DISTRIBUCE ALKÁLIÍ V KARBONÁTOVÝCH HORNINÁCH LÍŠEŇSKÉHO SOUVRSTVÍ V PROSTORU MEZIDEPONIE VE VÝCHODNÍ ČÁSTI VELKOLOMU MOKRÁ (MORAVSKÝ KRAS)

Alkali distribution in carbonate rocks of the Líšeň Formation in the dump area in the eastern part of the Mokrá Quarry (Moravian Karst)

Jindřich Štelcl[1,2], Jiří Zimák[3], Roman Donocik[4]

[1] *Ústav geologických věd PřF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno; e-mail: stelcl@sci.muni.cz*

[2] *Katedra biologie PedF MU, Poříčí 7, 603 00 Brno*

[3] *Katedra geologie PřF UP, tř. 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc*

[4] *Českomoravský cement, a. s., 664 04 Mokrá–Horákov*

(24-41 Vyškov)

Key words: Moravian Karst, Líšeň Formation, alkali distribution, limestones, calciturbidites

Abstract

Alkali contents (potassium and sodium) were determined in the carbonate rocks of Líšeň Fm. (limestones and calciturbidites) in the dump area in the eastern part of the Mokrá Quarry (Moravian Karst). The alkali contents are relatively high: the siliciclastic beds in calciturbidites contain 1.8–5.0 wt. % K_2O and 0–2.2 wt. % Na_2O. The enhanced potassium contents in calciturbidites are associated with feldspar and mica clasts in siliciclastic beds. The sodium contents in siliciclastic beds come from albite (clastic and authigenic). The carbonate beds of the calciturbidites show only very low concentrations of both elements.

Úvod

Obsah alkálií v cementářských surovinách je jedním z rozhodujících parametrů ovlivňujících kvalitu produkovaného cementu. Autoři se problematikou alkálií v karbonátových horninách obou souvrství Moravského krasu zabývali již v uplynulých letech. Z dosavadních výsledků jejich studia jsou zřejmé zvýšené koncentrace jak draslíku, tak i sodíku, a to zejména v kalciturbiditech líšeňského souvrství (Štelcl – Zimák 2002, 2010, 2012, Štelcl et al. 2012). Tato zpráva shrnuje poznatky o přítomnosti alkálií ve vápencích a kalciturbiditech, které byly získány na základě studia materiálu pocházejícího z východní části velkolomu Mokrá v průběhu roku 2012. Pozornost byla zaměřena na prostor mezideponie, která slouží jako dočasné úložiště skrývkových a výklizových hmot, následně určených pro opětovné využití při sanaci vytěžených prostor. Mezideponie je výhradně tvořena materiálem pocházejícím z lomu Mokrá. Jde o miocénní sedimenty, reprezentované různými

Obr. 1: Střídání desek vápenců a siliciklastických desek v kalciturbiditech líšeňského souvrství.

Fig. 1: Alternation of limestone beds and siliciclastic beds in calciturbidites of the Líšeň Fm.

Tab. 1: Gamaspektrometricky stanovené obsahy draslíku (hmot. %) ve studovaných horninách a jejich částech (n = počet měření).

Tab. 1: Gammaspectrometrically determined potassium contents (in wt %) in the studied rocks and its parts (n = number of measurements).

typy hornin a jejich částí/etáž	n	K (hmot. %)		
		rozpětí	median	průměr
křtinské vápence/410V	1	0,3	0,3	0,3
říčské vápence – karbonátové desky a lavice/410V	53	< 0,1 – 0,6	< 0,1	< 0,1
říčské vápence – siliciklastické desky/410V	29	1,2–2,6	1,8	1,9
říčské vápence – karbonátové desky a lavice/420S	20	0,1–0,9	0,2	0,3
říčské vápence – siliciklastické desky/420S	8	1,2–3,4	1,8	1,9

vzorek	Na_2O	K_2O
1210/B	n. d.	3,22
1213/A	n. d.	0,30
1213/B	n. d.	2,24
1220/B	0,28	4,30
1236/B	n. d.	2,67
1246/A	n. d.	0,20
1246/B	0,33	3,87
1249/B	1,15	4,28
1250/A	n. d.	0,37
1250/B	2,21	1,79
1251/B	1,25	5,02
1253/A	n. d.	0,28
1253/B1	1,31	3,49
1253/B2	1,14	3,71
1255/A	n. d.	n. d.

