

Některé zákonitosti distribuce radioaktivních prvků v klastikách sekvencí karpatského flyše

PAVEL ONDRA, JAROMÍR HANÁK

Geofyzika, s. p., Ječná 29a, 612 46 Brno

(Doručené 8. 3. 1988, revidovaná verze doručená 19. 12. 1988)

Some distribution laws of radioactive elements in clastic rocks of the Carpathians Flysch sequences

The paper introduces clark concentrations of radioactive elements in rocks of the flysch sequences of the Outer Carpathians and the Inner Carpathian Paleogene respectively, on the basis of laboratory gamma-ray spectrometry measurements. The conclusions are based on approximately 1 300 measurements. Th contents in lithostratigraphic units of the East Slovakian Flysch are predominantly subclark ones, while those of uranium are higher than clark. In the East Slovakian Flysch contents of Th reveal increasing tendency inward the Carpathians. In the Rača Unit of eastern Moravia and northwestern Slovakia Th contents increase from the Zlin Formation towards the basement, i. e. towards the Soláň Formation. The contents of radioactive elements in sandstones and claystones of the flysch sequences reveal statistically a consonant trend, where the high concentrations in sandstones correspond to those in claystones. In addition, the paper gives correlation analysis of Th, U and K. This enabled to define the lithostratigraphic units, where the mutual relations of the elements is less usual or even exceptional.

Úvod

Naše studie se zabývá hodnocením klarkových koncentrací radioaktivních prvků ve vnitrokarpat-ském paleogénu, bradlovém pásmu (BP) a východoslovenském i západním segmentu flyše (magurská a dukelská jednotka). Opírá se o laboratorní gamaspektrometrická měření asi 1 300 vzorků odebraných z povrchových odkryvů i z vrtných jader.

Zpracování povrchových odkryvů provedli autoři, měření z hlubinných vrtů jsou převzata z prací Mítevové, Píchové a Uhmanna ze s. p. Geofyzika Brno. Veškerá měření obsahů Th, U a K byla provedena v laboratoři radioaktivních vlastností hornin podnikového výzkumného ústavu s. p. Geofyzika Brno metodou scintilační detekce krystalu NaJ gamaspektrometrem NTA-512 se střední chybou měření pro Th $\pm 0,8$ ppm, pro U $\pm 0,4$ ppm a pro K $\pm 0,2$ %. Měření provedl v 70. až 80. letech Kašparec a Škovierová.

Přehled zpracovaných lithostratigrafických jednotek a jejich přibližného stratigrafického rozsahu udává tab. 1. Byla sestavena s přihlédnutím k těmto pracím: Leško, Samuel (1968), Samuel (1972), Koráb, Ďurkovič (1978, 1980), Nemčok (1980), Pesl (1965, 1968), Potfaj (1983), Gross, Köhler, Samuel (1985). Stratigrafie hlubinných vrtů, jejichž jádra jsme zařadili do zpracování, je obsažena v pracích Pesla et al. (1976), Píchy (1973), Špičky et al. (1976), Leška (1986), Leška

et al. (1984), Nemčoka et al. (1977), Ďurkoviče et al. (1982).

Účelem práce je upozornit na některé zákonitosti distribuce radioaktivních prvků ve flyšových sekvencích na území ČSSR, jak vyplývají z dosud provedených měření. Poznání těchto zákonitostí může mít svůj význam při celkovém hodnocení postavení těchto formací z hlediska paleogeografického, korelace jednotlivých souvrství, příp. provenience materiálu. Do jisté míry tak navazujeme na statistická hodnocení fyzikálních vlastností východoslovenského segmentu flyše (Ondra, Hanák, v tisku).

Základní geochemické vlastnosti Th a U

Th je prvek z geochemického hlediska málo mobilní. Prodělává prakticky pouze primární koloběh. Druhotný koloběh spočívá převážně v přemístění minerálů s Th ze zvětralých metamorfitů a vyvřelin. Klarkové obsahy v pískovcích jsou 6,1, v jílovcích 10,1 ppm (Rankama, Sahama, 1950). Podle Adamse a Weavera (1958) může být Th v sedimentech spolu s U vázán několika způsoby, z nichž nejdůležitější jsou tyto: 1. v detritických těžkých minerálech; 2. v ostatních detritických minerálech; 3. v minerálech vysrážených z mořské vody; 4. adsorbován na oxidy nebo hydroxidy, a především jílové minerály; 5. adsorbován na povrch ostatních jemně dispergovaných minerálů.

TAB. 1

Přehled hodnocených lithostratigrafických jednotek (vrstev, souvrství, geografických oblastí) a jejich přibližného stratigrafického rozsahu
 Summary of evaluated lithostratigraphic units (members, formations, geographical area) and their approximate stratigraphical range

Stáří		Východní segment				Západní segment	
		podtatranská skupina	bradlové pásmo (BP)	magurský flyš	dukelská jednotka a zboj. vrstvy	magurský flyš, bradlové pásmo	podtatranská skupina, Skorušina
spodní oligocén		Spišská Magura, Levočské vrchy, Šarišská vrchovina	malcovské		cergovské menilitové zbojské	malcovské (Orava, o) vsetínské újezdské (r) luhačovické soláňské	hutianské
eocén	svrchní		flyšové vrstvy kremnianské	zlínské (vsetínské, r) makovické strihovské (K) belovežské (r) tvarožské pískovce (b) inocerámové (r)			
	střední						
	spodní						
paleocén		pročské a beňatinské	svrchno-křídové vrstvy obalu bradlového pásma	podmenilitové	cisnianské lupkovské	svrchnokřídový flyš manínské jednotky	
maastricht až cenoman							

r: račanská jednotka; b: bystrická jednotka; K, o: krynická (čerchovská) a oravskomagurská jednotka

Uran se v horninách vyskytuje ve dvou formách: jako čtyřmocný a šestimocný. Zatímco U^{6+} je značně mobilní, U^{4+} je relativně málo pohyblivý. V redukčním prostředí, zvláště v přítomnosti organické komponenty v sedimentech, nacházíme často zvýšené koncentrace, které jsou tvořeny vysráženými formami U^{4+} . Rankama a Sahama (1950) uvádějí jeho klark v pískovcích i jílovcích 1,2 ppm.

