

K niektorým otázkam geochémie bentonitu a kaolínu v Západných Karpatoch

(3 obr. v texte)

IVAN KRAUS*

К некоторым вопросам геохимии бентонитов и каолинов в Западных Карпатах

В бентонитах и каолинах Западных Карпат следует размещение бора, ванадия, никеля, хрома, титана, циркония, бария и стронция с целью объяснить некоторые вопросы их возникновения. Было установлено, что некоторые микроэлементы способны регистрировать изменения в фациальном развитии, прежде всего при процессах бентонитизации, у других размещение способствует главным образом характер материнских пород.

On the geochemistry of bentonite and kaoline in the West Carpathians

In the bentonites and kaolines of the West Carpathian Mts. the distribution of B, V, Ni, Cr, Ti, Zr, Ba and Sr is studied with the aim to elucidate some questions relating to their origin. The research has shown that some microelements are capable of registering changes in the facies development, especially during the process of bentonization. In others, the distribution is mainly affected by the character of the parent rocks.

S cieľom objasniť niektoré otázky genézy bentonitov a kaolínov v Západných Karpatoch sme študovali distribúciu niektorých mikroprvkov, ktoré sú schopné registrovať zmeny v ich faciálnom vývoji, predovšetkým pri procesoch bentonitizácie. Distribúciu mikroprvkov (niektorých veľmi výrazne) ovplyvňuje aj charakter materských hornín.

Na ďalšie rozširovanie bázy ťvových surovín, ako aj ich použitie v rozličných odvetviach národného hospodárstva sú veľmi dôležité poznatky o zákonitostiach ich vzniku. Vychádzame pritom z poznatku, že v Západných Karpatoch majú pre akumuláciu ťvových surovín najväčší význam práve procesy bentonitizácie a kaolinizácie. Nebudeme sa zaoberať touto problematikou v celom rozsahu, ale iba poukážeme na niektoré poznatky z mineralogicko-geochemického štúdia ťvových surovín, ktoré v ostatnom období najmä v oblasti stredného Slovenska vzbudzujú väčšiu pozornosť.

* Doc. RNDr. Ivan Kraus, CSc., Katedra nerastných surovín PF UK, Žižkova 3, 801 00 Bratislava.

Proces bentonitizácie

V otázke vzniku bentonitov v Západných Karpatoch sa vychádza z troch základných náhľadov. Prvý, ktorý sa akceptuje najčastejšie, pripisuje najväčší význam hypergénny procesom, najmä intenzívnej cirkulácii vody atmosferického pôvodu. Druhý zdôrazňuje, že premena vulkanického skla môže prebiehať v sladkovodnom alebo morskom prostredí. V tomto prípade sa hovorí o tzv. halmyrolýze. Tretí náhľad berie pri vzniku bentonitov do úvahy vplyv hydrotermálnych procesov. Pre túto alternatívu je doteraz málo dôkazov.

Napriek tomu, že sa bentonitom spomedzi ílových surovín v Západných Karpatoch, najmä z ložiskovo-genetického hľadiska, venovalo najviac pozornosti, mnohé stránky ich vzniku nie sú ešte spoľahlivo vyriešené. Je to okrem iného aj otázka pôvodu roztokov, ktoré spôsobovali intenzívne premeny materských hornín v súvrstviach s mocnosťou niekoľko sto metrov a s hĺbkovým dosahom až 500–600 m od povrchu. S takýmito prípadmi sa stretáme v oblasti kremnického rudného poľa (M. Böhrer — H. Gerthofferová — I. Kraus 1969) a pri Pstruši (I. Kraus — M. Pulec 1968). Správne interpretovať pôvod bentonitizácie je ťažké aj preto, lebo celý proces je doteraz známy len z ojedinelých vrstiev. Je pozoruhodné, že sa bentonitizácia v oboch prípadoch viaže na pyroxenické andezity, ktoré podľahli intenzívnej propylitizácii. Je otázka, či rozklad vulkanického skla je tu možný len pri hypergénnom zvetrávaní hlbinnou cirkuláciou vody atmosferického pôvodu, alebo či nejde skôr o proces viažúci sa na účinky hypogénnych procesov spätých so samotnou vulkanickou činnosťou. V tejto súvislosti treba upozorniť, aby sa pri riešení genézy bentonitov neupadlo do istých schematických predstáv s úsilím aplikovať ich ako všeobecne platné pre celú oblasť Západných Karpát. Treba tiež zdôrazniť, že pri riešení otázok genézy sa budeme musieť v blízkej budúcnosti orientovať na progresívnejšie metódy výskumu. Takou je napríklad modelovanie rozkladu za rozmanitých termodynamických podmienok alebo izotopické štúdium. Izotopické štúdium kyslíka prinieslo už pri sledovaní pôvodu ílových minerálov v premenených horninách cenné výsledky, najmä čo sa týka charakteru roztokov.

Ďalším faktorom, ktorý negatívne ovplyvňuje stupeň poznania procesov bentonitizácie, je nesystematické terénne štúdium špeciálne zamerané na riešenie otázok genézy. Potom je to všeobecný nedostatok údajov o mineralogickom zložení premenených vulkanických hornín v Západných Karpatoch. Tento moment najlepšie ilustruje skutočnosť, že sa o takom známom a v mnohých prácach spomínanom „hrabovickom tufite“ doteraz vôbec nevedelo, že je v podstate zložený zo zeolitov (E. Šamajová 1974).

