

Distribúcia a korelácia stopových prvkov v čiernych bridliciach kryštalinika Malých Karpát

(10 obr. a 6 tab. v texte)

BOHUSLAV CAMBEL — MILOSLAV KHUN*

Распределение и корреляция редких элементов в чёрных сланцах кристаллиника Малых Карпат

В течении геохимических изучений чёрных сланцев кристаллического массива Малых Карпат была исследована дистрибуция избранных редких элементов, их взаимная корреляция и отношение к органическому углероду в породе. Геохимическое сопоставление чёрных сланцев в продуктивных зонах антимонитового оруденения и вне этих зон дало геохимическую характеристику образцов продуктивных зон. На основании дискриминантного анализа можно определить приуроченность образцов к продуктивной зоне. У сланцев зон оруденения повышенное содержание ванада, меди и никеля.



Distribution and correlation of trace elements in black shales of the Malé Karpaty Mts. crystalline (SW Slovakia)

Geochemical investigation of black shales in the crystalline of Malé Karpaty Mts. revealed distribution patterns and correlations between single trace element contents and their relations to the organic carbon content in the rock. Geochemical comparisons of black shales taken from the productive belt of antimonite mineralization with samples taken outside of the belt allowed to characterize the geochemistry of black shales composing the productive ore-bearing belt. Discrimination analysis results ascribed the selected samples to the productive belt. Shales within the belt have elevated V, Cu and Ni contents.

Názor o syngenetickej povahe Sb-zrudnenia v oblasti Malých Karpát, ktorý naznačil A. Maucher a i., otvára nové možnosti a predpoklady objaviť antimonitové zrudnenia, a to potenciálne všade tam, kde boli vhodné podmienky

* Akademik Bohuslav Cambel, RNDr. Miloslav Khun, Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 886 26 Bratislava.

na akumuláciu sulfidov v bituminóznych horninách v blízkosti sedimentov.

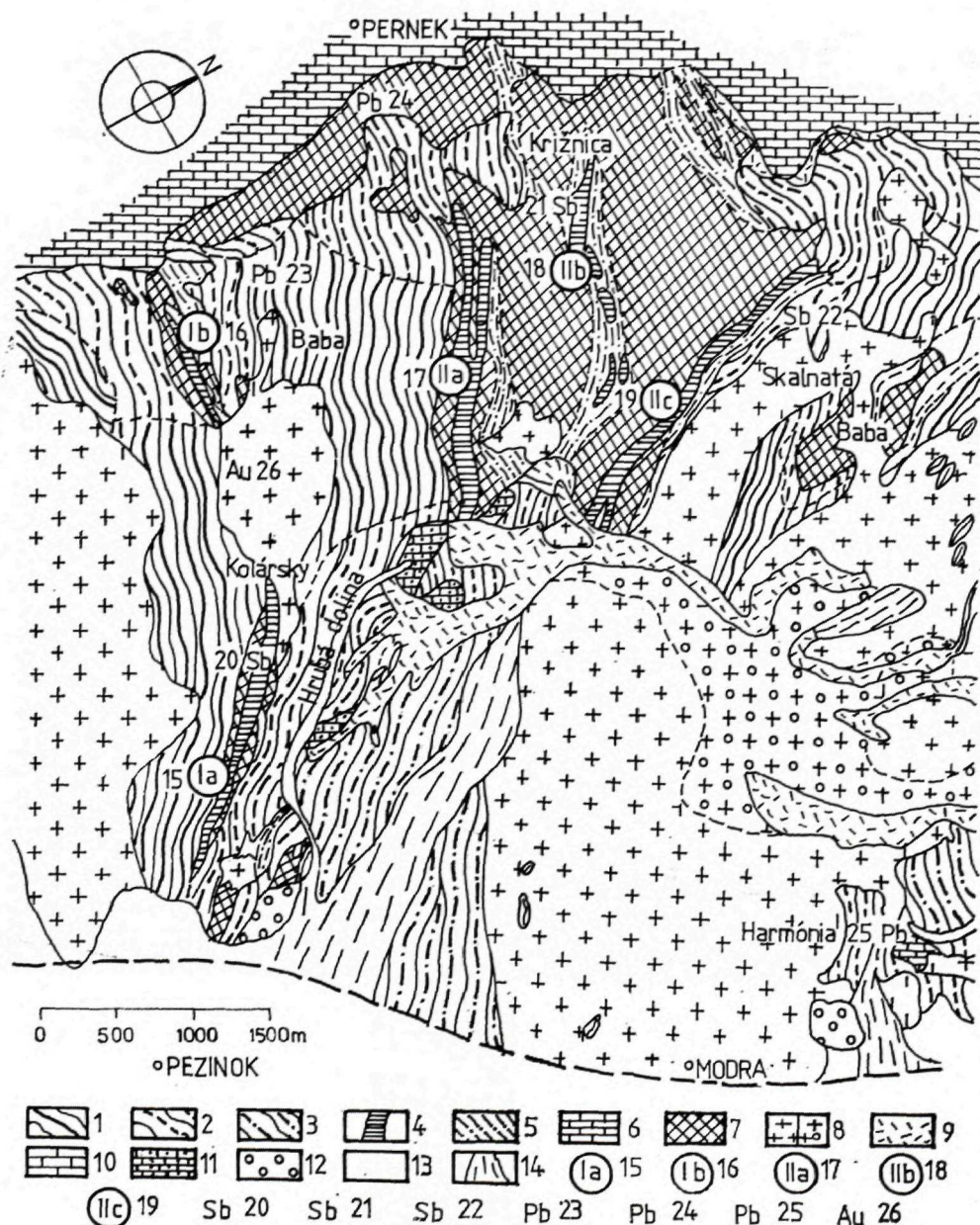
Ale doterajšie rozsiahle vrtné a banské prieskumné práce v oblasti Malých Karpát, ktoré viedol S. Polák, potvrdili, že sa akumulácie Sb-minerálov ekonomického významu vytvorili tam, kde boli vhodné mladšie rudolokalizujúce podmienky, kde sa prejavila hydrotermálna činnosť a kde je epigenetické uloženie rúd. Preto sa prieskum Sb-zrudnenia, pôvodne metodicky orientovaný na vyhľadávanie syngenetických ložísk, musel preorientovať na metódy používané pri vyhľadávaní epigenetických ložísk. Prejavy zrudnenia v granitoidných horninách, ktoré prieskum zistil (osobná informácia S. Poláka), poukazujú na paragenetickú súvislosť zlato-arzenopyritovo-kremeňového a antimonitovo-karbonátovo-kremeňového zrudnenia. Takéto typy mineralizácie sa doteraz chápali ako od seba nezávislé. Súhrnne možno povedať, že hlavným argumentom hovoriacim v prospech primárneho sedimentárneho zdroja Sb-rúd je výskyt ložísk v produktívnom súvrství s obsahom pyritového zrudnenia. Hlavným argumentom o existencii hydrotermálneho antimónu je silná hydrotermálna premena hornín na miestach Sb-zrudnenia a epigenetický charakter týchto akumulácií, ktorý banské práce opätovne potvrdili.

