

Stopové prvky v ílových mineráloch ako indikátory geologických procesov v sedimentoch permu severného gemerika

VLADIMÍR ŠUCHA, JÁN MEDVEĎ

Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta, 9, 814 73 Bratislava

(Doručené 26. 6. 1989, revidovaná verzia doručená 9. 10. 1989)

Trace elements in clay minerals as indicators of geological processes in the Permian sediments of the North Gemericum, Eastern Slovakia

Clay fraction from pelitic to aleurite sediments of the Permian in the northern Gemericum has been analysed using optical emission spectroscopy. Sixteen trace elements have been determined in clay fraction. These were compared with contents of trace elements in whole rock samples. We have ascertained distinct tendency of concentration in clay minerals, above all for V and Mo. The necessity of separation from non-clay source have been confirmed for boron. We can state that sediments of the northern Gemericum originated under conditions, which were different in the Upper and Lower Permian respectively. The influence of the environment with higher salinity manifested more distinctly in the Upper Permian. In spite of the fact that source material for the origin of the Permian sediments was probably the same, the transport length was different in the Upper and Lower Permian respectively.

Úvod

Štúdium stopových prvkov má nezastupiteľný význam pri poznávaní geochemie geologických procesov najmä pre schopnosť mnohých stopových prvkov citlivo reagovať na zmeny v horninovom systéme. Keďže podobné vlastnosti sa pripisujú aj ílovým minerálom, môžeme sledovaním obidvoch týchto indikátorov posudzovať priebeh procesov v geologickom cykle.

V tejto práci sledujeme distribúciu stopových prvkov a ich vzájomné vzťahy v pelitických až aleurolitických horninách permu severného gemerika. Naším cieľom bolo sledovať vzťah medzi horninou a ílovou frakciou z hľadiska koncentrácie stopových prvkov, porovnať súvrstvia spodného a vrchného permu a pokúsili sme sa aj bližšie ozrejmiť genézu sedimentov v tejto oblasti.

Geologická pozícia

Zaoberali sme sa predovšetkým vzorkami pelitických sedimentov, zriedkavejšie aleurolitov severogemerického permu, konkrétne krompašskej skupiny (Bajaník et al., 1981), ktorá sa delí na tri základné súvrstvia. Novoveské prislúcha vrchnému permu a petrovohorské s knolským tvoria spodný perm. Podrobné litostratigrafické členenie tejto oblasti spracoval Novotný a Mihál (1987). Litologická náplň vrchného a spodného permu je rozdielna. Vo vrchnom permu – v novoveskom súvrství – prevládajú jemné sedimenty, ktoré v bielovodských vrstvách sprevádzajú aj evapority. Spodnopermské sedimenty tvorí hrubší klastický materiál (zlepence, brekie, pyroklastiká, menej prachovce).

Väčšina študovaných vzoriek pochádza z vrtných jadier vrto Uránového prieskumu a Geologického prieskumu Spišská Nová Ves (RHV-5, RHV-6, RHV-8, RHV-15, 1018, 1111, SM-2, GP-13), ďalej z haldy štôlne 30 (Malý Muráň) a zo šachtice 109 (Poráč). Povrchové vzorky (odoberané len doplnkovo) pochádzajú z oblasti Krompách, Petrovej hory, Kurtavej skaly a Richnavy.

Metódy štúdia stopových prvkov v ílovej frakcii

Študovali sme len frakciu menšiu ako 2 mikrometre, aby sme zamedzili skresleniu výsledkov vplyvom neílových minerálov. Frakciu sme separovali klasickou sedimentačnou metódou vo valcoch s destilovanou vodou.

Stopové prvky sme stanovili metódou optickej emisnej spektroskopie (OES). Použili sme nový analytický postup vypracovaný na našom pracovisku v spolupráci s GÚ UK (Medveď et al., 1989). Vzorky ílových minerálov obsahujú rôzne viazanú vodu, preto ich bolo treba vopred vyžehať pri 600 °C po dobu 2 hodín. Aby sa eliminoval vplyv variability chemického zloženia, najmä prvkov alkalických kovov, vyžehané vzorky sa riedili spektrochemickou prímiesou – grafitovým práškom SU-602 a Li_2CO_3 – v pomere 3 : 6 : 1. Vzorky zhomogenizované spektrochemickou prímiesou obsahujúcou zlúčeniny porovnávacích prvkov Ge, Pd a Eu s koncentráciou 1 000 ppm (prepočítané na prvky) sa plnili do špeciálnych nosných elektród so stredným výstupkom SU-219. Ako protielektrody sa použili elektródy SG-359. Uvedené typy elektród a spektrochemická prímies zabezpečujú stabilné podmienky budenia spektier po celý čas vypa-

vania sa vzorky (nedochádza k vyhadzovaniu vzoriek z krátera elektródy a putovaniu plameňa po obvodu protielektródy).