Adams a Weaver (1958) považují za důležitý geochemický ukazatel poměr Th/U. Podle jeho velikosti rozeznávají u jemnozrnných klastických sedimentů tři geochemické facie: a) $Th/U < 2$; nízký poměr se vysvětluje obohacením U z mořské vody nebo z podpovrchových vod (např. v případě tmavých jílovců); b) $Th/U = 2$ až 7; středně vysoký poměr je charakteristický pro sedimenty buď s relativně rychlou depozicí detritu vyvěřelin, nebo se směsí materiálu s poměrem Th/U ad a) spolu s ad c); c) $Th/U > 7$; vysoký poměr může být způsoben relativně vysokým obsahem těžkých minerálů s radioaktivními stopovými prvky, což je typické např. pro monazit; mnohdy je však jeho příčinou vyloučení U, což je časté u kontinentálních uloženin. Poměr > 7 pokládají autoři za jejich charakteristický znak.

Poměr K/Th pro jílovce se podle Plílera a Adamse (1962) blíží hodnotě 2 200. Vyšší hodnoty tohoto poměru odrážejí vzrůst podílu jílových minerálů.

Distribuci klarkových obsahů radioaktivních prvků

ve flyši v ČSSR se mezi ostatními fyzikálními vlastnostmi zabývali zejména Uhmán (např. in Kadlečík et al., 1983) a dále Adamová (1986) v souvislosti s celkovým geochemickým zhodnocením sedimentů slezské jednotky. Konstatuje, že ve slezské jednotce sledují obsahy uranu obsahy vanadu. V menilitovém souvrství ždánické a slezské jednotky byly zjištěny lokální koncentrace až 620 ppm U. Jsou vázány na bituminózní břidlice, do kterých byl U přinesen s vulkanickým materiálem.

Koncentrace radioaktivních prvků ve studovaných komplexech

Na obr. 1 jsou znázorněny velikosti aritmetických průměrů koncentrací Th, U, K a poměru Th/U v jednotlivých statistických výběrech. Výběry jsou sdruženy do čtyř skupin: A — východní Slovensko, vzorky z povrchu; B — Orava, Kysuce, Pováží, vzorky z povrchu; C — východní Slovensko, vzorky z vrtů; D — račanská jednotka, západní segment flyše, vzorky z vrtů. V každé skupině jsou jednotlivé výběry seřazeny podle aritmetických průměrů u pískovců, ke každému tomuto průměru je vyneseno vždy průměr jílovců odebraných v odpovídajících flyšových sekvencích. Jednotlivými průměry jílovců je proložena přímka metodou nejmenších čtverců (čerchovaně). Dále je tu pro každý prvek znázorněna

hodnota průměrné koncentrace v pískovcích (P) a jílovcích (J) podle Rankamy a Sahamy (1950).

Z grafů je patrné, že průměrný trend koncentrací v jílovcích vzhledem k pískovcům je navzdory oscilacím většinou souhlasný, t. j. vyšším koncentracím v pískovcích flyšových sekvencí odpovídají v průměru i vyšší koncentrace v jílovcích. Obsahy Th, U a K jsou v jílovcích převážně vyšší než v pískovcích. Výjimkou mohou být případy, kdy pelitické polohy jsou silně slinité (např. pročské souvrství a podložní svrchní křída obalu BP). Adsorpční schopnost vapnité složky, která váže Th a U, je velmi nízká.

Thorium. Značná část studovaných výběrů má průměrné obsahy podklarkové. Obsahy u pískovců kolísají v rozmezí 2–12 ppm. Mezi výběry s nejnižšími koncentracemi patří cisňanské pískovce dukelské jednotky, pískovce vsetínských vrstev východního i západního segmentu (2–4 ppm) a některé pískovce obalu BP se zvýšeným podílem karbonátového detritu. Relativně zvýšené obsahy — vyšší než klarkové — mají pískovce soláňského souvrství, dále zbojských a lupkovských vrstev ve vrtu Zboj-1 na východním Slovensku (8–12 ppm). U jílovců kolísají hodnoty výběrových průměrů v rozmezí 5–16 ppm. Nejnižší obsahy (5–6 ppm) jsou typické pro některé svrchnokřídové jílovce obalu BP. Za relativně nízké (< 10 ppm) možno považovat obsahy ve vsetínských vrstvách (východní i západní segment), podmenilitových dukelské jednotky, malcovských na Oravě i východním Slovensku a šambronských vrstvách. Vyšší než klarkové (14–16 ppm) koncentrace mají jílovce soláňského souvrství a zbojských vrstev. U těchto výběrů jsou koncentrace stejné, nebo i vyšší, než v granitech a krystalických břidlicích jaderných pohoří Západních Karpat (zde v průměru 10–13 ppm). Tyto zvýšené koncentrace v jílovcích jsou ovšem jen u malé části studovaných výběrů. Dále lze konstatovat, že ve východním segmentu přibývá Th směrem od dukelské jednotky dovnitř Karpat, což se projevuje u pískovců stáří kampán až střední eocén. Dalším zřetelným generálním trendem je přibývání obsahu Th od vsetínských vrstev směrem do podloží, k souvrství soláňskému račanské jednotky Moravy a sz. Slovenska. Trend obsahu Th v pískovcích dukelské jednotky není zjevně v souladu s trendem obsahu zirkonu. Podle Korába a Ďurkoviče (1978) zirkonu přibývá od lupkovských vrstev směrem do nadloží. Hlavní část obsahu Th v pískovcích lupkovských vrstev tedy není na zirkon vázána.

