

Sbor. geol. věd	Geologie 43	Str. 193—242	5 obr.	9 tab.	— příl.	Praha 1988 ISSN 0581-9172
--------------------	----------------	-----------------	-----------	-----------	------------	------------------------------

Geochemické zhodnocení sedimentů pouzďranské jednotky

Geochemical evaluation of the Pouzdřany unit sediments

Marie Adamová¹

Předloženo 1. února 1985

Adamová M. (1988): Geochemické zhodnocení sedimentů pouzdřanské jednotky. — Sbor. geol. Věd, Geol., 43, 193—242. Praha.

V ý t a h: Předložená práce podává geochemickou charakteristiku hornin pouzdřanské jednotky (okrajová skupina flyšového pásma vnějších Karpat). Variabilita chemického složení studovaných sedimentů, zejména pelitů, souvisí s celkovým vývojem sedimentačního prostoru pouzdřanské jednotky. Studované sedimenty se vyznačují poměrně nízkou chemickou zralostí. Průměrné obsahy B a zvláště hodnoty ekvivalentního B ukazují na mořské prostředí sedimentace. Pro všechny horniny pouzdřanského souvrství jsou charakteristické zvýšené obsahy Mo a V doprovázené vyššími koncentracemi U. Primárním zdrojem určitého podílu těchto prvků je vulkanický materiál. Pro křepické souvrství jsou charakteristické zvýšené koncentrace Y, Ti, Th, Cr a maximální obsahy prvků vzácných zemin. Tyto sedimenty jsou do značné míry podobné horninám ždánicko-hustopečského souvrství a krosněnských vrstev ždánické a slezské jednotky. Lze předpokládat podobný zdroj přinášeného klastického materiálu do sedimentačních pánví v době jejich sedimentace.

¹*Ústřední ústav geologický, Malostranské nám. 19, 118 21 Praha 1*

Úvod

V posledních letech jsem se věnovala mineralogicko-geochemickému výzkumu flyšových sedimentů západní části československých Karpat. Vedle slezské a ždánicko-podslezské jednotky byla studována jednotka pouzdřanská, která patří k okrajové skupině flyšového pásma vnějších Karpat na Moravě a západním Slovensku. Pouzdřanská jednotka obsahuje vrstevní sled od svrchního eocénu po spodní miocén. Její vývoj vykazuje řadu znaků, které ji sbližují jak s vývojem nejstarších členů oligomiocenní předhlubně vnějších Karpat, tak s vývojem jednotky ždánicko-podslezské. I při svém tektonicky omezeném, malém plošném rozsahu je význačným územím zasluhujícím analýzu geochemických poměrů v návaznosti na své okolí.

Cílem výzkumu bylo stanovení geochemické charakteristiky hornin pouzdřanské jednotky, jejich vzájemné porovnání pro účely geochemické

a geologické interpretace. Práce je dále zaměřena na studium koncentrací hlavních a stopových prvků, stanovení jejich distribuce, korelačních vztahů a geochemických fónů v horninách jednotlivých litostratigrafických členů této jednotky s možností využití výsledků geochemického výzkumu pro jejich rozlišení a stratigrafickou korelací.

Metodika výzkumu

Pro studium byly odebrány bodové vzorky (1,5—4 kg podle plánovaných analýz) z povrchových výchozů a z vrtů. Všechny vzorky byly na základě stratigrafie, litologie a typu odběru rozděleny do jednotlivých litostratigrafických souborů. Pro analytické zpracování byly odebrané vzorky homogenizovány v Geologickém průzkumu, Ostrava, závod Brno.

V laboratořích Geologického průzkumu, Ostrava, závod Brno (M. Janáčková, V. Selucká), byla u všech vzorků stanovena standardní řada stopových prvků rentgenovou fluorescenční spektrální analýzou s touto citlivostí (v ppm): As (5), Ba (50), Co (5), Cr (5), Cu (5), Nb (5), Ni (5), Pb (5), Rb (5), S (100), Sb (3), Sr (10), TiO₂ (20), U (10), V (5), Y (5), Zn (5), Zr (5). Emisní spektrální analýza byla použita ke stanovení koncentrací Ag (0,06), B (9), Ga, Mo a Sn (1).

Metodou instrumentální neutronové aktivační analýzy byly v laboratořích n. p. Geindustria, Praha, stanoveny koncentrace těchto prvků s mezí detekce (v ppm): Sm (1), La (1), Au (0,05), Ce (1), Yb (1), Lu (0,1), Th (1), Eu (0,1), Tb (1), Hf (1), Sb (1), Co (1), Rb (10), U (3). Stanovení U, Ra, Th a K gama-spektrometrickou analýzou (laboratoře Geofyziky, n. p., Brno) bylo provedeno u vybraných vzorků jednotlivých litostratigrafických členů studované jednotky. Citlivost stanovení této metody je: U — 1,2 ppm, Ra — 0,13 ppm (vyjádřeno v ekv. koncentraci U), Th — 0,4 ppm a K — 0,07 %.

Kompletní silikátové analýzy provedly laboratoře Ústředního ústavu geologického, Praha a Geologického průzkumu, Ostrava, závod Brno.

K analýze organické hmoty (laboratoře Moravských naftových dolů, Hodonín) bylo použito standardního postupu (Š m e r a l 1964), který je založen na stanovení jednotlivých genetických typů organické substance po předcházející dekalcinaci horniny. Analýza n-alkanů, provedená ve dvou vzorcích (laboratoře Ústředního ústavu geologického, Brno), je založena na plynově chromatografickém stanovení nasycených parafinických uhlovodíků s 12—35 uhlíky v molekule po předcházející separaci jejich adduktu s močovinou (V e l t e 1967).

Mineralogické složení vybraných vzorků bylo studováno rentgenovou difrakční fázovou analýzou a konfrontováno s výsledky diferenční ter-

mické analýzy (laboratoře Ústředního ústavu geologického, Praha). Některé vzorky byly podrobně analyzovány automatickou rentgenovou difrakční fázovou analýzou (H. Moravcová, J. Korecký — Ústřední ústav geologický, Praha), založenou na určení co nejlepší shody mezi naměřenými difrakčními daty vzorků s teoretickým difraktogramem směsí (Moravcová - Fiala 1980).

Ve vybraných vzorcích studovaných sedimentů byla provedena analýza těžkých minerálů (F. Veselovský, A. Tytlová — laboratoře Ústředního ústavu geologického, Praha). Průměrná část vzorku byla zalita do kanadského balzámu, část ponechána v prášku. Při vyhodnocování trvalých preparátů se většinou vycházelo z 500—600 zrn. Vzorky s velmi malým množstvím materiálu nebo téměř monofázové byly určovány semikvantitativně.

Základním klasifikačním kritériem k statistickému zpracování bylo třídění původních dat podle litostratigrafického členění pouzdřanské jednotky. V jednotlivých takto vytvořených souborech byla provedena základní statistická analýza v Resortním výpočetním středisku Geoindustrie, n. p., Praha. Pro vybrané dvojice hlavních a stopových prvků byly vypočteny průměrné hodnoty jejich poměrů. Výsledky statistické analýzy jsou shrnuty do tabulek.

Veškerá hmotná i analytická dokumentace je uložena u autorky.

Geologická charakteristika

Pouzdržanská jednotka patří k okrajové skupině flyšového pásma vnějších Karpat na Moravě a západním Slovensku. Je okrajovým příkrovem souvisle vystupujícím mezi Strachotínem a Újezdem u Brna (Cícha et al. 1965). Její útržky byly zjištěny u Hrušek a Němčan (Stráník et al. 1973, 1976), u Chvalkovic (Dornič et al. 1966), z. od Zdounek (Chmelík et al. 1967) a mezi Horními a Dolními Věstonicemi (Stráník - Adámek - Cypriš 1979). Směrem k JV se noří pod ždánický příkrov, v jehož podloží byla zastižena v silně tektonicky redukované mocnosti hlubinnými vrty.

Ve vrstevním sledu svrchní eocén — eggenburg jsou vyčleněny pouzdřanské souvrství, boudecké slíny, křepické souvrství a šakvické slíny.

Pouzdržanské souvrství (svrchní eocén — svrchní oligocén)

V pouzdřanském souvrství rozlišili Cícha et al. (1965) vývoj vápnnitý a nevápnnitý. Vápnnitý vývoj je rozšířen především ve spodních polo-

hách souvrství. Odpovídá hnědým pouzdřanským slínům R z e h a k a (1895) a P o k o r n é h o (1955). Nevápnitý vývoj je vázán hlavně na vyšší část souvrství; K r h o v s k ý (1980) pro něj užil názvu uherčické souvrství.

Vápnitý vývoj charakterizují hnědé silně vápnité jílovce až slínovce s proměnlivou příměsí prachu. Polohově jsou bohaté na makrofaunu (O p p e n h e i m 1922) a mikrofaunu (P o k o r n ý 1960a,b, 1961, 1975, H a n z l í k o v á 1971, K r h o v s k ý 1980, 1981a,b). Lokálně jsou ve slínech konkrecionální lumachelové vápence, označené jako moutnické vápence (Č t y r o k ý 1966).

Nevápnitý vývoj se vyznačuje střídáním hnědých a zelenošedých jílovců, které uzavírají konkrece pyritu a konkrecionální vložky dolomitů. U Pouzdřan jsou naspodu vývoje vyvinuty v mocnosti 19,5 m diatomity a diatomové jílovce se sladkovodními rozsivkami (Ř e h á k o v á *in* B e n e š o v á *et al.* 1963). Ve stropu diatomitů je poloha 80 cm mocná hnědých slínovců (dynówské slínovce — S t r á n í k 1981). Ve vyšší části nevápnitého vývoje jsou přítomna tělesa skvalidových pískovců a slepenců.