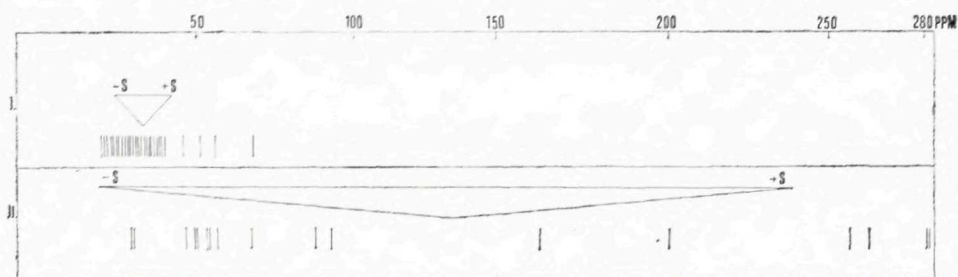
Distribúcia mikroprvkov v bentonitoch s ohľadom na ich genézu

Tejto problematike sa v domácej literatúre doteraz nevenovala pozornosť. Domnievame sa, že niektoré aspekty genézy ílových surovín sa dajú objasniť práve na základe štúdia distribúcie mikroprvkov pomocou kvantitatívnej spektrochemickej analýzy. Niektoré mikroprvky sú totiž schopné registrovať zmeny vo faciálnom vývoji sedimentov, pri iných distribúciu ovplyvňuje najmä charakter pôvodných materských hornín. V bentonitoch sme v tomto smere získali niektoré poznatky najmä pri B, V, Ni, Cr, Zr, Ba, Sr.

Distribúcia bóru

Bór zo študovaných mikroprvkov registruje zmeny v charaktere prostredia sedimentácie najcitlivejšie. Distribúciu bóru v ílových sedimentoch neogénu Západných Karpát výraznejšie nekontroluje charakter hornín v zdrojových oblastiach, ale závisí od celkového faciálneho vývoja sedimentačných panví (I. Kraus 1975). Na základe obsahu bóru možno pomerne spoľahlivo zistiť, či bentonitizácia prebiehala v sladkovodnom alebo morskom prostredí. Bentonity, ktoré vznikali v oblasti stredoslovenských neovulkanitov premenou pyroxenických andezitov a ich pyroklastík vždy v sladkovodnom prostredí, majú nízky obsah bóru (33 ppm) s veľmi malým rozptylom (hodnota $S = 9$). V bentonitoch, ktoré vznikli premenou ryolitových tufov rovnako v sladkovodnom prostredí, je situácia podobná. Priemerný obsah bóru je aj v tomto prípade nižší ako 50 ppm. V niektorých ryolitových tufoch vo východoslovenskej panve prebiehala hydratácia vulkanického skla v morskom prostredí (pravá časť grafu na obr. 1). Tu je obsah bóru už podstatne vyšší a zvyčajne prevyšuje hodnotu 150 ppm.

Vo východoslovenskej panve sa nám pomocou mineralogického štúdia podarilo spoľahlivo zistiť ojedinelý prípad halmyrolytického rozkladu vulkanického skla v hypersalinickom prostredí morského badenu pri Zemplínskom Klečenove. Nevzniká tu čistý montmorillonit, ale minerál so zmiešanou štruktúrou typu IM. Má enormne vysoký obsah bóru — 377 ppm. V tejto súvislosti sme sledovali mineralogické zloženie a obsah bóru v najvýznamnejších ložiskách bentonitov na východnom Slovensku — vo Finticiach, Nižnom Hrabovci, Kuzmiciach a v Lastovciach. Ak by sme vychádzali z predstavy o ich syngenetickom vzniku v procese halmyrolýzy, potom aspoň bentonit z Fintíc, ktorý podľa J. Sláviky (1962) vznikol premenou ryolitových pyroklastík karpátu v morskom prostredí, by mal mať analogický charakter ako bentonit od Klečenova. Skutočnosť je však taká, že sa obsah bóru v spomenutých bentonitoch na východnom Slovensku pohybuje v rozmedzí 30–50 ppm, čo je charakteristické pre íl nachádzajúci sa v sladkovodných panvách.



Obr. 1. Distribúcia bóru v bentonitoch Západných Karpát.

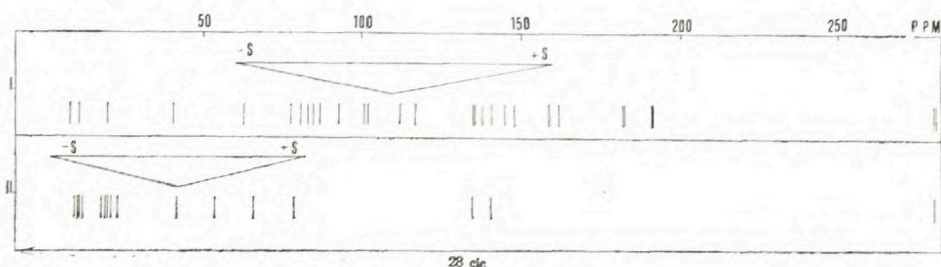
I — Bentonity z premenených andezitov a ich pyroklastík, II — bentonity z premenených ryolitov a ich pyroklastík, S — štandardná odchýlka.

Fig. 1. Distribution of boron in bentonites of the West Carpathians.