Uran. Zatímco u Th v pískovcích je značná část výběrových průměrů menší než klarkové obsahy, je tomu v případě U naopak. Obsahy u pískovců se pohybují v rozmezí 1,0–2,5 ppm. Nejnižší jsou v případě zlínského souvrství, luhačovických a belovežských vrstev, nejvyšší u soláňského souvrství a vrstev lupkovských dukelské jednotky. U jílovců je

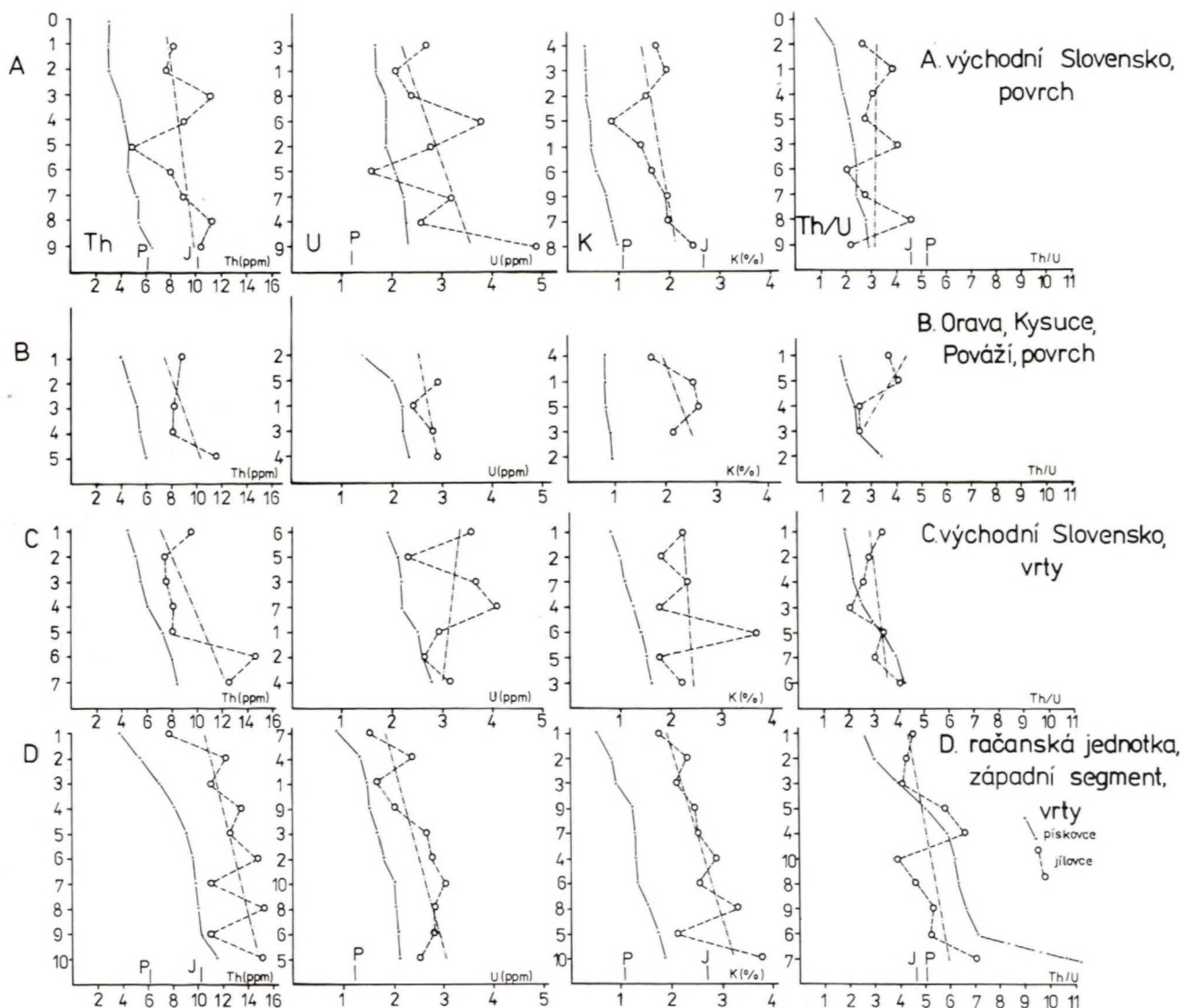
rozmezí zjištěných průměrů vyšší — 1,5 až 5 ppm. Maximální koncentrace jsme zjistili u jílovců malcovských, a zejména pak lupkovských vrstev (4,9 ppm). Minimální obsahy pro pelity jsou typické pro zlínské souvrství a slínovce obalu východoslovenského bradlového pásma.

Draslík. Koncentrace v pískovcích kolísají v rozmezí 0,5–2 %, v pelitech 1–4 %. Z jílovců mají maximální obsahy jílovce zbojských vrstev (vrt Zboj-1) a jílovce soláňského souvrství ve vrtu Lidečko-1 (téměř 4 %). Minimální obsahy jsou charakteristické pro pískovce i jílovce vsetínských vrstev východního i západního segmentu račanské jednotky a klastika obalu bradlového pásma. U draslíku se objevují podobné regionální trendy jako u Th. Opomineme-li detritické vápence obalu bradlového pásma, potom na východním Slovensku v pískovcích přibývá K od dukelské jednotky směrem dovnitř Karpat. Zákonitost platí pro klastika stáří kampán až střední eocén. V račanské jednotce západního segmentu postupně přibývá K od vsetínských vrstev do podloží, k soláňskému souvrství. V granitoidech jaderných pohoří byly zjištěny maximální koncentrace K kolem 3 %. U jílovců je tato hranice překročena v případě soláňského souvrství západního segmentu a vrstev zbojských. Dále jsme zjistili, že ve vrtech přibývá K s hloubkou pod povrchem. Tendence se projevuje u psamitů. Lze ji vysvětlit tvorbou hydrosolídů, resp. sericitu přibývajícím hydrostatickým tlakem nadloží za současného přínosu K, pravděpodobně podpořovanými vodami (Guržin et al., 1983).

