.006	0.008	0.006	b.d.
P ⁵⁺	3.021	3.014	3.027	3.006	2.699	2.747	2.730	2.774	2.822	2.812	2.838	2.763	2.909	2.878
Si ⁴⁺	b.d.	b.d.	b.d.	0.016	0.022	0.012	0.038	0.043	0.019	0.040	0.011	b.d.	b.d.	0.017
C ⁴⁺					0.274	0.236	0.221	0.172	0.154	0.140	0.144	0.229	0.085	0.105
Subtot.	3.021	3.014	3.027	3.022	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Y ³⁺	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.008	b.d.	0.005	0.012
Ce ³⁺	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.020	0.027	0.015	0.024	0.034
Ca ²⁺	4.989	5.000	5.000	4.967	4.961	4.958	4.981	4.962	4.984	4.975	4.944	4.937	4.929	4.893
Mn ²⁺	b.d.	b.d.	b.d.	0.033	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Fe ²⁺	0.011	b.d.	b.d.	b.d.	0.017	0.033	0.012	0.038	0.016	0.005	b.d.	0.008	b.d.	0.012
Na ⁺	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.022	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.022	0.040	0.042	0.049
K ⁺	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.009	0.007	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Subtot.	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
F ⁻	1.004	0.886	1.224	0.953	1.364	1.492	1.525	1.178	1.253	1.148	1.327	1.344	1.489	1.484
Cl ⁻	b.d.	0.010	b.d.	0.039	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.005	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.

značeným vlastním krystalovým omezením. Chemické složení novotvořených lemů lze velmi dobře porovnat se složením apatitu fosforitových konkrecí, které se někdy ve flyšovách souvrstvích Vnějších Karpat vyskytují (např. Matýsek, Skupien 2005; Matýsek, Bubík 2012; Dolníček et al. 2019, 2020). Také v těchto případech jde o karbonátem bohaté fluorapatity, s příměsí S, Si a Fe (obr. 6e-h). Shodným znakem jsou i snížené analytické sumy WDS analýz, které mohou souviset s mechanismem vzniku autigenního apatitu - někteří autoři předpokládají v iniciální fázi vysrážení nestabilního gelu fosforečnanu vápenatého, který je následně postupně transformován ve fluorapatit přijetím fluoridových a karbonátových aniontů během následné dlouhodobé interakce s pórovými vodami (Slansky 1986; Froelich et al. 1988; Stalder, Rozendaal 2004). Snížené sumy analýz tedy mohou souviset s jemně porézním charakterem nově vzniklé fáze, který by mohl být důsledkem dehydratace takové gelové substance.

Diagenetické rozpouštění všech zbývajících zjištěných fází těžké frakce nelze na základě našich pozorování doložit. Je třeba ovšem poznamenat, že studium nábrusů není pro identifikaci eventuálních slabých projevů povrchové koroze minerálních zrn vhodnou metodou. Nepřímo lze ve studovaném vzorku uvažovat i o slabé korozi monazitu, a to s ohledem na zvýšené obsahy REE v mladší růstové zóně autigenního apatitu.

