

Kvalitatívne vlastnosti a prognózy ílovcov flyša na severovýchodnom Slovensku pre využitie v keramickej praxi

IMRICH VARGA, EUDMILA RICHTEROVÁ, VASIL HRINKO

Geologický prieskum, š. p., geologická oblasť, 040 11 Košice

(Doručené 4. 7. 1988, revidovaná verzia doručená 22. 8. 1988)

Quality and prognostic assessment of flysch claystone in NE Slovakia for use in ceramic industry

New quantitative data on mineral composition and numerous technological tests of flysch claystone from the Magura and Dukla units in NE Slovakia are base for quantitative prognostic assessment of ceramic raw in this deficient area. Relations between, and trends of mineral composition and technological quality have been stated. According to results the hopeful developments are classified into three prognostic classes from which the highest quality raw fulfies requirements for high-quality brick-clay and stoneware. Prognostic assessment allows the localization of new sources of ceramic clay.

Úvod

Surovinu pre keramickú výrobu na severovýchodnom Slovensku predstavujú doteraz iba tehliarske hliny v kvartérnych sedimentoch (Krásny Brod-Čabiny, Mestisko, Marhaň a Dubinné). Využitelnosť a technologickú vhodnosť tejto suroviny v praxi dokumentuje ťažba a spracovanie v tehelnách Tisnec, Hanušovce a Vranov nad Topľou, predtým tiež v Krásnom Brode-Monastyre, Giraltovciach a ďalších tehelnách, ktoré sa však pre vyťaženie zásob už likvidovali. Zatiaľ sa v keramickej a v rámci toho i v tehliarskej praxi nepočítalo s využitím flyšových ílovcov, ktoré sú v tejto oblasti veľmi rozšírené. Ich použiteľnosť sme skúmali v rámci regionálnych štúdií (Varcholová et al., 1985; Richterová et al., 1985), v ktorých sme prehodnotili doterajšie údaje a zisťovali sme vhodnosť ílovcov flyša na využitie ako tehliarskej, prípadne inej keramickej suroviny.

Doterajší výskum litológie a minerálneho zloženia hornín flyša sa sústredil najmä na pieskovcové litofácie (Leško, Samuel, 1968; Koráb, Ďurkovič, 1978, obe s rozsiahlou literatúrou). Taká orientácia bola určená tým, že pieskovcové litofácie tvoria podstatnú časť stratigrafických profilov a ich litologický vývoj umožňuje skúmaním sedimentárnych štruktúr a textúr urobiť závery o dynamických podmienkach sedimentácie, určovať smery paleotransportu klastík a zaplňovania sedimentárnych panví (Koráb, Ďurkovič, 1972, 1978; Ďurkovič, Koráb, 1974). Informatívna hodnota ílovcových litofácií je v takom ohľade omnoho menšia a aj doterajšie práce sa nimi zaoberajú menej (Čičel, Ďurkovič, 1965; Ďurkovič, 1966, 1969, 1974a,

1974b). Doterajšie údaje o minerálnom zložení ílovcov sa zakladajú na semikvantitatívnych údajoch získaných z rtg dát a na vyhodnotení ich chemického zloženia. Tieto poznatky možno zhrnúť nasledovne:

1. ílový materiál flyšových sekvencií pochádza z rovnakých zdrojov ako pieskovcové litofácie a má klastický pôvod.

2. ílovce majú nízky stupeň chemickej zrelosti a prevládajúcim minerálom je illit, menej zmiešanovrstevnatý IM-minerál, kaolinit a iné.

3. obsah karbonátov v ílovcach vzrastá od starších k mladším litofáciám.

4. na základe rovnakého minerálneho a chemického zloženia možno súdiť, že sedimenty magurskej a duklianskej jednotky vznikli za rovnakých podmienok a pravdepodobne i v spoločnej sedimentačnej panve.

5. sedimentárne textúry ílovcov neumožňujú identifikáciu smerov paleotransportu; tie možno zistiť iba z prúdových systémov alternujúcich klastík.

Zobrali sme vzorky z povrchových výskytov ílovcových litofácií magurskej a duklianskej jednotky (zásekové vzorky z povrchu a intervalové vzorky vrtného jadra s priemernou dĺžkou 1 m). Zo získaných výsledkov podávame mineralogickú a technologickú charakteristiku ílovcových litofácií, založenú na 60 kvantitatívnych mineralogických a chemických analýzach a na technologických skúškach 221 vzoriek. Rozmiestnenie miest odberu vzoriek zodpovedá približne zastúpeniu litostratigrafických jednotiek na povrchu. Vzorky sa podrobili rtg-difraktografickým a DTA analýzám a urobila sa ich kompletná silikátová analýza, resp. zrnitosť a fyzikálno-keramické

TAB. 1
Priemerné minerálne zloženie ílovcov v litostratigrafických jednotkách východoslovenského flyša
Average mineral composition of claystone in lithostratigraphic units of the East Slovakian flysch

Lito- strat. jedn.	Obsah minerálov v %													Ílové minerálne fázy				Miner. variab. kV (%)
	ap	il	mt	ja	ša	pl	q	ca	do	ill	sm	ch	ka	ill	IM	sm	ka	
1	0,23	1,57	4,04	0,31	—	8,27	48,16	0,36	2,57	21,00	7,44	2,30	4,04	18,02	8,93	1,49	4,04	21,27
2	0,33	1,20	0,61	1,10	2,05	5,51	28,38	17,09	9,23	17,57	15,64	1,18	—	11,31	18,77	3,13	—	34,50
3	0,24	1,83	5,33	0,35	—	7,59	39,27	—	—	24,28	11,37	3,96	6,11	19,74	13,61	2,30	6,11	21,08
4	0,17	1,65	0,10	—	—	6,18	50,44	1,64	0,29	17,78	18,16	1,34	2,28	10,52	21,79	3,63	2,28	27,66
5	0,33	1,59	3,16	0,75	—	11,14	31,04	1,02	1,98	25,11	18,45	4,83	0,67	17,73	22,14	3,69	0,67	15,11
6	0,26	0,99	3,59	0,47	—	1,35	50,69	8,74	—	17,70	10,99	3,16	1,16	13,30	13,19	2,20	1,16	2,84
7	0,25	1,29	0,65	—	—	9,21	46,24	1,41	1,98	20,29	13,87	1,40	3,41	14,74	16,64	2,77	3,41	23,38
8	0,35	1,86	4,38	1,68	—	6,15	27,15	1,73	—	32,80	12,99	2,94	6,84	27,60	15,59	2,60	6,84	9,55
9	0,31	1,90	6,41	0,39	—	8,76	23,40	0,50	—	36,34	14,31	4,68	3,07	30,62	17,17	2,86	3,07	0,85
10	0,32	1,48	7,74	0,56	—	8,17	27,81	4,16	—	27,46	14,88	6,10	1,40	21,51	17,86	2,98	1,40	13,73
11	0,60	1,29	5,63	0,53	—	7,28	24,29	14,32	2,65	24,91	11,08	2,29	0,90	20,48	13,30	2,22	0,90	26,06
12	0,35	0,95	4,50	1,00	—	5,58	28,38	14,77	9,83	20,48	11,81	2,03	—	15,76	14,17	2,36	—	26,29
13	0,36	0,82	3,28	4,16	1,38	4,00	16,87	29,68	2,90	19,34	13,58	1,47	2,39	13,91	16,30	2,72	2,39	16,26