Uvedenú rozpornosť sa usilujeme objasniť tým, že robíme rozsiahly komplexný geochemický výskum hornín, minerálov a rúd z produktívnych zón a mimo nich a porovnávajú sa výsledky z výskumu obidvoch typov zrudnenia (pyritového a antimonitového). Týka sa to bádania zlata v sulfidických mineráloch, štúdia obsahu uránu, tória v horninách a rudách, kolísania obsahu organického uhlíka, Ni, Co, V, Cu, Zn, As, Sb, Hg v rozličných akumuláciách rúd a hornín v oblasti Malých Karpát. Skúmala sa vzájomná obsahová závislosť týchto prvkov od litológie hornín rozličných typov, regiónov a metamorfných stupňov alebo od ich obsahu v ľahkej a ťažkej frakcii hornín. Treba zistiť, či tmavé bridlice produktívnych zón majú zvýšený obsah antimónu, ktorý by mohol byť zdrojom akumulácie rúd dostatočným nahromadením. Pre zložitosť stanovovania obsahu Sb v horninách nebolo možno obsah tohto prvku uviesť v tejto práci.

V Malých Karpatoch sa tmavé bituminózne bridlice vyskytujú vo veľkej miere. Sú regionálne rozšírené najmä v harmónskej sérii a sú pre ňu typické. V podložnom pezinsko-perneckom kryštaliniku sa polohy tmavých bridlíc vyskytujú najmä vo vulkanogénno-sedimentárnych sériách, a to v horizontoch, v ktorých sa prejavila vulkanická aktivita. Pod jej vplyvom sa akumuloval tufogénny materiál, ale vo zvýšenej miere aj organogénne zložky, ktoré sa v tmavých bridliciach konzervovali a fosilizovali. Preto z geochemického hľadiska predstavujú bridlice pestré horizonty s obsahom metalických prvkov. Zvýšenie obsahu kovov je vulkanogénneho pôvodu alebo súvisí s organogénno-biogénnou akumuláciou prvkov. Kombináciou týchto dvoch faktorov vznikli aj pyritové ložiská s prímiesou ďalších chalkofilných prvkov. Úlohou našich výskumov bolo geochemicky a litologicky charakterizovať nielen komplexy tmavých bridlíc produktívnych zón, ale preštudovať aj tie tmavé bridlice, ktoré sú mimo zón syngenetickej mineralizácie. Už doterajšie bádanie poukazuje na to, že produktívne súvrstvia sa od bežných tmavých bridlíc geneticky odlišujú. Diskriminačnou analýzou (M. K h u n 1977) možno na základe zvýšeného obsahu V, Cu a Ni zistiť, či ide o tmavé bridlice zo zrudneného súvrstvia alebo o tmavé bridlice mimo produktívnych zón. Stavbu a členenie

produktívnych zón malokarpatského kryštalinika znázorňuje geologická mapka. Litológia hornín a celková charakteristika rudnej disperzie je v práci B. Cambela (1959) a B. Cambela — J. Jarkovského (1967).

Systematický výskum geochemie tmavých bridlic kryštalinika Malých Karpát



sa na Katedre geochémie PFUK začal v letných mesiacoch roku 1975. Do konca roku 1977 prebehli jeho dve etapy.

V prvej etape sa bádanie zameralo na horniny ako celok, teda bez ohľadu na to, či ide o rudonosné polohy alebo nie. Sledovala sa distribúcia vybraných prvkov, ich vzájomné korelácie, ich vzťah k organickému uhlíku a spôsob väzby prvkov v horninách.

V druhej etape sa súbor vzoriek doplnil a rozdelil na vzorky hornín z produktívnych rudonosných zón malokarpatského kryštalinika a na vzorky z lokalít mimo produktívnych zón. Na počítaní sa vykonala diskriminačná analýza. Bituminózne bridlice, najmä metamorfity, sa bádali aj osobitne, a to z hľadiska obsahu a charakteru organickej substance (B. Cambel — V. Šimánek — V. Kleinertová 1975, M. Havlík 1977).

Stručné závery z výskumu organickej substance:

Obsah organického uhlíka sa pohybuje od 0,027 do 13,92 %, priemerný obsah v produktívnych zónach je 3,72 %, v horninách mimo produktívnych zón



Obr. 1. Prehľadná geologická mapa pezinsko-perneckého kryštalinika s hlavnými výskytmi ložísk (podľa B. Cambela 1959)

Paleozoikum: 1 — svory až ruly (smer šrafovania bridlíc indikuje generálny priebeh vrstvitosti a bridličnatosti hornín), 2 — fylity, 3 — fylitické horniny harmónskej série, 4 — produktívne rudonosné zóny s kýzovými ložiskami, 5 — súvrstvie aktinolitických bridlíc s prevahou metamorfovaných pyroklastík bázičského vulkanizmu, 6 — vápencové polohy v harmónskej sérii, 7 — magmatogénne amfibolity a amfibolické horniny v rozličnej miere extruzívne i hypoabysálne metamorfované, 8 — granitoidné horniny. Mezozoikum a mladšie útvary: 9 — spodotriasové kremence a kremenité arkózy, 10 — mezozoikum vcelku, 11 — mezozoické svetlé vápence v oblasti Hrubej doliny (stredný trias ?), 12 — kvartérny štrk, 13 — sutina, hlina a kvartér vcelku, 14 — dejekčné a soliflukčné kužele