Vzájemné vztahy koncentrací radioaktivních prvků

V naší práci hodnotíme jednak poměry koncentrací Th/U, K/Th, dále se zabýváme korelačními vztahy párů Th-U, Th-K, K-U, pro které jsme vyčíslili koeficienty korelace (r). Pro každé r je možno posuzovat jeho statistickou významnost, která je kromě jeho výše závislá též na počtu vzorků v souboru (n). Používáme hladiny významnosti $\alpha = 5 \%$. Hodnocení je provedeno podle statistických tabulek Janka (1958). Dále testujeme odlišnost jednotlivých r pro odpovídající páry prvků ve všech vzájemných kombinacích mezi hodnocenými soubory, hledáme tedy počet antikorelujících kombinací pro každý soubor vzhledem k souborům ostatním (t). Čím je tento počet vyšší, tím je způsob vzájemné vazby prvků příslušného páru v pískovcích nebo jílovcích hodnocené stratigrafické jednotky ojedinělejší mezi ostatními horninami flyše.

Poměr Th/U kolísá v poměrně širokých mezích od 1 do 11 (poměr vypočtený z aritmetických průměrů pro jednotlivé výběry — viz obr. 1). U studovaných stratigrafických celků východoslovenského flyše je vždy menší, než odpovídá klarkovým koncentracím



Obr. 1. Obsahy Th, U a K a poměr Th/U v sedimentech flyše bradlového pásma a vnitrokarpatického paleogénu. Plná čára — obsahy v pískovcích, čárkovaně — obsahy v jílovcích a prachovcích, čerchovaně — přímka proložená body obsahů v jílovcích, P — klarkové obsahy v pískovcích, J — klarkové obsahy v jílovcích.

A — východoslovenský segment, vzorky z povrchu: O — dukelská jednotka, cisnianské vrstvy, 1 — zlínské souvrství, vnější račanské pásmo (vsetínské vrstvy), 2 — dukelská jednotka, podmenilitové vrstvy, 3 — račanská jednotka, belovežské vrstvy, 4 — flyšové vrstvy kremňanské, 5 — svrchnokřídové vrstvy obalu bradlového pásma, 6 — malcovské vrstvy, 7 — vnitrokarpatický paleogén, Levočské vrchy, 8 — krynická jednotka, strihovské vrstvy, 9 — dukelská jednotka, lupkovské vrstvy;

B — západní segment magurského flyše, vnitrokarpatický paleogén Skorušiny, manínská jednotka, vzorky z povrchu: 1 — manínská jednotka, střední až svrchnokřídový flyš, 2 — oravskomagurská jednotka, magurské pískovce, 3 — račanská jednotka, zlínské souvrství, Kysuce, 4 — oravskomagurská a bystrická jednotka, malcovské vrstvy na Oravě, 5 — podtatranská skupina, Skorušina, hutianské souvrství;

C — východoslovenský segment, vzorky z vrtných jader: 1 — vrt Hanušovce-1, strihovské vrstvy, 2 — Han-1, pročské vrstvy, 3 — Lipany-1, vnitrokarpatický paleogén, 4 — Han-1, svrchní křída obalu bradlového pásma, 5 — PU-1, Šambron, šambronské vrstvy, distální flyš, 6 — Zboj-1, zbojské vrstvy, 7 — Zboj-1, lupkovské vrstvy;

D — západní segment flyše, račanská jednotka, vzorky z vrtných jader: 1 — mělké vrty, Karolinka, vsetínské vrstvy, 2 — Jarošov-1, újezdské vrstvy, 3 — Jarošov-1, vsetínské vrstvy, 4 — Lidečko-1, luhačovické vrstvy, 5 — vrty Lubná-1, 2, solánské vrstvy (souvrství), 6 — mělký vrt Solanec-1, solánské souvrství, 7 — Vizovice-1, újezdské vrstvy, spodní tektonická šupina, 8 — Jarošov-1, solánské souvrství, 9 — Vizovice-1, újezdské vrstvy, svrchní tektonická šupina, 10 — Lidečko-1, solánské souvrství.

Fig. 1. Contents of Th, U and the K, Th/U ratio in sedimentary rocks of the Flysch Belt, Klippen Belt and Inner Carpathian Paleogene. Full line — contents in sandstones, dashed line — contents in claystones and siltstones, dotted line — straight line drawn through points of contents in claystones, P — clark contents in sandstones, J — clark contents in claystones.

A — East Slovakian segment, samples from the surface: O — Dukla Unit, Cisna Member, 1 — Zlín Formation, outer Rača zone (Vsetín Member), 2 — Dukla Unit, Submenilitite Member, 3 — Rača Unit, Beloveža Member, 4 — flysch Kremná Member, 5 — Upper Cretaceous

beds of the Klippen envelope, 6 — Malcov Member, 7 — Inner Carpathian Paleogene, the Levočské pohorie Mts., 8 — Krynica Unit, Strihov Member, 9 — Dukla Unit, Lupkov Member;

B — Western segment of the Magura Flysch, Inner Carpathian Paleogene of the Skorušina Mts, Manín Unit, samples from the surface: 1 — Manín Unit, Middle to Upper Cretaceous flysch, 2 — Orava-Magura Unit, Magura sandstones, 3 — Rača Unit, Zlin Formation, the Kysuce area, 4 — Orava-Magura Unit and Bystrica Unit, Malcov Member in the Orava area, 5 — Subtatric group, Skorušina, Huta Formation;

C — East Slovakian segment, samples from cores of boreholes: 1 — the Hanušovce-1 borehole, Strihov Member, 2 — the Han-1 borehole, Proč Member, 3 — the Lipany-1 borehole, Inner Carpathian Paleogene, 4 — the Han-1 borehole, Upper Cretaceous of the Klippen envelope, 5 — the PU-1 borehole, Šambron, Šambron Member, distal flysch, 6 — the Zboj-1 borehole, Zboj Member, 7 — the Zboj-1 borehole, Lupkov Member;

D — Western segment of the Flysch Belt, samples from cores of boreholes, Rača Unit: 1 — shallow boreholes, Karolinka, Vsetín Member, 2 — the Jarošov-1 borehole, Újezd Member, 3 — the Jarošov-1 borehole, Vsetín Member, 4 — the Lidečko-1 borehole, Luhačovice Member, 5 — the Lubná-1, 2 boreholes, Solánc Member (Formation), 6 — the Solánc-1 shallow borehole, Solánc Formation, 7 — the Vizovice-1 borehole, Újezd Member, lower tectonic slice, 8 — the Jarošov-1 borehole, Solánc Formation, 9 — Vizovice-1 borehole, Újezd Member, upper tectonic slice, 10 — the Lidečko-1 borehole, Solánc Formation.

