

Rozlišení řasových poloh a indicií jílových minerálů v jezerních jílovcích cyprisového souvrství sokolovské pánve pomocí optické spektroskopie ve viditelné oblasti (VIS)

Identification of algal-rich beds and indicia of clay minerals in lacustrine deposits of Cypris Formation, Sokolov Basin, using optical spectroscopy in visible range (VIS)

KAREL MARTÍNEK¹ – JURAJ FRANCÚ¹ – ONDŘEJ BÁBEK² –
VERONIKA KOPAČKOVÁ¹ – PETR ROJÍK³

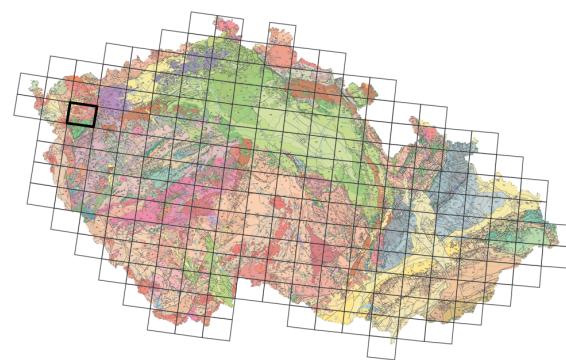
¹ Česká geologická služba, Klárov 3, 118 21 Praha 1

² Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci,
17. listopadu 12, 771 46 Olomouc

³ Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s., Staré nám. 69,
356 01 Sokolov

Key words: *algal-rich beds, visible-light reflectance spectroscopy (VIS), lacustrine claystones, Cypris Formation, Sokolov Basin*

Summary: Lacustrine claystones of the Miocene Cypris Formation, Sokolov Basin, were examined for a paleoclimatic study. A > 70 m thick succession recovered in borehole Dp-333-09 was sampled every 10 cm giving the total number of 718 samples that were analysed with a visible light reflectance spectroscopy (VIS). VIS data are promising proxies in paleoclimatic research partly because the measurements are very fast, cheap and easy. Here we tested the relationships of VIS, organic matter content and clay mineral composition. First results suggested that algal organic matter might have distinct spectral properties in VIS (see Fig. 1). To validate the hypothesis, 25 analyses of organic matter (TOC – total organic carbon, TIC – total inorganic carbon, HI – hydrogen index, OI – oxygen index) and 19 samples for X-Ray diffraction of clay mineral fraction were used. The results show that orange/violet ratio has a high correlation ($R = 0.88$) with hydrogen index (HI; a proxy for algal organic matter contents; Fig. 2B), brightness correlates ($R = 0.77$) with kaolinite content (Fig. 2D), and green highly correlates with illite content ($R = 0.79$; Fig. 2F).



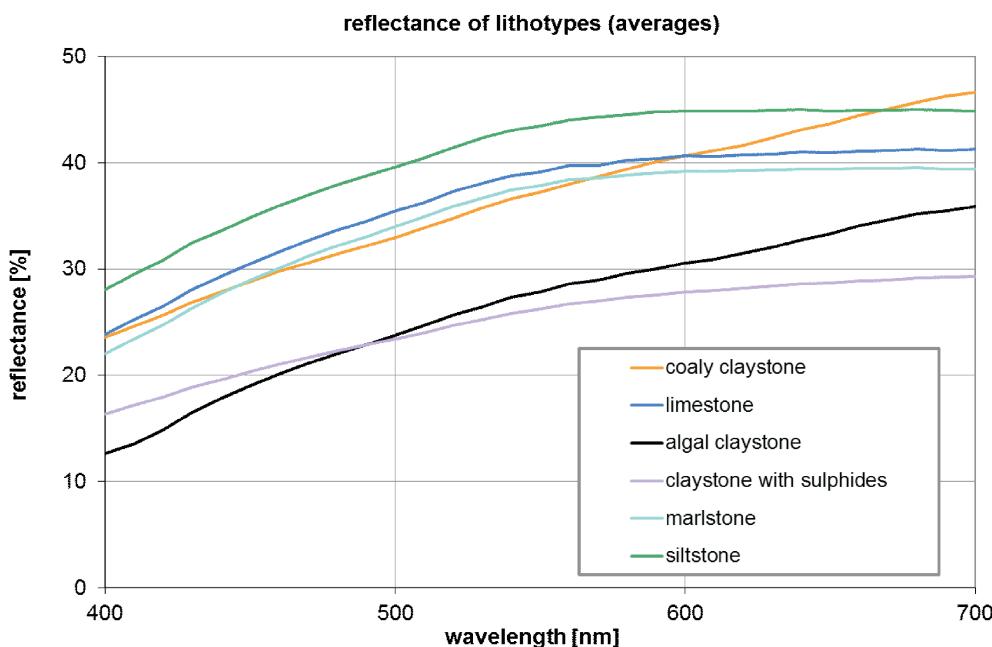
(11-23 Sokolov)