Číslovanie litostratigrafických jednotiek je na obr. 1. Skratky minerálov: ap — apatit, mt — magnetit, il — ilmenit, ja — jarosit, sa — sadrovec, pl — plagioklas (do An₁₅), q — kremeň, ca — kalcit, do — dolomit, ill — illit + hydrosfuda, sm — smektit, ch — Mg-chlorit, ka — kaolinit, IM — zmiešanovrstevnatý illit/montmorillonitový minerál

TAB. 2
Výsledky technologických rozborov ílovcov (priemery)
Results of technological tests of claystone (averages)

Lito- strat. jedn.	% zvyškov na sitách (veľkosť ôk v mm)					CaCO ₃ %	Rozr. voda %	Zmr. suš. %	Pev. po suš. MPa	% zmršť. po výpale pri °C			Pevnosť po výpale v MPa a pri °C			Nasiakavosť po výpale v % pri °C		
	8	2	1	0,09	0,63					850	950	1050	850	950	1 050	850	950	1 050
1	0,1	0,7	0,8	20,3	2,8	0,3	20,7	5,1	2,8	6,2	6,5	7,5	4,6	4,8	9,4	14,6	14,3	11,6
2	5,7	7,2	1,9	3,8	0,1	20,1	24,7	5,5	2,8	5,9	6,2	6,3	6,8	7,6	8,8	24,4	21,2	19,1
3	5,7	9,3	1,4	1,0	0,4	7,8	20,5	4,4	2,2	4,5	5,0	6,5	4,5	7,6	10,8	18,0	16,6	13,9
4	1,7	2,0	0,5	21,0	4,7	4,3	20,3	5,1	3,6	5,3	5,4	5,9	4,1	5,2	5,6	17,2	14,7	13,0
5	4,3	9,9	2,3	2,3	0,3	4,1	23,7	5,4	3,4	5,5	6,3	8,3	7,3	9,5	12,5	16,9	14,3	9,0
6	19,5	28,5	5,0	4,6	0,3	3,2	22,3	3,7	1,5	3,7	4,1	5,5	2,7	4,4	6,6	17,9	15,2	12,4
7	7,6	9,0	1,9	2,1	1,0	7,7	22,1	5,5	3,0	5,7	6,2	6,3	5,6	7,0	10,4	17,0	16,4	12,5
8	1,3	21,1	3,6	2,4	0,1	3,4	19,8	3,6	1,6	3,8	5,1	7,6	3,6	7,2	10,2	18,6	14,5	9,2
9	19,1	45,3	10,5	8,2	0,1	0,5	18,4	4,1	0,6	4,1	4,9	7,3	1,4	1,6	5,6	16,3	13,9	7,7
10	16,9	35,3	8,0	3,6	0,1	3,7	19,0	3,7	1,1	3,8	4,8	7,2	2,6	4,3	8,4	17,2	14,4	9,3
11	15,5	20,9	4,5	2,6	0,1	9,3	22,5	3,8	1,5	3,9	5,1	4,8	3,3	6,0	9,0	22,1	18,9	18,0
12	12,9	25,6	5,7	3,4	0,2	15,1	22,0	3,9	1,4	3,9	4,3	5,0	3,7	5,0	6,2	24,3	22,9	16,6
13	12,7	21,7	6,6	7,6	0,3	18,6	21,0	3,4	1,4	3,6	4,0	4,9	3,0	4,0	5,3	23,6	22,0	20,6

Pevnosti sú v ťahu za ohybu.

rozbory (výpaly pri 850 °C, 950 °C a 1 050 °C so získaním ďalších technologických dát pre kvalitatívnu surovinovú charakteristiku). Výsledky mineralogických a technologických rozborov sa ďalej použili na kvantifikáciu minerálneho zloženia jednotlivých litostratigrafických členov a na určenie kvalitatívnych vlastností suroviny pre keramické hmoty (podľa príslušných ČSN a Všeobecných kondícií). Z výsledkov silikátových analýz a na základe rtg a DTA dát sa vypočítalo kvantitatívne minerálne zloženie vzoriek. Údaje umožňujú nielen sledovať regionálne a litostratigrafické zmeny minerálneho zloženia v čiastkových jednotkách flyša a medzi nimi, ale aj posúdiť vplyv minerálneho zloženia na technologické vlastnosti, a tým prehliť kvalitatívno-surovinové a prognózne hodnotenie íľovcov.

Minerálne zloženie íľovcov

Íľovce magurského a duklianskeho príkrovu sa vyznačujú pomerne monotónnym minerálnym zložením so stálym pomerom minerálov, vytvárajúcich psamiticko-aleuritickú (kremeň, živce a akcesórie) a aleuriticko-íľovitú frakciu v zrnitostnej skladbe horniny (illit až hydrosľuda, IM-minerál, smektit, kaolinit). Obsah karbonátových minerálov je premenlivý (kalcit a dolomit). Väčšina íľovcov má pomer „klastických“ a „íľovitých“ minerálov cca 40 : 60 a výnimkou sú iba tenké vložky íľovcov v pieskovcových litofáciách (strihovské súvrstvie, zlínske vrstvy), kde je podiel „klastických“ zrn vyšší (70 %), pričom aj priemerná veľkosť zrna je vyššia (psamitická).

Z minerálov označovaných ako „klastické“ (vytvárajúce psamiticko-aleuritickú frakciu) prevláda kremeň a plagioklas (albit). K-zivce sú zriedkavé a ich obsah je nízky (adulár). V íľovito-aleuritickej frakcii prevláda illit a hydrosľuda, menej je IM-minerálu, smektitu, Mg-chloritu a najmenej kaolinitu. Z karbonátov prevláda kalcit, ale niekde je charakteristický vyšší obsah dolomitu, najmä v íľovci pieskovcových litofácií, kde je zrejme klastického pôvodu (strihovské vrstvy, čergovský pieskovec) a dolomit je charakteristický aj pre psamitické litofácie. Obsah kalcitu v íľovcoch pozitívne koreluje s obsahmi síranov (jarosit, sadrovec) a ukazuje pravdepodobne spoločný (chemogénny?) pôvod.

Kvantitatívne údaje zo skúmaných vzoriek umožnili mineralogicky charakterizovať íľovcové litofácie litostratigrafických jednotiek, zistiť variabilitu minerálneho zloženia i jednotlivých minerálnych fáz a stanoviť vzájomné korelácie v minerálnej skladbe íľovcov. Priemerné minerálne zloženie litostratigrafických členov je v tab. 1.