Pouzďřanské souvrství lze charakterizovat jako sedimenty nepřliš hlubokého moře (epibathyál vnějšího šelfu). Vápnitý vývoj představuje v generelu sedimenty otevřeného moře. Během sedimentace nevápnitého vývoje došlo ke značné diferenciaci. Celková mocnost pouzdřanského souvrství je odhadována na 300 m.

Boudecké slíny (spodní miocén)

Boudecké slíny odpovídají šedým pouzdřanským slínům (R z e h a k 1895, P o k o r n ý 1955). Pro tyto vrstvy jsou typické šedé, vzácně i okrové slínovce, ve spodních polohách místy nahnědlé nebo glaukonitické, s konkrecionálními vložkami dolomitů. Slínovce jsou bohaté na organismy. Foraminifery a nanoplankton byly nově revidovány a stratigraficky zařazeny do vysokého egeru a bazálního eggenburgu (S t r á n í k - H a n z l í k o v á - J u r á š o v á 1981). Boudecké slíny jsou bathyálními pelagickými sedimenty uloženými v oblasti šelfu až kontinentálního svahu. Sedimentovaly v období relativního tektonického klidu s omezenou činností proudů. Představují novou mořskou ingresí regionálního charakteru související s individualizací Paratethydy (B á l d i 1980). Maximální mocnost slínů je 36 m.

Křepické souvrství (spodní miocén)

Toto souvrství popsali C i c h a et al. (1964, 1965) jako nejmladší vrstevní člen pouzdřanské jednotky. Nově byly v jeho nadloží zjištěny šakvické slíny (S t r á n í k - M o l č í k o v á 1981).

Křepické souvrství je charakterizováno rytmickým střídáním pískovců a jílovců. V silnějších pískovcových lavicích, často gradačně zvrstvených, byly pozorovány šmouhy slepenců. Spodní polohy (9 m mocné) křepického souvrství jsou zastoupeny zelenošedými a šedými slabě nahnědlými jílovcí s vložkami limonitizovaných pelokarbonátů. Rovněž nejvyšší část souvrství (21 m mocná) je pelitická, představující pozvolný přechod do nadložních šakvických slínů (S t r á n í k - M o l č í k o v á 1981). Křepické souvrství vykazuje ke svému podloží znaky sedimentární diskontinuity, která je lokálně více či méně zřetelná. Má transgresní charakter s bazálními slepenci, erozí, místy se projevuje jen klasty v bazálních polohách. Křepické souvrství je faunisticky chudé až sterilní. Jeho stratigrafické postavení v rámci spodního miocénu (spodní eggenburg) datuje podložní boudecké slíny a nadložní šakvické slíny (S t r á n í k - H a n z l í k o v á - J u r á š o v á 1981).

Křepické souvrství je výsledkem nového mořského sedimentačního cyklu, který je společný ždánicko-hustopečskému souvrství.

Šakvické slíny (eggenburg)

Mají stejný litofaciální i biofaciální vývoj jako šakvické slíny ve ždánické jednotce (S t r á n í k - M o l č í k o v á 1981).

Mineralogicko-petrografická charakteristika

Pouzdřanské souvrství

Jako celek má charakter platformních sedimentů (ve smyslu litologickém — P i c h a 1964), který postrádá podstatné znaky flyšové sedimentace. Podle zmíněného autora oba vývoje tohoto souvrství — vápnitý a nevápnitý — spolu úzce souvisí. Existuje mezi nimi přechod ve smyslu vertikálním, ale místy i laterálním.

Vápnitý vývoj je reprezentován převážně čokoládově hnědými, hnědými a šedohnědými vápnitými jílovcí, místy až slíny s proměnlivou prachovitou příměsí. Vzorke tohoto vývoje byly odebrány na lokalitách Pouzdřany, Pouzdřanský mlýn a dvůr Zeleňák (13 vzorků).

Z výsledků rentgenografických analýz vyplývá, že vedle slídových minerálů (20 až 35 %) je významně zastoupen kaolinit (někdy až ve stejném množství jako slídové minerály). Minerály skupiny montmorillonitu jsou přítomny ve všech vzorcích v malém (několik procent) až stopovém množství. Z klastických minerálů převládá křemen (30—34 %), živce se vyskytují sporadicky v nepatrném množství. V karbonátové složce jednoznačně dominuje kalcit, v několika vzorcích z lokality Pouzdřany byl zjištěn aragonit, vzácně dolomit a siderit. Ve vápnitých jílovcích z Pouzdřan byl nalezen zeolit, v jednom vzorku též amfibol. Obecně tyto sedimenty obsahují zvýšené množství pyritu (max. 5 %), také obsahy organické substance jsou zvýšené, lokálně dosahují 2 %.

V hnědých vápnitých jílovcích z lokality Pouzdřany a Pouzdřany-Kolby bylo stanoveno složení těžké minerální frakce. Z průhledných minerálů převládají zirkon (35—38 %) a rutil (20—28 %), dále jsou přítomny granáty (6—12 %), titanit (4—16 %), turmalín, apatit (4—5 %), distén (2—4 %), monazit, anatas, pyroxen. Z opakních minerálů dominuje ilmenit, v menším množství leukoxen.

Nevápnitý vývoj je zastoupen světle hnědými, šedohnědými, v některých polohách zelenavě šedými a žlutavě zelenými nevápnitými nebo slabě vápnitými jíly a pevnými jílovcí, místy se žlutými a rezavými povlaky síranů a oxidů Fe. Vzorky těchto hornin byly studovány na lokalitách Pouzdřanský mlýn, Pouzdřany-Kolby, dvůr Zeleňák, Nosislav a Uherčice (36 vzorků) a z vrtů Těšany-1, Strachotín-1 a 2, Hulín-1, Němčičky-2 (8 vzorků). Ve vrtu Strachotín-1 je tento vývoj zastoupen tmavě šedými prachovitými jílovcí. Na lokalitě Pouzdřanský mlýn byl ovzorkován profil, začínající jílovcí v podloží diatomitů, dále diatomity z bazální a střední polohy, z rohovecové polohy tmavě šedý rohovec, dva vzorky hnědavých vrstevnatých dynóvských slínovců s jílovcí v jejich nadloží.

V minerálním složení jílovců jsou vedle slídových minerálů zastoupeny téměř ve stejném množství minerály skupiny montmorillonitu (od stop do středního množství) a kaolinit, v některých vzorcích je ve stopách přítomen chlorit. Obsahy křemene jsou okolo 25 %, živce jsou přítomny ve stopách až několika málo procentech. Množství karbonátů je velmi nízké, vedle kalcitu byl ojedinele zjištěn dolomit a siderit. V jílovcích od Pouzdřanského mlýna byl v podloží diatomitů nalezen zeolit a sádrovec, v jejich nadloží ještě pyroxeny. V jílovcích z lokalit Uherčice a dvůr Zeleňák byl identifikován jarosit. Ve většině vzorků je přítomen pyrit (zejména v jílovcích z vrtů — od 2 do 5 %), obdobně i organická hmota s obsahy C_{org} pohybujícími se od 1 do 5,8 %.

Analýza těžkých minerálů jílovce z lokality Pouzdřany-Kolby potvrdila významnou převahu zirkonu, podstatné množství rutilu, titanitu a apatitu v průhledné frakci. Zhruba 10 % je zastoupen granát, v menším množ-

ství turmalín, topaz, pyroxeny, amfiboly, akcesoricky monazit. V opakní frakci dominuje ilmenit, dále jsou přítomny Fe-oxidy a leukoxen.

Rentgenografická analýza diatomitu z lokality Pouzdřanský mlýn ukázala, že na minerálním složení se podílejí vedle křemene slídové minerály, kaolinit a v menším množství minerály skupiny montmorillonitu. Přítomna je též organická substance 1,06 % C_{org}).

Boudecké slíny

Jsou zastoupeny šedavými, zelenavě šedými, šedohnědými, místy písčítými, bělavě navětrávajícími vápnitými jílovci až slínovci. Byly odebrány pouze z povrchových výchozů na lokalitách Pouzdřany-Kolby, Nosislav (dvůr Boudky), dvůr Zeleňák, Velké Němčice a Křepice (27 vzorků).

Mineralogické složení boudeckých slínů, stanovené rentgenografickou semikvantitativní a kvantitativní fázovou analýzou ukazuje, že ve vápnitých jílovcích a slínovcích se vedle slídových minerálů (20—30 %) významně uplatňují minerály skupiny montmorillonitu (10—13 %), kaolinit je jen v některých vzorcích v menším množství (do 5 %). Z karbonátů převládá kalcit (~20 %), v menším množství byl zjištěn dolomit (3—5 %), ojediněle siderit. Křemen ukazuje kolísání v obsazích v nepřímé závislosti na množství karbonátů (20—25 %); podobně je tomu u živců, jejichž zastoupení kolísá od stop do několika procent. Ve vápnitém jílovcu z lokality Pouzdřany-Kolby bylo zjištěno 9 % cristobalitu. V mineralogickém složení hornin, které na lokalitě Pouzdřany-Kolby představují přechod z boudeckých slínů do křepického souvrství, je patrný určitý rozdíl, projevující se poklesem obsahů karbonátů, vyšším podílem živců a přítomností stopového množství chloritu. Obsahy pyritu jsou stopové, podobně i obsahy organické hmoty.