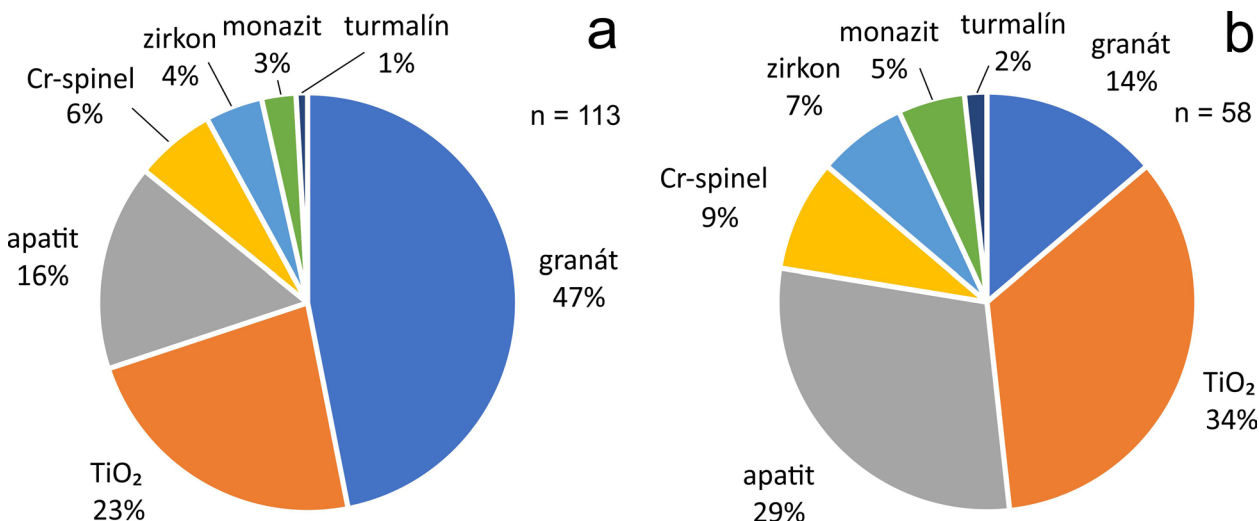
Vedle apatitu při diagenetických procesech nepochybně vznikl i novotvořený TiO_2 minerál. Titan pro jeho tvorbu pocházel z granátu (obr. 3d) či dalších minerálních (ilmenit?) nebo horninových klastů. Tento prvek byl během diagenetických procesů v podstatě imobilní, neboť novotvořené TiO_2 fáze jsou svým výskytem omezeny jen na prostor původních alterovaných klastů. Toto zjištění je ovšem zcela v souladu s obecnými geochemickými poznatky.

Získané poznatky o diagenetické alteraci některých těžkých minerálů v sobě nesou i konsekvence ohledně otázky reprezentativnosti klasických analýz těžké minerální frakce, které jsou založeny na počítání zrn v koncentrátech, získaných z rozdrčené horniny. Pochybnost navíc umocňuje i fakt, že metodika, použitá pro pískovce různými autory, není jednotná. V případě analýz východoslovenských výskytů byla studována prachová zrnitost-

ní frakce (0.01 - 0.063 mm; Bónová et al. 2016, 2017) či prachovo-písčítá frakce (0.01 - 0.5 mm; Bónová et al. 2018a,b, 2019), zatímco v případě českých (Otava et al. 1997, 1998, Stráník et al. 2007) a polských (Oszczypko, Salata 2005) lokalit byla studována jemně písčítá frakce (0.06 - 0.13 mm, Oszczypko, Salata 2005; 0.06 - 0.25 mm, J. Otava, osobní sdělení 2021). Pomineme-li možnost zvýšení počtu zrn těžkých minerálů v důsledku příliš jemného mletí, při němž dochází k výraznému drčení i klastických zrn psamitické frakce, v kontextu dat získaných v rámci této práce je zřejmé, že kvantitativní zastoupení zrn jednotlivých minerálů bude významně ovlivněno i aktuální velikostí jednotlivých minerálních zrn. V případě, že by z námi studovaného pískovce byla studována zrnitostní frakce 0.06 - 0.25 mm, tak se složení těžké frakce výrazně ochudí o granát, neboť diagenetická alterace způsobila fragmentaci většiny původních zrn granátu na menší zrna, jejichž velikost ve většině případů nedosahuje ani 50 μm , a které se tedy do studované těžké frakce nedostanou. Složení asociace se tak poměrně výrazně změní, protože ostatní minerály rozpouštěny nebyly (pravá část tab. 4, obr. 7b). Pokud by byla z námi studované horniny studována prachová frakce drti, dojde naopak ke zmnožení obsahu granátu, jehož jednotlivé relikt, vzniklé

Tabulka 4 Kvantitativní složení asociace těžkých minerálů ve vzorku pískovce FR-1d. 1 - počty zrn a přepočítání na % odrážející původní stav (tj. každý shluk reliktů granátu je počítán za 1 zrno); 2 - aktuální stav, započítána všechna individua s minimální velikostí 60 μm . ZTR - index zirkon-turmalín-rutil.