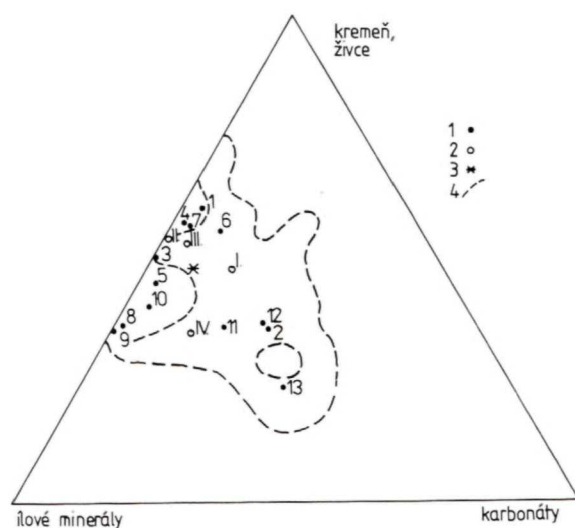
Čerchovskú jednotku magurského príkrovu charakterizuje (ako podstatnú časť ostatných jednotiek) postupný vzrast obsahu karbonátov od starších íľov-

cových polôh k mladším, vzrast obsahu síranov v rovnakom smere. Naproti tomu klesá obsah klastických minerálov a obsah íľových minerálov sa nemení. Z íľových minerálov obsah illitu a hydrosľudy v rovnakom smere klesá a podiel IM-minerálu a smektitu stúpa. Charakteristický je vzrast celkovej mineralogickej variability smerom do mladších litostratigrafických úrovní.

Bystrická jednotka sa vyznačuje podobnými zmenami ako čerhovská: obsah minerálov v psamiticko-aleuritickej frakcii klesá a obsah karbonátov stúpa smerom do mladších úrovní (obsah karbonátov je v tejto jednotke najnižší zo skúmanej oblasti). Obsah íľových minerálov rastie v rovnakom smere, na čom má najväčší podiel illit a hydrosľuda, menej IM-minerál a smektit. Ako v predchádzajúcej jednotke, tak aj tu je charakteristický vzrast celkovej mineralogickej variability. V oboch jednotkách je všeobecne nízky obsah kaolinitu, ktorý klesá do mladších úrovní.

Íľovcové litofácie račianskej jednotky sa vyznačujú niekoľkými anomáliami voči ostatným jednotkám. Obsah klastických minerálov tu postupne stúpa od starších (belovežské vrstvy) do mladších íľovcových polôh a obsah karbonátov nerastie tak výrazne. Príčinu anomálnych črt íľovcov račianskej jednotky vidíme v pieskovcových litofáciách zlínskych vrstiev, vytvárajúcich rozsiahle vrstvené telesá, ktoré ovplyvňujú celú vrchnú časť jednotky. Preto aj obsah íľových minerálov sa tu líši od okolitých jednotiek: ich sumárny obsah nestúpa smerom do mladších litostratigrafických úrovní a aj obsah karbonátov sa mení iba nevýrazne. Naproti tomu obsah IM-minerálu a smektitu je tu najvyšší, klesá od belovežských vrstiev cez íľovce zlínskych vrstiev po íľovce brezovského pásma. V račianskej jednotke, na rozdiel od ostatných jednotiek magurského príkrovu, stúpa obsah kaolinitu od belovežských cez zlínske vrstvy do íľovcov brezovského pásma. Mohutné telesá zlínskych vrstiev ovplyvňujú aj celkovú mineralogickú variabilitu. Trend vzrastu do mladších úrovní však ostáva, íľovce zlínskych vrstiev sú anomálne a ich minerálne zloženie sa vyznačuje mimoriadnou homogénnosťou (čím sa podobajú íľovcom uprostred prevažne pieskovcových litofácií cisnianskych vrstiev v duklianskej jednotke).

Podrobné údaje charakterizujú dukliansku jednotku, zabierajúcu najväčšie plochy skúmaného územia. Obsah karbonátov v íľovcoch tu tiež stúpa smerom do mladších litostratigrafických úrovní a obsah klastických minerálov sa znižuje s menej výrazným trendom poklesu íľových minerálov. Tieto črty sa odrážajú v postupnom vzraste celkovej mineralogickej variability íľovcov od starších k mladším úrovniam, výnimkou sú menilitové vrstvy. Obsah kaolinitu klesá so stúpajúcou mineralogickou variabilitou (opäť s výnimkou krosnianskych menilitových vrstiev).



Obr. 1. Vzájomný pomer obsahu klastických minerálov (kremeň + živce), ílových minerálov a karbonátov v litostratigrafických jednotkách magurského a duklianskeho príkrovu. Priemery priemerných hodnôt; 1 — čiastkové litostratigrafické jednotky (Čerchovská jednotka: 1 — strihovské súvrstvie, 2 — malcovské vrstvy; Bystrická jednotka: 3 — belovežské súvrstvie, 4 — zlínske vrstvy; Račianska jednotka: 5 — belovežské súvrstvie, 6 — zlínske vrstvy, 7 — brezovské pásmo; Duklianska jednotka: 8 — lupkovské vrstvy, 9 — cisnianske vrstvy, 10 — podmenilitové vrstvy, 11 — papínske vrstvy, 12 — cergovské vrstvy, 13 — menilitové vrstvy), 2 — priemery tektonických jednotiek (I — čerchovská, II — bystrická, III — račianska, IV — duklianska), 3 — priemer všetkých vzoriek, 4 — hranice 50 % a 100 % všetkých vzoriek.

Fig. 1. Proportions of clastic minerals (quartz and feldspar), clay minerals and carbonates in lithostratigraphic units of the Magura and Dukla nappes (averages). 1 — lithostratigraphic unit (Čerchov unit: 1 — Strihov Formation, 2 — Malcov beds; Bystrica unit: 3 — Beloveža Formation, 4 — Zlín beds; Rača unit: 5 — beloveža Formation, 6 — Zlín beds, 7 — Brezová zone; Dukla unit: 8 — Lupkov beds, 9 — Cisna beds, 10 — Submenilit beds, 11 — Papín beds, 12 — Cergov beds, 13 — Krosno menilit beds), 2 — average of tectonic units (I — Čerchov, II — Bystrica, III — Rača, IV — Dukla), 3 — average of all samples, 4 — limits of 50 % and 100 % sample population.

Načrtnuté zákonitosti v zmenách minerálneho zloženia ilustrujú aj vzájomné pomery ílových minerálov v ílovcoch (obr. 1 až 4). Všeobecne je charakteristická prevaha illitu (a hydrosľudy) nad minerálmi montmorillonitovej skupiny (IM-minerál, smektit a Mg-chlorit) i kaolinitom. Podiel illitu je relatívne stály a variabilita v obsahoch montmorillonitovej skupiny je tiež nízka. To znamená, že charakteristické odchýlky vykazujú najmä obsahy kaolinitu, ktorý je hojnejší najmä tam, kde sa na základe sedimentologickej analýzy alternujúcich pieskovcových litofácií predpokladá bližšia zdrojová oblasť, dodávajúca materiál pre flyšové sekvencie, a to buď vnútorný zdroj (vzhľadom na polaritu flyša: strihovské a azda i lupkovské vrstvy) alebo externý zdroj (cisnianske súvrstvie, podmenilitové a krosnianske menilitové vrstvy). Naopak tam, kde sa blízkosť zdroja nedá predpokladať (belovežské vrstvy račianskej jednotky,

zlínske vrstvy, cergovský pieskovec), kaolinit buď chýba, alebo je iba akcesorický.