(ve vzorcích jak z vrtů, tak i z povrchu). Naproti tomu v západním segmentu flyše jsme zjistili u některých souvrství značně vysoký poměr Th/U.

Podle Vybírala a Jančí (1984) a Vybírala et al. (1980) se poměr Th/U u granitoidů a krystalických břidlic Nízkých Tater pohybuje v mezích od 3 do 4, což bylo zjištěno měřením asi 250 vzorků z vrtů i z povrchu. Uhmann (in Kadlečík et al., 1983) uvádí u rul v podloží devonu a flyšových příkrovů sv. Moravy poměr 3,0 (91 měření), Chlupáčová (in Bartošek et al., 1972) u autometamorfovaných granitů veporid 4,8.

Nízký poměr Th/U (tj. 2 a menší) může znamenat relativní obohacení U buď z mořské vody, nebo během epigeneze podpovrchovými vodami. K tomu zjevně došlo u některých jílovců, např. u menilitových vrstev, pro než je charakteristická přítomnost organické komponenty, nebo i u jílovců lupkovských vrstev (lze tak usuzovat podle vysokých obsahů U — 4 až 5 ppm).

Naopak nízký poměr Th/U < 2, který je způsoben nízkými koncentracemi Th a byl zjištěn u některých psamitů východoslovenského flyše, pravděpodobně odráží poměr primární, t. j. v provenienčních horninách. Jde zejména o regionálně rozšířené a relativně mocné komplexy, jako cisnianské a podmenilitové vrstvy, nebo pískovce východoslovenského zlínského račanského souvrství. Naznačuje to i kladná tendence korelačního vztahu Th-U u těchto statistických výběrů (viz tab. 2). Ďurkovič (1974) na základě podrobného studia stopových prvků v jílovcích východoslovenského flyše soudí, že i zdejší pelity převážně odrážejí složení splavovaných hornin. Tato skutečnost by mohla nasvědčovat, např. v případě cisnianských pískovců, na zdrojové horniny odlišného složení, než jsou typy granitoidů tatrika a veporika (u cisnianských pískovců je extrémní poměr Th/U = 0,86).

Relativně vysoké poměry Th/U = 6 až 11 byly naopak zjištěny u některých souvrstvích račanské jednotky východní Moravy a západního Slovenska — v solánském, luhačovickém, a zejména v újezdských vrstvách (spodní šupiny) ve vrtu Vizovice-1

(Th/U = 11). U psamitů solánského souvrství je to způsobeno relativně vysokými obsahy Th a pravděpodobně to též odráží poměr ve zdrojových horninách. Tento poměr je výrazně odlišný, v tomto případě vyšší, než ve zmíněných autochtonních rulách, navrtaných v podloží flyšových příkrovů sv. Moravy, resp. i v granitoidích centrálních Karpat, vystupujících na recentní povrch.

Poměr K/Th ve studovaných horninách kolísá v rozmezí cca 1 000—2 500. U pískovců je převážně nižší než u jílovců, protože poměrný nárůst koncentrace K, způsobený nárůstem obsahu jemné granulometrické frakce, je vyšší než u Th. Hodnota poměru v granitoidích a krystalických břidlicích centrálních Karpat je výrazně vyšší, pohybuje se od 2 500 do 4 000. Lze konstatovat, že velikost poměru K/Th u klastik odráží stupeň jejich zralosti. Při transportu materiálu je více odnášeno K než Th, takže zralejší sedimenty mají v průměru nižší hodnotu K/Th.

Koeficienty lineární korelace (r) pro jednotlivé páry radioaktivních prvků znázorňují tab. 2 a 3. Jsou zde zpracovávány vzorky z povrchu (tab. 2) i z vrtů (tab. 3) pro oblast východoslovenských vnějších Karpat a vnitrokarpatského paleogénu, orientačně též vzorky račanské a oravskomagurské jednotky západního segmentu magurského flyše, včetně paleogénu podtatranské skupiny Skorušiny; třímístná čísla ve sloupcích znamenají $r \cdot 10^3$, t. j. označuje počet antikorelujících, t. j. statisticky odlišných koeficientů vzhledem k ostatním statistickým výběrům (vypočteno pro hladinu významnosti 5 %), takže např. pro pískovce vnitrokarpatského paleogénu Skorušiny je pro vztah Th-U pět statisticky významně odlišných kombinací (vzhledem k ostatním hodnoceným výběrům) z celkového počtu 18 (viz tab. 2). Korelační vztah Th-U⁺ indikuje kolísající přínos např. z radioaktivních granitoidů, tedy vazbu obou prvků na společného nositele, nejpravděpodobněji jílové minerály a slídy, nebo některé těžké minerály (zirkon, monazit). Jednou z příčin záporného vztahu Th-U může být vazba U na organickou komponentu, která se zastupuje s jílovými minerály.