Křepické souvrství

Celkem 24 vzorků bylo odebráno z výchozů na lokalitách dvůr Zeleňák, Pouzdřany, Pouzdřany - Kolby, Křepice, Velké Němčice, Dunajovice - Velké Němčice (výkop pro plynovod) a jv. svah Kolby. Je reprezentováno šedohnědými, olivově hnědými a žlutavě šedými nevápnitými jílovci, místy prachovitými jílovci a zelenavě šedými písčitými jílovci.

Z mineralogického hlediska lze jílovce křepického souvrství charakterizovat převahou slídových minerálů (35—45 %), obsah montmorillonitu je ve všech vzorcích zhruba identický (okolo 8—10 %), kaolinit většinou chybí, nebo je jeho množství zanedbatelné. Ve všech jílovcích je přito-

men chlorit, v průměru kolem 9—11 %, ojediněle až 18 %. Obsah křemene se pohybuje mezi 20—30 %, významný je nápadný vzrůst obsahu živců, v průměru dosahují 13 až 15 %. Karbonáty jsou přítomny v malém množství, ve většině případů převládá dolomit nad kalcitem. Pyrit je velmi sporadický, organická substance byla zjištěna v malém množství jen u části vzorků.

V pískovcích z lokality Pouzdřany byl proveden rozbor těžké minerální frakce, z kterého vyplývá výrazná převaha průhledných minerálů (~ 65 %), v nichž zcela jednoznačně dominuje granát (87 %). Rutil je přítomen 5 %, zirkon, turmalín a Ti-minerály 1—2 %, akcesoricky topaz a pyroxeny. Z opakních minerálů převládá ilmenit, akcesoricky se vyskytují Fe-oxidy.

Geochemická charakteristika

Studium hlavních prvků

Při studiu zastoupení hlavních prvků v horninách pouzdřanské jednotky, zejména v pelitických sedimentech, byly vedle průměrných obsahů sledovány i změny koncentrací těchto prvků v jednotlivých vrstvách a souvrstvích a změny poměrů vybraných prvků. Průměrné obsahy oxidů hlavních prvků a hodnoty poměrů vybraných oxidů pro jednotlivé vrstvy a souvrství pouzdřanské jednotky jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2.

Nejvyšší obsahy SiO_2 v pelitických horninách jsou vázány na jílovcě nevápnitého vývoje pouzdřanského souvrství, pelity křepického souvrství a boudecké slíny mají obsahy SiO_2 shodné. Velká variabilita obsahů SiO_2 v diatomitech souvisí s proměnlivým podílem jílovité (zejména illitické) a karbonátové (kalcitické) příměsí. Koncentrace Al_2O_3 dosahují maxima v jílovcích nevápnitého vývoje a křepického souvrství. V pelitech vápnitého vývoje a zejména v boudeckých vrstvách kolísají obsahy Al_2O_3 v nepřímé závislosti na obsahu karbonátů.

Nejnižší průměrné hodnoty poměru $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ byly zjištěny v jílovcích křepického souvrství a nevápnitého vývoje a odpovídají (podle K u k a l a 1962) obsahu křemene okolo 25 %. Vedle vysokých hodnot tohoto poměru v silicitech je určité zvýšení patrné v dynóvských slínovcích a boudeckých vrstvách. Z konfrontace sledovaných hodnot a rentgenografických analýz vyplývá, že vedle klastického křemene je v těchto sedimentech přítomen též cristobalit a amorfní SiO_2 .

Poměr $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ (podle P e t t i j o h n a 1957) ukazuje na poměrně nízkou chemickou zralost sedimentů pouzdřanské jednotky. Relativně

nejzralejší jsou horniny pouzdřanského souvrství (střední stupeň chemické zralosti), nejnižší zralost byla zjištěna v křepickém souvrství.

Maximální koncentrace železa jsou vázány v křepických jílovcích. Ve všech vzorcích z výchozů převládá Fe_2O_3 , v jílovcích nevápnnitého vývoje z vrtů je výrazná převaha FeO , která ukazuje na silně redukční charakter prostředí sedimentace. Ve srovnání s *Shawem* (1956) mají pelitické sedimenty studované jednotky s výjimkou křepického souvrství sumární obsahy oxidů Fe^{II} a Fe^{III} nižší. Železo je v sedimentech pouzdřanského souvrství vázáno hlavně na pyrit a produkty jeho rozkladu v průběhu zvětrávání (Fe-oxidy, jarosit), na jílové minerály (v jílovcích nevápnnitého vývoje a v boudeckých slínech zejména na skupinu montmorillonitu, v křepickém souvrství na chlority); malé množství železa je v pelitech vápnnitého vývoje pouzdřanského souvrství a v boudeckých slínech přítomno v karbonátové formě (hodnoty poměrů $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, Σ oxidů $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, obsahy CO_2 a S).

Nejvyšší obsahy MnO , podobně jako železa, byly zjištěny v křepickém souvrství (0,24 %), v ostatních sedimentech se pohybují od 0,02 do 0,04 %. Mangan je v křepických jílovcích s největší pravděpodobností přítomen v oxidické formě.

Koncentrace Na_2O a K_2O dosahují svého maxima v křepických jílovcích a spolu s hodnotami poměrů $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ a $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ jsou odrazem významného vzrůstu v množství živců (zejména plagioklasů) a vysokého obsahu slídových minerálů. Relativně významné zastoupení mají slídové minerály (minerály skupiny illitu) v pelitech vápnnitého vývoje. Podobně jako u ždánické jednotky se v obsazích Na_2O a hodnotách poměru $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ objevily zřetelné rozdíly mezi horninami odebranými z povrchových výchozů a z vrtů (*Adamová* 1983a).

Průměrné obsahy P_2O_5 se v pelitických horninách pouzdřanské jednotky pohybují od 0,10 do 0,28 % s maximem v křepickém souvrství. Zjištěné koncentrace v průměru odpovídají hodnotě uváděné *Ronovem et al.* (1965) pro pelity — 0,13 %. Z poměru Σ oxidů $\text{Fe}/\text{P}_2\text{O}_5$ vyplývá určité relativní obohacení fosforem vzhledem k železu v dynóvských slínovcích a silicitech pouzdřanského souvrství. Fosfor v těchto sedimentech bude mít nejspíše organogenní původ (zvýšené obsahy organické hmoty).

Obsahy CaO vykazují v sedimentech celého profilu pouzdřanskou jednotkou značnou variabilitu. Nejnižší obsahy byly zjištěny v jílovcích nevápnnitého vývoje a křepického souvrství. Velký rozdíl v obsahu CaO je patrný ve vzorcích diatomitů (0,37—12,13 %). Koncentrace MgO v pouzdřanské jednotce se postupně zvyšuje od báze směrem do nadloží (s výjimkou silicitů a dynóvských slínovců) s maximem v křepickém souvrství. Průměrné hodnoty poměru CaO/MgO se v nevápnnitých jílovcích (křepické souvrství a nevápnnitý vývoj) pohybují kolem 0,6, nej-

Tabulka 1

Průměrné obsahy (\bar{x}) a koncentrační rozmezí (min.—max.) oxidů

a) výchozy

stratigrafická pozice a litologie	poč. vz.	min.—max. SiO ₂ % \bar{x}	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Σ oxidů Fe	MnO	
křepické souvrství jílovce	7	54,0— ~61,35 58,8	14,76— ~18,65 17,0	3,8 —9,47 5,5	0,7 —2,34 1,8	5,43—10,2 7,5	0,046—0,72 0,24	
boudecké slíny vápnné jílovce	6	52,98—62,58 56,7	8,53—12,44 10,6	2,9 —5,9 3,7	0,6 —0,97 0,8	3,9 —6,83 4,6	0,021—0,08 0,03	
pouzďranské souvrství nevápnný vývoj	dynówské slínovce	1	45,27	6,29	1,88	0,22	2,12	0,04
	silicity, diatomity rohovec	2	66,65—78,06	4,52— 8,33	1,62—2,2	0,22—0,3	1,94—2,5	0,021—0,041
		1	84,5	2,7	0,89	0,07	0,97	0,02
	jílovce	10	56,7 —65,18 60,4	14,39—19,2 17,8	3,88—6,0 4,7	0,31—1,15 0,6	4,5 —6,38 5,4	0,01 —0,023 0,02
vápnný vývoj vápnné jílovce	4	41,68—52,16 47,3	7,78—15,34 11,0	2,08—4,8 3,4	0,18—0,52 0,4	2,47—5,5 3,9	0,01 —0,047 0,03	

b) vrty

pouzďranské souvrství nevápnný vývoj - jílovce	8	41,18—61,49 53,1	12,9—17,17 15,1	0,6—3,8 2,2	1,97—4,23 2,9	4,3—5,77 5,0	0,024—0,053 0,04
--	---	---------------------	--------------------	----------------	------------------	-----------------	---------------------

 Σ oxidů Fe je vyjádřena jako Fe₂O₃

větší obohacení kalcitem vykazují dynówské slínovce (32,3). Z hodnot poměrů CaO/MgO, MgO/Al₂O₃, CaO/Al₂O₃ a obsahů CO₂ vyplývá významný, často hlavní podíl dolomitu v karbonátové příměsi v jílovcích křepického souvrství. V menším množství je dolomit přítomen v boudeckých slínách, ojediněle v jílovcích pouzďranského souvrství. Část hořčíku je vázána v jílové frakci sedimentů, v křepických jílovcích na chlority. Vyšší koncentrace MgO v křepickém souvrství souvisí s největší pravděpodobností se změnou charakteru přinášeného klastického materiálu.