Oxygen index (OI), which serves as a proxy for terrestrial organic matter contents, has a good negative correlation with orange/violet ratio ($R = 0.47$; Fig. 2C); hence, this color ratio can be considered as a complementary proxy for terrestrial organic matter. "Redness" of sediment expressed either by a red/green ratio or raw reflectance in the red spectral region correlates well with total organic matter (TOC). However, it also correlates with smectite content, which makes this parameter an ambiguous proxy; other supporting parameters are needed to differentiate TOC and smectite in sediment "redness". The results presented here cannot be generalized for other deposits with different mineralogy and organic matter maturity. The main result important for further paleoclimatic research is that using a small number of analytical results for validation, we can interpret a large number of VIS measurements in terms of mineralogy and organic geochemistry.

Jemnozrnné předběžní jezerní sedimenty jsou velmi dobrým a citlivým indikátorem paleoklimatu. V paleoklimatologii je nutné pracovat se soubory obsahujícími velké množství vzorků pořizovaných z co nejpodrobněji vzorkovaných profilů. Zpracování velkého množství vzorků konvenčními analytickými metodami naráží na problémy organizační i finanční. V poslední době se velmi rozvíjejí metody optické spektroskopie. Využívají se např. v dálkovém průzkumu Země, v pedologii, paleoklimatologii (např. Heslop 2007, Dematte et al. 2014) a v dalších příbuzných oborech. Jejich využití v paleoklimatologii je však dosud často opomíjeno. V této studii bylo testováno využití toho nejjednoduššího malého a lehkého přenosné-

ho zařízení, které měří reflektanci ve viditelné oblasti elektromagnetického světla (VIS – visible range) a kvantifikuje tak barvu objektu; proto se také někdy tento přístup nazývá kolorimetrie.

Tato studie je zaměřena na analýzu jezerních jílovců miocenního cyprisového souvrství v sokolovské pánvi, konkrétně ve vrtu Dp 333-09, který byl proveden v r. 2009 v lomu Družba. Pro první orientační studii bylo vybráno 40 vzorků s výrazně odlišnou litologií a ty byly seskupeny do šesti hlavních makroskopicky určitelných litologických typů: vápenec, slínovec, prachovec a jílovec s výrazným podílem buď řasové organické hmoty, uhelné drtě, nebo sulfidů. Vykreslení jejich reflektance ukazovalo slabé



Obr. 1. Vztah reflektance a vlnové délky u vybraných litotypů / Fig. 1. Reflectance versus wavelength of selected lithotypes.