Zaujímavé zákonitosti ukazuje porovnanie litostratigrafických členov čiastkových jednotiek, ktoré sa nachádzajú na približne rovnakej stratigrafickej úrovni: belovežských vrstiev bystrickej a račianskej jednotky s podmenilitovými vrstvami duklianskej jednotky (vyššia časť paleocénu a nižšia časť eocénu). Obsah klastických minerálov v ílovcoch postupne klesá od belovežských vrstiev bystrickej jednotky cez rovnaké vrstvy račianskej jednotky až do podmenilitových vrstiev v duklianskej jednotke. V rovnakom smere rastie obsah karbonátov i ílových minerálov, najmä illitu (a hydrosľudy), menej rastie obsah minerálov montmorillonitovej skupiny. Naproti tomu obsah kaolinitu v rovnakom smere klesá od bystrickej do račianskej jednotky, ale mierny vzrast obsahu v podmenilitových vrstvách duklianskej jednotky už pravdepodobne indikuje vplyv laterálneho paleoprúdového systému (Koráb, Ďurkovič, 1978) alebo vplyv externého zdroja. Distribúciu kaolinitu na čiastkových vzorkách s cieľom odlišiť obe alternatívy sme ďalej neskúmali. Ak vychádzame z toho, že trendy v stratigrafickom slede odrážajú zmeny v dynamike zaplňovania panvy, potom rovnaké trendy naprieč flyšovým pásmom možno interpretovať rovnako: zmeny pravdepodobne naznačujú prítomnosť postupne vzdialenejších litofácií od okraja flyšového bazénu v rovnakej litostratigrafickej výške od bystrickej cez račiansku po dukliansku jednotku. Na rozdiel od trendu mineralogickej variability v stratigrafickom



Obr. 2. Vzájomný pomer ílových minerálov v ílovcoch litostratigrafických jednotiek magurského a duklianskeho príkrovu. Priemerné body priemerných hodnôt. Vysvetlivky na obr. 1.

Fig. 2. Proportions of clay minerals in claystone of single lithostratigraphic units of the Magura and Dukla nappes (averages). Explanations are in Fig. 1.

smere (vzostup) naprieč flyšovým pásmom táto variabilita zreteľne klesá do centra panvy a jej mierny vzrast v duklianskej jednotke už asi indikuje vplyv externého alebo laterálneho zdroja.

Vzájomné pomery minerálnych skupín sú na obr. 1, pomery ílových minerálov na obr. 2, zmeny minerálneho obsahu podľa litostratigrafických jednotiek ukazujú obr. 3 a 4.

Korelačné matice minerálneho obsahu (lineárne korelácie) umožnili stanoviť asociácie minerálov, kto-

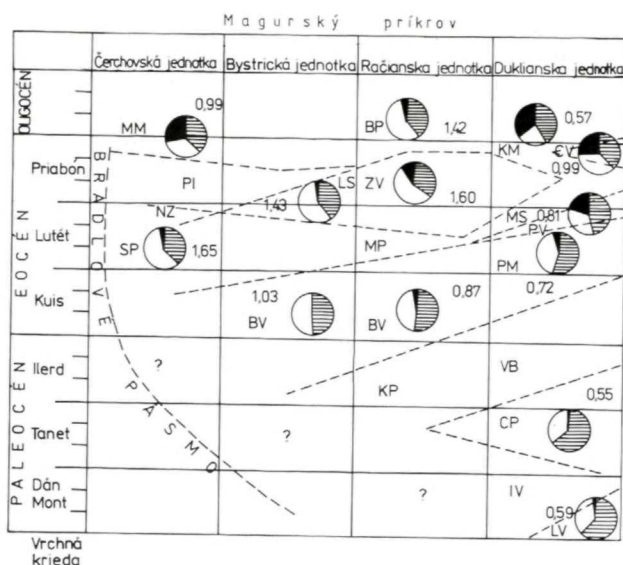
ré vykazujú spoločné zmeny v skúmaných horninách. Predpokladáme, že do značnej miery odrážajú petrogenetické procesy pôsobiace pri vytvorení minerálneho obsahu:

- illit (hydrosfuda) — magnetit — Mg-chlorit — ilmenit,
- kremeň — (kaolinit),
- IM-minerál — smektit — plagioklas,
- kalcit — jarosit — sadrovec — dolomit — (apatit).

Podiely takto určených minerálnych asociácií a ich zmeny v čase a priestore sme doteraz nesledovali, preto ich nemôžeme interpretovať ako indikátory samostatných zdrojových oblastí alebo zvláštnych podmienok sedimentárneho vývoja. Indikujú iba vzájomnú spätosť, ktorá je premenlivá v čiastkových jednotkách. Pravdepodobne však bude možné využiť ich aj na upresnenie podmienok zaplňovania flyšovej panvy. Korelačnú maticu minerálov udáva tab. 2.

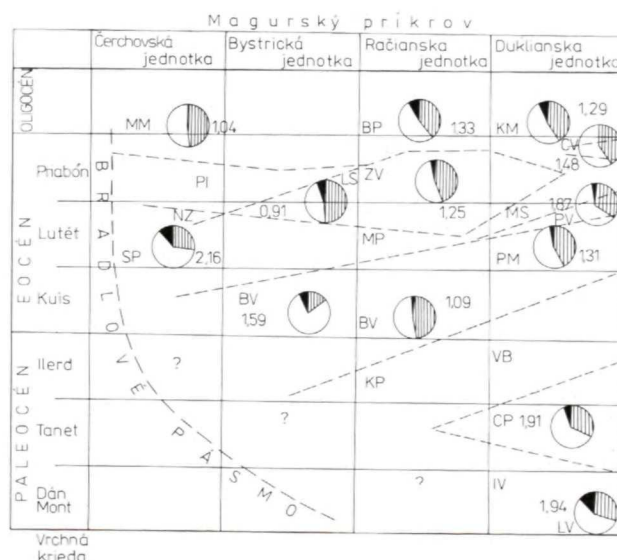
Technologické vlastnosti ílovcov

Ílovce flyša sú prevažne pevné horniny. Po rozpojení pozostávajú najmä z úlomkov nerozpojenej horniny (ílovca, vápneného ílovca, menej často pieskovca), limonitových konkrécií a minerálnych zŕn. Priemerné zvyšky rozpojených hornín na site 2 mm sú: 6,8 %



Obr. 3. Vzájomný pomer ílových, klastických a karbonátových minerálov v ílovcoch čiastkových litostratigrafických jednotiek magurského a duklianskeho príkrovu. Výseče označujú % zastúpenie po prepočte na 100 %. Čierne — karbonáty, biele — klastické minerály (kremeň + živce), šrafované — ílové minerály. Litostratigrafické jednotky: Čerchovská jednotka: SP — strihovský pieskovec, NZ — numulitové zlepenice, PI — pieskovcovo-ílovcový flyš, MM — malcovské menilitové vrstvy; Bystrická jednotka: BV — belovežské vrstvy, LS — lackovské slieň; Račianska jednotka: KP — kremenité pieskovce, BV — belovežské vrstvy, MP — makovické pieskovce, ZV — zlínske vrstvy, BP — brezovské pásmo; Duklianska jednotka: LV — lupkovské vrstvy, IV — inoceramové vrstvy, CP — cergovský pieskovec, VB — pieskovce Veľkého Bukovca, PM — podmenilitové vrstvy, PV — papínske vrstvy, MS — pieskovce Mszanky, CV — cergovský pieskovec, KM — krosnianske menilitové vrstvy. Litostratigrafická schéma podľa Križaniho (1977), upravené.