Tabulka 1

hlavních prvků v horninách pouzdřanské jednotky

MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻
1,85—3,42 3,1	1,0 — 3,58 1,9	0,99—2,08 1,2	2,5 — 3,64 2,9	1,4 — 3,52 2,3	0,12—0,79 0,28	3,7 — 6,19 4,8	2,98—4,4 3,1
2,31—2,98 2,5	6,14—11,78 9,1	0,51—0,63 0,6	1,62—2,03 1,9	4,33— 9,11 6,9	0,13—0,17 0,15	3,97—4,8 4,6	3,11—4,73 3,9
0,69	22,65	0,15	0,66	18,08	0,15	3,12	1,73
0,6 — 0,68 0,43	0,37—12,13 4,49	0,11—0,20 0,15	0,6 — 1,29 0,33	0,28— 8,96 3,68	0,11—0,25 0,06	3,3 — 7,9 1,94	1,97—2,84 st.
1,05—7,5 1,5	0,32— 1,91 0,9	0,49—0,82 0,6	2,16—3,0 2,7	0,08— 0,45 0,2	0,07—0,16 0,11	3,3 — 6,95 6,4	2,8 — 4,78 3,4
0,73—2,05 1,3	8,35—22,4 16,3	0,22—0,68 0,3	0,9 — 2,56 1,6	6,18—16,81 10,2	0,08—0,15 0,10	6,3 — 7,2 6,8	2,35—3,8 2,9

1,26—3,66 2,26	0,82—6,9 5,6	0,75—1,22 1,0	1,8—3,03 2,6	6,99—6,39 5,1	0,1—0,2 0,17	3,97—7,9 6,5	1,5—3,36
-------------------	-----------------	------------------	-----------------	------------------	-----------------	-----------------	----------

Koncentrace, distribuce a korelační vztahy stopových prvků

Průměrné obsahy sledovaných stopových prvků a průměrné hodnoty poměrů vybraných dvojic prvků v sedimentech pouzdřanské jednotky jsou uvedeny v tabulkách 3, 4 a na obrázku 1.

Obsahy stříbra se ve studovaných sedimentech pohybují od stop do 0,5 ppm a zhruba odpovídají klarkové hodnotě — 0,1 ppm.

Tabulka 2

Průměrné hodnoty poměrů vybraných oxidů

a) výchozy

stratigrafická pozice a litologie		SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /Na ₂ O	SiO ₂ /TiO ₂	K ₂ O/Na ₂ O	K ₂ O + Na ₂ O
						Al ₂ O ₃
křepické souvrství — jílovce		3,4	16,0	73	2,7	0,25
boudecké slíny vápnité jílovce		5,4	18,4	123	3,3	0,23
pouzďřanské souvrství	dynóvské slínovce	7,2	42,0	146	4,4	0,13
	diatomity rohovce	9,4—14,8 30,8	41,0—41,6 18,3	153—256 595	5,5—6,5 2,2	0,16—0,18 0,18
	nevápnitý vývoj jílovce	3,4	28,0	73	4,13	0,19
	vápnitý vývoj jílovec	4,6	36,0	73	4,9	0,17

b) vrty

pouzďřanské souvrství — nevápnitý vývoj jílovce	3,5	19,0	74	3,0	0,25
---	-----	------	----	-----	------

Koncentrace arsenu v nevápnitých jílovcích pouzďřanského a křepického souvrství se blíží spodní hranici klarkového rozpětí (13—65 ppm) uváděného Kraftem et al. (1969). Koncentrace As ve vápnitých jílovcích odpovídají litologickému typu horniny.

Nejvyšší obsahy berylia jsou vázány na vápnité jílovce pouzďřanského souvrství, minimální množství bylo nalezeno v jílovcích nevápnitého vývoje. Koncentrace Be v křepickém souvrství a vápnitém vývoji odpovídají

Tabulka 2

hlavních prvků v horninách pouzdřanské jednotky

$\frac{K_2O + Na_2O + CaO}{Al_2O_3}$	MgO/Al ₂ O ₃	CaO/Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	$\frac{\Sigma \text{ oxidů Fe}}{Al_2O_3}$	FeO/Fe ₂ O ₃	$\frac{\Sigma \text{ oxidů Fe}}{P_2O_5}$	CaO/MgO
0,38	0,18	0,11	0,32	0,43	0,37	35,3	0,6
1,08	0,24	0,85	0,36	0,44	0,24	30,0	3,6
3,7	0,11	3,6	0,3	0,33	0,11	14,1	32,3
0,22—2,84 1,81	0,08—0,13 0,16	0,05—2,68 1,63	0,28—0,36 0,32	0,3—0,43 0,35	0,10—0,18 0,08	7,8—22,7 16,2	0,5—20,2 10,4
0,24	0,09	0,05	0,27	0,31	0,13	53,0	0,6
1,6	0,11	1,5	0,24	0,35	0,14	38,2	15,2
0,65	0,14	0,40	0,15	0,33	3,5	33,0	2,3

nebo jsou slabě zvýšené vzhledem ke klarkové hodnotě 3 ppm (Kraft et al. 1969).

Baryum dosahuje maximálních obsahů v křepických jílovcích; směrem do podloží jeho množství klesá a opět se zvyšuje v jílovcích nevápnitého vývoje. Tato variace v koncentraci Ba nepřímo závisí na obsazích CaO a zároveň je v negativním vztahu s obsahy Sr (viz tab. 3 a obr. 1). Koncentrace Ba dobře koreluje s obsahy K₂O, což umožňuje předpokládat přítomnost určitého množství barya v draselných minerálech, zejména

Tabulka 3

Průměrné obsahy (v ppm), směrodatné odchylky

a) výchozy

stratigrafická pozice a litologie		poč. vz.	Ag			As		
			\bar{x} x_g	s Sg	min.—max. V %			
křepické souvrství jílovce		24	0,07 0,05	0,04 2,3	<0,06—0,12 57,1	10,6 9,0	6,2 2,2	<5—21 58,4
boudecké slíny - vápnité jílovce a slíny		27	0,07 0,06	0,04 2,2	<0,06—0,12 58,0	7,8 5,5	5,8 2,4	<5—23 76,3
pouzďřanské souvrství	nevápnitý vývoj							
	dynówské slínovce	2	st.		<0,06—0,1	st.		<5
	diatomity rohovec	5 1	st.		<0,06—0,1 <0,06	5,0 st.		<5—12 <5
	jílovce	25	0,06 0,05	0,04 2,1	<0,06—0,13 66,6	12,8 10,0	8,5 2,4	<5—33 66,4
vápnitý vývoj	vápnité jílovce a slínovce	13	0,09 0,08	0,08 2,7	<0,06—0,3 88,8	8,8 6,2	6,3 2,6	<5—18 71,5

b) vrty

nevápnitý vývoj* pouzďřanských vrstev jílovce	8	0,13 0,04	0,18	<0,06—0,5 138,4	5,6 5,0	6,4	<5—20 114,2
---	---	--------------	------	--------------------	------------	-----	----------------

v minerálech skupiny illítu (Nicholls - Loring 1962, Rankama - Sahama 1950).

Nejvyšší obsahy kobaltu zjištěné v křepických jílovcích, dynówských slínovcích a v jílovcích nevápnitého vývoje odebraných z vrtů nedosahují

Tabulka 3

a koncentrační rozmezí sledovaných stopových prvků v horninách pouzdřanské jednotky

B			Be			Ba			Co		
85	24,3	38—135	3,9	2,3	-9	557	97,2	335—762	15,5	8,1	<5—27
82	1,4	28,5	3,4	1,7	59,0	548	1,2	17,4	12,5	2,2	52,2
103	44,4	50—223	2,7	1,1	1—4	344	78,9	257—608	10,2	8,0	<5—26
95	1,5	43,1	2,0*		40,7	337	1,2	23,0	8,4	2,0	58,8
—	—	—	—	—	—	110	—	107—112	15,0	—	13—17
28	—	18—48	—	—	—	113	—	102—140	5,3	—	<5—10
		16						<50			<5
120	60,9	47—244	1,9	0,3	1—3	417	39,3	288—597	7,5	7,5	<5—28
107	1,8	50,7	2,0*		15,7	414	1,1	9,4	4,9	2,5	100,0
70	33,7	38—130	4,5	3,5	2—7	224	62,5	168—410	5,0	3,9	<5—12
57*		37,4	4,5*		77,7	219	1,2	28,0	3,9	2,2	80,0
110	42,9	82—160	—	—	—	469	66,6	381—580	14,2	4,1	8—19
90		39,0				463		14,2	16,0		28,8

klarkové hodnoty 20 ppm, udávané pro peltické horniny. Podstatné rozdíly v obsazích Co se projevily mezi jílovci nevápnitého vývoje odebranými z výchozů a z vrtů. Z obsahů Co a z hodnot poměru Ni/Co je patrné určité obohacení kobaltem v dynóvských slínovcích a naopak jeho ochu-

Tabulka 3 (pokračování)
a) výchozy.