výsledky – rozlišení některých litotypů už při použití VIS. Pro přehled byla reflektance jednotlivých vzorků každého litotypu zprůměrována a vykreslena do diagramu na obr. 1. Zde je dobře vidět, že obsah karbonátu nebo křemene nelze pomocí VIS identifikovat – křivky prachovce, vápence i slínovce mají téměř identický tvar. Zato obsah organické hmoty (řasová organická hmota má jiný průběh křivky než uhelná organická hmota) nebo sulfidů by mohl být dobré identifikovatelný díky nižší reflektanci v oblasti modré (kolem 400 nm) a naopak vyšší reflektanci v oblasti červené (kolem 700 nm; tento vztah platí pro obsah organické hmoty, nikoliv sulfidů). Z makroskopického určení vzorků nelze činit spolehlivé závěry, proto byla tato hypotéza testována pomocí analytických metod. Data z reflektance VIS byla porovnána s celkovým obsahem organické hmoty (TOC – total organic carbon), podílem řasové organické hmoty byl stanoven vodíkovým indexem (HI) a podíl terestrické organické hmoty kyslíkovým indexem (OI; Van Krevelen 1961). Dále byla k dispozici data o složení jílových minerálů z rentgenové difrakční analýzy jílovců, takže byly testovány vztahy reflektance a relativního zastoupení kaolinitu, illitu a smektitu.

Data a metody

Ježerní jílovce cyprisového souvrství, mající ve vrtu Dp333-09 mocnost přes 70 m, byly vzorkovány po 10 cm, k dispozici bylo celkem 718 vzorků. Vzorky byly usušeny a nadrceny v porcelánové misce na zrnitost menší než 0,2 mm. U všech byla změřena pomocí ručního spektrometru X-Rite SP-62 reflektance v oblasti VIS, tedy 400–700 nm s krokem 10 nm. Vyhodnocovány byly tyto parametry:

- celková světllost / jas (brightness) – součet reflektance v oblasti viditelného světla (400–700 nm),
- odrazivost v červeném pásmu (red),

– odrazivost v zeleném pásmu (green),

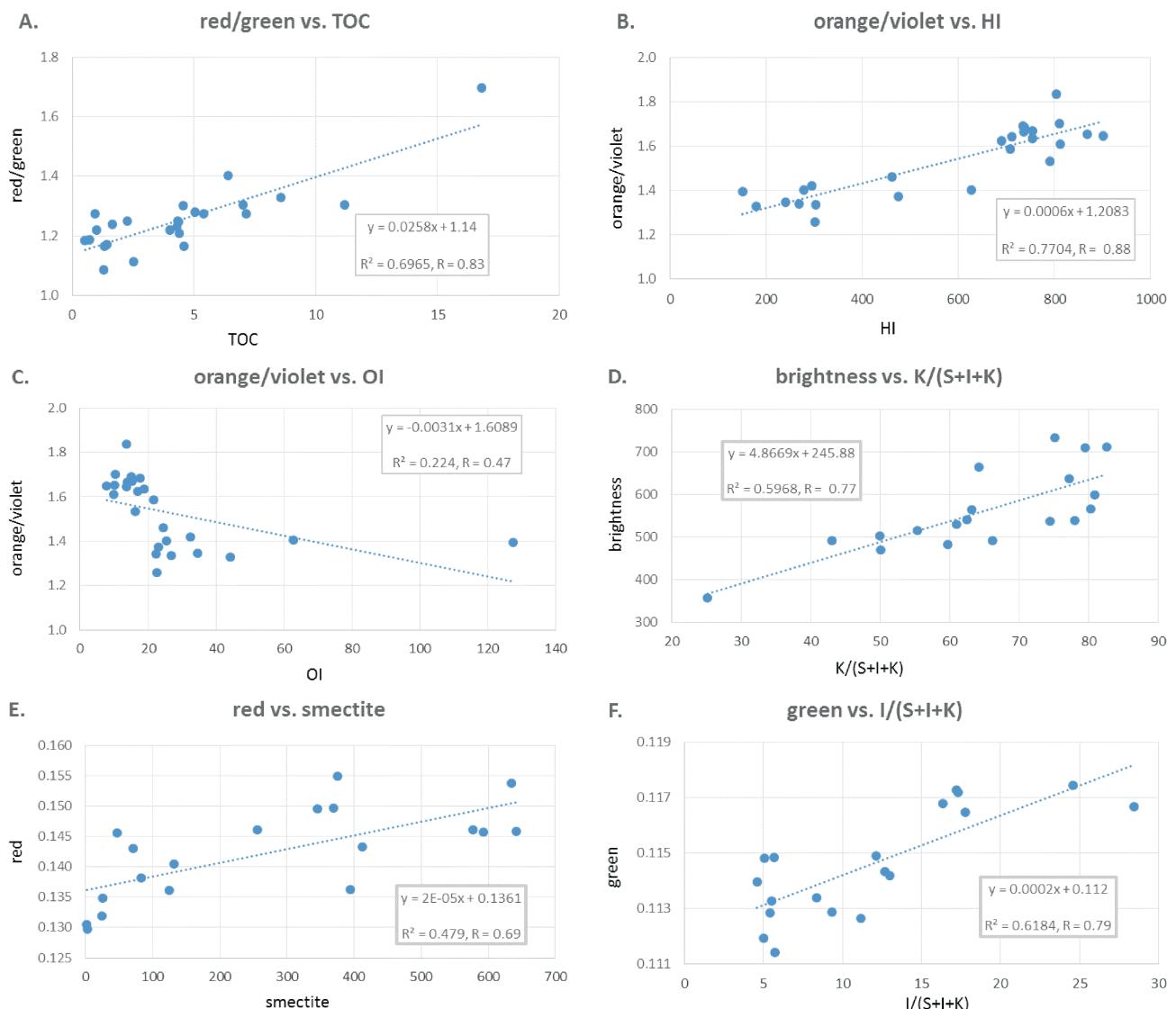
tyto dva uvedené parametry představují procentuální vyjádření odrazivosti v červeném (625–700 nm) a zeleném (485–555 nm) vlnově-délkovém pásmu z celkového jasu (400–700 nm); Zhang et al. (2007),