Tab. 2: Koncentrace Na_2O a K_2O (hmot. %) v karbonátových (A) a siliciklastických deskách (B) kalciturbiditů na základě EDX analýz; n. d. = pod mezí detekce.

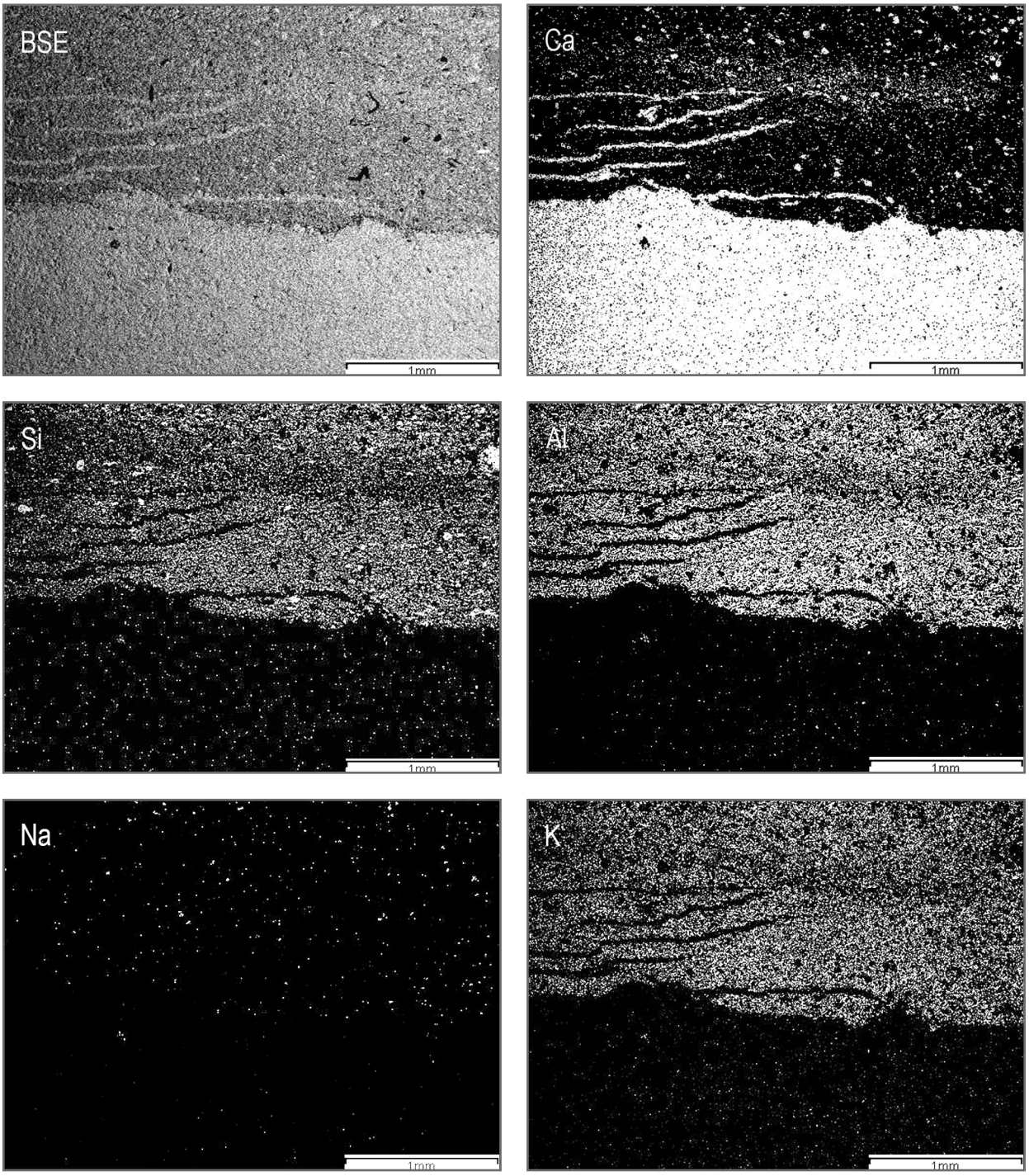
Tab. 2: Na_2O and K_2O concentrations (wt. %) in carbonate beds (A) and siliciclastic beds (B) of calciturbidites based on EDX analyses; n. d. = below detection limit.

typy štěrků, písků a jílů marinního původu, pocházející z nadloží karbonátových hornin a též z výplní depresí v původním krasovém reliéfu.