stratigrafická pozice a litologie		poč. vz.	Cr			Cu			
			\bar{x} x_g	s s _g	min.—max. V %				
křeplické souvrství — jílovce		24	113	13,1	84—139	46	12,9	28—81	
			112	1,1	11,6	45	1,3	27,6	
boudecké slíny — vápnité jílovce a slíny		27	82	12,1	49—104	37	7,2	25—55	
			81	1,2	14,6	38	1,2	19,6	
pouzdránské souvrství	nevápnitý vývoj	2	30		28—32	31		28—34	
			5 1	51		37—67 10	33		20—43 <5
			25	111	9,7	84—126	31	13,5	11—63
110	1,1	8,7		29	1,5	43,5			
vápnitý vývoj	vápnité jílovce	13	72	22,4	30—118	33	4,9	23—38	
			68	1,4	31,1	32	1,2	14,8	

b) vrty

nevápnitý vývoj* pouzdránského souvrství jílovce	8	110			39		
		99	45,7	60—178 41,5	37	5,4	32—48 13,8

\bar{x} — aritmetický průměr, x_g — geometrický průměr, s, s_g — směrodatná odchylka arit-

zení v bazální části pouzdránské jednotky. Nižší obsahy Co v jílovcích z výchozů nejspíše souvisí s působením zvětrávacích procesů v zóně hypergeneze (Co spolu s Ni a Mn patří v této zóně mezi nejmobilnější prvky). Vedle vazby na jílové minerály bude kobalt v křeplických jílov-

Tabulka 3

Ga			Mo			Nb			Ni		
20	10,3	6—53	0,9	0,2	<1—1	14	3,4	10—25	59	11,4	45—85
	1,7	50,4		1,3	24,4		1,3	23,2		1,2	19,2
18			0,7			14			58		
11	8,7	3—37	1,9	1,3	<1—5	9	3,5	<5—16	52	8,6	30—73
	1,9	77,0		2,3	66,4		1,7	40,2		1,2	18,4
9			1,4			8			52		
3		2—5	5,5		4—7	st.		<5	48		48—49
10		3—10	11,0		4—18	7		<5—9	31		17—69
		<1			3			<5			17
24	11,2	8—55	4,7	4,1	1—15	16	3,6	9—22	44	19,0	11—91
	1,5	45,3		2,5	87,2		1,2	22,3		1,5	43,1
23			3,3			16			40		
9	6,5	3—28	12,5	6,1	5—28	10	5,2	<5—22	45	10,5	32—85
	1,6	67,7		1,6	48,8		2,0	52,5		1,3	23,3
8			11,5			8			44		

52			34,7			13			59		
	26,8	19—100		36,3	5—103		4,1	5—19		8,5	43—73
53		51,3	16,0		104,2	13		32,0	59		14,4

metická a geometrická, min.—max. — koncent. rozmezí, V % — koeficient variace, st. — stopy

cích vázán hlavně na Fe-oxidy, v pouzdřanských jílovcích též v sulfidické formě (pozitivní korelace se sírou).

V křepickém souvrství a v jílovcích nevápnitého vývoje z vrtů jsou shodně s Co nejvyšší koncentrace niklu. Také v těchto sedimentech je

Tabulka 3 (pokračování)
a) výchozy

stratigrafická pozice a litologie		poč. vz.	Pb		Rb			S			
			\bar{x} \bar{x}_R	s s _R	min.—max. V %						
křepické souvrství jílovce		24	20 18	8,8 1,9	<5—37 43,5	128 124	19,1 1,2	57—158 15,1	195 107	239 3,0	<100—700 122,2
bouděcké slíny vápnité jílovce slíny		27	10 8	5,4 2,2	<5—19 54,5	98 97	17,2 1,2	60—146 17,5	436 149	872 4,0	<100—3 400 200
pouzďřanské souvrství	nevápnitý vývoj										
	dynówské slínovce	2	st.		<5	21		21—22	st.		100
	diatomity rohovec	5 1	10		<5—32 <5	41		27—60 9	800		<100—2 100 <100
	jílovce	25	16 14	7,3 1,8	<5—34 45,9	133 132	13,0 1,1	107—155 9,8	6 073 2 732	6162 4,8	100—17 700 101,1
vápnitý vývoj	vápnité jílovce	13	13 10	8,8 2,4	<5—34 68,7	60 58	18,4 1,3	38—89 30,6	1 214 1 340*	330	600—1 500 27,1

b) vrty

nevápnitý vývoj* pouzďřanského souvrství jílovce	8	20 21	4,0	13—26 19,2	115 121	42,1	57—174 36,6	15 875 12 700	10 500— 29 300 39,9
---	---	----------	-----	---------------	------------	------	----------------	------------------	---------------------------

patrný rozdíl v koncentraci Ni mezi vzorky z vrtů a z výchozů. V křepic-
kém souvrství je Ni vedle jílových minerálů vázán hlavně v Fe-oxidech,
v pouzďřanském souvrství pravděpodobně též v sulfidické formě, ev.
v metaloorganických komplexech nebo sorpcí na organickou hmotu

Tabulka 3

Sb			Sn			Sr			Th		
3,0	3,1	<1-9	1,2	0,8	<1-4	117	23,8	50-201	12	1,4	9,7-13,6
2,0	2,0	104	1,0	1,9	69,5	115	1,2	20,3	12*		11,8
2,1	5,3	<1-9	0,9	0,8	<1-3	246	60,7	128-333	8	1,7	4,2-7,9
1,2	2,0	250	0,7	2,0	88,8	238	1,3	24,6	6*		28,8
st.		<1	1,5		1-2	362		351-373	2,7		2,7-2,8
st.		<1-1,8	3,0		<1-5	347		166-727	5		4,0-6,2
		-			3			165			
3,2	2,9	<1-9,9	2,2	0,9	1-5	138	61,4	73-324	10	2,3	6,8-12,1
1,7	2,0	90,6	2,0	1,5	40,9	128	1,5	44,4	11*		23,0
1,0	0,4	<1-1,8	1,8	1,2	<1-5	936	352	158-1331	6	1,0	4,9-7,3
1,2	1,7	40,8	1,4	2,1	66,6	837	1,79	37,6	7*		16,1
-			4,1	1,7	3-8	204	118	70-404	-		
			3,5		41,4	185		57,8			

(Krauskopf 1956 zdůrazňuje význam organických reakcí jako kontrolního faktoru při vysrážení Ni z mořské vody).

Nejvyšší koncentrace chromu zjištěné v křepických jílovcích a v nevápnitém vývoji odpovídají klarku 100 ppm (Kraft et al. 1969). Podle Fröchlícha (1960) je chrom v sedimentech převážně koncentrovaný

Tabulka 3 (pokračování)
a) výchozy

stratigrafická pozice a litologie		poč. vz.	Ti			U		
			\bar{x} \bar{x}_g	s s _g	min.—max. V %			
křepické souvrství jílovce		24	4510	517	2880—5083	2,7	0,5	<1,2—4,3 18,5
			4477	1,1	11,4	2,6	1,2	
boudecké slíny vápnité jílovce a slíny		27	2940	620	2188—4558	3,6	0,7	<1,2—4,2 19,4
			2885	1,2	21,1	3,6	1,2	
pouzďřanské souvrství	nevápnitý vývoj	2	1475		1440—1510			2,7
			5 1	2540		1709—3357	4,3	3,0—8,4
						851		
jílovce	25	5102	740	3477—5985	5,9	8,8	2,0—15,4 160,0	
		5048	7,2	14,5	4,7	1,5		
vápnitý vývoj	vápnité jílovce	13	3290	736	2230—4376	5,8	1,6	5,1—7,9 28,5
			3212	1,26	22,3	5,4	1,3	

b) vrty

nevápnitý vývoj* pouzďřanského souvrství jílovce	8	4308			4,7		
		4766	876	2968—5395	4,0	2,8	2—11 59,5
				20,3			

* místo geometrického průměru je uvedena hodnota mediánu

ve slídových a jílových minerálech, zejména v minerálech skupiny illitu, v menší míře montmorillonitu (Hirst 1962). Chrom bude v sedimentech pouzďřanské jednotky převážně koncentrován v jílové frakci sedi-

Tabulka 3

V			Y			Zn			Zr		
174	26,2	100—283	31	4,8	21—43	113	14,6	85—141	143	31,4	71—198
	1,2	15,0		1,2	15,5		1,4	12,3		1,3	21,3
171			31			112			139		
132	19,4	99—174	20	2,8	14—26	106	24,7	66—194	85	23,4	52—146
	1,1	14,7		1,2	13,6		1,2	23,3		1,3	27,5
131			20			104			83		
65		63—68	17		14—20	86		80—91	99		96—102
94		79—119	14		9—23	46		26—74	121		74—186
		64			9			48			57,3
203	27,6	158—250	22	3,8	17—30	104	28,3	56—163	181	28,6	122—240
	1,2	13,6		1,2	16,8		1,3	27,2		1,2	15,8
201			22			101			179		
119	47,5	14—190	20	5,1	15—30	67	15,5	45—95	151	28,4	110—214
	2,0	39,9		1,3	25,6		1,2	22,8		1,2	18,8
104			19			66			148		
196	79,5	90—335	22	7,9	10—34	102	25,3	71—154	146	26,3	84—166
197		40,5	23		34,9	100		24,8	154		18,0

mentu, v křepickém souvrství bude část Cr vázána také v Fe-oxidických minerálech.