- poměr červené a zelené (red/green),
- poměr červené a fialové – průměr reflektance v oblasti 690–700 nm / průměr reflektance v oblasti 400–410 nm (red/violet),
- poměr červené a oranžové – průměr reflektance v oblasti 690–700 nm / průměr reflektance v oblasti 590–600 nm (red/orange),
- poměr oranžové a fialové – průměr reflektance v oblasti 500–510 nm / průměr reflektance v oblasti 400–410 nm (orange/violet).

U dvaceti pěti vzorků byly provedeny analýzy minerálního a organického uhlíku a pyrolyza Rock-Eval, z jejich výsledků dopočteny hodnoty vodíkového (HI) a kyslíkového (OI) indexu. Obsah minerálního uhlíku (TIC) byl stanoven rozkladem karbonátů v kyselině a organického uhlíku spálením v proudu kyslíku při 1250 °C, v obou případech s následným měřením CO₂ infračerveným detektorem na přístroji ELTRA. Pyrolyza pomocí přístroje Rock-Eval 6 byla uskutečněna v proudu dusíku při teplotním programu 300–650 °C. Těkavé a pyrolytické uhlvodíky (S1 a S2) byly změřeny FID detektorem, pyrolytický CO₂ infračerveným detektorem (Espitalie – Bordenave 1993). Z devatenácti vzorků byla vyseparována jílová frakce a orientovaný preparát byl změřen rentgenovou difraccí. Relativní podíly smektitu, illitu a kaolinitu byly vypočítány na základě poměru vybraných difrakčních píků (Moore – Reynolds 1997).

Výsledky a závěry

Odrazivost v červeném pásmu kolísá v rozmezí od ~25 do ~34 %, odrazivost v zeleném pásmu mezi ~19 a ~23 %.