Metody

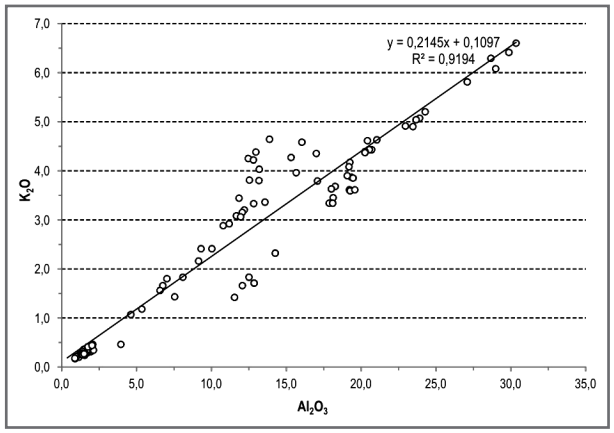
K výzkumu bylo použito 74 horninových vzorků, z nichž polovina představuje vždy dvojici reprezentující jak karbonátovou, tak siliciklastickou část kalciturbiditu (charakter sedimentů tohoto typu je zřejmý z obr. 1). Vzorky byly odebrány v prostoru mezideponie a v jejím bezprostředním okolí ve východní části velkolomu Mokrá na etáži 410V i v navazujícím úseku etáže 420S, situované již ve střední části velkolomu.

Laboratorní stanovení obsahů draslíku v horninových vzorcích bylo provedeno v laboratoři katedry geologie PřF UP v Olomouci pomocí laboratorního gamaspektrometru SG-1000 LAB s vyhodnocovacím programem LAB Center. Pro potřeby těchto měření byla ze vzorků pocházejících ze siliciklastických vrstev připravena drť, která byla „hermeticky" uzavřena do plastového kelímku o objemu



Obr. 2: Kontakt siliciklastické (horní polovina snímku) a karbonátové desky (dolní polovina snímku) – BSE obraz a distribuce Ca, Si, Al, Na a K.

Fig. 2: Contact of a siliciclastic bed (upper part of the field) and a carbonate bed (lower part of the field) – BSE image and distributions of Ca, Si, Al, Na and K.



Obr. 3: Korelace K_2O versus Al_2O_3 v siliciklastických deskách kalciturbiditů (EDX analýzy, obsahy obou oxidů jsou uvedeny v hmot. %).
Fig. 3: K_2O versus Al_2O_3 correlation in siliciclastic beds of calciturbidites (EDX analyses, contents of both oxides are given in wt. %).

250 cm^3; v případě karbonátových hornin byly použity vzorky o zhruba dvojnásobném objemu. Vlastní měření probíhalo 1 800 sekund. Tato metoda umožňuje relativně přesně zjistit koncentrace draslíku v poměrně velkých vzorcích (sodík je gamaspektrometricky nestanovitelný).