I — Bentonites from altered andesites and their pyroclasts. II — Bentonites from altered rhyolites and their pyroclasts. S — Standard deviation.

Distribúcia vanádu

Distribúciu vanádu v íle a v bentonitoch zvlášť ovplyvňuje predovšetkým charakter materských hornín. Zistili sme, že v bentonitoch, ktoré vznikli premenou andezitov a ich pyroklastík, je priemerný obsah vanádu 109 ppm. V bentonitoch, ktoré vznikli premenou ryolitov a ich pyroklastík, je priemerný obsah vanádu len 43 ppm. Táto okolnosť nepochybne súvisí s jeho primárnym obsahom v materských horninách bentonitov. Z údajov E. Karolusovej (1972) a J. Forgáča (1970a) vychodí, že priemerný obsah vanádu v andezitoch je 122 ppm a v ryolitoch dokonca len 14 ppm. Vanád by sa takto mohol stať mikroprvkom indikujúcim bentonitizáciu vulkanických hornín intermediárneho typu v prípadoch nejasných vzťahov k materským horninám. Rozdielny charakter distribúcie vanádu v bentonitoch, ktoré vznikli premenou hornín rozličného petrografického zloženia, znázorňuje obr. 2.



Obr. 2. Distribúcia vanádu v bentonitoch Západných Karpát.

I — Bentonity z premenených andezitov a ich pyroklastík, II — bentonity z premenených ryolitov a ich pyroklastík, S — štandardná odchýlka.

Fig. 2. Distribution of vanadium in bentonites of the West Carpathians.

I — Bentonites from altered andesites and their pyroclasts. II — Bentonites from altered rhyolites and their pyroclasts. S — Standard deviation.

Distribúcia niklu

Nikel spolu s kobaltom je v geochemickom cykle úzko spätý s Mg a Fe. D. M. Hirst (1962) uvádza, že pri zvetrávaní vulkanických hornín sa spolu s Mg uvoľňuje veľké množstvo niklu, čo sa prejavuje zvýšenou koncentráciou v íloch montmorillonitického typu. J. Linares et al. (1972) vyslovili názor, že pre bentonity, ktoré vznikali premenou intermediárnych a bazických hornín, je charakteristický zvýšený obsah Ni, Co, Cr a pre bentonity, ktoré vznikali z kyslých vulkanitov ryolitovo-dacitového typu, je charakteristická asociácia Zr, Pb, Sr, Ba. Úzky vzťah medzi niklom a montmorillonitom vychádza z predpokladu izomorfnosti substitúcie Ni—Mg. Mal by sa potom uplatňovať najmä v bentonitoch s vysokým obsahom Mg v oktaedrickej koordinácii, ale aj v medzivrstvovom priestore pri tzv. Mg-bentonitoch. Preto sme sledovali obsah niklu v montmorillonitoch vnútorných kotlín, predovšetkým v Žiarskej kotline, ktoré pravom reprezentujú typ s vysokým obsahom Mg v oktaedrickej koordinácii. Celkový obsah MgO sa pohybuje v montmorillonitoch tejto oblasti

v rozmedzí 3,6–4,6 ‰. Podľa D. Očenáša — J. Zuberca (1972) sa stupeň oktaedrickej substitúcie pri Mg pohybuje v intervale 0,75–1,02, čo je najviac spomedzi všetkých doteraz známych montmorillonitov v Západných Karpatoch. Súčasne sme zistili, že zastúpenie niklu v tomto type nie je primerané vysokému obsahu Mg. Naopak, práve montmorillonit z bentonitov vnútorných kotlín má relatívne veľmi nízky obsah niklu (14 ppm), čo je výrazne pod priemerným obsahom niklu v íloch neogénnych panví (32 ppm), nehovoriac ani o jeho zastúpení v morských illitických íloch východoslovenskej panvy (61 ppm) a v sladkovodných kaolinitických íloch vnútorných kotlín (56 ppm). Celkovo je obsah niklu v íloch vulkanogénnych zdrojových oblastí veľmi nízky a jeho distribúciu výraznejšie neovplyvňuje zastúpenie Mg v štruktúre montmorillonitu. Je pravdepodobnejšie, že obsah niklu v montmorillonite bezprostredne súvisí s jeho koncentráciou v materských horninách, ale nemusí zodpovedať celkovému obsahu Mg v bentonitoch. Podľa výsledkov E. Karolusovej (1972) a J. Forgáča (1970) je zastúpenie niklu v andezitoch a v ryolitoch subsekventného vulkanizmu nízke a v obidvoch prípadoch dosahuje v priemere 10 ppm. Tomu zodpovedá aj fakt, že sa obsah niklu v bentonitoch vôbec nediferencuje v závislosti od petrografického zloženia týchto materských hornín. Dokazuje to obsah niklu v bentonitoch, ktoré vznikli premenou ryolitov a ryolitových tufov (17 ppm) a andezitov, resp. ich tufov (15 ppm). Úplne iný obraz poskytuje montmorillonit z kôry zvetrávania bazaltov finálneho vulkanizmu pri Lučenci, kde nikel dosahuje mimoriadne vysokú koncentráciu — 295 ppm. Táto hodnota je v súlade s priemerným obsahom niklu v bazanitoch, pri ktorých J. Forgáč (1970b) uvádza priemerný obsah 303 ppm.