Minerál	1 - ks	1 - %	2 - ks	2 - %
granát	53	46.9	8	13.8
TiO_2	26	23.0	20	34.5
apatit	18	15.9	17	29.3
chromspinel	7	6.2	5	8.6
zirkon	5	4.4	4	6.9
monazit	3	2.7	3	5.2
turmalín	1	0.9	1	1.7
celkem	113	100	58	100
ZTR		28.3		43.1



Obr. 7 Koláčové grafy ilustrující složení průhledné těžké frakce z pískovce z lokality Slivotín. a - původní stav (tj. každý shluk reliktů granátu je počítán za 1 zrno). b - aktuální stav, započítána všechna individua s minimální velikostí 60 μm .

diagenetickým rozpouštěním, většinou spadají právě do prachové frakce. Je otázkou, zdali by toto „umělé“ zvýšení počtu zrn granátu bylo kompenzováno nárůstem počtu zrn i ostatních minerálů v důsledku příliš jemného mletí; minimálně v případě minerálů přítomných jen v drobnějších zrnech (v našem případě např. zirkon) by tomu tak nebylo. Z uvedeného vyplývá, že výsledky klasických analýz těžké frakce mohou být někdy výrazně ovlivněny použitou metodikou, a že je třeba je interpretovat obezřetně, obzvláště v případech, kdy nemáme ani rámcovou představu o možné postdepozici alteraci přítomných minerálních fází. Novou otázkou pro budoucí výzkumy, vyplývající z našich zjištění, tedy je, zda silně variabilní obsahy granátu v těžkých podílech, popisované z české i polské části karpatského flyšového pásma (Gilíková et al. 2002; Oszczyk, Salata 2005), nemohou být alespoň v některých případech zapříčiněny procesy intenzivní diagenetické alterace tohoto minerálu, podobně jako na naší studované lokalitě.

Poznámky k provenienci

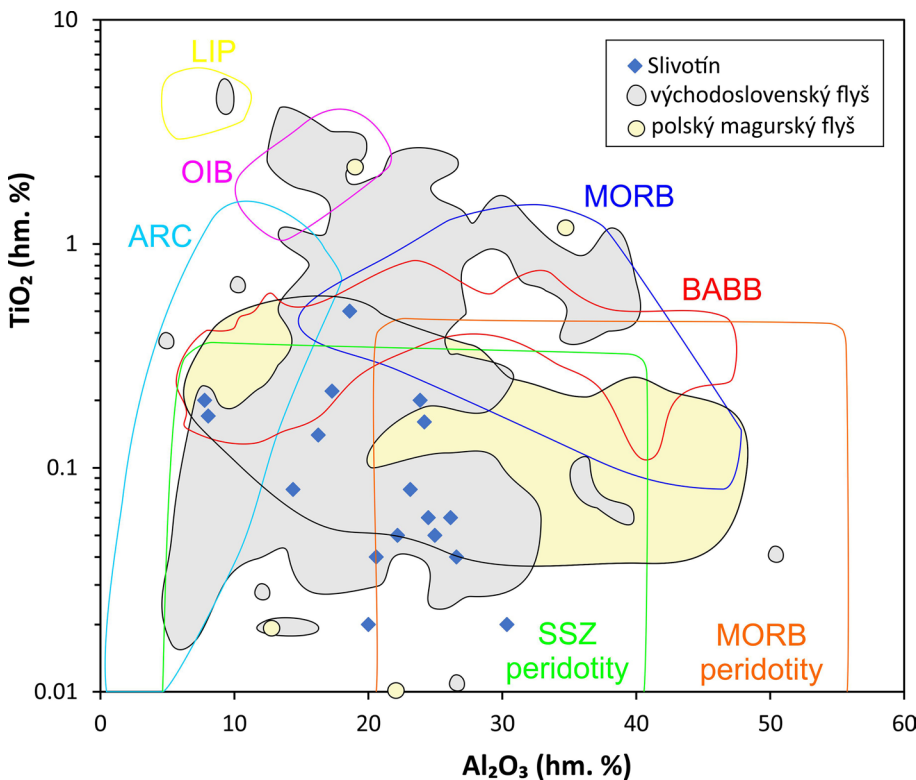
Chemické složení některých minerálních fází těžkého podílu bývá využíváno pro interpretaci jejich možného zdroje. V české, polské i slovenské části vněškarpatského flyše byl v minulosti studován chemismus detritických granátů, turmalínů a chromspinelů (Otava et al. 1997, 1998; Oszczyk, Salata 2005; Stráník et al. 2007; Bónová et al. 2016, 2017, 2018a,b, 2019). Porovnání s těmito publikovanými údaji ukazuje (obr. 5, 6d, 8), že se chemické složení naší studovaných granátů a chromspinelů nijak výrazně neodlišuje. Jak vyplývá z diagramů (obr. 5, 6a-c), granáty vykazují polymiktní složení s převahou