Fig. 3. Proportions of clay minerals, clastic minerals and carbonates in claystone varieties of lithostratigraphic units of the Magura and Dukla nappes. Circle sectors mean percentual share recalculated to 100 %. Black — carbonate, white — clastic minerals (quartz and feldspar), hatched — clay minerals. Lithostratigraphic unit: Čerchov unit: SP — Strihov sandstone, NZ — nummulitic conglomerate, PI — sandstone/claystone flysch, MM — Malcov menilite beds; Bystrica unit: BV — Beloveža Formation, LS — Lackov marl; Rača unit: KP — quartz arenite, BV — Beloveža Formation, MP — Makovica sandstone, ZV — Zlín beds, BP — Brezová zone; Dukla unit: LV — Lupkov beds, IV — Inoceramus beds, CP — Cergov sandstone, VB — Veľký Bukovec sandstone, PM — Submenilite beds, PV — Papin beds, MS — Mszanky sandstone, CV — Cergov sandstone, KM — Krosno menilite beds.



Obr. 4. Vzájomný pomer ílových minerálov v čiastkových litostratigrafických jednotkách flyša magurského a duklianskeho príkrovu. Výseče označujú % podielu po prepočte na 100 %. Čierne — kaolinit, biele — illit a ílová hydrosfuda, šrafované — smektit a IM-minerál. Označenie čiastkových litostratigrafických jednotiek ako na obr. 3.

Fig. 4. Proportions of clay minerals in lithostratigraphic units of the Magura and Dukla nappes. Sectors of circles mean percentual share recalculated to 100 %. Black — kaolinite, white — illite and hydromuscovite, hatched — IM mixed-layer mineral and smectite. Lithostratigraphic units as in Fig. 3.

rátov (najmä illitu a kaolinitu) vyšší. Z uvedeného plynie, že sitové rozbory neudávajú spoľahlivo obsah psamiticko-aleuritických a ílových minerálov (rozpojenie horniny pre sitové rozbory nie je dokonalé). Je pozoruhodné, že technologicky i mineralogicky variabilnejšie sú tie litostratigrafické jednotky, ktoré obsahujú viac karbonátov a síranov. Významnú pozitívnu koreláciu sme zistili medzi obsahmi klastických minerálov a pevnosťami po vysušení. Ostatné kladné korelačné vzťahy medzi minerálnym zložením a technologickými charakteristikami nie sú dostatočne významné. Pre všeobecne nízku úroveň korelácie sme testovali variačné koeficienty charakteristik, kde sme zistili všeobecne vysokú úroveň korelácie, pričom sa znovu potvrdilo, že zvyšky na sitách sú nezávislé od základných technologických vlastností a väčšinou aj od minerálneho zloženia vzoriek. Možno to vysvetliť tým, že rozdrúžovaním na sitách sa vzorky mineralogicky netriedia a zvyšky na sitách sa mineralogicky iba málo líšia od podsitnej frakcie. Významná korelácia existuje medzi variačnými koeficientmi obsahu smektitu a zvyškov na sitách, čo ukazuje na zadržiavanie montmorillonitového minerálu v nadsitnej frakcii, kde pravdepodobne aglomeruje iné minerálne súčasti. Z uvedeného predpokladáme, že technologické charakteristiky stanovené na čerstvých vzorkách ílovcov nevystihujú ich potenciálne vhodné vlastnosti, ktoré možno na základe vhodného minerálneho zloženia iba predpokladať a ktoré by nadobudli až po dostatočnom odležaní. Ukazuje sa, že technologické vlastnosti stanovené na čerstvých vzorkách ílovcov nie je možné porovnávať s údajmi z nespevnených (tretíhových a kvartérnych) hornín. Preto bude potrebné venovať značnú pozornosť príprave ílovcov na technologické skúšky.

Použiteľnosť ílovcov na rôzne tehliarske výrobky

sme určovali empiricky kvantitatívne na základe nasledujúceho vzťahu:

$$\frac{1 \times N \% + 2 \times ZJV \% + 3 \times MMV \% + 4 \times TVK \%}{100} = X$$

kde N je nevhodná surovina, ZJV — surovina na základné jednoduché výrobky, MMV — surovina na mnohodierované murovacie výrobky, TVK — surovina na tenkostenné výrobky a krytinu, X — empirické technologické klasifikačné číslo.

Výsledky takej klasifikácie sú v tab. 5. Na základe nej sa určila trieda a poradie klasifikácie pre ílovce litostratigrafických jednotiek. Najkvalitnejšie sú ílovce brezovského pásma račianskej jednotky (A), belovežské vrstvy bystrickej jednotky a lupkovské vrstvy duklianskej jednotky (B). Obsahujú potenciálne zdroje keramickej suroviny s vyhovujúcimi technologickými vlastnosťami na tehliarsku výrobu a čiastočne i na výrobu kameniny. Ostatné litostratigrafické jednotky obsahujú iba ílovce menej priaznivých vlastností, z ktorých možno uviesť strihovské vrstvy čerchovskej jednotky, ílovce zlinských vrstiev v račianskej jednotke, ako aj cergovských, papínskych a menilitových vrstiev duklianskej jednotky (C). Ďalšiu klasifikačnú skupinu tvoria malcovské vrstvy čerchovskej jednotky, zlínske vrstvy bystrickej jednotky a podmenilitové vrstvy duklianskej jednotky (D), kde možno očakávať iba použitie na jednoduché základné výrobky. Ílovce cisnianskych vrstiev v duklianskej jednotke sú nevhodné na tehliarsku výrobu (E).