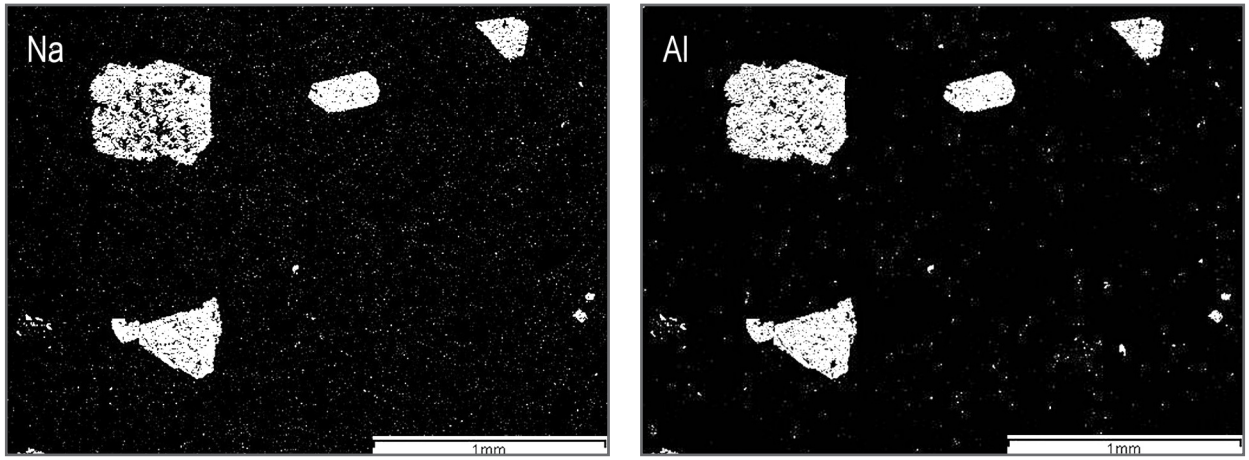
Ke stanovení kvantitativního chemického složení (včetně koncentrací sodíku a draslíku) vybraných reprezentativních vzorků byla využita energiově disperzní (EDX) analýza. Analýzy byly provedeny na elektronovém skenovacím mikroskopu JEOL JSM-6490LV vybaveném EDX analyzátorem (Oxford Instruments) v Laboratoři elektronové mikroskopie a mikroanalýzy Ústavu geologických věd PřF MU Brno. Doba načítání spektra činila 75 sekund. Před provedením vlastních analýz byla z každého vzorku zhotovena destička o rozměrech jen cca 1 × 1 cm. Povrch každého preparátu byl vakuově napařen uhlíkem. Na různých místech každého preparátu bylo analyzováno pět plošek o velikosti přibližně 1 × 0,7 mm. Výsledné hodnoty uváděné v dalším textu představují vždy průměr z těchto pěti stanovení. Na stejné ploše byla sledována i distribuce K, Na, případně dalších prvků.

Výsledky a jejich diskuze

Všechny studované vzorky pochází z líšeňského souvrství, které je v rámci karbonátových hornin velkolomu Mokrá z hlediska obsahu alkálií nejkritičtější, a to především vzhledem k relativně vysokým obsahům alkálií v siliciklastických deskách kalciturbiditů, které jsou zde typickým reprezentantem tzv. říčských vápenců. Výsledky gamaspektrometrického stanovení koncentrací draslíku shrnuje tabulka 1. Je zřejmé, že zvýšené koncentrace draslíku byly zjištěny výhradně v siliciklastických deskách. Tyto desky lze z petrografického hlediska charakterizovat jako vápnité břidlice, v některých případech jako vápence s vysokým zastoupením nekarbonátové složky, jindy, v závislosti na jejich zrnitosti, jako jílové nebo prachové břidlice s jen malým podílem karbonátu. Podíl karbonátové a nekarbonátové složky lze rovněž odhadnout z výsledků EDX analýz (viz níže).

V závislosti na poměru nekarbonátové a karbonátové složky vykazují siliciklastické desky vysokou variabilitu obsahu alkálií. Ve většině vzorků analyzovaných metodou EDX výrazně převládá K_2O nad Na_2O (tab. 2 – uvedeny jsou zde průměrné hodnoty vypočtené na každém vzorku z pěti stanovení). Obsahy Na_2O a výjimečně i K_2O jsou v případě karbonátových desek pod mezí detekce použité metody (n. d. v tabulce 2). Maximální zjištěný průměrný obsah draslíku v karbonátových deskách je 0,4 hmot. % K_2O (tab. 2).