Koncentrace mědi v pelitických sedimentech pouzdřanské jednotky nedosahují klarkové hodnoty 57 ppm (Kraft et al. 1969). Relativně nej-

Tabulka 4

Průměrné hodnoty poměrů vybraných dvojitě prvků v horninách pouzdřanské jednotky z výchozů a z vrty

stratigrafická pozice a litologie	B/Ga	Sr/Ba	Ni/Co	Ti/Zr	V/Zr	V/Ni	V/Cu	V/Cr	Cr/Ni	Ti/Cr	Cu/Ni	Zr/Ni	Zr/Cr	Ga/V
křepické souvrství jílovice	4,5*	0,2	4,4*	32,6	1,2	3,0	3,8	1,5	2,0	40,8	0,8	2,5	1,3	0,12
	5,0		7,1											
boudecké slíny — vápnité jílovice a slíny	13,3	0,8	5,1*	35,2	1,6	2,6	3,7	1,6	1,6	38,0	0,7	1,5*	1,0	0,09*
			8,7											
pouzďanské souvrství nevápnitý vývoj	—	3,3	3,3	14,9	0,7	1,3	2,2	2,2	0,6	49,4	0,7	2,0	3,3	0,34
diatomity	8,0	3,5	7,4	19,9	0,9	3,4	4,4	2,0	1,6	55,5	1,2	4,1	1,4	0,07
jílovice	5,6	0,3	12,0	28,4	1,2	5,1	7,8	1,6	3,1	46,4	0,7*	4,7	1,6	0,12
vápnitý vývoj jílovice	8,1	4,6	16,0	22,5	0,6	2,8	3,9	1,7*	1,6	40,2*	0,8	3,6	2,4	0,05
vrty — nevápnitý vývoj pouzďanské souvrství — jílovice	2,8	0,4	4,5	30,0	1,3	3,4	5,3	1,6	2,0	43,7	0,7	2,6	1,5	0,27

* s vyloučením extrémní hodnoty

vyšší obsahy jsou přítomny v křepických jílovcích, určité zvýšení v koncentraci Cu lze konstatovat u diatomitů (tab. 3), v nichž bude měď pravděpodobně vázána v metaloorganických sloučeninách a sorpčně na organickou hmotu (měď patří mezi stopové prvky — biokatalyzátory a hraje úlohu oxidačně redukčního enzymu, který katalyzuje reakce oxidace organických sloučenin — Schubert 1954; Blek - Mitchell 1952). Možnost této vazby lze předpokládat i v nevápničných pouzdřanských jílovcích. Další formou vazby by mohly být sulfidy (především pouzdřanské souvrství), vazba na jílové minerály a v křepických jílovcích na Fe-oxidy. V boudeckých vrstvách byla zjištěna vysoká pozitivní korelace se Sr.

Koncentrace gallia dosahují nejvyšší hodnoty v jílovcích nevápničného vývoje a odpovídají klarku Ga — 25 ppm, který udává pro pelity Fairbridge (1972). Ve vzorcích z vrtů jsou obsahy Ga výrazně vyšší. Vazba Ga v jílových minerálech (El Wakeel - Riley 1961), a to zejména v minerálech skupiny illitu (Nicholls - Loring 1962), slídách a živcích, je ovlivněna vysokým stupněm geochemické příbuznosti mezi Ga a Al. Galium je v sedimentech pouzdřanské jednotky vázáno hlavně na jílové minerály, především minerály skupiny illitu (dobrá korelační vztah mezi Ga a Al_2O_3 a Ga a K_2O).

Nejvyšší koncentrace molybdenu jsou vázány v sedimentech pouzdřanského souvrství a představují několikanásobek klarkové hodnoty (Kraft et al. 1969). Minimální obsahy byly zjištěny v křepických jílovcích, v nichž by mohl být Mo přítomen v oxidických minerálech železa a ve formě sulfidů (tab. 1, 3). V pouzdřanském souvrství lze uvažovat o koncentraci Mo biochemickou cestou (Adamová 1980, Adamová - Stráník 1984), část Mo by mohla mít jako primární zdroj pyroklastický materiál (výskyt zeolitu, montmorillonitu, pyroxenů a amfibolů v jílovcích pouzdřanského souvrství svědčí o přítomnosti vulkanické složky v těchto sedimentech — Adamová 1983a).

Nejvyšší průměrné koncentrace olova zjištěné v křepických jílovcích a jílovcích nevápničného vývoje odpovídají klarku pro pelity — 20 ppm (Kraft et al. 1969; Hawkes - Webb 1962). Převážná část olova je ve studovaných sedimentech obsažena zejména v jílových minerálech (se vzrůstem K_2O a Al_2O_3 vzrůstá množství Pb) a v Fe-oxidických minerálech (hlavně v křepickém souvrství). V jílovcích pouzdřanského souvrství bude část Pb přítomna v sulfidické formě (tab. 3).

Průměrné obsahy niobu nedosahují klarkového obsahu udávaného Kraftem et al. (1969) a Vinogradovem (1962) — 20 ppm. Nejvyšší koncentrace Nb jsou v jílovcích nevápničného vývoje. Častá pozitivní korelace se projevila mezi Nb a Zr, Th a Ti.

Koncentrace rubidia jsou v celé pouzdřanské jednotce značně podklarkové (Kraft et al. 1969 udávají pro pelitické horniny 200 ppm Rb, Krauskopf 1967 — 250 ppm Rb). Průměrné obsahy v křepických jílovcích a jílovcích nevápniitého vývoje jsou téměř shodné. Variace v obsahích Rb velmi dobře sledují obsahy K_2O a lze předpokládat přítomnost Rb v draselných minerálech, zvláště pak ve slídových minerálech. Rubidium je často ve významné pozitivní korelaci s Ga, Ba, Cr, Th, Ti, V a Zr, v nevápniitých pouzdřanských jílovcích s U, Mo, Th a Zn.

Obsahy stroncia s výjimkou jílovců nevápniitého vývoje vykazují od křepického souvrství směrem do podloží stoupající trend, avšak kromě vápniitého vývoje nedosahují nikde průměrné hodnoty 450 ppm (Kraft et al. 1969). Nejnižší obsahy v křepickém souvrství souvisejí s převahou dolomitu v karbonátové příměsi těchto jílovců. Podstatně vyšší koncentrace Sr ve vápniitém vývoji ve srovnání s boudeckými slínami a zejména dynóvskými slínovci by mohly být spojeny s výskytem aragonitu v sedimentech vápniitého vývoje. Vedle Sr vázaného v karbonátové příměsi, je jeho část v asociaci s jílovými minerály. Stroncium je převážně v negativní korelaci s Ba a K_2O (se vzrůstem Sr klesají obsahy Ba a K_2O), často bývá v pozitivní korelaci se sírou.

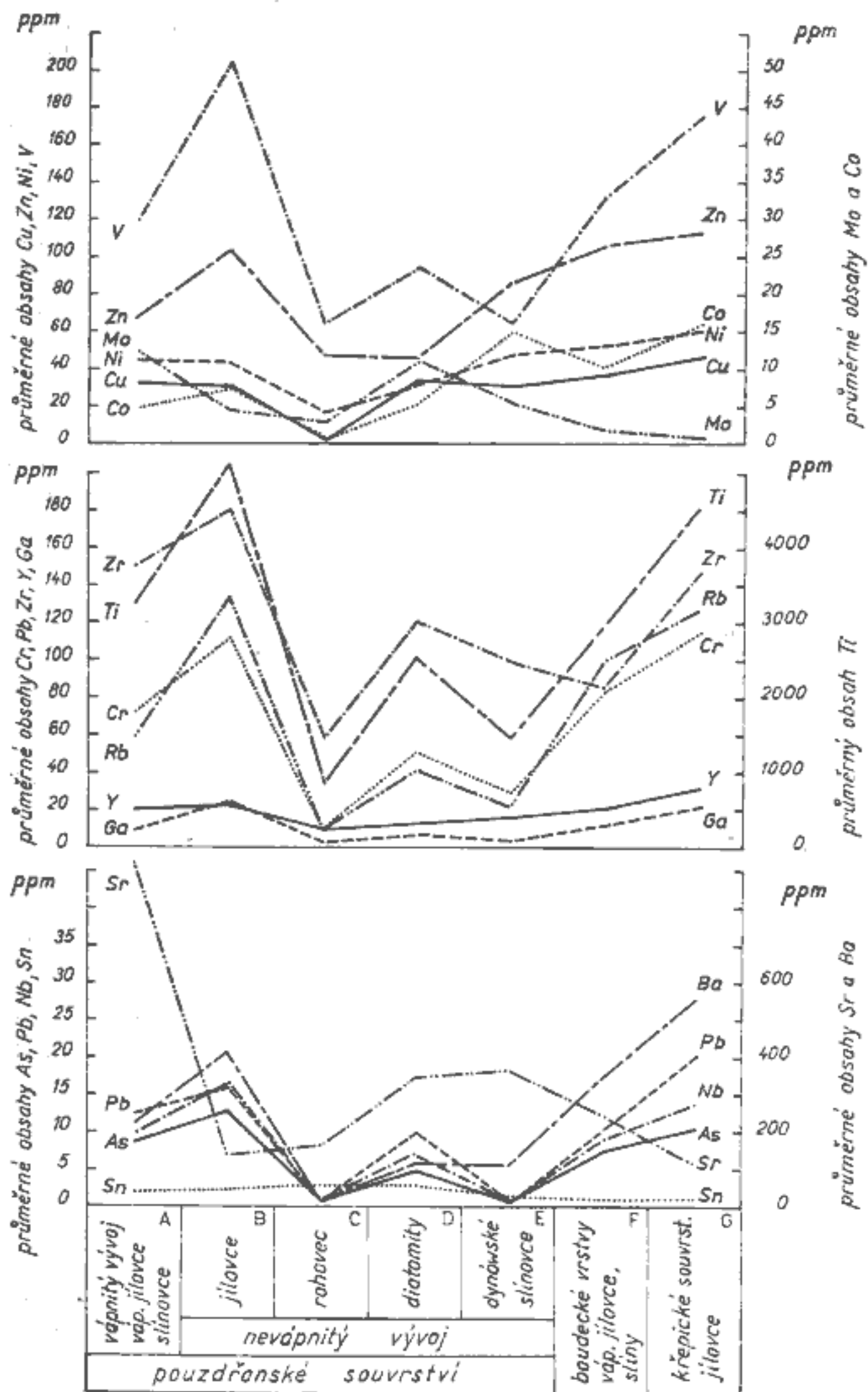
Nejvyšší obsahy síry jsou s výjimkou dynóvských slínovců vázány v sedimentech pouzdřanského souvrství, zejména v jílovcích nevápniitého vývoje (zvýšené obsahy pyritu a produktů jeho zvětrávání); zcela deficitní je koncentrace síry v křepickém souvrství. Zvýšené množství pyritu a organické hmoty v pouzdřanských sedimentech podporuje úvahu o biogenním původu části S v těchto horninách. Síra je v pouzdřanském souvrství v pozitivní korelaci se Sr, v nevápniitých jílovcích též s B a Co.