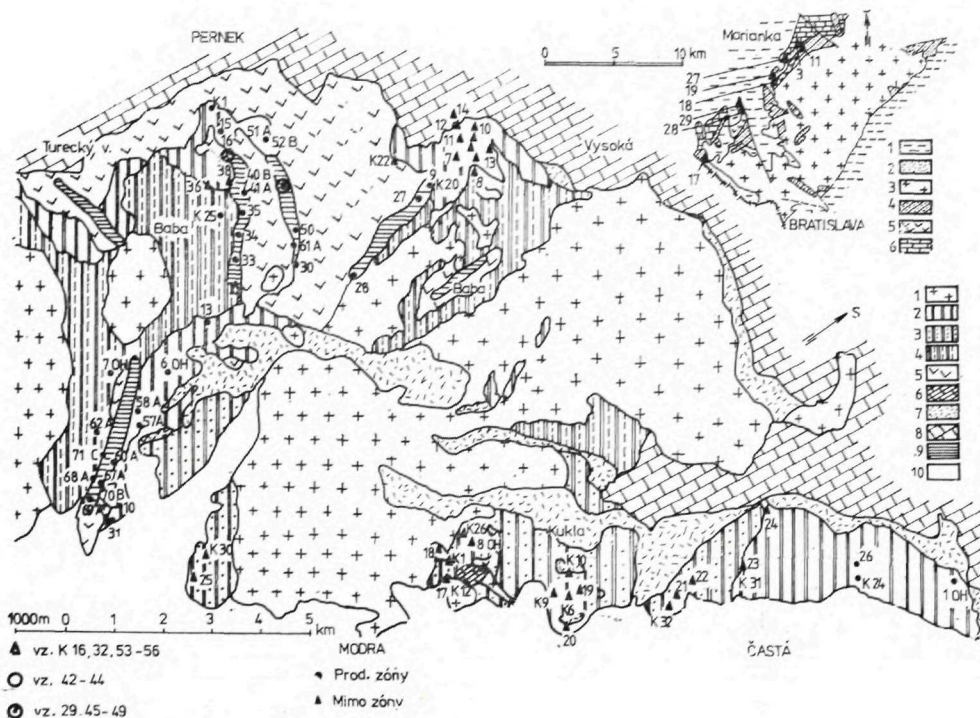
Rudonosné zóny: 15 — zóna Pezinok — Kolársky vrch, 16 — zóna Turecký vrch, 17 — zóna Ryhová — Augustín — Karol, 18 — zóna Rybníček — Čertov kopec — Križnica, 19 — zóna Köberling — Skalnatá — Kuchynská dolina

Ložiská a výskyt: 20 — antimonitové ložisko Pezinok-Cajla pod Kolárskym vrchom, 21 — antimonitové ložisko Pernek pod Križnicou, 22 — antimonitové ložisko Kuchyňa, 23 — olovo-zinkový revír pod Babou, 24 — galenitovo-pyrargyritové ložisko Svätodušnej štólne, 25 — galenitové ložisko Trojičnej štólne, 26 — ložiská zlata, Pezinok.

Fig. 1. Geological outline of the Pezinok-Pernek crystalline area and the ore deposits (after B. Cambel 1959). Explanations: 1 — mica schist and paragneiss (the hachure indicates bedding and schistosity directions), 2 — phyllite, 3 — phyllitic rocks of the Harmónia group, 4 — the productive ore belt with sulphidic deposits, 5 — actinolite slate sequence (mainly metamorphosed basic pyroclastics), 6 — limestone in the Harmónia group, 7 — extrusive and intrusive basic eruptive metamorphosed to amphibolite and amphibolite-bearing rock, 8 — granitoids (1—8 — Paleozoic), 9 — quartzite, quartz arcose, Lower Triassic, 10 — Mesozoic rocks undivided, 11 — light limestone of the Hrubá dolina valley, Middle Triassic (?) (9—11 — Mesozoic), 12 — gravel, Quarternary, 13 — loam, slope debris and Quarternary rock undivided, 14 — dejection and solifluction cone. Ore-bearing belts: 15 — Pezinok — Kolársky vrch hill, 16 — Turecký vrch hill, 17 — Rýhová—Augustín—Karol belt, 18 — Rybníček — Čertov kopec hill — Križnica belt, 19 — Köberling—Skalnatá—Kuchynská dolina valley. Deposits and occurrences: 20 — the Pezinok—Cajla antimony deposit below the Kolársky vrch hill, 21 — the Pernek antimony deposit below Križnica, 22 — the Kuchyňa antimony deposit, 23 — the lead-zinc district below the Baba hill, 24 — the galena-pyrargyrite deposit of the Svätodušná štôlna adit, 25 — the galena deposit of the Trojičná štôlna adit, 26 — gold deposits of the Pezinok district.

2,04 ‰. Disperzia organickej substance je v štádiu silnej karbonifikácie, vznikol z nej antracit a asi 2—4 ‰ iných organických látok (bitúmeny, humíny, kerogén). Litofaciálny charakter hornín (jemnozrnnosť horniny a disperzia častíc) je z hľadiska kvantitatívneho obsahu a kvalitatívneho zloženia organickej substance základným a rozhodujúcim faktorom.

Disperzná organická látka v horninách sa už v prvých štádiách pri slabej regionálnej metamorfóze premenila na silne karbonifikovanú zložku, a preto ďalšia progresívna metamorfóza hornín nevtisla organickej substancii osobitné



Obr. 2. Mapa odberu vzoriek

Pezinsko-pernecké kryštalinikum: 1 — granitoidné horniny, 2 — fylity, 3 — bridlice harmónskej série, 4 — rula, 5 — amfibolity, 6 — vápence harmónskej série, 7 — spodnotriasový kremenec, 8 — nerozčlenené mezozoikum, 9 — produktívne rudonosné zóny, 10 — mladšie útvary (paleogén, neogén, kvartér)

Oblasť Bratislava: 1 — neogén a mladšie útvary, 2 — spodnotriasový kremenec, 3 — bratislavský granitoidný masív, 4 — fylit až rula, 5 — amfibolity a iné metabazity, 6 — mezozoikum vcelku (upravené podľa B. Cambela — J. Valacha 1956)

Fig. 2. Sample site map (modified from B. Cambel — J. Valach 1956). Explanations: 1 — granitoids, 2 — phyllite, 3 — slate of the Harmónia group, 4 — gneiss, 5 — amphibolite, 6 — limestone of the Harmónia group, 7 — quartzite, Lower Triassic, 8 — Mesozoic, undivided, 9 — productive ore-bearing belt, 10 — younger sediments (Cenozoic, Quaternary). The Bratislava area: 1 — young sediments (Neogene to Quaternary), 2 — quartzite, Lower Triassic, 3 — the Bratislava granitoid massif, 4 — phyllite to paragneiss, 5 — amphibolite and other metabasite, 6 — Mesozoic undivided.

charakteristické črty. Výnimkou je, že pri vyššej metamorfóze pribúdajú reťazce *n*-alkánov s vyšším počtom uhlíkov 21—25 (M. Havlík 1977).