Spektrá vzoriek spolu so syntetickými kalibračnými štandardmi sa snímali na mriežkovom spektrografe PGS-2 po dobu 90 s. Ako zdroj budenia spektier slúžil oblúk jednosmerného prúdu pri anodickej polarizácii nosnej elektródy s intenzitou 6 A (generátor UBI-2).

Analytické čiary stanovovaných stopových prvkov sa volili tak, aby zaručovali čo najlepšiu reprodukovateľnosť a dôkazuschopnosť. Sčernania príslušných spektrálnych čiar sa merali mikrofotometricky a previedli sa na hodnoty Y ($\log I$) pomocou kalibračných kriviek emulzie. Tie sa konštruovali pre vlnové dĺžky 250, 300, 350, 450 nm na základe výsledkov získaných z predbežných kriviek. Kalibračné analytické krivky sa zostrojovali v súradniciach Y versus $\log C$. Snímkovalo sa v ultrafialovej a viditeľnej oblasti.

Presnosť stanovenia vyjadrená relatívnou štandardnou odchýlkou sa vypočítala z výsledkov paralelných meraní vykonaných na 40 vzorkách ílovej frakcie – pohybuje sa okolo $\pm 10\%$.

Správnosť analytických výsledkov sa kontrolovala analýzou štandardnej referenčnej vzorky KK (kaolinit Karlove Vary). Okrem toho sa pri niektorých prvkoch (Mn, Cu, Sr) urobili kontrolné analýzy metódou AAS. V obidvoch prípadoch možno konštatovať pomerne dobrú zhodu výsledkov, takže použitá spektrochemická metóda poskytuje spoľahlivé výsledky, ktoré možno výhodne využiť pri štúdiu ílových minerálov, resp. s nimi spätých geologických procesov.

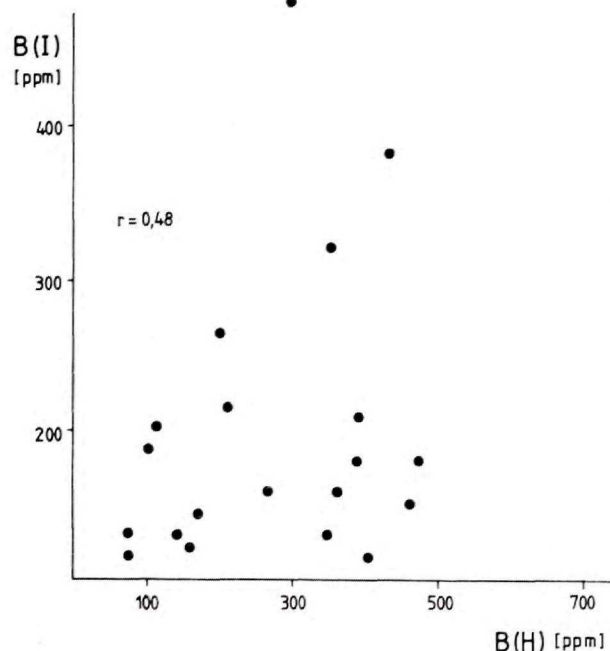
Distribúcia stopových prvkov v ílovej frakcii

V ílovej frakcii, ktorá bola zložená prevažne z illitu, menej z chloritu, sme sledovali distribúciu 15 stopových prvkov.