Distribúcia chrómu

Doteraz sa potvrdilo (I. Kraus 1975), že chróm je schopný relatívne najcitlivejšie indikovať charakter materských hornín, ktoré sa zúčastnili na vzniku ílových minerálov v pôvodných zdrojových oblastiach.

Pozoruhodný a ešte neobjasnený je výrazný nedostatok chrómu v bentonitoch. H. A. Tourtelot et al. (1960) zistili vo vrchnokriedových bentonitoch USA len 4 ppm chrómu. J. Linares et al. (1972) udávajú, že v bentonitoch Španielska sa jeho obsah pohybuje v rozmedzí 1–7 ppm. Rovnako v neogénnych panvách Západných Karpát sme v porovnaní s illitom (134 ppm) a kaolinitom (67 ppm) zaznamenali nápadne nižší obsah chrómu v bentonitoch, ktoré vznikli premenou andezitov (33 ppm) a ryolitov (29 ppm). Tento deficit sa pravdepodobne uplatňuje len v kyslých a intermediárnych horninách. Montmorillonit z kôry zvetrávania bazaltov finálneho vulkanizmu z okolia Lučenca sa totiž vyznačuje nielen nápadne vyšším obsahom niklu, ale najmä chrómu (1820 ppm). Z uvedeného usudzujeme, že obsah niektorých mikroprvkov, ale najmä chrómu, sa v montmorillonite mení v závislosti od charakteru materských hornín. Pri rozklade ryolitov a andezitov vzniká montmorillonit s deficitným obsahom tohto mikroprvku v porovnaní s jeho celkovým obsahom v íloch. Pri rozklade bazaltov sa v montmorillonite pravdepodobne fixuje chróm aj v medzivrstvovom priestore, a preto dosahuje extrémne vysokú koncentráciu. Tento poznatok podporuje náhľady, ktoré pokladajú obsah chrómu v sedimentoch nad hodnotu 100 ppm za nesporný dôkaz

o prítomnosti bazaltoidných pyroklastík, resp. produktov ich premeny — bentonitov.

Otázka distribúcie chrómu a niklu v montmorillonite a v bentonitoch vôbec v závislosti od petrografického charakteru materských hornín je nesporne veľmi zaujímavá. V tomto smere by boli vhodným objektom štúdia bentonity z oblasti Českého stredohoria, ktoré vznikli premenou bazaltoidných pyroklastík. V Západných Karpatoch sa obsah chrómu v bentonitoch vzniknutých premenou ryolitov a ryolitových tufov (29 ppm) prakticky neodlišuje od bentonitov, ktoré vznikli premenou andezitov a andezitových tufov (33 ppm).

Distribúcia zirkónia

Viacerí autori zaznamenali v porovnaní s ílmi a slieňmi vyšší obsah zirkónia v bentonitoch. Podľa J. Linareza et al. (1972) sa zirkónium prednostne koncentruje v nízkoželezito-horečnatých bentonitoch, ktoré vznikli rozkladom vulkanických hornín s primárne vyšším obsahom metalických prvkov.

Podľa obsahu zirkónu v ťažkej frakcii bentonitov vzniknutých premenou ryolitových tufov, ktorý v ložiskách USA zistil Ch. E. Weaver (1963) a v Žiarskej kotline potvrdil I. Kraus (1967), sme predpokladali aj vyšší obsah zirkónia v bentonitoch tohto typu. Očakávanie sa splnilo len čiastočne. Rozdiel v distribúcii zirkónia v bentonitoch, ktoré vznikli rozkladom ryolitových tufov (194 ppm) a andezitov, resp. ich tufov (161 ppm), nie je príliš výrazný. To len potvrdzuje náhľad, že zirkónium nevstupuje do štruktúry ílových minerálov vo väčšom rozsahu.

Distribúcia bárya

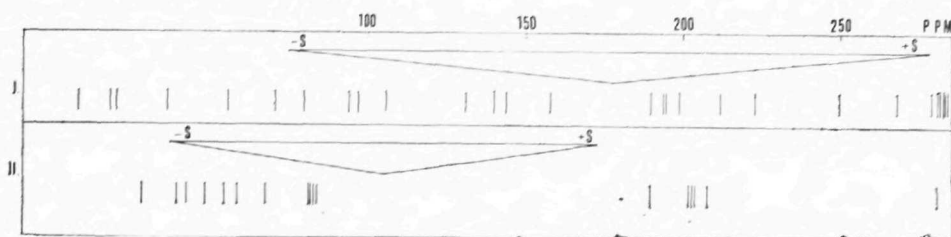
Potvrdilo sa, že distribúciu bárya v ílových sedimentoch najvýraznejšie ovplyvňuje izomorfný vzťah k draslíku. Ukazuje sa, že hodnota pomeru Ba/K_2O prudko vzrastá pri obsahu $K_2O > 3 \%$. Do tejto oblasti patria prevažne íly s vysokým obsahom ílovej sludy. Úmerný vzťah medzi obsahom bárya a K_2O podporuje náhľad, že väzbu bárya v ílových sedimentoch kontroluje predovšetkým ílová sluda. Zvlášť charakteristická je vysoká koncentrácia bárya v íloch s vysokým obsahom ílovej sludy v hydrotermálne premenených pásmach stredoslovenských neovulkanitov (652 ppm). Ukazuje sa, že vysoký obsah bárya v íloch môže indikovať vplyv hydrotermálnych procesov aj pri vzniku bentonitov.