V tmavých bridliciach malokarpatského kryštalinika sme skúmali tieto prvky: B, V, Cu, Ni, Co, Cr, Ba, Sr, Ti, Pb, Sn, Ga, Zr. Podľa ich najčastejšieho obsahu v tmavých bridliciach ich možno rozdeliť do štyroch skupín. Sú to:

1. prvky, ktoré sú v tmavých bridliciach vo vyššej koncentrácii a ktoré sa pozitívne zistili vo všetkých vzorkách; je to Ti, Ba (V);*
2. prvky bežne sa vyskytujúce v tmavých bridliciach v obsahu do 200 g/t; aj tie sa pozitívne zistili vo všetkých prípadoch; ide o V, Zr (Cr, Sr, Ba);
3. prvky s najčastejším obsahom od 10 do 100 g/t: Cr, Cu, Ni, Sr, B (B sa nezistil v 9 prípadoch);
4. prvky s obsahom pod 10 g/t a v stopových množstvách: Co, Pb, Sn, Ga (Sn a Ga boli vo väčšine vzoriek len v stopových množstvách alebo sa nezistili vôbec).

Zo sumarizácie a z rozdelenia prvkov do skupín možno vidieť veľkú variabilnosť obsahu, najmä stopových prvkov v zátvorkách, pri ktorých je rozdiel v obsahu často veľký a dosahuje 1—2 rády. Celkove možno konštatovať, že okrem Zr ani jeden zo sledovaných prvkov nevykazuje v tmavých bridliciach malokarpatského kryštalinika rovnomerný obsah. Priemerné hodnoty sa v nerovnakej miere približujú k priemerným hodnotám, ktoré pri podobných horninách uvádzajú viacerí autori.

V tab. 1 sú priemerné hodnoty študovaných prvkov v ppm zo 76 spektrálnych analýz a ich štatistické charakteristiky.

Základné štatistické charakteristiky skúmaných mikroprvkov tmavých bridlíc kryštalinika M. Karpát
Main statistical characteristics of investigated elements of black shales in the Malé Karpaty Mts. crystalline

Tab. 1

Prvok	$\bar{x}$	<i>S</i>	Medián	Rozsah	Najčast. obsah	V (%)
B	44	57	38	0—410	0—20	129
V	386	737	138,5	< 30—6000	0—150	191
Cu	96	175	38,5	3,6—1350	0—20	182
Ni	114	254	37,5	< 10—1860	0—40	222
Co	8	9	10	0—65	0—10	112
Cr	113	145	37,5	st—1000	75—90	128
Ba	4956	5193	955	38—10000	> 10000	104
Sr	175	196	141	st—1950	0—100	112
Ti	4607	2005	4900	410—10000	5000—6000	43
Pb	8	18	< 10	0—155	0—2	225
Zr	120	55	118,5	< 30—282	140—160	46

$\bar{x}$ — aritmetický priemer, *S* — smerodajná odchýlka, *V* — variačný koeficient v ‰ (76 analýz).

$\bar{x}$ — arithmetic mean, *S* — standard deviation, *V* — coefficient of variation in ‰ (76 analyses).

* Prvky v zátvorkách majú veľkú obsahovú variabilitu.

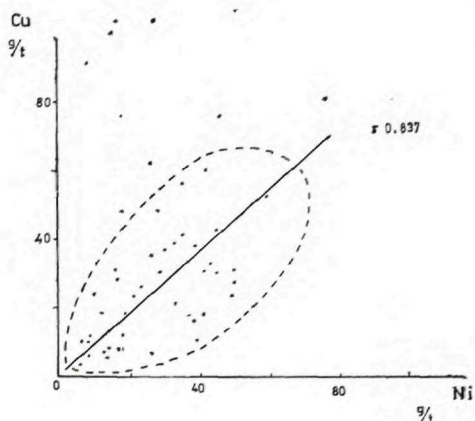
Pri štúdiu vzťahov medzi sledovanými prvkami sa vychádzalo z korelačných koeficientov, ktoré sa počítali z výsledkov kvantitatívnej ŠPA na počítači WANG 2200 B. Korelačná matica je v tab. 2. Najvyšší korelačný koeficient

*Korelačná matica študovaných prvkov tmavých bridlic
malokarpatského kryštalinika
Correlation matrix of investigated elements of black shales
in the Malé Karpaty Mts. crystalline*

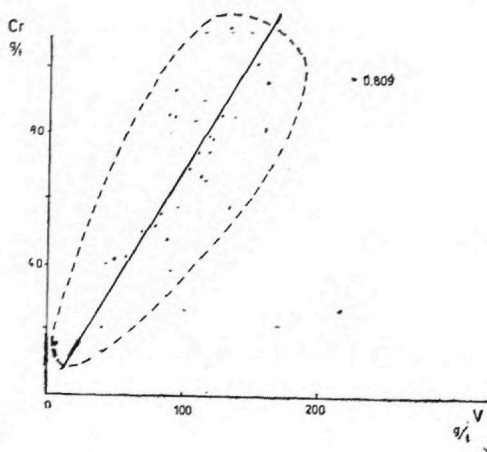
Tab. 2

	B	V	Cr	Ba	Pb	Cu	Ni	Co	Sr	Ti	Zr
B	1.000										
V	0.013	0.999									
Cr	-0.045	0.809	1.000								
Ba	0.106	0.300	0.183	0.999							
Pb	-0.021	0.117	-0.000	0.013	0.999						
Cu	-0.079	0.019	0.112	-0.018	0.019	1.000					
Ni	-0.077	0.053	0.033	-0.088	0.016	0.837	0.999				
Co	-0.108	-0.058	0.082	-0.062	-0.065	0.720	0.703	1.000			
Sr	-0.203	-0.236	-0.144	-0.244	-0.099	-0.123	-0.176	-0.057	1.000		
Ti	-0.024	-0.129	0.165	0.041	-0.140	-0.148	-0.364	0.054	0.113	0.999	
Zr	-0.014	0.175	0.086	0.233	-0.049	0.087	0.077	0.117	-0.153	0.318	1.000