Obr. 2. Vztahy VIS reflektance a obsahu organické hmoty a jílových minerálů. Vykresleny jsou lineární regresní úsečky, uvedena rovnice trendu a korelační koeficient. A – korelace poměru červené a zelené a celkového obsahu organické hmoty; B – korelace poměru oranžové a fialové a vodíkového indexu (proxy řasové org. hmoty); C – negativní korelace oranžové a fialové a kyslíkového indexu (proxy terestrické org. hmoty); D – korelace světlosti a poměru podílu kaolinitu k sumě jílových minerálů (smektit, illit a kaolinit); E – korelace červené a smektitu; F – korelace zelené a podílu illitu v jílových minerálech / Fig. 2. Relationships of VIS reflectance and organic matter and clay minerals contents. Abscissa of linear regression, trend equations and correlation coefficients are shown. A – Correlation between red/green ratio and total organic matter; B – Correlation between orange/violet ratio and hydrogen index (proxy for algal OM); C – Negative correlation between orange/violet ratio and oxygen index (proxy for terrestrial OM); D – Correlation between brightness and ratio of kaolinite to sum of clay minerals (smectite, illite, kaolinite); E – Correlation of red and smectite. F. Correlation of green and ratio of illite to sum of clay minerals.

První derivace křivky odrazivosti (Deaton – Balsam 1991) u vzorků s nejvyššími hodnotami odrazivosti červené ukažují, že červené zbarvení je řízeno obsahem organické hmoty (pík v pásmu 600–700 nm) a z části oxyhydroxydy Fe (goethit, 420–450 nm). Vzorky s vyššími hodnotami odrazivosti zelené tyto píky postrádají.

Pomocí lineární regrese byly testovány vztahy reflektance s výsledky analýz organického a anorganického uhlíku a rtg.-difrakce separované jílové frakce. Pro 25 vzorků organické hmoty je pro hladinu významnosti 95 % kritická hodnota korelačního koeficientu 0,40. Výsledky vykazují vysokou korelací ($R = 0,83$; viz obr. 2A) TOC a poměru

červená/zelená, což by ukazovalo na vyšší „hnědost“ sedimentu s rostoucím obsahem organické hmoty. Korelace TOC nebo TIC (total inorganic carbon – obsah karbonátu) a světlosti horniny nebyla prokázána. Nejvyšší korelace ze všech provedených analýz vykazuje poměr oranžová/fialová a vodíkový index HI ($R = 0,88$; viz obr. 2B). To souvisí s již zmíněnou absorpcí řasové organické hmoty v modré a fialové oblasti elektromagnetického spektra a zvýšenou reflektancí v oblasti červené a oranžové. Tento poměr je tedy velmi dobře možné použít jako proxy obsahu řasové organické hmoty. S HI koreluje rovněž poměr červená/fialová ($R = 0,6$). Poměr oranžová/fialová také negativně

koreluje s kyslíkovým indexem, ale vzhledem k nižšímu korelačnímu koeficientu jen mírně nad kritickou hodnotou ($R = 0,47$; viz obr. 2C) se pohybujeme kolem 95 % pravděpodobnosti tohoto vztahu a pro využití jako proxy by bylo lépe použít ještě další podpůrný parametr.

Překvapivé a nadějně jsou i velmi dobré korelace VIS parametrů s obsahem jílových minerálů. Pro 19 vzorků se parovaných jílových minerálů je pro hladinu významnosti 95 % kritická hodnota korelačního koeficientu 0,46. Celková světlota horniny koreluje s obsahem kaolinitu vyjádřeným jeho poměrem k sumě všech zjištěných jílových minerálů (smektit + illit + kaolinit). Korelační koeficient je 0,77 (viz obr. 2D); podobně koreluje světlota s podílem kaolinitu/smektitu ($R = 0,58$) nebo s prostým obsahem kaolinitu ($R = 0,4$). Smektit koreluje nejlépe s červenou ($R = 0,69$; viz obr. 2E) a s poměrem červená/zelená ($R = 0,6$). Červená koreluje také s podílem smektitu a illitu ($R = 0,5$) a ještě lépe s podílem smektitu a sumy jílových minerálů ($R = 0,6$). Zelená má vysokou korelaci s podílem illitu a sumy jílových minerálů ($R = 0,79$; viz obr. 2F), ale i s prostým obsahem illitu ($R = 0,72$) nebo poměr červená/zelená významně negativně koreluje s obsahem illitu ($R = 0,67$).