almandinu a variabilními menšími obsahy grosulárové, spessartinové a pyropové složky. Takové granáty jsou charakteristické pro různé typy hornin metamorfovaných v amfibolitové, granulitové či eklogitové facii (ruly, migmatity, leukokratní granulity); Ca-bohatší typy mohou pocházet z méně metamorfovaných hornin (svory), z amfibolitů nebo tmavých granulitů, pyropovou složkou bohatší typy z metabazitů (Bónová et al. 2016, 2018a; srov. též obr. 5b). Vyloučit nelze ani redepozici ze starších sedimentů (Otava et al. 1997, 1998; Stráník et al. 2007). Nami studované chromspinelidy mají většinou jen nízké obsahy TiO_2 indikující jejich původ v hlubinných horninách typu peridotitů (obr. 8), přičemž většina analýz spadá do pole harzburgitů a jen ojediněle do pole lherzolitů (obr. 6d). Vulkanický chromspinelid je zastoupen jen jediným zrnem. Ani složení spinelidů nevybočuje z rozsahů dat publikovaných pro další oblasti vněškarpatského flyše (obr. 6d, 8). Na základě chemismu detritických fází lze (při vědomí malého množství analýz) danou asociaci celkově hodnotit jako primárně derivovanou z horninového terénu, který reprezentuje relativně hlouběji denudovanou část orogénu, a to vzhledem k téměř úplné absenci Mn-bohatších almandinů (pocházejících z granitů či pegmatitů) a Ti-bohatších chromspinelidů (pocházejících z vulkanických hornin).

Závěr

Studium nábrusů ze vzorku jemnozrnného flyšového pískovce z lokality Slivotín u Hulína (žďánicko-hustopečské souvrství, žďánická jednotka, flyšové pásmo Vnějších Západních Karpat, Česká republika) pomocí elektronové

mikrosondy umožnilo získat vedle údajů o chemickém složení i představu o *in situ* texturních vztazích jednotlivých minerálů. Důraz byl přitom kladen na akcesorické minerály, spadající do kategorie průhledné těžké frakce. Bylo zjištěno, že detritický granát ($\text{Alm}_{36-82}\text{Grs}_{2-45}\text{Prp}_{2-22}\text{Sps}_{0-15}$) byl od okrajů a podél trhlin intenzivně rozpouštěn a zatlačován kalciovým tmelem. Podobně byl alterován i detritický fluorapatit, jehož rozpouštění však bylo následováno růstem autigenních lemů tvořených karbonát-fluorapatitem. Další zjištěné fáze (zirkon, chromspinelid, TiO_2 fáze, monazit, turmalín) zůstaly během diagenetických procesů pravděpodobně v zásadě nedotčeny. Chemické složení chromspinelidů varíruje mezi magneziochromitem a chromitem, ojediněle i spinelem. Chemické složení granátů a chromspinelidů je srovnatelné s publikovanými údaji z české, polské i slovenské části flyšového pásma Západních Karpat, a indikuje primární zdroj detritického materiálu v horninách hlubších partií orogénu,



Obr. 8 Chemické složení chromspinelidů z pískovce z lokality Slivotín v diagramu Al_2O_3 vs. TiO_2 (Kamenetsky et al. 2001) a porovnání s publikovanými daty. SSZ - supra-subdukční zóny, MORB - bazalty středooceánských hřbetů, LIP - velké magmatické provincie, OIB - bazalty oceánských ostrovů, ARC - bazalty ostrovních oblouků, BABB - bazalty zaobloukových pánví. Srovnávací data pro východoslovenský flyš jsou z Bónové et al. (2016, 2017, 2018b), pro polský magurský flyš z Oszczyka a Salaty (2005).

charakterizovaných hlavně přítomností katazonálních metamorfítů a nedostatkem vulkanických hornin. Možná je i redepozice těžkých minerálů ze starších sedimentů. Významná diagenetická alterace granátů, pokud by v oblasti flyšového pásma nebyla jen ojedinělá, by mohla pomoci vysvětlit velmi výrazné kolísání obsahů tohoto minerálu v koncentracích těžkých minerálů, zjištěné při dřívějších výzkumech.