$r = 0,837$ bol vypočítaný pre dvojicu prvkov Cu—Ni. Vysoký korelačný koeficient mala aj dvojica prvkov Cr—V. Dobrá korelácia týchto prvkov zrejme vyplýva z podobných geochemických vlastností. Korelačné grafy Cu/Ni a Cr/V sú na obr. 3 a 4.



Obr. 3. Korelačný graf Cu/Ni
Fig. 3. Correlation plot of Cu/Ni

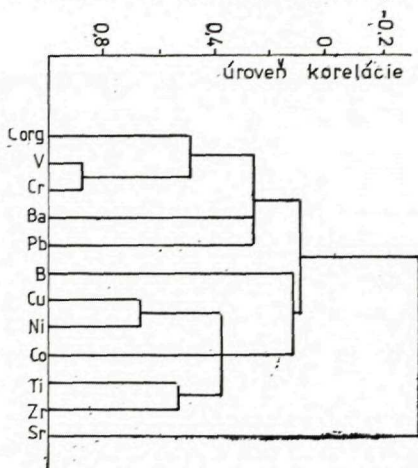


Obr. 4. Korelačný graf Cr/V
Fig. 4. Correlation plot of Cr/V

Ku každému prvku sú podľa klesajúcej hodnoty korelačného koeficienta priradené príslušné prvky. Prvky pod čiarami vykazujú k napísanému prvku zá-

pornú koreláciu. Napr. pri Cu klesá geochemická afinita od Ni po Pb (kladné korelačné koeficienty) a od Ti po Ba (záporné korelačné koeficienty).

Na ilustráciu vzájomných vzťahov medzi sledovanými prvkami sme zostavili dendrogram vyjadrujúci hierarchické postavenie vypočítaných skupín. Z obr. 6 sú spájané skupiny prvkov pri istej úrovni korelácie. Najtesnejšie je spojený V a Cr a ďalej skupina troch prvkov: Cu, Ni a Co. Bór a stroncium stoja v schéme samostatne, nekorelujú s nijakým iným prvkom.



Obr. 5. Dendrogram študovaných prvkov v tmavých bridliciach

Fig. 5. Dendrogram of trace element contents in black shale

Aby sa mohli brať do ohľadu aj záporné korelácie, zostavili sme tabuľku geochemickej afinity prvkov tmavých bridlíc malokarpatského kryštalinika (tab. 3).

Tabuľka geochemickej afinity skúmaných prvkov v tmavých bridliciach malokarpatského kryštalinika
Representation of geochemical affinity of investigated elements in black shales of the Malé Karpaty Mts. crystalline

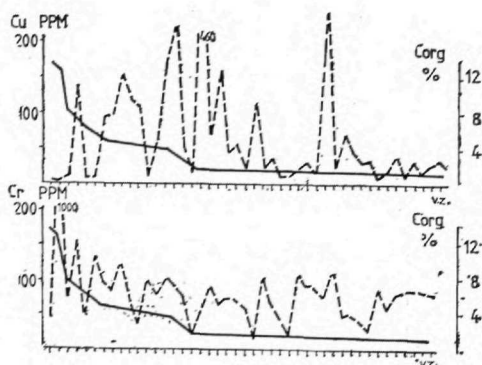
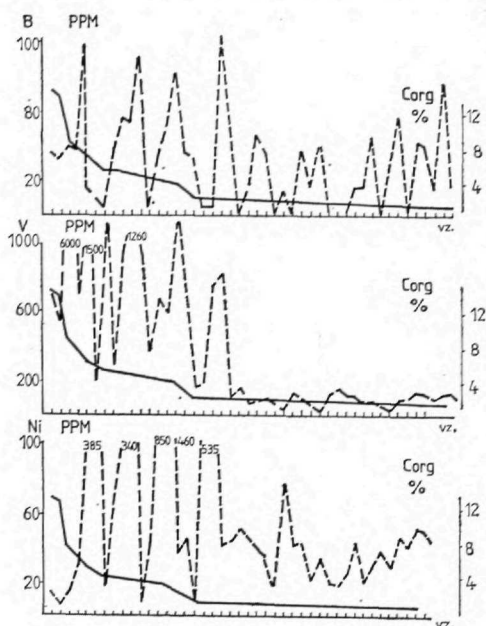
Tab. 3

V	Cr	Cu	Ni	Co	Ti	Zr	Pb	Ba	Sr	B
Cr	V	Ni	Cu	Cu	Zr	Ti	V	V	Ti	Ba
Ba	Ba	Co	Co	Ni	Cr	Ba	Cu	Zr	Ba	V
Zr	Ti	Cr	Zr	Cr	Sr	V	Ni	Cr	V	Sr
Pb	Cu	Zr	V	Zr	Co	Ni	Ba	B	B	Co
Ni	Zr	V	Cr	Ti	Ba	Cu	Ti	Ti	Ni	Cu
Cu	Co	Pb	Pb	B	Ni	Cr	Sr	Pb	Zr	Ni
B	Ni	Ti	Ti	Pb	Cu	Co	Co	Sr	Cr	Cr
Sr	Sr	Sr	Sr	Ba	Pb	Sr	Zr	Ni	Cu	Ti
Ti	B	B	Ba	Sr	V	Pb	B	Co	Pb	Pb
Co	Pb	Ba	B	V	B	B	Cr	Cu	Co	Zr