Zastúpenie bárya v bentonitoch opäť pomerne úzko súvisí s jeho pôvodným zastúpením v materských horninách. Najvyšší obsah bárya, v priemere 800 ppm, uvádza A. P. Vinogradov (1956) v kôre zvetrávania kyslých granitoidných hornín. Naproti tomu v ultrabázických horninách je to len 10 ppm. V súlade s touto tendenciou sa pohybuje aj zastúpenie bárya v pôvodných horninách, ktorých premenou bentonity vznikli. Priemerný obsah bárya v bentonitoch, ktoré vznikli premenou ryolitov a ich pyroklastík, je 199 ppm. Priemerný obsah bárya v bentonitoch vzniknutých premenou andezitov a ich pyroklastík je 129 ppm. J. Forgáč (1970a) a E. Karolusová (1972) uvádzajú v stredoslovenských neovulkanitoch priemerný obsah bárya v ryolitoch 682 ppm a v andezitoch 350 ppm.

Distribúcia stroncia

V kôre zvetrávania sa stroncium hromadí pri zvetrávaní alkalických hornín. V kaolínach sa vo väčšom rozsahu nekonzcentruje. V sedimentárnych horninách rozličnej genézy a litologického zloženia sa relatívne najviac pozornosti venuje vzájomným vzťahom medzi vápnikom a stronciom.

Zastúpenie stroncia v bentonitoch je dosť výrazne diferencované v závislosti od charakteru materských hornín. Vyšší priemerný obsah stroncia v „andezitových“ bentonitoch (178 ppm) oproti „ryolitovým“ bentonitom (106 ppm) spôsobuje vyššia frekvencia vzoriek bentonitov prvého typu v intervale 100 až 200 ppm (obr. 3). Podstata spočíva v rozdielnom zastúpení stroncia v ryolitoch a andezitoch. Priemerný obsah stroncia sa v stredoslovenských a východoslovenských ryolitoch pohybuje podľa J. Forgáča (1970a) v rozmedzí 83 až 110 ppm. Z priemerného obsahu v andezitoch stredného Slovenska, ktorý sa podľa E. Karolusovej (1972) rovná 345 ppm, usudzujeme, že vyšší obsah stroncia v bentonitoch vzniknutých premenou andezitov a ich pyroklastík je aj v tomto prípade daný primárne.



Obr. 3. Distribúcia stroncia v bentonitoch Západných Karpát.

I — Bentonity z premenených andezitov a ich pyroklastík, II — bentonity z premenených ryolitov a ich pyroklastík, S — štandardná odchýlka.

Fig. 3. Distribution of strontium in bentonites of the West Carpathians.

I — Bentonites from altered andesites and their pyroclasts. II — Bentonites from altered rhyolites and their pyroclasts. S — Standard deviation.

Proces kaolinizácie

Výskyty a ložiská kaolínov, halloyzitov a kaolinických ílov objavené v ostatných rokoch získavajú postupne aj v Západných Karpatoch významnejšie postavenie. Po dávnejšie známom ložisku halloyzitu na Bielej hore pri Michalovciach, ktoré je jedným z najväčších akumulácií tohto minerálu v Európe, sa získali nové poznatky o tvorbe primárnej kôry zvetrávania v Lučeneckej kotline, ako aj o procesoch kaolinizácie na juhozápadnom okraji Kremnických vrchov. Tým sa čiastočne vyvrátila predstava, že celkový geotektonický vývoj v Západných Karpatoch v porovnaní s Českým masívom nevytvoril podmienky na tvorbu rozsiahlejších ložísk minerálov zo skupiny kaolinitu. Týmto konštatovaním, samozrejme, nechceme porovnávať rozsah kaolinizácie a ekonomický význam kaolinových ložísk v obidvoch oblastiach. Práve naopak, proces kaolinizácie mal v Západných Karpatoch v porovnaní s Českým masívom vo viacerých smeroch odlišný priebeh, v dôsledku čoho sa potom vy-

tvorili aj rozdielne mineralogicko-genetické a technologické pomery. Rovnako treba zdôrazniť, že sa problematike kaolinizácie v Západných Karpatoch venuje sústredenejšia pozornosť len v ostatnom desaťročí, najmä po objavení prvého ekonomicky významného ložiska kaolínu na Hornej Prievranej v roku 1935.

V súčasnom období sme vypracovali schému genetickej klasifikácie ložísk ílových minerálov zo skupiny kaolinitu v Západných Karpatoch (I. Kraus et al. 1974). Zároveň sme na základe sedimentologických a klimatologických kritérií vyčlenili tri hlavné etapy, v ktorých sa procesy kaolinického zvetrávania v tejto oblasti uplatňovali (I. Kraus 1974). Na základe týchto poznatkov pokladáme v Západných Karpatoch za ekonomicky najvýznamnejšie a súčasne najperspektívnejšie reziduálne ložiská. Patria sem produkty kaolinizácie metamorfítov a kyslých intruzív predstrednotriasového veku (ložisko Horná Prievrana a Zlámanec) a produkty kaolinizácie vulkanogénnych hornín (ložisko Biela hora pri Michalovciach).