Poděkování

Studium granátů bylo provedeno za finanční podpory Ministerstva vnitra ČR v rámci projektu VI20192022148 (Komplexní instrumentální metodika pro charakterizaci vybraných minerálních fází s vazbou na konkrétní geografický původ), výzkum ostatních minerálních fází byl realizován za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národního muzea (DKRVO 2019-2023/1.II.c, 00023272). J. Otavovi (ČGS Brno) děkujeme za informaci ohledně metodiky použité při studiu těžké frakce moravských flyšových hornin. Témuž pracovníku a K. Kropáčovi (UP Olomouc) jsme zavázáni za recenzní připomínky, které přispěly k vylepšení rukopisu.

Literatura

- BINGEN B, GRIFFIN WL, TORSVIK TH, SAEED A (2005) Timing of Late Neoproterozoic glaciation on Baltica constrained by detrital zircon geochronology in the Hedmark Group, south-east Norway. *Terra Nova* 17(3): 250-258
- BÓNOVÁ K, BÓNA J, KOVÁČIK M, LAURINC D (2016) Heavy minerals from sedimentary rocks of the Malcov Formation and their palaeogeographic implications for evolution of the Magura Basin (Western Carpathians, Slovakia) during the Late Eocene–Late Oligocene. *Geol Q* 60: 675-694
- BÓNOVÁ K, BÓNA J, KOVÁČIK M, MIKUŠ T (2018a) Heavy minerals and exotic pebbles from the Eocene flysch deposits of the Magura Nappe (Outer Western Carpathians, Eastern Slovakia): Their composition and implications on the provenance. *Turk J Earth Sci* 27: 64-88
- BÓNOVÁ K, BÓNA J, PAŃCZYK M, KOVÁČIK M, MIKUŠ T, LAURINC D (2019) Origin of deep-sea clastics of the Magura Basin (Eocene Makovica sandstones in the Outer Western Carpathians) with constraints of framework petrography, heavy mineral analysis and zircon geochronology. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 514: 768-784
- BÓNOVÁ K, MIKUŠ T, BÓNA J (2018b) Is Cr-spinel geochemistry enough for solving the provenance dilemma? Case study from the Palaeogene sandstones of the Western Carpathians (Eastern Slovakia). *Minerals* 8: 543
- BÓNOVÁ K, SPIŠIAK J, BÓNA J, KOVÁČIK M (2017) Chromian spinels from the Magura Unit (Western Carpathians, Eastern Slovakia) - Their petrogenetic and palaeogeographic implications. *Geol Q* 61: 3-17
- DOLNÍČEK Z, KANDRNÁL L, ULMANOVÁ J, VRATISLAVSKÁ E, HOJAČ P (2019) Historická těžba pelosideritů na lokalitě Koryčanská cesta u Moravan, jižní Chříby. *Bull Mineral Petrolog* 27: 304-316
- DOLNÍČEK Z, KANDRNÁL L, ULMANOVÁ J, VRATISLAVSKÁ E, HOJAČ P (2020) Mineralogická charakteristika fosforitové konkrece s rodochrozitem z lokality Tabarky, severní Chříby. *Bull Mineral Petrolog* 28: 35-43
- FITZSIMONS ICW, HULSCHER B (2005) Out of Africa: detrital zircon provenance of central Madagascar and Neoproterozoic terrane transfer across the Mozambique Ocean. *Terra Nova* 17(3): 224-235
- FROELICH PN, ARTHUR MA, BURNETT WC, DEAKIN M, HENSLEY 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
- GILIKOVÁ H, OTAVA J, STRÁNIK Z (2002) Petrografická charakteristika sedimentů magurského flyše na listu mapy 25-312 Holešov. *Geol Výzk Mor Slez v r 2001*, 9: 26-29
- GRIGSBY JD (1990) Detrital magnetite as a provenance indicator. *J Sediment Petrol* 60: 940-951
- CHLUPÁČ I, BRZOBOHATÝ R, KOVANDA J, STRÁNIK Z (2002) Geologická minulost České republiky. Academia Praha
- KAMENETSKY VS, CRAWFORD AJ, MEFFRE S (2001) Factors controlling chemistry of magmatic spinel: An empirical study of associated olivine, Cr-spinel and melt inclusion from primitive rocks. *J Petrol* 42: 655-671
- KROPÁČ K, DOLNÍČEK Z, JANÁL J (2004) Těžké minerály ve zdivu zříceniny hradu Obřany a okolních horninách (Hostýnské vrchy). *Geol výzk Mor Slez v r 2003*, 11: 91-93
- MANGE MA, MORTON A (2007) Geochemistry of heavy minerals. In: MANGE MA, WRIGHT DT (eds): *Heavy minerals in use. Developments in sedimentology* 58: 323-341. Elsevier, Amsterdam
- MANGE MA, WRIGHT DA (2007) Heavy minerals in use. *Developments in sedimentology* 58: 1328 pp. Elsevier, Amsterdam
- 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 r 2004*, 12: 34-36
- MORTON AC (1978) Heavy minerals. In: *Sedimentology. Encyclopedia of Earth Science*. Springer, Berlin, Heidelberg
- MORTON AC (1987) Influences of provenance and diagenesis on detrital garnet suites in the Paleocene Forties Sandstone, Central North Sea. *J Sediment Res* 57: 1027-1032
- MORTON AC, HALLSWORTH CR (1994) Identifying provenance-specific features of detrital heavy mineral assemblages in sandstones. *Sediment Geol* 90: 241-256
- MORTON AC, HALLSWORTH CR (2007) Stability of detrital heavy minerals during burial diagenesis. In: Mange MA, Wright DT (Eds): *Heavy Minerals in Use. Developments in Sedimentology* 58: 215-245. Elsevier, Amsterdam
- OTAVA J, KREJČÍ O, SULOVSKÝ P (1997) První výsledky studia chemismu granátů pískovců račanské jednotky magurského flyše. *Geol výzk Mor Slez v r 1996*, 4: 39-42
- OTAVA J, KREJČÍ O, SULOVSKÝ P (1998) Výsledky studia detritických granátů křídových sedimentů račanské jednotky magurské skupiny. *Geol výzk Mor Slez v r 1997*, 5: 29-31