Podmienky sedimentácie najlepšie odráža B, Ga, Sr, prípadne Zn. Z nich sa pravdepodobne najviac pozornosti venuje bór (Reynolds, 1965; Cody, 1971; Akulšina, 1971; Kraus, 1975; Bouška a Pešek, 1982; Čurlík et al., 1984; Schreier, 1988). Rôzne, často aj protichodné, sú názory predovšetkým na jeho úlohu indikátora salinity. Myslíme si, že na základe viacerých prác, najmä experimentálnych, nie je potrebné pochybovať o vplyve salinity na obsah bóru v íloch, osobitne illitických. Treba však zohľadniť aj iné faktory, ktoré jeho obsah ovplyvňujú. Je to predovšetkým pôvod ílového materiálu, jeho zrnitosť, podmienky zvetrávania a tiež prítomnosť organickej hmoty. Dôležité je tvrdenie Codyho (1971), že väčšina bóru získaného v jednom sedimentačnom cykle sa zachováva aj v ďalších cykloch. Podobne aj Dunoyer de Segonzac a Hickel (1972) pozorujú zachovávanie sa bóru v illite aj v podmienkach anchimetamorfózy. Opodstatnenosť takéhoto tvrdenia podporuje aj skutočnosť, že bór je pevne viazaný v illite, konkrétne v jeho tetraedrickej sieti (Stubican a Roy, 1962). Z nej môže byť

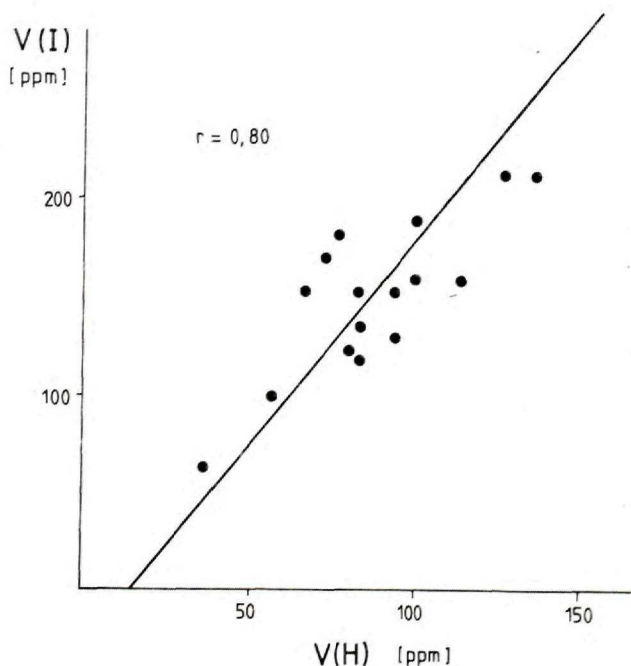
vytesnený len pri extrémnych podmienkach (metamorfóza). Dunoyer de Segonzac a Hickel (1972) zároveň upozorňujú na nebezpečenstvo nepredvídateľného vplyvu prínosu vulkanického materiálu na obsahy bóru.

V študovaných vzorkách sa pri porovnaní obsahu bóru



Obr. 1. Vzťah medzi obsahom bóru v ílovej frakcii a v celej hornine.

Fig. 1. Relation between content of boron in clay fraction and the whole rock.



Obr. 2. Vzťah medzi obsahom vanádu v ílovej frakcii a v celej hornine.

Fig. 2. Relation between content of vanadium in clay fraction and the whole rock.

v celej hornine a v ílovej frakcii (obr. 1) prejavila veľmi nízka korelácia (0,48), hoci logicky by sme mohli predpokladať koreláciu značne vyššiu, ako je tomu napríklad pri vanáde (obr. 2). Myslíme si, že túto nízku koreláciu spôsobujú už spomenuté faktory, ako aj prítomnosť turmalínu v študovaných horninách (Rojkovič, 1967). S tým súvisí aj nízka hodnota koeficientu koncentrácie bóru (tab. 1). Priemerný obsah bóru sa výrazne líši, pre spodný perm predstavuje hodnotu 163 ppm, pre vrchný perm 245 ppm (tab. 1). Pozoruhodný je aj rozdiel v hodnote pomeru B : Ga. Pre vrchný perm je to 10 a pre spodný perm 5,5.

Gálium, ako ďalší prvok schopný podľa viacerých autorov (Kraus, 1973; Akulšina, 1971; Schreier, 1988) odrážať faciálne podmienky, je prítomné vo vrchnom perme aj v spodnom perme približne v rovnakej koncentrácii (tab. 1).