Otázka vzniku kaolínových ložísk hydrotermálneho pôvodu nie je ešte v Západných Karpatoch dostatočne objasnená. S typickou hydrotermálnou premenou vedúcou k vzniku ílových minerálov zo skupiny kaolinitu bez ekonomického významu sa stretáme v rudných ložiskách sideritovej formácie, ale ešte častejšie v subvulkanických ložiskách v oblasti stredoslovenských neovulkanitov. Argilitizáciu hydrotermálneho pôvodu, zatiaľ ešte bez overeného rozsahu, sme zistili aj v oblasti Vihorlatu (E. Dobra — I. Kraus 1972). Ekonomicky významné koncentrácie ílových minerálov zo skupiny kaolinitu preukázateľne hydrotermálneho pôvodu sa doteraz neoverili. Až v ostatných rokoch sa pri prieskumných prácach na výskyt kaolínu v oblasti stredoslovenských neovulkanitov na juhozápadnom okraji Kremnických vrchov (lokality Podháj a Jelšovský potok-sever) uvažuje aj o možnosti hydrotermálnej kaolinizácie. Tento problém je v štádiu riešenia a mal by sa objasniť v najbližšom období.

Distribúcia mikroprvkov v kaolíne s ohľadom na jeho genézu

Súbor vzoriek z kaolínových ložísk, v ktorých sme sledovali distribúciu mikroprvkov obdobne ako pri bentonitoch, bol menší. Doteraz sa získalo len niekoľko čiastkových poznatkov, ktoré sa týkajú najmä distribúcie bárya a titánu. Domnievame sa však, že práve otázka existencie hydrotermálnych procesov pri kaolinizácii sa bude môcť riešiť okrem iného na základe obsahu mikroprvkov a ich asociácie. V prvom rade bude treba porovnať zastúpenie mikroprvkov v kaolinických mineráloch okolorudných premien, ďalej v overovaných výskytoch v neovulkanických komplexoch a napokon v typických reziduálnych ložiskách.

Distribúcia bárya

Na kaolínovom ložisku Horná Prievrana je pozoruhodná predovšetkým distribúcia bárya v závislosti od základných petrografických typov materských hornín. Priemerný obsah bárya v kaolínach, ktoré vznikli rozkladom porfyroidov, dosahuje 1556 ppm. Táto mimoriadne vysoká koncentrácia súvisí s charakterom materských hornín, v ktorých báryum vstupuje izomorfne do

živcov. Tento náhľad podporuje skutočnosť, že v kaolinických íloch vlastnej poltárskej formácie, reprezentujúcich kaolinizované produkty rozličných typov fylitov, je priemerný obsah bárya len 228 ppm, čo sa takmer zhoduje s aritmetickým priemerom, ktorý sme zistili v neogénnych panvách Západných Karpát — 223 ppm. Vizualne rozlišovanie kaolinizovaných porfyroidov a fylitov je späté s veľkými ťažkosťami, ktoré niekedy nemožno vyriešiť ani podrobným mineralogicko-petrografickým štúdiom. Tento problém je o to naliehavejší, že obidva základné typy sa vzájomne podstatne odlišujú technologickými vlastnosťami, ako na to poukázal I. Horváth (1969). V tomto prípade by baryum pravdepodobne mohlo indikovať najkvalitnejší analóg kaolínu v oblasti Lučeneckej a pravdepodobne aj Košickej kotliny. Prirodzene, za predpokladu, že sa ako materské horniny uplatňujú porfyroidy, resp. kremenné porfýry.

Distribúcia titánu

Pri štúdiu distribúcie mikroprvkov v íle neogénnych panví Západných Karpát sme zistili, že zastúpenie väčšiny z nich v íloch, ktoré boli redeponované zo stredoslovenských neovulkanitov, je približne zhodné. Prekvapujúco veľký rozdiel v priemernom zložení jedných aj druhých sme zistili práve pri titáne. Íl redeponovaný zo stredoslovenských neovulkanitov má podstatne nižší obsah titánu (3503 ppm) ako íl východoslovenských neovulkanitov (5995 ppm). Vysvetlenie tohto javu sme najskôr hľadali v rozdielnom primárnom obsahu titánu v základných petrografických typoch západokarpatských neovulkanitov. Titán totiž patrí k prvkom, ktorých distribúciu v sedimentoch v prvom rade ovplyvňuje charakter materských hornín. Priemerný obsah TiO_2 , vypočítaný z najrozšírenejších vulkanogénnych hornín stredoslovenskej a východoslovenskej oblasti na základe údajov K. Karolusa (1970) a J. Forgáča (1970a), ukázal, že takáto interpretácia je málo pravdepodobná. Potvrdzuje to priemerný obsah TiO_2 v stredoslovenských (0,19 %) a východoslovenských ryolitoch (0,20 %), ako aj v stredoslovenských (0,65 %) a východoslovenských andezitoch (0,73 %). Skutočná príčina tohto rozdielu súvisí s vysokým obsahom titánu v kaolinickom íle pliocénneho veku, ktorý tvorí v podvihorlatskej depresii súvislý horizont mocný niekoľko desiatok metrov. Tento íl reprezentujú redeponované produkty kaolinickej kôry zvetrávania, ktoré sa zachovali vo vulkanickom masíve Vihorlat — Popričný. Potom je zrejmé, že rozhodujúci vplyv na rozdielny obsah titánu v íle redeponovanom zo stredoslovenských a východoslovenských neovulkanitov súvisí s rozdielnym priemerným obsahom titánu v kaolinickom íle východoslovenskej panvy (7590 ppm) oproti kaolinickému ílu vnútorných kotlín na strednom Slovensku (4601 ppm).