TAB. 2
*Korelační analýza obsahů Th, U, K v horninách flyše bradlového pásma
 a vnitrokarpatiského paleogénu — vzorky z povrchu*
*Correlation analysis of Th, U, K contents in rocks of the flysch of the Klippen Belt and Inner
 Carpathian Paleogene — samples from the surface*

Vrstvy, souvrství formace, oblast		r · 10 ³					r · 10 ³					t						
		pískovce					jílovce					pískovce			jílovce			
		Th U	Th K	K U	n		Th U	Th K	K U	n		Th U	Th K	K U	Th U	Th K	K U	
Spišská Magura Levočské vrchy	vnitrokarpat. paleogén	+	⊕	⊕	22		⊕	⊕	⊕	17		0	1	6	4	2	1	
Šarišská vrchovina		354	493	650		606	833	489		0	0	0						
		+	—	+	8													
		541	017	060														
kremnianský paleogén	bradlové pásmo	+	+	—	8		—	⊕	—	12		0	0	5	2	2	2	
pročské,		396	134	496		247	576	112			0	0	0					
pieninský úsek		+	+	+	15													
pročské,		448	377	065														
šarišský úsek		+	—	—	23		+	+	—	11		0	1	4	2	6	0	
křída,		261	119	089		563	215	021										
pieninský úsek		+	+	+	12		⊕	⊕	⊕	28		0	0	0	4	1	4	
		400	553	071			665	887	665									
malcovské, v. Slovensko		—	+	—	16		—	⊕	—	7		1	0	4	4	0	6	
		150	193	203			528	867	602									
vsetínské (svrchní zlínské)	magurský flyš	+	—	+	9		+	+	—	8		0	0	0	0	2	2	
makovické		527	021	439		099	612	230										
		—	+	⊕	11							1	0	5				
strihovské		336	020	638														
		—	⊕	—	75							1	0	6				
		047	290	213														
bélovežské		+	+	—	8		—	+	—	5		0	0	3				
		358	140	406			187	859	485									
tvarožské pískovce		+	+	—	8							0	0	1				
		099	072	274														
cergovské	dukelská jednotka						+	⊕	+	11					0	5	0	
menilitové							303	960	407									
							+	⊕	+	11					0	6	1	
podmenilitové		+	⊕	+	12		431	971	482									
		509	751	638			+	⊕	+	20		0	2	5	1	2	1	
		+	+	+			460	774	408									
cisnianské		408	421	426	15							0	0	2				
lupkovské		—	+	+	16		—	⊕	—	9		1	0	0	4	2	2	
		154	398	249			457	696	092									
vnitrokarpatiský paleogén, Skorušina	Orava, Kysuce	⊕	⊕	⊕	33		+	⊕	+	12		5	0	4	0	1	1	
oravská jednotka,		612	455	457		367	854	475										
magurské pískovce		+	+	+	10							0	0	0				
Orava		555	516	207														
— malcovské		+	—	—	8		—	⊕	—	7		0	1	0	2	0	0	
Kysuce — račanské		261	111	097			453	761	136									
zlínské		+	+	+	16		+	⊕	+	8		1	0	1	0	1	1	
		050	397	359			407	935	589									

r — koeficient lineární korelace (krát 10³), t — počet statisticky významných rozdílů v koeficientech korelace (antikorelujících kombinací) vzhledem k ostatním výběrům, n — počet měřených vzorků, statisticky významné koeficienty korelace jsou označeny kroužkem ($\alpha = 5\%$).

Vazba Th—K má v převážné většině kladnou tendenci. Její příčinou je pravděpodobně kolísající podíl společného nositele obou prvků — slíd a jílových minerálů.

Korelace K—U byla shledána jak kladná, tak i záporná. Kladnou lze opět vysvětlit kolísajícím

podílem společného nositele obou prvků slíd a jílových minerálů, zápornou zastupováním slíd (včetně hydroslád) a organické komponenty, na kterou je U vázán (podobně jako v případě Th—U).

Z naší statistické analýzy vyplývá, že např. u pískovců je méně obvyklý vysoký stupeň kladné

TAB. 3.

Korelační analýza obsahů Th, U, K v horninách flyše bradlového pásma
a vnitrokarpatiského paleogénu (vzorky z vrtných jader)
Correlation analysis of Th, U, K contents in rocks of the flysch of the Klippen Belt and Inner
Carpathian Paleogene — samples from the cores

Vrt	Formace, vrstvy, souvrství		r · 10 ³				r · 10 ³				t					
			pískovce				jílovce				pískovce jílovce					
			Th U	Th K	K U	n	Th U	Th K	K U	n	Th U	Th K	Th U	Th K	Th U	Th K
Pu-1, Šambron	distální flyš	vnitrokarpat- ský paleogén	⊕ 494	⊕ 794	⊕ 641	77	+	⊕ 183	+	227	65	0	2	1	1	2
Lipany-1			+	+	+	6	—	⊕ 293	—	382	9	0	0	0	0	2
Hanušovce-1	pročské	bradlové pásma	+	⊕ 273	+	12	⊕ 434	⊕ 609	⊕ 491	29	0	1	0	5	1	4
Hanušovce-1	svrchní křída		—	⊕ 002	+	6	+	⊕ 640	+	560	9	0	1	0	4	1
Hanušovce-1	zlínské						+	⊕ 421	—	203	7		0	1	1	
Smilno-1	menilitové (?)						—	⊕ 383	—	191	11		2	1	3	
Smilno-1	inoceramové						+	+	⊕ 426	765	13		1	0	8	
Zboj-1	lupkovské	východní segment	+	+	+	21	—	⊕ 097	+	044	71	0	3	0	2	3
Zboj-1	zbojské		⊕ 759	⊕ 850	⊕ 691	25	⊖	+	⊖ 623	440	11	1	1	1	4	6
Karolinka, mělké vrty	vsetínské (svrchní zlínské)	západní segment					—	—	—	8		2	8	1		
Lubná, 1, 2, 3, 4	soláňské		+	⊕ 291	+	18	—	⊕ 146	—	195	21	1	0	0	1	2

Vysvětlivky viz tab. 2

korelace Th-U v paleogénu podtatranské skupiny Skorušiny. V případě vztahu K-U je relativně vysoce kladná vazba v paleogénu podtatranské skupiny Spišské Magury, příp. v makovickém (zborovském) souvrství, ve strihovských vrstvách a kremnianském paleogénu je naopak ojedinělý náznak záporné vazby. U jílovců je v cergovských a menilitových vrstvách dukelské jednotky (menilitovo-krošnénské skupiny) charakteristický vysoce pozitivní vztah Th-K ($r = +0.960$), relativně nízké r je u Th-K naopak typické pro pročské souvrství šarišského úseku bradlového pásma. Jílovce zbojských vrstev (jednotky?) mají neobvyklou, statisticky významnou zápornou vazbu U, t. j. vztahy Th-K a K-U. Vztah K-U u inoceramových vrstev z vrtu Smilno-1 je relativně

vysoce kladný a neodpovídá hodnotám v jílovcích lupkovských vrstev z vrtu Zboj-1, ani hodnotám v těchto jílovcích z povrchu dukelské jednotky. Vzájemné korelační vztahy radioaktivních prvků malcovských vrstev východního Slovenska a Oravy, kde je vymezil Potfaj (1983), jsou shodné jak u pískovců, tak i u jílovců.