TAB. 1

Priemerný obsah stopových prvkov a koeficienty ich koncentrácie v ílovej frakcii

Mean content of trace elements and their concentration coefficient in clay fraction

Prvok	Priemerný obsah		Koeficient koncentrácie	
	vrchný perm	spodný perm	vrchný perm	spodný perm
B	245	163	0,80	0,68
V	153	140	1,80	1,58
Ga	28	31	—	—
Ba	340	348	—	—
Mn	116	86	—	—
Zr	88	92	0,32	0,35
Y	26,8	36	0,73	0,88
Sc	4,2	4,6	0,28	0,52
Cr	67	78	—	—
Sr	62	70	0,72	1,23
Ni	28	34	—	—
Cu	17	22	0,44	0,37
Pb	9,6	8,9	0,60	0,44
Mo	6	5,8	2,72	4,22

Koeficient vypočítaný ako pomer obsahu prvku v ílovej frakcii a v celej hornine.

Stroncium síce dosahuje približne rovnakú priemernú koncentráciu v obidvoch častiach permu, ale koeficient koncentrácie je v spodnom perme oveľa vyšší ako vo vrchnom. Podľa nášho názoru tu nejde o prípad, že by sa v spodnopermských sedimentoch stroncium viazalo výraznejšie na ílovú frakciu ako vo vrchnom perme. Táto väzba je s najväčšou pravdepodobnosťou rovnaká, ale vo vrchnopermských sedimentoch existuje výrazný zdroj stroncium, ktorým sú evapority. Ide o podobný prejav vplyvu neílovej zložky, ako sme to pozorovali pri bore. Výrazný obsah stroncium v evaporitických polohách v tejto oblasti stanovil Kvaček a Novotný (1966).

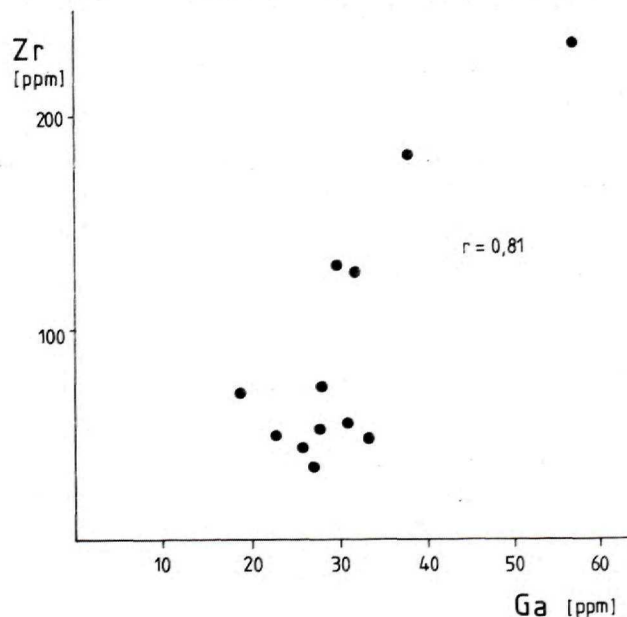
Vanád, nikel, chróm, meď, prípadne bário sa viažu predovšetkým na materské horniny a poskytujú informácie o zdrojových horninách, z ktorých ílové materiály

vznikli. Vanád sa značne koncentruje v ílovej frakcii, o čom svedčí koeficient koncentrácie (tab. 1). Výrazný rozdiel v priemernej hodnote obsahu vanádu v íloch medzi spodným a vrchným permom nebol zistený. Pozoruhodná je však značná korelácia medzi obsahom vanádu v hornine a v ílovej frakcii (obr. 2). Dokazuje, že väčšina vanádu je sústredená v ílovej frakcii a v hornine sa nenachádza iný zdroj vanádu.

Z ostatných analyzovaných prvkov sa v ílovej frakcii výraznejšie koncentruje ešte molybdén. Lantán, aj napriek určitým predpokladom, sa v ílovej frakcii našich vzoriek prakticky nekonzcentruje. Jeho obsah je vo väčšine prípadov pod medzou stanovenia. Priemerné obsahy niklu, chrómu, meď a bária nevykazujú výraznejšie rozdiely medzi spodným a vrchným permom, možno teda predpokladať zhodu zdrojových hornín pre sedimenty spodného a vrchného permu (Kraus, 1975, 1986).