Tento poznatok má pre vzájomné porovnanie vrchnomiocénnej a pliocénnej fázy kaolinizácie v Západných Karpatoch zásadný význam. V produktoch vrchnomiocénnej fázy, ktorá mala rozhodujúci vplyv na vznik kaolínových ložísk v oblasti vnútorných kotlín na strednom Slovensku, nízky priemerný obsah titánu súvisí s väčšou intenzitou kaolinizácie v tomto období, ako aj s celkovou chemickou zrelosťou sedimentov.

Záver

Pri mineralogicko-geochemickom štúdiu bentonitov a kaolínov Západných

Karpát sa zistilo, že niektoré mikroprvky sú schopné registrovať zmeny vo faciálnom vývoji sedimentačných panví. Pri iných ovplyvňuje distribúciu najmä charakter materských hornín.

Pre poznanie faciálneho vývoja počas bentonitizácie materských hornín má najväčší význam štúdium distribúcie bóru. Pomocou tohto mikroprvku možno v bentonitoch pomerne spoľahlivo diferencovať procesy premeny prebiehajúce v sladkovodnom a morskom prostredí.

Distribúciu vanádu ovplyvňuje hlavne charakter materských hornín. Vanád pri bentonitizácii môže indikovať ich pôvodný charakter aj v prípade nejasných vzťahov k materským horninám. V tomto smere môže zohrať pozitívnu úlohu aj poznanie charakteru distribúcie bárya a stroncia. Naproti tomu rozdiel v distribúcii zirkónia pri bentonitoch v závislosti od materských hornín nie je príliš výrazný. Je pozoruhodné, že distribúciu niklu nedeterminuje zastúpenie Mg v štruktúre montmorillonitu. V montmorillonite a potom aj v bentonitoch sa v porovnaní s kaolinitom a ílovými sľudami prejavuje značný deficit v zastúpení chrómu.

Pri štúdiu kaolínov sa venovala pozornosť distribúcii bárya a titánu. Pomocou bárya by sa pravdepodobne mohol zisťovať technologicky najkvalitnejší typ kaolínu v oblasti Lučeneckej a snáď aj Košickej kotliny, ktorý vznikol premenou porfýroidov a kremenných porfýrov paleozoika gemerid. Vysoký obsah titánu je charakteristický pre kaolinický íl pliocénneho veku, ktorý v podvihorlatskej depresii tvorí súvislý horizont mocný niekoľko desiatok metrov. Tento poznatok má pre vzájomné porovnanie vrchnomiocénkej a pliocénnej fázy kaolinizácie v Západných Karpatoch zásadný význam.

Doručené 17. 12. 1975
Odporučil T. Ďurkovič

LITERATÚRA

- Böhmer, M. — Gerthofferová, H. — Kraus, I. 1969: To the problems of alterations of central Slovakia neovolcanites. *Geol. zbor. Geologica carpath.* (Bratislava), 20, 1, p. 47—63.
- Dobra, E. — Kraus, I. 1972: Výskyt kaolínu v oblasti Vihorlatu. *Mineralia slovacica*, 4, 16, s. 315—319.
- Forgáč, J. 1970a: Geochémia ryolitov Slovenska. *Zbor. geol. vied, rad ZK*, 12, s. 137—192.
- Forgáč, J. 1970b: Trace elements in basalts of Slovakia. *Geol. zbor. Geologica carpath.* (Bratislava), 21, 2, p. 239—260.
- Hirst, D. M. 1969: The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria. Part II: The location and distributions of trace elements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26, p. 1147—1187.
- Horváth, I. 1969: Kaolín Horná Prievraná. Výskum jeho chemického a mineralogického zloženia a technologických vlastností. [Kandidátska práca.] *Archív GP Spišská Nová Ves*, 124 s.
- Karolus, K. 1970: Chemizmus erupívnych fáz slovenských neovulkanitov. *Zbor. geol. vied, rad ZK*, 12, s. 69—85.
- Karolusová, E. 1972: Andezit z kameňolomu Bukovinka. *Geol. práce, Spr.* 59 (Bratislava), s. 69—86.
- Kraus, I. — Pulec, M. 1968: Mineralogicko-petrografické pomery ílov vo východnej časti Slatinskej kotliny. *Geol. práce, Spr.* 46 (Bratislava), s. 123—138.
- Kraus, I. 1974: Proces kaolinizácie v Západných Karpatoch. *Správa za roky 1971—1973 pre priebežnú oponentúru. Manuskript — archív GÚ PFUK Bratislava*, s. 8—86.