Prognózne hodnotenie

Údaje uvedené v predošlej časti sa využili na kvantifikáciu prognózneho hodnotenia ílovcov v li-

TAB. 5
Technologická klasifikácia ílovcov
Technological classification of claystone

Litostr. jedn.	Počet analýz	TVK	MMV	Vhodnosť v % ZJV	N	Klasif. číslo	Klasif. poradie	Klasif. trieda
1	3	—	33,3	66,7	—	2,33	5	C
2	49	18,4	18,4	2,0	61,2	2,76	12	D
3	8	—	75,0	25,0	—	2,75	3	B
4	9	—	22,2	44,5	33,3	1,89	11	D
5	46	15,2	69,6	10,9	4,3	2,96	2	B
6	20	5,0	45,0	15,0	35,0	2,20	8	C
7	34	44,1	38,2	14,7	3,0	3,23	1	A
8	6	—	66,7	16,7	16,7	2,50	4	B
9	2	—	—	—	100,0	1,00	13	E
10	13	—	15,4	61,5	23,1	1,92	10	D
11	8	—	44,4	33,3	22,2	2,22	7	C
12	8	—	50,0	25,0	25,0	2,25	6	C
13	15	6,7	26,7	33,3	33,3	2,07	9	C

TVK — tenkostenné výrobky a krytina, MMV — mnohodierované murovacie výrobky, ZJV — základné jednoduché výrobky, N — nevhodné.

tostratigrafických jednotkách. Z litologického hľadiska je najvýznamnejší podiel ílovcov (až prachovitých ílovcov) na zložení litofácie, množstvo prítomných karbonátov a tiež minerálne zloženie premietajúce sa do technologickej charakteristiky a variability suroviny. Technologickú charakteristiku (tab. 5) sme doplnili o litologickú, a tak výsledná charakteristika je kombináciou oboch (tab. 6). Hodnotenie sme vykonali na základe empirického prognózneho koeficientu, získaného zo vzťahu:

$$Y = X \frac{\text{ílovce } \%}{\text{pieskovce } \%}$$

kde X je technologické klasifikačné číslo, Y — prognózný koeficient.

Hodnota prognózneho koeficientu je medzi 2,03 (cislanske súvrstvie duklianskej jednotky) a 50,60 (brezovské pásmo račianskej jednotky) a hodnoty sa združujú do piatich intervalov umožňujúcich stanoviť prognózu klasifikáciu ílovcov takto: nad 35 — vysoko prognózne, 25 — 35 — prognózne, 20 — 25 — podmienčne prognózne litostratigrafické jednotky. Hodnoty nižšie ako 20 poukazujú na neprognozovaný vývoj.

Trieda A obsahuje technologicky najpriaznivejší litologický vývoj s vysokým obsahom potenciálnej suroviny na výrobu tenkostenných a mnohodierovaných výrobkov či krytiny, miestami dosahujúcej kvalitu suroviny pre kameninu s prevažne farebným

výpalom. Litologický vývoj sa vyznačuje vysokým podielom ílovcov a vysokou pravdepodobnosťou overenia ložiskových akumulácií (lupkovské vrstvy a ílovce brezovského pásma).

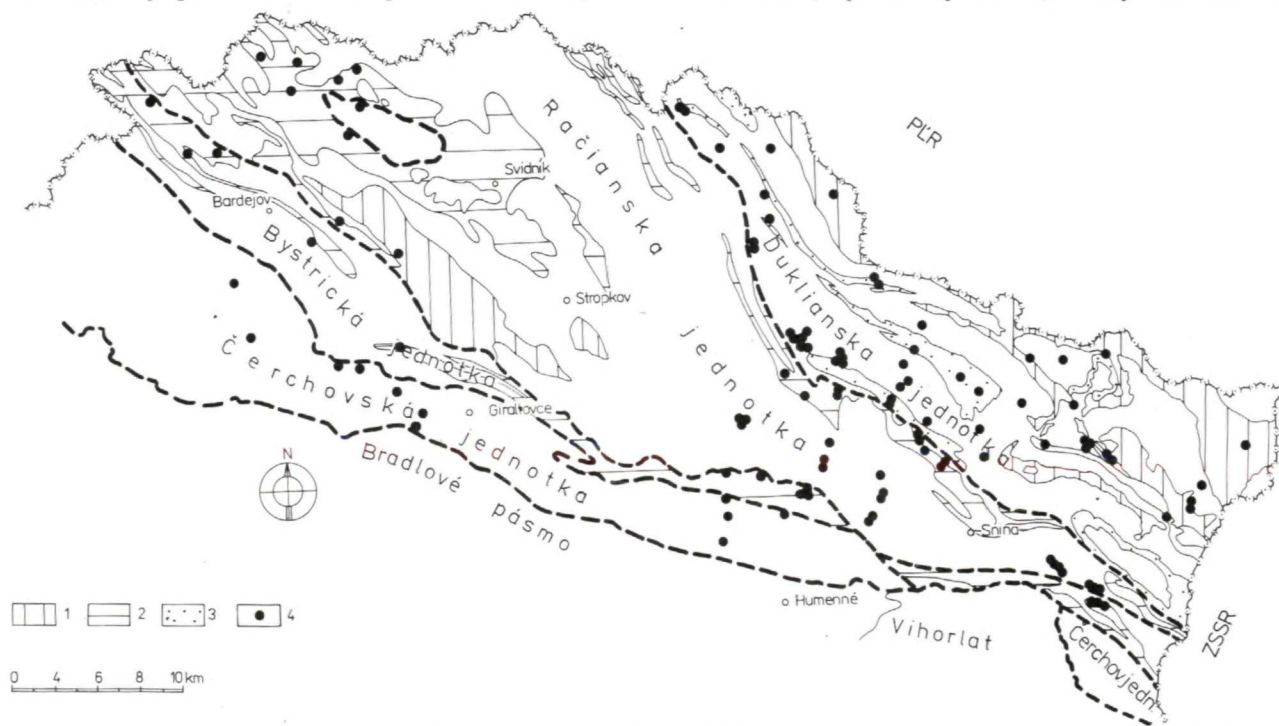
Trieda B obsahuje technologicky vhodnú surovinu s nižším zastúpením potenciálnych kvalít pre tenkostenné výrobky a s vysokým podielom suroviny na mnohodierované výrobky. Vysoké zastúpenie ílovcov bez pieskovcových polôh umožňuje lokalizáciu ložiskových objektov a definíciu prognózných zdrojov.

Trieda C predstavuje vývoj s potenciálnou surovinou na výrobu základných jednoduchých tehliarskych výrobkov. Litologický vývoj tu ešte dovoľuje lokalizáciu ložiskových objektov, preto i prognózných zdrojov suroviny.

Ostatné jednotky a litologické vývoje síce môžu obsahovať surovinu pre keramickú výrobu, ale nedávajú dostatočné údaje na stanovenie prognózných zdrojov. Rozmiestnenie prognózných území uvedených kategórií je na obr. 5.

Záver

Preškúmanie ílovcov flyša magurskej a duklianskej jednotky na východnom Slovensku ukazuje, že poskytujú dostatočné prognózne možnosti na zistenie ložiskových akumulácií keramických, najmä tehliarskych surovín. Zistilo sa ich kvantitatívne minerálne zloženie, v ktorom prevláda illit (hydrosľuda) a kremeň (v prachovej frakcii), ďalej IM-minerál,



Obr. 5. Mapa prognózných zdrojov keramických surovín v ílovcových litofáciách flyša na východnom Slovensku. 1 — trieda A, 2 — trieda B, 3 — trieda C, 4 — lokality odberu vzoriek.

Fig. 5. Prognostic sources of ceramic raw in the East Slovakian Flysch Belt. 1 — class A, 2 — class B, 3 — class C, 4 — sampled locality.