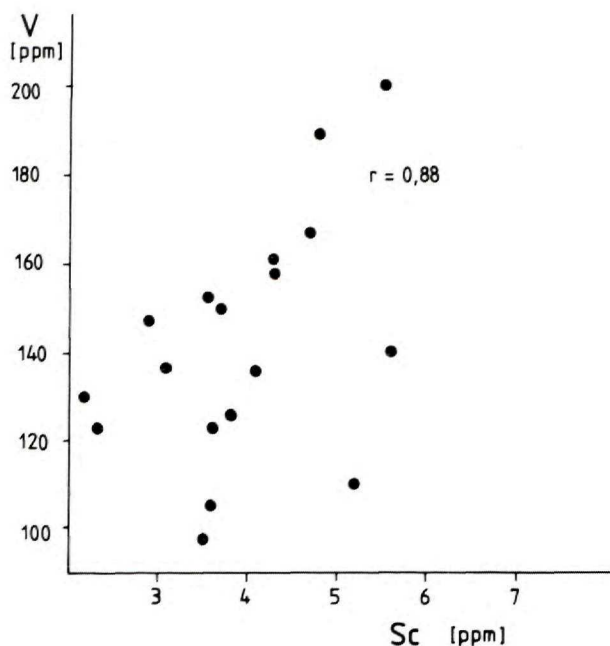
Vzájomné vzťahy medzi prvkami

Medzi jednotlivými analyzovanými prvkami sme sledovali vzájomné vzťahy a väzby pomocou jednoduchšej lineárnej regresie a opísali sme ich korelačným koeficientom (hladina významnosti 96 %). Vypočítali sme korelačnú maticu pre všetky prvky celého permu a aj pre spodný a vrchný perm oddelene. Je zaujímavé, že pri spojení súborov predstavujúcich vrchný a spodný perm do jedného celku sa prakticky všetky významnejšie korelačné vzťahy porušili, čo sa prejavilo znížením hodnôt korelačných koeficientov. Výnimku tvorí vzťah medzi obsahom Ga a Zr, ktorý predstavuje hodnotu 0,81 pre spodný perm (obr. 3) a 0,54 pre vrchný perm. Najvyššie



Obr. 3. Korelačný vzťah medzi obsahmi gália a zirkónia v ílovej frakcii spodného permu.

Fig. 3. Correlation between content of gallium and zirconium in clay fraction of Lower Permian.



Obr. 4. Korelačný vzťah medzi obsahmi skandia a vanádu v ílovej frakcii vrchného permu.

Fig. 4. Correlation between contents of scandium and vanadium in clay fraction of Upper Permian.

korelačné koeficienty medzi stopovými prvkami v ílovej frakcii vrchného permu (obr. 4) boli vypočítané pre dvojice: B – Sr (0,62), Ni – Zr (0,78), V – Sc (0,88). Pre spodný perm sú to dvojice Ba – Mn (0,90), Pb – Cu (0,71), Pb – Sr (0,80), Ga – Zr (0,81), Mo – Y (0,74).

Kraus (1986) porovnal korelačné vzťahy medzi prvkami analyzovanými v kaolinitoch kôry zvetrávania a u kaolinitových ílov odobratých v sedimentačnom bazéne, ale preukázateľne pochádzajúcich z tejto kôry zvetrávania. Prakticky ani v jednej dvojici prvkov sa významný korelačný koeficient nezachoval, čo umožňuje aj nám vysvetliť korelačný nesúlad medzi vrchným a spodným permom gemerika nerovnakou dĺžkou transportu.

Diskusia a závery

Zistilo sa, že v sedimentoch gemerika na ílovú frakciu sa výrazne viaže vanád a molybdén. Naopak lantán sa na ílovú frakciu prakticky neviaže. Výrazná väzba bóru a stroncia na ílové minerály (predpokladali sme ju podobne ako pri vanáde) sa neprejavila, lebo bola zastretá prítomnosťou neílových zdrojov týchto prvkov v hornine.

Najvýraznejší rozdiel v priemernom obsahu sme zistili u bóru. Výrazne zvýšený obsah bóru vo vrchnom permu (245 ppm) oproti spodnému permu zapríčinilo podľa nášho názoru zvýraznenie salinity prostredia sedimentácie. Značne vyššie hodnoty pomeru B : Ga vo vrchnom permu rovnako indikujú morské prostredie a vzdalovanie sa prostredia akumulácie sedimentu od zdrojovej oblasti (Akuššina, 1971). Spomenuté fakty naznačujú nesú-

lad v dĺžke transportu v spodnom a vrchnom permu. Túto skutočnosť podporuje tiež rôznosť dvojíc s významnou koreláciou pre oba permské súboru. Prakticky ani jedna dvojica s významnou koreláciou nie je pre spodný a vrchný perm totožná. Ak si zároveň uvedomíme, že také prvky ako V, Ni, Cr, Cu, Ba, ktorých obsahy sú približne rovnaké a svedčia o zhodnosti zdrojových hornín, nemôžeme stratu významných korelácií vysvetliť inak ako nerovnakou dĺžkou transportu.