Na zistenie korelácie študovaných prvkov k organickému uhlíku sa vzorky zoradili podľa klesajúceho obsahu C_{org} . Ku každej hodnote C_{org} sa potom vynesol príslušný obsah toho-ktorého mikroprvku. Z obr. 6 vychodí jasná pozitívna korelácia V s organickým uhlíkom, čo dokazuje známu skutočnosť, ktorú

potvrdzujú rozliční autori. Pri B a Cu (obr. 6 a 7) nie je preukázateľná nijaká závislosť, obsah obidvoch prvkov príliš kolíše vzhľadom na obsah organického uhlíka. Podľa vypočítaných korelačných koeficientov C_{org} so študovanými prvkami možno pre tmavé bridlice malokarpatského kryštalinika zostaviť približnú schému geochemickej afinity C_{org} k príslušným prvkom v poradí:

V > Ni > Cr > Ba > Pb > B > Ti > Sr > Co > Zr > Cu



Obr. 6. Graf klesajúceho obsahu C_{org} k obsahu B, V, Ni
Fig. 6. Plot of decreasing C_{org} content relative to B, V and Ni

Obr. 7. Graf klesajúceho obsahu C_{org} k obsahu Cu a Cr
Fig. 7. Plot of decreasing C_{org} content relative to Cu and Cr

Odobraté a analyzované vzorky tmavých bridlíc malokarpatského kryštalinika možno z regionálneho hľadiska rozdeliť do troch oblastí. Je to oblasť Modra — Orešany, predstavujúca vzorky z hornín severnejšie od pezinsko-perneckého kryštalinika, oblasť Bratislava, t. j. južne od pezinsko-perneckého kryštalinika. V strede je oblasť pezinsko-perneckého kryštalinika. Pri každom sledovanom prvku sme vypočítali aritmetický priemer, smerodajnú odchýlku a na porovnanie variabilnosti v jednotlivých oblastiach variačný koeficient (tab. 4). Už na prvý pohľad je zrejmé, že najmenšiu variabilnosť v obsahu v jednotlivých oblastiach má Ti a Zr (najnižšie variačné koeficienty). Ni zo vzoriek z oblasti Pezinok — Pernek má oproti ostatným dvom oblastiam štyrikrát väčšiu koncentráciu, Cu dvakrát. Súvisí to s tým, že vzorky z oblasti Pezinok — Pernek obsahovali viac sulfidov (pyrit, pyrotín). Aj obsah V je z tejto oblasti niekoľkokrát vyšší.

V druhej etape sa skúmala aj geochemia analyzovaných prvkov, a to s cieľom lokalít v produktívnych pyritonosných zónach a na vzorky z lokalít mimo týchto zón. Ďalej bolo k dispozícii 10 vzoriek rozdelených na splavovací stiel na ťažký a ľahký podiel, čo umožnilo spresniť spôsob väzby sledovaného prvku v horninách. Obidva súbory vzoriek sa štatisticky a graficky zhodnotili. Pri porovnaní tab. 5 a 6 je nápadné 2,5-násobné zvýšenie priemerného obsahu V

a Cu a temer 7-násobné zvýšenie priemerného obsahu Ni vo vzorkách z lokalít z produktívnych zón oproti vzorkám z lokalít mimo zón. Faktory obohatenia (vzhľadom na Taylorove hodnoty klarkov zemskej kôry) týchto troch prvkov v produktívnych zónach s: V 3,7, Cu 2,1, Ni 2,8.

Základné štatistické charakteristiky sledovaných prvkov z oblastí odberu vzoriek (Pezinok — Pernek 40 vzoriek, Modra — Orešany 23 vzoriek, Bratislava 13 vzoriek, obsah v ppm)

Main statistical characteristics of investigated elements from single areas of sampling (Pezinok — Pernek area, 40 samples, Modra — Orešany 23 samples, Bratislava 13 samples). Contents are in p. p. m.

Tab. 4

Prvok	Pezinok — Pernek			Modra — Orešany			Bratislava		
	$\bar{x}$	S	V %	$\bar{x}$	S	V %	$\bar{x}$	S	V %
B	40	33	82	58	78	134	35	32	91
V	545	698	128	232	230	99	171	155	90
Cu	102	84	82	54	71	131	50	40	80
Ni	142	142	100	34	70	70	35	13	37
Co	9	6	66	6	4	66	7	3	43
Cr	143	137	96	83	55	66	77	31	40
Ba	5238	3784	72	5519	1660	30	3097	3970	128
Sr	185	132	71	117	73	62	318	484	152
Ti	4321	1648	38	5094	1525	30	4623	1507	32
Pb	7	5	71	6	7	116	18	40	222
Zr	108	41	38	133	53	40	132	43	32

Základné štatistické charakteristiky skúmaných prvkov produktívnych zón (58 vzoriek, obsah v ppm)

Main statistical characteristics of investigated elements in „productive“ belts. 58 samples, contents in p. p. m.

Tab. 5

Prvok	$\bar{x}$	Medián	S	V (%)	Rozsah	Najč. obsah
B	47	35	59	127	0—330	0—30
V	507	380	792	156	79—6000	100—200
Cu	118	92	107	91	7,9—525	0—50
Ni	211	106	224	106	10—850	0—50
Cr	127	50	155	123	35—1000	50—100
Ba	3562	805	4076	114	80— > 10 000	> 10 000
Sr	122	105	93	76	5—590	0—50
Ti	3673	3625	1638	44	288—10 000	3000—4000
Pb	10	4	9	96	0—45	0—10
Zr	112	112	54	46	30—282	75—100

Táto skutočnosť je zreteľná aj z grafického hodnotenia (obr. 8). Tak sa vytvoril predpoklad, že V, Cu a Ni môžu najväčšou mierou prispieť k odlišeniu

Základné štatistické charakteristiky skúmaných prvkov
mimo zón (44 vzoriek, obsah v ppm)
Main statistical characteristics of investigated elements taken from outside of
"productive" belts. 44 samples, contents in p. p. m.