- Kraus, I. et al. 1974: ťlové suroviny v Západných Karpatoch. Materiály z III. celoslovenskej geologickej konferencie, I. časť (Bratislava), s. 277—288.
- Kraus, I. 1975: Distribúcia mikroprvkov v íloch neogénnych panví Západných Karpát. *Nauka o Zemi*, sér. Geol., 167 s.
- Linares, J. et al. 1972: Geochemistry of trace elements during the genesis of coloured bentonites. *Internat. Clay Conferen.*, Madrid, vol. 1, p. 415—428.
- Očenáš, D. — Zuberec, J. 1972: Ložisko bentonitu Jelšový potok v Žiarskej kotline. *Mineralia slov.*, 4, 15, s. 135—144.
- Slávik, J. 1982: Geológia a genéza niektorých ložísk pelitov v neogéne východného Slovenska. *Geol. práce, Zoš.* 63 (Bratislava), s. 221—232.
- Šamajová, E. 1974: Prejavy zeolitizácie vo východoslovenských a stredoslovenských neovulkanitoch. *Správa za roky 1971—1973 pre priebežnú oponentúru*. Manuscript — archív GÚ PFUK Bratislava, s. 110—142.
- Tourtellot, H. A. et al. 1960: Stratigraphic variations in mineralogy and chemical composition of the Pierre shale in South Dakota and adjacent parts of North Dakota, Nebraska, Wyoming and Montana. *Geol. survey — short papers in the geol. sciences* (Washington), p. 447—542.
- Vinogradov, A. P. 1956: Zakonomernosti raspredelenija chimičeskich elementov v zemnoj kore. *Geochimija* (Moskva), No. 1.
- Walker, C. T. 1963: Size fractionation applied to geochemical studies of boron in sedimentary rocks. *Journ. Sediment. Petrol.*, 33, No 3, p. 694—702.

On the geochemistry of bentonite and kaoline in the West Carpathians

IVAN KRAUS

During the study of bentonite and kaoline in the Neogene of the West Carpathian Mts. it has been determined that some microelements are capable of registering changes in the facies development of sedimentary basins. In others, the distribution is especially affected by the character of the parent rocks. On the basis of this information, some problems relating to bentonization and kaolinization in the West Carpathians can be elucidated.

The study of the distribution of boron is of greatest significance in the interpretation of the facies development during bentonization of the parent rocks. By means of boron the process of alteration in bentonites in fresh-water and marine environments can be relatively reliably differentiated. The bentonites which in the region of the Central Slovakian neovolcanics originated by alteration of pyroxene andesites and their pyroclasts always in a fresh-water environment, display a low boron content (33 ppm). The situation is similar in bentonites which originated by the alteration of rhyolite tuff likewise in a fresh-water environment. In some rhyolite tuffs in the basin of eastern Slovakia, the hydration of volcanic glass took place in marine environment (right part of graph on fig. 1). Here, the content of boron usually exceeds the value of 150 ppm. The halmyrolytic decomposition of volcanic glass in hypersaline environment is displayed by an enormously high boron content — 377 ppm.

The distribution of vanadium is mainly affected by the character of the parent rocks. A substantial difference between the average content of vanadium in the bentonites which originated by alteration of andesites (109 ppm), and in the rhyolites (43 ppm) including their pyroclasts, has been determined. Thus in bentonization, in the case of unclear relations to the parent rocks,

vanadium may best indicate their original character. The distinctive character of the distribution of vanadium in bentonites which originated by the alteration of rocks of diverse petrographic composition is illustrated in fig. 2. In this sense, likewise the knowledge of the character of barium and strontium distribution (fig. 3) may play a positive role. Moreover, the high content of barium in clays of the montmorillonite type may indicate the influence of hydrothermal processes on bentonization. On the other hand, the difference in the distribution of zirconium in bentonites in dependence on the parent rocks is not very pronounced. This fact thus confirms the opinion that zirconium does not enter in a greater extent the structure of the clay minerals. It is noteworthy that the distribution of nickel is not markedly controlled by the representation of Mg in the structure of montmorillonite. In the bentonites with a high Mg content, which originated by alteration of rhyolite tuff, the content of nickel is very low — 14 ppm, which is far below its average content (32 ppm) in the clay of the Neogene basins of the West Carpathians. It seems more likely that the representation of nickel is directly associated with its content in the parent rock than with the general Mg content in the bentonites.

Compared with kaolinite and the clay micas, there is an appreciable deficiency in the representation of chromium in the montmorillonite as well as in the bentonite. This is particularly obvious in the bentonites which originated by the alteration of rhyolites, andesites and their pyroclasts. This fact has also been found in the works by H. A. Tourtelote et al. (1960) and J. Linares et al. (1972). By contrast, in the alteration of basalts, chromium in the montmorillonite is probably fixed also in the space between the layers and it thus attains an extremely high concentration (1820 ppm).

During the study of kaolines attention has been paid to the distribution of barium and titanium. In kaolines at the Horná Prievidza deposit, which originated by the decomposition of quartz porphyry and especially porphyroids, the average barium content is 1556 ppm. The average content of barium in kaolines produced by the decomposition of various phyllite types is 228 ppm. A visual differentiation of kaolinized porphyroids and phyllites is connected with considerable difficulties. In the area of Lučenec and presumably also in the Košice depression, by means of barium it would be probably possible to ascertain a technologically high-grade kaoline which originated by the alteration of quartz porphyry and porphyroids from the Palaeozoic of the Gemericides.

The content of titanium in the clays redeposited from neovolcanic rocks of Central Slovakia is substantially lower (3505 ppm) than in the clays occurring in neovolcanic rocks of eastern Slovakia (5995 ppm). This difference is due to the high content of titanium in kaolinic clays of Pliocene age, which form a continuous several tens of metres-thick horizon in the Sub-Vihorlat depression in the East Slovakian basin. This fact is of principal significance for the mutual comparison of the Upper Miocene and Pliocene kaolinization in the West Carpathians. The low average content of titanium in the products of the Upper Miocene kaolinization phase in Central Slovakia demonstrates the greater intensity of kaolinization as well as the chemical maturity of the sediments in this period.

Preložila E. Česáňková