Závěry

Některé studované pískovce flyšových sekvencí vykazují extrémně nízké koncentrace Th (2–4 ppm). K nim patří zejména pískovce cisnianských a podmilitových vrstev dukelské jednotky, dále pískovce vsetínských vrstev vnějšího račanského pásma na

východním Slovensku a pískovce vsetínských vrstev v oblasti Karolinky. Kromě těchto velmi nízkých koncentrací má podklarkové obsahy Th větší část studovaných výběrů dukelské jednotky a východoslovenského magurského flyše. V pískovcích východoslovenského flyše se projevuje tendence přibývání Th od dukelské jednotky směrem dovnitř Karpat. Tuto tendenci lze sledovat u klastik stáří kampán až střední eocén. V račanské jednotce východní Moravy a sz. Slovenska přibývá Th od vsetínských vrstev směrem do podloží, k souvrství soláňskému.

Obsahy U jsou na rozdíl od Th většinou vyšší než klarkové. U některých jílovců, např. lupkovských vrstev dukelské jednotky nebo vrstev malcovských, dochází ke zvýšené koncentraci vlivem vazby U na organickou komponentu, u psamitů však koncentrace U patrně odrážejí obsahy ve zdrojových horninách. V případě K se projevují podobné regionální trendy jako u Th, t. j. přibývání koncentrací směrem dovnitř Karpat v rámci východoslovenského flyše a přibývání směrem ke starším souvrstvím v račanské jednotce východní Moravy a sz. Slovenska. Obsahy K v paleogenních souvrstvích dukelské jednotky a vsetínských vrstvách račanské jednotky jsou podklarkové. Vyšší obsahy než klarkové jsou naopak charakteristické pro soláňské souvrství račanské jednotky.

Poměr Th/U ve východoslovenském flyši je u převážné části studovaných výběrů nižší než klarkový, u pískovců některých regionálně rozšířených komplexů (jako např. cisnianských a podmenilitových vrstev dukelské jednotky a vsetínských vrstev vnějšího račanského pásma) je extrémně nízký, nižší než u tatridního a veporidního krystalinika. Je proto pravděpodobné, že např. zdroje materiálu pro cisnianské pískovce (kde $Th/U = 0.86$), které sedimentovaly v magursko-dukelské synklinále (Koráb, Ďurkovič, 1978), nebyly s tímto krystalinikem totožné. Vysoký poměr Th/U, který byl naopak shledán u klastik některých souvrství račanské jednotky východní Moravy a sz. Slovenska (zvláště u soláňského souvrství a újezdských vrstev), je zásadně odlišný, v tomto případě vyšší než poměr v pararulách navrtaných v autochtonním podkladě flyšových pískovců východní Moravy, a také podstatně vyšší než ve většině granitoidů tatrika.

Podle výsledků studia korelačních vztahů koncentrací Th, U a K lze vyčlenit některé stratigrafické celky, v nichž vazba těchto tří prvků je v rámci studovaných výběrů méně obvyklá. Patří k nim např. jílovce cergovských a menilitových vrstev dukelské jednotky (vazba Th-K) nebo jílovce zbojských vrstev ve vrtu Zboj-1 (vazba Th-U a Th-K) a souvrství pročského.

Literatura

- Adamová, M. 1986: Geochemické zhodnocení sedimentů slezské jednotky. *Sbor. geol. Věd, Geol. (Praha)*, 41, 167—245.
- Adams, J. A. S., Weaver, Ch. E. 1958: Thorium — to uranium, ratios as indicators of sedimentary processes. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. (Tulsa)*, 42, 387—430.
- Bartošek et al. 1972: Výzkum přirozené radioaktivity slabě aktivních hornin. *Manuskript — Geofond Praha*.
- Ďurkovič, T. 1974: Chemical Composition of Magura and Dukla Unit Shales. *Západ. Karpaty, Sér. Mineral. Petrogr.*, 1, 119—136.
- Ďurkovič, T. et al. 1982: Hlboký štruktúrny vrt Zboj-1. *Region. Geol. Západ. Karpat*, 16.
- Gross, P., Köhler, E., Samuel, O. 1985: Nové litostratigrafické členenie vnútrokarpatského paleogénu. *Geol. Práce, Spr.*, 81.
- Guržin, D. V. et al. 1983: Litologija i porody — kolektoři na bolšich glubinach. *Kiev, Naukova dumka*.
- Chlupáčová, M. 1978: Petrofyzikální vlastnosti magmatitů. *Manuskript — Geofyzika Praha*.
- Janko, J. 1958: Statistické tabulky. *Praha, ČSAV*.
- Kadlečík, J. et al. 1983: Souborné zpracování geofyzikálních materiálů úseku Sever. *Manuskript — Geofond Praha*.
- Koráb, T., Ďurkovič, T. 1978: Geológia dukelskej jednotky. *Bratislava, GÚDŠ*.
- Koráb, T., Ďurkovič, T. 1980: K otázke podložia dukelskej jednotky. *Geol. Práce, Spr.*, 74, 65—77.
- Leško, B., Samuel, O. 1968: Geológia východoslovenského flyšu. *Bratislava, SAV*.
- Leško, B. et al. 1984: Geologické hodnotenie vrtu Hanušovce-1. *Miner. slov.*, 16, 217—225.
- Leško, B. 1986: Geologické a naftovoľožiskové zhodnotenie vrtu Smilno-1. *Miner. slov.*, 18, 193—212.
- Nemčok, J. et al. 1977: Štruktúrny vrt PU-1, Šambron. *Region. Geol. Západ. Karpat*, 8.
- Nemčok, J. 1980: Geologické pomery okolia Bardejovských Kúpeľov. *Geol. Práce, Spr.*, 74, 79—84.
- Ondra, P., Hanák, J. (v tisku): Petrofyzikální studium sedimentů východoslovenských vnějších Karpat a jeho aplikace při korelaci souvrství. *Geol. Práce, Spr.*, 89.
- Picha, F. 1973: Využití těžkých minerálů k rozlišení tektonicko-faciálních jednotek flyšového pásma Karpat na střední Moravě. *Věst. Ústř. Úst. geol.*, 48, 5, 273—279.
- Pesl, V. 1968: Litofacie paleogénu v magurské jednotce vnějších flyšových Karpat na území ČSSR a PLR. *Sbor. geol. Vied, Západ. Karpaty*, 9, 71—117.
- Pesl, V. et al. 1973: Hlavní výsledky vrtu Lidečko-1. *Věst. Ústř. Úst. geol.*, 48, 79—84.
- Pesl, V. et al. 1976: Komplexní zhodnocení vrtu Vizovice-1. *Manuskript — Geofond Praha*.
- Pliler, R., Adams, J. A. S. 1962: The distribution of thorium, and potassium in the Mancos shale. *Geochim. cosmochim. Acta*, 26, 1115—1135.
- Potfaj, M. 1983: Postavenie magurských pieskovcov a malcovské vrstvy na Orave. *Geol. Práce, Spr.*, 79, 117—140.
- Rankama, K., Sahama, T. G. 1950: Geochemistry. *Chicago, Univ. of Chicago Press*.
- Samuel, O. 1972: Niekoľko poznámok k litologicko-faciálnemu a stratigrafickému členeniu paleogénu bradlového pásma. *Geol. Práce, Spr.*, 59, 285—298.
- Špička, V. et al. 1976: Komplexní zhodnocení vrtu Jarošov-1. *Manuskript — Geofond Praha*.
- Vybíral, V., Jančí, J. 1984: Jasenie W, Au. geofyzikálny prieskum. *Manuskript — Geofyzika Bratislava*.
- Vybíral, V. et al. 1980: Nízke Tatry — Sb. *Manuskript—Geofyzika Bratislava*.