Závěrem lze shrnout, že optická spektroskopie v oblasti viditelné (VIS) se ukazuje jako velmi slibná metoda pro paleoklimatický výzkum. Poměr **oranžové a fialové** je spolehlivé proxy obsahu **řasové organické hmoty**. Dalším dobrým proxy se ukazuje celková **světlota** jílovce ukazující obsah **kaolinitu**. Třetím nezávislým a dobře v praxi použitelným parametrem je **zelená** barva, která ukazuje na obsah **illitu**. Naproti tomu červená barva sedimentu nebo poměr červená/zelená korelují jak s celkovým obsahem organické hmoty (TOC), tak např. s obsahem smektitu. Pro jejich odlišení je třeba použít dalších parametrů. Je nutno zdůraznit, že tyto závěry neplatí zcela obecně; platí pro terciérní jílovce cyprisového souvrství. Celková světlota horniny by mohla také korelovat s obsahem karbonátu (i když korelace s TIC se neprokázala, $R = 0,34$) nebo detritického

křemene (pro něj nebyla k dispozici kvantitativní data). Podobně ve starších horninách by např. bylo třeba tyto vztahy ověřit, neboť zde může docházet ke změně barvy díky maturaci organické hmoty, rekrytalisaci jílových minerálů nebo alteraci minerálů železa. Stejně tak v jiné pávni, která má sedimenty odlišného minerálního složení, mohou i malé přiměsi např. sulfidů nebo oxidů železa značně změnit optické spektroskopické signatury jílovců. Důležité však je, že snadno získatelné velké soubory dat optické spektroskopie sedimentů mohou být dobře interpretovatelné z hlediska složení a velmi dobře použitelné např. pro paleoklimatické studie, pokud jsou validovány i jen malým souborem analytických dat mineralogických a geochemických.

Poděkování. Tato studie byla podpořena grantem GAČR 205/09/1162 a interním projektem České geologické služby č. 321 330.

Literatura

- DEATON, B. C. – BALSAM, W. L. (1991): Visible spectroscopy – A rapid method for determining hematite and goethite concentration in geological materials. – J. sed. Petrology 61, 628–632.
- DEMATTÉ, J. A. M. – DA SILVA, T. F. (2014): Spectral pedology: A new perspective on evaluation of soils along pedogenetic alterations. – Geoderma 217, 190–200.
- ESPITALIE, J. – BORDENAVE, M. L. (1993): Screening techniques for source rock evaluation; tools for source rock routine analysis; Rock-Eval pyrolysis. In: BORDENAVE, M. L., ed.: Applied petroleum geochemistry, 237–261. – Ed. Technip. Paris.
- HESLOP, D. – VON DOBENECK, T. – HÖCKER, M. (2007): Using non-negative matrix factorization in the “unmixing” of diffuse reflectance spectra. – Mar. Geol. 241, 63–78.
- MOORE, D. M. – REYNOLDS, R. C. (1997): X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. – 378 str. Oxford Univ. Press.
- VAN KREVELEN, D. W. (1961): Coal. – 514 str. Elsevier, Amsterdam.
- ZHANG, Y. G. – JI, J. – BALSAM, W. L. – LIANWEN, L. – CHEN, J. (2007): High resolution hematite and goethite records from ODP 1143, South China Sea: co-evolution of monsoonal precipitation and El Nino over the past 600,000 years. – Earth planet. Sci. Lett. 264, 136–150.