V siliciklastických deskách jsou obsahy K_2O, s výjimkou jediného vzorku, vyšší než stanovené obsahy Na_2O. Průměrné obsahy Na_2O se pohybují od mezí detekce až po 2,2 hmot. % Na_2O; průměrné obsahy K_2O jsou 1,8 až 5,0 hmot. % K_2O (tab. 2). Uvedené poznatky o obsazích draslíku v siliciklastických deskách korespondují s výsledky získanými na základě laboratorních gamaspektrometrických analýz provedených (na rozdíl od EDX stanovení) na velkém počtu vzorků o relativně velkých objemech. Úplnou shodu v datech nelze očekávat vzhledem k odlišné metodice a hlavně vzhledem k rozdílnému objemu analyzovaného materiálu (pro EDX analýzu byly vybírány partie s relativně vysokým podílem nekarbonátové složky).



Obr. 4: Distribuce Na a Al ve vzorku pocházejícím z karbonátové desky kalciturbiditu.
Fig. 4: Distribution of Na and Al in a sample from a carbonate bed of calciturbidite.

Rozdíly v obsazích alkálií mezi oběma petrograficky odlišnými součástmi kalciturbiditů dokládá studium plošné distribuce vybraných prvků, jehož výsledky jsou jednoznačně dokumentovány na obrázku 2. Z tohoto obrázku jsou zvýšené koncentrace Si, Al, K a Na v siliciklastických partiích zcela evidentní.

Závislost obsahů K_2O a Al_2O_3 v materiálu siliciklastických desek, zjištěná na základě všech provedených EDX analýz, je znázorněna na obrázku 3. Z diagramu vyplývá výrazná pozitivní korelace ($R^2 = 0,92$) mezi K_2O a Al_2O_3, z čehož lze předpokládat vazbu draslíku a hliníku na alumosilikáty.

Z morfologie objektů se zvýšenými obsahy draslíku (pozorované v režimu BSE) je zřejmé, že draslík je ve studovaných vzorcích přednostně vázán na fylosilikát (patrně illit), jak uvádí již Štelcl et al. (2012), ale také na klastickou slídu. Z elektronového obrazu a provedených EDX analýz je patrné, že naprostá většina sodíku v siliciklastických deskách souvisí s přítomností albitu, který je v uvedených sedimentech patrně součástí klastické složky horniny, zčásti ale může být i autigenního původu (autigenní albit hypautomorfního až automorfního vývinu byl prokázán i v obdobných kalciturbiditech ve střední části velkolomu Mokrá). Autigenní albit je lokálně přítomen i v karbonátových deskách kalciturbiditů (obr. 4).

Závěr

V horninách líšeňského souvrství vystupujících v prostoru mezideponie ve východní části velkolomu Mokrá byly zhodnoceny obsahy alkálií. Z provedeného výzkumu je zřejmé:

1) Karbonátové horniny líšeňského souvrství v prostoru mezideponie mají zvýšené obsahy alkálií (převažuje draslík nad sodíkem).

2) Alkálie jsou přítomny zejména v siliciklastických deskách kalciturbiditů, v nichž jsou vázány na živce a fylosilikáty klastické povahy. V karbonátových deskách kalciturbiditů byl zjištěn i autigenní albit.

3) Vzhledem k lokálně velmi vysokému podílu siliciklastické složky v karbonátových horninách v prostoru mezideponie a následně vysokým obsahům alkálií není hodnocená surovina z technologického hlediska vhodná k výrobě cementu.

Literatura

Štelcl, J. – Zimák, J. (2002): Přirozená radioaktivita hornin v západní a východní části velkolomu Mokrá. – MS, PřF MU Brno a PřF UP Olomouc.

Štelcl, J. – Zimák, J. (2010): Obsahy alkálií v paleozoických sedimentech těžených ve velkolomu Mokrá. – MS, PřF MU Brno a PřF UP Olomouc.

Štelcl, J. – Zimák, J. (2012): Obsahy alkálií v paleozoických sedimentech v prostoru mezideponie ve východní části velkolomu Mokrá. – MS, PřF MU Brno a PřF UP Olomouc.

Štelcl, J. – Zimák, J. – Donocik, R. (2012): Alkálie v karbonátových horninách macošského a líšeňského souvrství ve velkolomu Mokrá (Moravský kras). – Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku, XIX, 1–2, 68–70. Brno.