TAB. 6
Klasifikácia prognózných zdrojov
Classification of prognostic sources

Litostr. jedn.	Klasif. č. technol.	Litologické zloženie v %		Prognóz. číslo	Klasif. poradie	Klasif. trieda
		ílovce	pieskovce			
1	2,33	88	12	17,09	7	
2	1,76	88	12	12,91	10	
3	2,75	91	9	27,81	4	B
4	1,89	78	22	6,70	12	
5	2,96	91	9	29,93	3	B
6	2,20	78	22	7,80	11	
7	3,23	94	6	50,60	1	A
8	2,50	94	6	39,17	2	A
9	1,00	67	33	2,03	13	
10	1,92	88	12	14,08	9	
11	2,22	91	9	22,45	5	C
12	2,25	88	12	16,50	8	
13	2,07	91	9	20,93	6	C

smektit, karbonáty, kaolinit a sírany (jarosit a sadrovec). Distribúcia a vzájomné vzťahy ukazujú, že minerály majú prevažne klastický pôvod, čo je v súlade s doterajšími poznatkami. Kvantitatívne dáta dopĺňajú doterajšie poznatky o pravdepodobných zdrojových oblastiach flyša a bude ich možné využiť na bližšiu charakteristiku zdrojových oblastí a podmienok akumulácie sedimentov. Smerom do mladších litostratigrafických úrovní rastie mineralogická variabilita a obsah karbonátových minerálov.

Na základe minerálneho zloženia sa posudzovali technologické dáta získané z povrchových vzoriek. Vzájomné korelácie sú tu premenlivé a poukazujú na špecifické vlastnosti ílovcov flyša, kde technologické charakteristiky z čerstvých vzoriek neudávajú ich potenciálne vhodné vlastnosti, ktoré možno určiť až po odležaní a rozpojení horniny. Preto ani sitové rozbery nezohľadňujú minerálne zloženie dobre a jednotlivé frakcie sa mineralogicky netriedia.

Technologické charakteristiky sa využili na kvalitatívne hodnotenie litologického vývoja a jeho rozdelenie na kvalitatívne triedy. Technologické dáta doplnené o kvantitatívne údaje litologickej charakteristiky umožnili kvantifikovať aj prognózu nádejnosť jednotlivých.

Ílovcové litofácie magurskej a duklianskej jednotky obsahujú prognózne zdroje keramických surovín, ktoré možno zatriediť do troch kategórií. Najvyššiu kategóriu predstavujú ílovce lupkovských vrstiev duklianskej jednotky a brezovského pásma račianskej jednotky, ktoré pravdepodobne obsahujú ložiskové akumulácie suroviny vhodnej na tenkostenné tehliarske výrobky a na krytinu. Určitá časť suroviny sa hodi aj na kameninu s farebným výpalom (azda miestami i svetlejšim). Strednú kategóriu prognóznosti reprezentujú ílovce belovežských vrstiev račianskej i bystrickej jednotky, pravdepodobne vhodné na mnoho-

dierované murovacie výrobky a čiastočne i na tenkostenné tehliarske výrobky. Litologický vývoj tu umožňuje identifikáciu ložiskových akumulácií. Podmienčne prognózne sú ílovce papínskych vrstiev a menilitových vrstiev duklianskej jednotky, kde očakávame kvalitu iba pre jednoduché výrobky. V ostatných litostratigrafických jednotkách sú síce polohy vhodných ílovcov, ale bez podstatného prognózneho významu.

Podakovanie. Autori vyslovujú podakovanie RNDr. Júlii Varcholovej, ktorá spolupracovala pri zhodnotení podstatnej časti územia.

Literatúra

- Čičel, B., Ďurkovič, T. 1965: Mineralogical-petrographical composition of East Slovakian Flysch claystones. *Geol. Zbor. SAV*, 16, 95–112.
- Ďurkovič, T. 1966: East Slovakian Flysch sediments. *Zbor. geol. Vied. Západ. Karpaty*, 6, 107–154.
- Ďurkovič, T. 1969: Mineralogický a geochemický výskum ílovcov dukelskej jednotky. *Geol. Práce*, 49, 63–90.
- Ďurkovič, T. 1974: Chemical composition of the Magura and Dukla unit shales (East Slovakian Flysch). *Západ. Karpaty, Sér. Mineral. Petrogr. Geochem. Lož.*, 1, 119–136.
- Ďurkovič, T., Koráb, T. 1974: Relationship between Magura and Dukla units from sedimentological aspects. *Proc. 10th Congr. KBGA, Sedimentology*, 65–71.
- Koráb, T., Ďurkovič, T. 1973: Sedimentológia a paleogeografia podmenilitových vrstiev duklianskej jednotky. *Geol. Práce, Spr.*, 60, 85–119.
- Koráb, T., Ďurkovič, T. 1978: Geológia dukelskej jednotky (flyš východného Slovenska). *Manuskript — GÚDŠ Bratislava*, 194 s.
- Leško, B., Samuel, O. 1968: Geológia východoslovenského flyšu. *Bratislava, SAV*, 245 s.
- Richterová, L., Hrinko, V., Barkáč, Z. 1985: Záverečná správa a výpočet zásob Bardejov — okres, tehliarske suroviny, vyhľadávací prieskum. *Manuskript — GP Spišská Nová Ves*, 165 s.
- Varcholová, J., Varga, I., Hrinko, V. 1985: Záverečná správa a výpočet zásob Humenné — štúdia, tehliarske suroviny. *Manuskript — GP Spišská Nová Ves*, 116 s.

Quality and prognostic assessment of flysch claystone in NE Slovakia for use in ceramic industry

Mineral resources of ceramic raw in the East Slovakian flysch belt are hitherto represented by brick-clay of Quaternary age. However, potential source of ceramic raw may be in certain lithological types of flysch sequences. With the aim to assess their prognostic value, the lithological composition, mineralogy and basic technological properties have been investigated within a pioneering study.

Existing data on mineral composition of flysch claystone in the area are based on semiquantitative X-ray data and wholerock chemistry (Koráb, Ďurkovič, 1978). Accordingly the main knowledge is as follows:

1) Flysch claystone contains clay minerals derived from the same source as have the clastic constituents in arenites, i. e. of clastic provenience.

2) Claystone varieties display low chemical maturity and the prevailing clay mineral is illite, less I/M mixed-layer minerals and kaolinite.

3) The carbonate content of claystone progressively increases from older into younger lithostratigraphic levels.

4) According to similar mineral composition, sediments of the Magura and Dukla unit might have originated under the same conditions and probably even in a single basin.

5) Sedimentary structures in flysch claystone do not carry information on paleotransport direction what could be detected only from the alternating arenites.

Regional and lithostratigraphic changes of mineralogy and technological properties have been investigated from 60 samples analyzed for quantitative mineralogy and 221 samples for technological tests. Sampling covered partial units in the Magura and Dukla nappes and the obtained results allow to judge on the influence of mineral composition on technology and to create base for prognostic assessment of flysch claystone as raw for ceramic industry.