Some distribution laws of radioactive elements in clastic rocks of the Carpathian Flysch sequences

The paper deals with the analysis of some aspects of the clark concentrations of Th, U and K in clastic rocks of the Carpathian Flysch on the area of Czechoslovakia — the Rača Unit in eastern Moravia and northwestern Slovakia, the Magura Flysch and the Dukla Unit in eastern Slovakia. The East Slovakian Klippen Belt and the Inner Carpathian Paleogene of the Skorušina Mts. (northwestern Slovakia) and the Levočské vrchy Mts. (northeastern Slovakia) are also included in processing of the above data. The values of arithmetic means of Th, U and K concentrations are depicted in Fig. 1 in four groups: A — eastern Slovakia, samples from surface outcrops, B — the Orava and Kysuce area and the Váh valley (northwestern Slovakia), samples from surface outcrops, C — eastern Slovakia, samples from boreholes, D — the Rača Unit (western Moravia), samples from deep boreholes. Individual statistical assemblages of samples are classified in each group according to the values of arithmetic means for sandstones (full line). Arithmetic mean for claystones (dashed line), taken from corresponding flysch sequences, is depicted for each of the above means.

Some of studied stratigraphic units have extremely low concentrations of Th (2–4 ppm). Sandstones of the Cisna Member and Podmenilite Member of the Dukla Unit (DU), further sandstones of the Vsetín Member of the outer part of the Rača Unit in eastern Slovakia and sandstones of the Vsetín Member in the Karolinka area belong to them. The greater part of studied assemblages of the Dukla Unit and the Eastern Slovakian Magura Flysch has the subclark content of Th besides the above very low concentrations. Th contents in sandstones of the East Slovakian Flysch Belt manifest an increasing tendency from the Dukla unit towards the Carpathians. This tendency can be followed in clastic rocks of the Campanian to Middle Eocene age. In western segment of the Rača Unit Th content increases from the Vsetín Member towards the basement, towards the Solán Formation.

Contents of U are mostly higher than clark, contrary to those of Th. Higher concentrations of U is present in some claystones, e. g. in the Lupkov Member (Dukla Unit) or in the Malcov Member under the influence of bounding of U on organic component. U concentration in psammities probably reflects its contents in source rocks. Similar regional trends as at uranium manifest in the case of K — i.e. the increase of its concentrations in Eastern Slovakian Flysch Belt inwards the Carpathians and towards the older beds in the Rača Unit of the western segment. K contents in Paleogene formations of the Dukla unit and the Vsetín Member of the Rača unit are subclark. On the contrary, higher contents than those of clark are characteristic for the Solán Member of the Rača Unit.

Th/U relation in the East Slovakian Flysch Belt is in the greater part lower than subclark in studied sampling. It is extremely low in sandstones of some regionally spread complexes (e.g. the Cisna and Submenilite Member of the Dukla Unit and the Vsetín Member of the outer Rača zone), lower than in Tatric and Veporic crystalline. It is probable that sources of material, e.g. for the Cisna sandstones, which sedimented in the Magura—Dukla syncline, where $Th/U = 0.86$ (Koráb, Ďurkovič, 1978), were not identical with this crystalline. High Th/U ratio, which was found in clastic rocks of some formations of the Rača Unit in eastern Moravia and northwestern Slovakia, especially in the Solán Formation and the Újezd Member, is totally different. In this case it is higher than the ratio in paragneisses, drilled in autochthonous basement of flysch sandstones in eastern Moravia and even higher than in most of Tatric granitoides.

Some stratigraphical units, where the binding of Th, U and K is less usual in the framework of studied sampling, could be defined according to the correlation of these elements. Claystones of the Čergov and Menilite Member of the Dukla Unit (Th-K binding) or claystones of the Zboj Member in the Zboj-I borehole (Th-U and Th-K binding) and claystones of the Proč Formation belong to them.