Obsahy antimonu v pelitických sedimentech odpovídají průměrné hodnotě 2 ppm (Kraft et al. 1969).

Průměrné obsahy cínu v horninách celé pouzdřanské jednotky jsou značně deficitní. Relativně nejvyšší koncentrace byly zjištěny v jílovcích nevápniitého vývoje, kde je Sn ve významné pozitivní korelaci s Mo, U, Th, Ga a Ag.

Koncentrace titanu dosahují nejvyšších hodnot v jílovcích nevápniitého vývoje a v křepickém souvrství a odpovídají klarku pro pelity — 4500 ppm Ti. Vedle vazby Ti v těžké minerální frakci sedimentu (zejména rutilu), bude jeho část vázána na jílové minerály (převážně na minerály skupiny montmorillonitu). S výjimkou vápniitého vývoje je Ti v pozitivní korelaci se Zr, častá je též korelace s Ga, Rb a Cr.

Obsahy vanadu jsou v celém litostratigrafickém profilu pouzdřanské jednotky slabě zvýšené vzhledem ke klarkové hodnotě 130 ppm (Kraft et al. 1969). Nejvyšší koncentrace V jsou v jílovcích nevápniitého vývoje,



1. Průměrné obsahy (\bar{x}) stopových prvků v sedimentech pouzdřanské jednotky

A — pouzdřanské souvrství, vápenný vývoj — vápenné jílovce a slínovce; B—E — pouzdřanské souvrství, nevápenný vývoj: B — jílovce, C — rohovec, D — diatomity, E — dynóvské slínovce; F — boudecké slíny — vápenné jílovce, slíny; G — křepické souvrství — jílovce

v diatomitech a v rohovci. Toto zvýšení nejspíše souvisí se schopností vanadu sorbovat se na rozptýlenou organickou hmotu a s jeho tendencí k biochemické koncentraci (Harvey 1939, Aron - Wessels 1953, Gucwa 1973, Adamová 1980, 1983a,b, Adamová - Stránilk 1984). Vanad je dále vázán na jílové minerály, zejména skupinu montmorillonitu (tato vazba byla obecně ověřena Hirstem 1962), v křepickém souvrství hlavně na Fe-oxidické minerály. Vanad je ve významné pozitivní korelaci zejména s Cr, Th a B, v boudeckých slínech také s Mo.

Koncentrace zinku jsou v sedimentech pouzdřanské jednotky slabě zvýšené (klarková hodnota je 80 ppm). Nejvyšší obsahy jsou vázány na křepické jílovce, vyšší množství Zn je též přítomno v diatomitech a v rohovci. V křepickém souvrství bude Zn převážně vázán v Fe-oxidických minerálech, v ostatních sedimentech hlavně v sulfidické formě. U silicitů lze uvažovat o koncentraci části zinku biochemickou cestou. V jílovcích nevápnitého vývoje je Zn v pozitivní korelaci s řadou těžkých kovů — Ni, Co, Cr, Cu, U, dále s Rb, Y a sírou.

Ytrium dosahuje klarkové hodnoty (30 ppm) pouze v jílovcích křepického souvrství. Relativně nízké jsou obsahy v jílovcích nevápnitého vývoje. Ytrium je v těchto horninách vázáno převážně v těžké minerální frakci (hlavně v křepických jílovcích, částečně v boudeckých vrstvách — dobrá pozitivní korelace se Zr, Rb, Be, Ti, Th), v pouzdřanském souvrství zejména v koloidní frakci sedimentů (významné pozitivní korelace se Zn, Ni, Pb, S a v nevápnitém vývoji s uranem).

Maximální koncentrace zirkonia jsou v jílovcích nevápnitého vývoje a blíží se klarkové hodnotě 200 ppm (Kraft et al. 1969, Vinogradov 1962). Určité zvýšení v obsazích Zr je patrné u diatomitů a rohovce. Převážná část Zr je přítomna v těžké minerální frakci (zirkon). Celkový trend poklesu Zr směrem do nadloží je plně v souladu se změnou v kvantitativním složení těžké minerální frakce studovaných hornin. V pouzdřanském souvrství má dominantní postavení zirkon, kdežto v křepickém souvrství granát.

Typ rozdělení stopových prvků v sedimentech pouzdřanské jednotky

Na základě statistické analýzy bylo v jednotlivých litostratigrafických členech pouzdřanské jednotky stanoveno toto rozdělení stopových prvků. Prvky Ag, S, Sr a Ti mají v celém profilu pouzdřanské jednotky rozdělení, které se blíží k lognormálnímu typu, Mo má rozdělení blízké k normálnímu typu pouze v pouzdřanském souvrství, Pb, Zn, Zr mají s výjimkou boudeckých slínů, spíše normální typ rozdělení. Prvky B, Cr, Ni, V a Y

mají převážně charakter rozdělení blízký k normálnímu typu. Baryum a galium mají v nevápnitých sedimentech téměř normální rozdělení, ve vápnitém vývoji a boudeckých slínech se blíží k lognormálnímu typu; podobně Cu má kromě vápnitého vývoje normální typ rozdělení.

Z uvedeného přehledu vyplývá, že u některých prvků je typ jejich rozdělení v určité závislosti na litologickém charakteru sedimentů (např. Ba a Ga); celá řada prvků — např. Mo, Co, Zn, Pb, Cu, Rb, Nb, Zr se zdá být významně ovlivněna též stratigrafickou pozicí sedimentů.

Průměrné obsahy Ag, Mo, S, Sr a Ti budou lépe vyjádřeny hodnotami geometrických průměrů.

Organická hmota ve studovaných sedimentech

Sledované parametry

V rámci geochemického výzkumu byly sledovány obsahy organické hmoty a jednotlivých genetických typů, charakterizovaných koncentrací organického uhlíku (C_{org}), silně karbonifikované organické složky (kerogenu — C_{zbyt}), meziproduktů karbonifikačního procesu, které jsou vyjádřeny obsahem huminových látek (C_{hum}) a produktu bitumenizačního procesu (C_{bit}). Celkový obsah rozptýlené organické hmoty je parametrem, který je závislý na sedimentologických, popř. faciálních podmínkách sedimentace.

Zastoupení jednotlivých genetických typů organické hmoty vyjádřené tzv. uhlíkovou bilancí (tj. procentuálním podílem obsahu C_{zbyt} , C_{hum} , C_{bit} v celkové hmotnosti organického uhlíku) vyjadřuje pokročilost metamorfózy organického substrátu (poměr C_{zbyt} a C_{hum}) nebo migraci pohyblivé bituminózní složky.

Výsledky řízené pyrolýzy jsou vyjádřeny indexy S_1 , S_2 , S_3 , T_{max} , IP, IH a IO (Adamová 1983a). Nízké hodnoty indexu IH (<100) a zvýšené hodnoty IO (hodnoty v desítkách) jsou typické pro splachový materiál kontinentálního původu, hodnoty IH nad 100 a nízké hodnoty IO charakterizují sapropelový, zpravidla zoogenní materiál. Posouzení stupně metamorfózy organické hmoty se opírá o tzv. CPI (carbon preference index), vyjadřující poměr zastoupení sumy obsahu lichých a sudých uhlovodíků.