Mineral composition

Claystone of the outer flysch displays monotonous mineral composition in which arenitic and clay minerals have roughly the same proportions (40 : 60) with fluctuating admixture of carbonates. Higher contents of „clastic“ grains (quartz, feldspar and accessories) occur in claystone alternating in thin layers with dominating sandstone bodies (Strihov sandstone, Zlín Formation) amounting there about 70 %.

The average mineral composition of claystone in single lithofacial units is in Tab. 1. Illite and hydromuscovite prevails among clay minerals whereas contents of I/M mixed-layer mineral and smectite are lower and that of kaolinite the smallest. „Clastic“ grains are composed, beside accessories (apatite, ilmenite, magnetite), of quartz and plagioclase (albite to oligoclase up to An_{15}). K-feldspar is very rare (microcline) and its content is low. Calcite prevails among carbonates however somewhere the higher dolomite content is peculiar, namely in claystone layers included in sandstone bodies. The content of calcite positively correlates with sulphate content (jarosite and gypsum).

Claystone varieties in the Čerchov unit of the Magura

nappe are characterized by gradually increasing content of carbonates and sulphates from lower to higher lithostratigraphic levels. The sum of clay minerals decreases in the same direction together with average contents of illite and hydromica whereas smectite contents increase slowly together with I/M mixed-layer mineral. Simultaneously, also the total mineralogical variability is gradually higher upwards.

Similar changes and trends are characteristic also for the Bystrica unit, namely this accounts for „clastic“ minerals and carbonates. To the contrary with the previous unit, clay minerals are contained in gradually higher amounts upwards and this is namely valid for illite and hydromica. Changes in contents of smectite and I/M mixed-layer mineral are less pronounced. The total mineralogical variability increases there upward again.

Claystone lithofacial members of the Rača unit display increasing contents of „clastic“ minerals from older to younger levels. To the contrary, the carbonate content fluctuates only moderately. Higher amounts of „clastic“ minerals are compensated upwards by decreasing sum of clay minerals with the exception of kaolinite which is present in gradually higher contents. Only small changes may be detected in the behaviour of the total mineralogical variability.

The Dukla unit is characterized by increasing carbonate content of claystone from the older towards the younger levels. Contents of „clastic“ minerals decrease in the same way together with the sum of clay minerals whereas the total mineralogical variability progressively increases.

If changes in mineral composition of claystone of single lithostratigraphic levels within subunits of the flysch are reflecting changes in the sedimentation regime and dynamics of the flysch basin together with changes in the composition of source areas, then such trends may similarly be explained also in lateral sense across the flysch belt. Changes in mineral composition demonstrate that claystone of the roughly same stratigraphic level represent, from internal subunits of the Magura nappe outwards, gradually more distant lithological developments characteristic of growing distance from the basin margins. This is mainly reflected in the gradually decreasing contents of „clastic“ minerals and increasing contents of clay minerals from which but kaolinite displays opposite trend indicating the proximity of source area. In the same sense also the total mineralogical variability is diminishing (from the Čerchov unit into the Rača one whereas a slightly higher variability of the Dukla unit may carry indication of already an external, or lateral, source).

Proportions of „clastic“ and clay minerals with carbonates are in Fig. 1, proportions of clay minerals in Fig. 2, trends of mineral composition are illustrated by Figs. 3 and 4.

On the base of correlation coefficients also mineral parageneses of claystone have been defined (Tab. 3):

- 1) illite (+ hydromuscovite) — magnetite — Mg-chlorite — ilmenite — (kaolinite)
- 2) quartz — (kaolinite).

- 3) I/M mixed-layer mineral — smectite — plagioclase,
- 4) calcite — jarosite — gypsum — dolomite — (apatite).

Technological properties

Claystone varieties of the flysch belt mostly are consolidated earths with relatively high amounts of oversizes over 2 mm screen (after disintegration) composed of not disintegrated rock fragments (frequently calcareous). The slightly higher to high but disseminated carbonate content (calcite) does not create nodules. Technological assessment and classification were made according to the requirements of Czechoslovak state standard ČSN 72 1564 and results show that claystone in the Čerchov, Bystrica and Rača units display physical properties fulfilling requirements for 2nd and 3rd groups of brick-clay with possibility to use it as raw for multi-perforated masonry products (3 . 5 CDm to CD-INA) and thin-walled ceiling products. In some parts this claystone achieves the quality required for stoneware of mostly coloured firing. Claystone of the Dukla unit mostly achieves the 1st and 2nd class of brick-clay with possible use for basic and simple masonry brick (CP and CDm).

Statistical correlations prove that technological properties (strength values as well as drying and firing shrinkage coefficients) display significant mutual dependence but only weak correlations with the mineral composition and mechanical texture (the last obtained from fresh disintegrated samples). This feature may be explained by generally high variability of technological quality and by high amounts of screening oversizes. The last quality indicates that disintegration on sieves does not induce mineral separation and hence the mineral composition of oversize residuals is the same as that of undersizes. The only significant positive correlation has been found between the content of "clastic" minerals and drying strength (measured as tensile bending strength). The correlation matrix in question is in Tab. 4.

Contrary to the obtained qualitative technological indices, testing of correlations between variation coefficients of the same values disclosed significant positive correlations between mineralogy and technological quality. The independent distribution pattern of the oversize fraction however was again confirmed and this is true not only for independence on technology but mostly even on mineral composition. Hence the obtained technological qualities

from disintegrated but fresh ("immature") samples do not indicate the potentially appropriate quality what may be deduced from extraordinarily favourable mineral composition. Mechanical textures found from disintegrated but even coarse immature samples show that the oversize fraction always has the same mineralogical composition as the undersize and the potential quality of raw may be gained but after appropriate maturation.

Prognostic assessment

For a prognostic assessment of flysch claystone also the lithological composition of single partial units has been taken in account beside its mineralogy and technological quality. From this point of view highest importance has the claystone/sandstone ratio in a partial unit together with the share of carbonates. Introduction of these data into the prognostic evaluation allowed to obtain final prognostic classification (Tab. 6) expressing combination of technological and lithological aspects. Accordingly, the flysch claystone developments are classified into three prognostic classes.

Class A represents the most advantageous claystone sequence both for technology and lithology. This raw appears as potential source for multi-perforated masonry and other thin-walled brick products achieving even the quality of stoneware raw. The respective units are the Lupkov beds of the Dukla unit and claystone of the Brezová zone in Rača unit.

Class B consists of claystone raw mostly fulfilling technical requirements for multi-perforated masonry brick occurring in sequence where the lithology allows the localization and definition of deposit size extent. The respective units are the Beloveža Formation both in Bystrica and Rača partial tectonic units.

Class C is represented by such lithotypes and technological qualities which potentially allow to localize deposits of the raw appropriate for basic and simple brick products and, in a lesser extent, probably also to find raw for higher level products. The lithology there probably still allows the localization of deposits. The class is represented by Papín and Menilite beds of the Dukla unit.

In spite that other claystone sequences could locally contain appropriate brick-clay raw, their general lithology and the average technological quality do not allow to count with accumulations of deposit size.