Je dosť možné, že pri detailnejšom štúdiu ešte väčšieho množstva vzoriek rozdelených do súborov pre jednotlivé súvrstvia spodného a vrchného permu by sme dostali kontrastnejšie výsledky. No aj na základe predložených výsledkov možno o sedimentoch permu severného gemerika povedať, že podmienky vzniku sedimentov boli v spodnom a vrchnom permu odlišné, s výrazným vzrastom salinity prostredia vo vrchnom permu, ďalej, že zdrojový materiál, ktorý bol pravdepodobne zhodný, prekonal dlhší transport pri formovaní sedimentov vrchného permu.

Podakovanie. Za cenné rady pri diskusii o výsledkoch a za prečítanie textu ďakujeme prof. I. Krausovi. Za vykonanie kontrolných analýz metódou AAS ďakujeme Ing. E. Martiny a v neposlednom rade patrí naša vďaka pani H. Beličkovej za veľké množstvo práce pri analýzach vzoriek.

Literatúra

- Akuššina, E. P. 1971: Veščestvennyj sostav glinistoj časti porod paleozoja Sibirskej i Russkoj platform i jeho evolucija. *Moskva, Nauka*.
- Bajaník, Š., Vozárová, A. a Reichwalder, P. 1981: Litostratigrafická klasifikácia rakoveckej skupiny a mladšieho paleozoika. *Geol. Práce, Spr.*, 75, 27–55.
- Bouška, V. a Pešek, J. 1982: Boron in the Permo-Carboniferous aleuropelites of the Bohemian Massif, Czechoslovakia. *9th Conf. on Clay Miner. and Petrol. Zvolen 1982*, 209–216.
- Cody, R. D. 1971: Adsorption and the reliability of trace elements as environment indicators for shales. *J. sed. Petrology*, 41, 2, 461–471.
- Čurlik, J., Veselský, J. a Forgáč, J. 1984: Geochemia bóru v horninách severogemerického permu v oblasti Novoveskej Huty. *Acta montana (Praha)*, 68, 87–96.
- Dunoyer de Segonzac, G. a Hickel, D. 1972: Cristallochimie des phengites dans les quartzites micacés métamorphiques du Permo-Trias des Alpes Piémontaises. *Sci. Géol. Bull.*, 25, 4, 201–229.
- Kraus, I. 1973: Možnosti mineralogicko-geochemického štúdia ílových sedimentov v neogénnych panvách Západných Karpát pri riešení ich genézy. *6th Conf. on Clay Miner. and Petrol., Praha 1973*, 229–243.
- Kraus, I. 1975: Distribúcia mikroprvkov v íloch neogénnych panví Západných Karpát. *Nauka o Zemí, Sér. Geol.*, 9, 167 s.
- Kraus, I. 1989: Kaolíny a kaolinitové íly Západných Karpát. *Západ. Karpaty, Sér. Mineral., Petrogr., Geochem., Metalogen.*, 13, s. 288.
- Kvaček, M. a Novotný, J. 1966: Příspěvek ke geochemii slezských a slovenských sedimentárních sádrovců a anhydritů. *Sbor. Geol. Věd, Technol., Geochem.*, 7, 217–229.
- Medved, J., Plško, E., Martiny, E. a Šucha, V. 1989: Spektrochemické stanovenie vďajších a stopových prvkov v ílových mineráloch. *Geol. Zbor. Geol. carpath. (v tlači)*.
- Novotný, L. a Mihál, F. 1987: Nové litostratigrafické jednotky v krompašskej skupine. *Mineralia slov.*, 19, 97–113.
- Reynolds, R. C. 1965: The concentration of boron in Precambrian seas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29, 1–16.
- Schreier, Ch. M. 1988: Geochemie und Mineralogie oberkretazischer und alttertiärer Pelite der östlichen Wüste Ägyptens und ihre geologische Interpretation. *Berliner geowiss. Abh.* 97, Berlin, 124 s.
- Stubičan, V. a Roy, R. 1962: Boron substitution in synthetic micas and clays. *Amer. Mineralogist*, 47, 1 166–1 173.