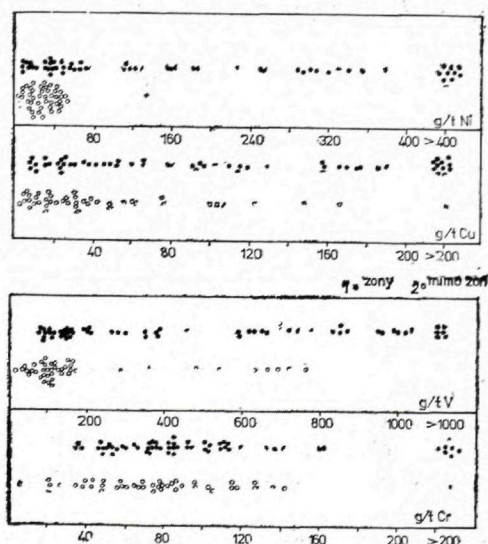
Tab. 6

Prvok	$\bar{x}$	Medián	S	V (%)	Rozsah	Najč. obsah
B	43	36	63	147	0—410	20—60
V	198	115	206	104	30—760	60—120
Cu	48	30,5	58	122	3,6—166	0—15
Ni	31	29,5	20	66	10—135	20—40
Cr	76	74	47	62	st.—295	75—100
Ba	4614	955	5132	111	83— > 10 000	> 10 000
Sr	214	130	318	148	st.—1950	50—100
Ti	4764	5050	1520	32	890—7900	5000—6000
Pb	10	4	24	237	0—155	0—10
Zr	117	121	53	45	30—282	100—150

tmavých bridlic produktívnych zón od ostatných tmavých bridlic kryštalinika Malých Karpát. Preto sme urobili diskriminačnú analýzu.

Diskriminačná analýza vzoriek tmavých bridlic malokarpatského kryštalinika sa počítala podľa programu, ktorý zostavil I. Jedlička na stolnom programovateľnom kalkulátore WANG 2200 B. Išlo o riešenie klasifikačného problému samostatnosti skupín jedincov vydelených na základe istého súboru znakov, t. j. o zaradenie jedincov do vopred stanovených a definovaných skupín. Vopred sa vytvorili dve definované skupiny, a to vzorky z produktívnych zón (58 vzoriek) a vzorky z lokalít mimo zón (44 vzoriek). Po viacerých pokusoch sa dosiahla 78-percentná správnosť, t. j. zo 102 vzoriek bolo správne zaradených 80, čo prakticky súhlasí so správnosťou udávanou v literatúre (napr.

W. C. Krumbein — F. A. Graybill 1965). Diskriminačná analýza potvrdila predpoklad, že obsah V, Cu a Ni pomáha najlepšie odlišovať tmavé bridlice z produktívnych zón od ostatných tmavých bridlic malokarpatského kryštalinika.



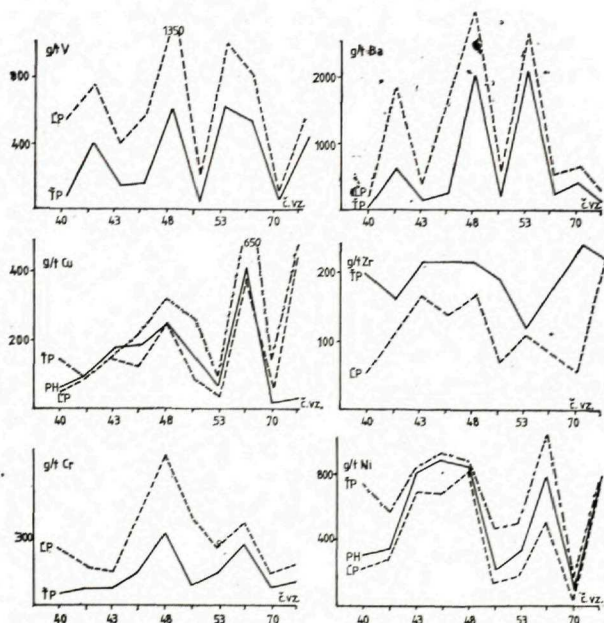
Obr. 8. Graf obsahu Ni, Cu, V a Cr vo vzorkách z produktívnych zón a vo vzorkách z lokalít mimo zón
Fig. 8. Distribution of Ni, Cu, V and Cr contents in samples within and outside of the productive belt

V druhej etape sa skúmala aj geochemia analyzovaných prvkov, a to s cieľom objasniť väzbu príslušného prvku v tmavých bridliciach.

Bór sa v sledovaných horninách viazal len na minerálnu frakciu (vzťah k organickej látke sa nezistil), a to zrejme v sericitizovaných živcoch a v muskovite. Hlavný koncentrátor bóru v horninách (turmalín) sa mikroskopicky nezistil. Nízky obsah bóru v porovnaní s údajmi z literatúry sa dá vysvetliť diagenetickými a metamorfnými procesmi.

Vanád sa prednostne viaže na organickú hmotu, a to zrejme vo svojej redukovanej forme, pretože v prostredí obohatenom organickou hmotou nastáva redukcia V^{5+} na V^{3+} . Takúto väzbu dokazuje skutočnosť, že sa V koncentroval výrazne v ľahkom podiele (obr. 9).

Cu a Ni sa koncentrovali prevažne v ťažkom podiele a pre zvýšený obsah sú spolu s vanádom charakteristickými prvkami tmavých bridlíc produktívnych zón. Zvýšený obsah Cu vo vzorkách z produktívnych zón spôsobilo zvýšené množstvo sulfidických rudných minerálov. Zdrojom vyššieho obsahu Ni v skúmanom súvrství môžu byť amfibolické horniny a ich pyroklastiká (B. Campbell — G. Kupčo 1965).



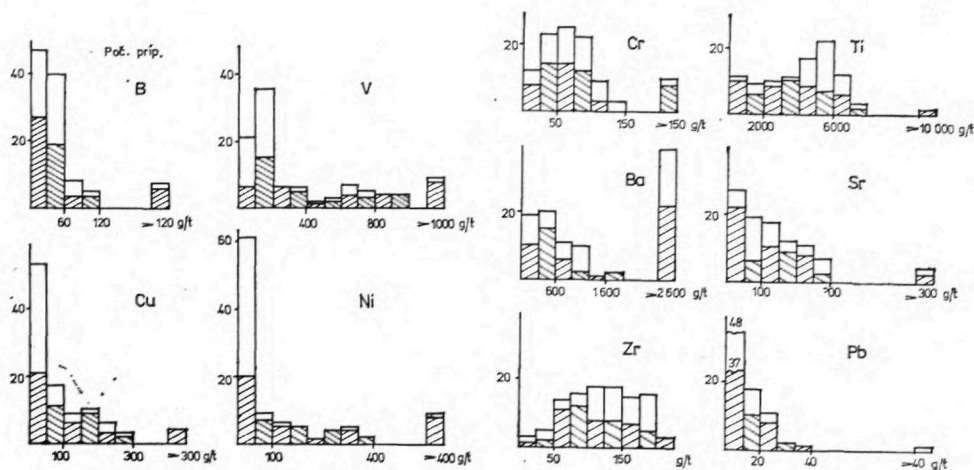
Obr. 9. Obsah V, Ba, Cu, Zr, Cr a Ni v ťažkých a ľahkých podieloch a v pôvodnej hornine (TP — ťažký podiel, LP — ľahký podiel, PH — pôvodná hornina)