- OSZCZYPKO N, SALATA D (2005) Provenance analyses of the Late Cretaceous - Paleocene deposits of the Magura basin (Polish Western Carpathians) - Evidence from a study of the heavy minerals. *Acta Geol Polon* 55: 237-267
- POBER E, FAUPL P (1988) The chemistry of detrital chromian spinels and its implications for the geodynamic evolution of the Eastern Alps. *Geol Rundsch* 77: 641-670
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" ($\varphi\rho Z$) 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
- SLANSKY M (1986) *Geology of sedimentary phosphates*. North Oxford Academic, London
- SMALE D, MORTON AC (1988) Heavy mineral suites of core samples from the McKee Formation (Eocene-Lower Oligocene), Taranaki: implications for provenance and diagenesis. *New Zeal J Geol Geophys* 30: 299-306
- 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, autochtonní 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
- STRÁNÍK Z, HROUDA F, OTAVA J, GILÍKOVÁ H, ŠVÁBENICKÁ L (2007) The Upper Oligocene-Lower Miocene Krosno lithofacies in the Carpathian Flysch Belt (Czech Republic): sedimentology, provenance and magnetic fabrics. *Geol Carpath* 58(4): 321-332
- ZAPLETAL J, BLÁHOVÁ Z, DOLNÍČEK Z (2012) K provenienci spodnokarbonských drob použitých jako stavební kámen pro jižní věž kostela sv. Mořice v Olomouci. *Zpr Vlast Muz Olom, Vědy přír* 303: 59-66