Fig. 9. Contents of V, Ba, Cu, Zr, Cr and Ni in heavy and light constituents of shale and in the original rock. TP — in heavy constituents, LP — in light constituents, PH — in original rock

Geochemia Cr v tmavých bridliciach malokarpatského kryštalinika je dosť problematická. Koncentrácia Cr v ľahkom podiele, ako aj zistená tendencia po dobrej korelácii s organickou hmotou (obr. 6 a 8) udáva jeho možný spôsob väzby v horninách adsorpciou na organickú hmotu. Ale do úvahy treba zobrať aj skutočnosť, že sa Cr vyskytuje ako Cr^{3+} v horninotvorných kremičitanoch, v muskovite napr. zastupuje Al^{3+} .

O báriu a stronciu pri súčasnom stave výskumu ťažko niečo bližšie povedať.

V tmavých bridliciach kryštalinika Malých Karpát je obsah Ba mimoriadne zvýšený, prevyšuje aj maximálnu hodnotu pri čiernych bridliciach, ktorú udáva K. B. Krauskopf (1955). Obsah Sr je zase oveľa nižší, ako sa uvádza v dostupnej literatúre o podobných horninách. Pri posudzovaní geochemie obidvoch prvkov bude treba zobrať do úvahy špecifické podmienky vzniku tmavých bridlíc.



Obr. 10. Histogramy rozdelenia početností študovaných prvkov (bez šrafovania — celý súbor vzoriek, t. j. zóny + ostatné, šrafovania — produktívne zóny)

Fig. 10. Distribution of investigated trace element contents. Without hachure — the whole sample population, shaded — samples from the productive belt

Zirkónium sa v bádaných horninách vyskytuje najmä v akcesorickom zirkóne (koncentruje sa v ťažkom podiele, obr. 9), ale môže vystupovať aj v rozptýlenom stave, pričom v mineráloch zastupuje iné prvky. Titán je v tmavých bridliciach prítomný zrejme v akcesorickom rutile. Olovo sa našlo len v stopových množstvách. Častá prítomnosť stopového Pb by sa dala vysvetliť aj jeho ľahkou migráciou pod metamorfnými účinkami.

Prehľad o distribúcii prvkov v tmavých bridliciach je v histogramoch (obr. 10).

Doručené 1. 2. 1979

Odporučil C. Varček, S. Polák

LITERATÚRA

- C a m b e l, B. 1959: Hydrotermálne ložiská v Malých Karpatoch, mineralógia a geochemia ich rúd. Acta geol. geogr. Univ. Comen, Geol., 3. Bratislava, SPN. 338 s.
C a m b e l, B. — K u p č o, G. 1965: Petrochemie und Geochemie der metamorphen Hornblendegesteine aus der Kleinkarpatenregion. Nauka o Zemi, sér. Geol. 108 s.

- Cambel, B. — Jarkovský, J. 1967: Geochemie der Pyrite einiger Lagerstätten der Tschechoslowakei. Bratislava, SAV. 493 s.
- Cambel, B. — Šimánek, V. — Kleinertová, V. 1975: Untersuchung in den kristallinen Schiefern der Kleinen Karpathen vorkomenden organischen Substanz. Geol. zbor. Geologica carpath. Bratislava, 26, 2, S. 275—293.
- Havlík, M. 1977: Organická hmota v parametamorfitoch centrálnych Západných Karpát. [Rigorózna práca.] Bratislava, Geol. ústav SAV. 68 s.
- Khun, M. 1977: Stopové prvky a organický uhlík v tmavých bridliciach kryštalinika Malých Karpát. [Rigorózna práca.] Bratislava. Univerzita Komenského. Prírodovedecká fakulta. 76 s.
- Krauskopf, K. B. 1955: Osadočnyje mestoroždenija redkich metallov. In: Problemy rudnych mestoroždenij. [Preklad z angličtiny.] Moskva, Izd. inostr. lit. 1958, s. 375—425.
- Krumbein, W. C. — Graybill, F. A. 1965: An introduction to statistical models in geology. New York, McGraw — Hill Book Company, Inc. 475 p.

Distribution and correlation of trace elements in black shales of the Malé Karpaty Mts. crystalline (SW Slovakia)

BOHUSLAV CAMEL — MILOSLAV KHUN

A long time known antimonite mineralization of economic importance occurs in black shales of the crystalline of the Malé Karpaty Mts.

Detailed geochemical investigation of black shales aimed to ascertain distribution patterns of selected trace elements, mutual relations and the behaviour of trace elements relative to organic carbon content in the rock. Samples were later divided depending on their position within or outside of the productive (i. e. mineralized) belt. A 2.5 times elevated vanadium and copper content along with almost 7 times elevated nickel content in samples from the productive belt were ascertained. These differences allowed to characterize the geochemical pattern of shales within the productive belt using discrimination analysis results. These point to 78 % confidence level of discrimination between sample from and/or outside of the productive belt.

According to the interpretation of results, black shales from the mineralized belt originated in time-intervals of elevated trace element supply into the sedimentary environment. The process may have resulted in accumulation of ore deposits.

Syngenetic and epigenetic pyrite accompanies the antimonite mineralization. Both generations reveal different trace element associations and are easily discriminable. The epigenetic pyrite has elevated As content, varying Cu and Ni content together with elevated Au content. The main argument for a possibly primary sedimentary source of the antimony ore is the appearance within the productive zone together with syngenetic pyrite accumulations. However, an epigenetic nature of the antimonite mineralization and the strong hydrothermal alteration of country rock around antimony ore contradicts to such origin. The different sulphur isotopic composition of syngenetic pyrite and antimonite stated by J. Kantor (1974b) supports also different origin of boths.

Preložil I. Varga