Charakteristika pouzdřanské jednotky

Zastoupení rozptýlené organické hmoty v horninách vnějšího flyšového pásma Karpat se liší podle příslušnosti k jednotlivým tektonickým jed-

T a b u l k a 5

Celkové obsahy organické hmoty a jednotlivých genetických typů [C_{org}, C_{zbyt}, C_{hum}, C_{bit}] vyjádřené v hmot. % C v hornině, procentuální zastoupení těchto genetických typů vyjádřené tzv. uhlíkovou bilancí a hodnoty koeficientů bituminóznosti v sedimentech pouzdřanské jednotky

litostratigrafické zařazení	poč. vz.	celk. org. hm.	C _{org}	C _{zbyt}	C _{hum}	C _{bit}	% C _{zb.}	% C _{hum}	% C _{bit}	% CaCO ₃	K _{bit} .
křepické souvrství jílovice	3	0,470	0,369	0,361	0,006	0,015	95,5	1,6	3,1	4,6	0,013
boudecké slíny vápnité jílovice a slínovce	5	0,651* 0,660	0,510 0,441	0,458 0,415	0,044 0,039	0,010 0,010	89,8 89,0	8,2 8,5	2,0 1,82	13,6 13,0	0,010 0,011
dynówské slínovce	1	0,964	0,759	0,572	0,138	0,049	75,3	18,2	6,5	20,3	0,053
jílovice	8	0,731* 0,749	0,576 0,590	0,448 0,446	0,125 0,078	0,018 0,020	79,2 78,8	15,4 15,3	3,27 3,3	0,97 1,1	0,018 0,021
diatomit	2	1,004— 1,245	0,838— 0,980	0,643— 0,661	0,150— 0,227	0,046— 0,072	76,7— 69,5	17,9— 23,2	5,4— 7,3	1,2— 34,6	0,048— 0,077
vápnitý vývoj vápnitý jílovec	3	1,500	1,220	0,911	0,300	0,043	72,9	23,7	3,2	14,0	0,044

* aritmetický průměr (platí pro celý řádek), jinak uváděna hodnota mediánu, v případě dvou vzorků uveden rozsah hodnot od—do

notkám (Adamová 1983a). Obsah organické hmoty v sedimentech pouzdřanské jednotky je poměrně stálý s pozvolným vzrůstem směrem do podloží. Svého maxima dosahuje v sedimentech vápnitého vývoje pouzdřanského souvrství (tab. 5). Na rozdíl od slezské a ždánické jednotky byl u rozptýlené organické hmoty pouzdřanské jednotky zjištěn podstatně nižší stupeň karbonifikační přeměny (Adamová 1983a). Nalezené průměrné obsáhy huminových látek s výjimkou boudeckých slínů a křepického souvrství se pohybují v rozmezí 15–20 %. Bituminózní složka představuje v celém stratigrafickém profilu sledovaných hornin pouze vysokomolekulární reziduum po vytěsnění migrace schopné složky. Nejvyšší relativní obsáhy byly nalezeny v diatomitech a dynóvském slínovci pouzdřanského souvrství.

Ve dvou vzorcích — jílovcí křepického souvrství z lokality Velké Němčice a jílovcí nevápnitého vývoje pouzdřanského souvrství z lokality dvůr

Tabulka 6

Výsledky pyrolýzy ve vybraných studovaných vzorcích

číslo vzorku	litostratigrafické zařazení	S ₁	S ₂	T _{max}	S ₃	IP	IH	IO
1832	křepické souvrství — jílovec	—	—	—	0,8	—	—	229
1949	pouzďřanské souvrství — nevápnitý vývoj, jílovec	0,2	—	—	1,6	—	35	259

Zeleňák — byla provedena pyrolýza. Z výsledků, které jsou uvedeny v tabulce 6, vyplývá přítomnost minimálního množství primárních uhlovodíků (index S₁), sekundární uhlovodíky (index S₂) zjištěny nebyly. Malý podíl primárních uhlovodíků je výsledkem méně pokročilé bitumenizační přeměny organického substrátu anebo vytěsnění pohyblivé složky.

Rozptýlená organická hmota obou studovaných vzorků má vysokou hodnotu indexu IO, což ukazuje na převážně splachový materiál kontinentálního původu. V pokročilejším stadiu metamorfózy organické hmoty je podle CPI indexů nasycených parafinických uhlovodíků jílovec křepického souvrství, podstatně nižší stupeň přeměny má organická hmota v jílovcí nevápnitého vývoje pouzdřanského souvrství (tab. 7).

Tabulka 7

Celkový obsah n-alkanů (v %), sumy obsahů lichých a sudých n-alkanů (v $\mu\text{g/g}$) a hodnoty poměrů sumy lichých a sudých n-alkanů v sedimentech pouzdřanské jednotky

číslo vzorku	litostratigrafické zařazení	celkový obsah n-alkanů	obsah lichých n-alkanů	obsah sudých n-alkanů	CPI
1832	křepické souvrství — jílovce	7,79	1,046	1,141	0,92
1949	pouzďanské souvrství — nevápnitý vývoj, jílovec	6,85	1,346	0,818	1,64

Distribuce prvků vzácných zemin, uranu, thoria a hafnia

Prvky vzácných zemin (R.E.E.)

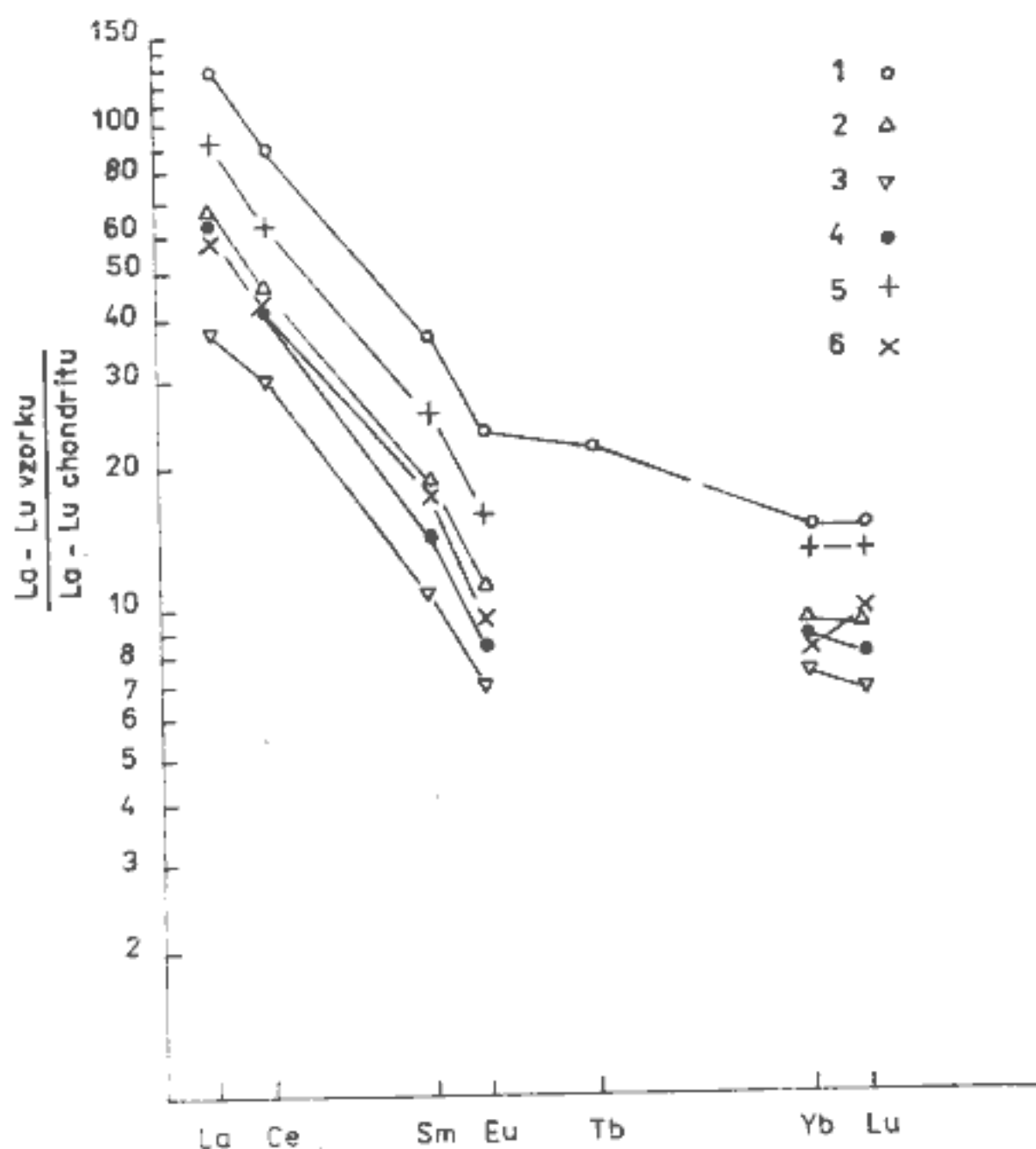
Maximální obsahy prvků vzácných zemin a Y (tab. 8) jsou v křepickém souvrství, poněkud nižší obsahy mají jílovce nevápnitého vývoje pouzdřanského souvrství, které mají naopak nejvyšší koncentrace Zr a Hf. Nejnižší množství R.E.E., Y a Th je vázáno v dynóvských slínovcích. Hodnoty poměru lehkých — L.R.E.E. k těžkým — H.R.E.E. se pohybují od 24 do 31 a ukazují na určité obohacení H.R.E.E. v dynóvských slínovcích a diatomitech.

Z normalizace k chondritům (podle Wedepohla 1968, 1975) vyplývá negativní Eu anomálie (protože chybí stanovení Gd, hodnotí se křivka podle svahu mezi Sm a Eu — obr. 2), která je nejvýraznější v jílovcích křepického souvrství a nevápnitého vývoje, minimální v diatomitech a dynóvském slínovci. Průběh křivek (obr. 2) je podobný, ale výrazně se liší v kvantitativním zastoupení R.E.E. Tyto rozdíly souvisejí jednak s variabilními obsahy CaO (podíl CaCO_3 v sedimentech kolísá a s jeho vzrůstem klesá obsah R.E.E.), jednak se zvýšenými obsahy SiO_2 (diatomity).

Normalizace k severoamerickým jílovým břidlicím (Haskin et al. 1968 — North American Shales — NAS, obr. 3) ukazuje, že nejbližše

k složení severoamerických břidlic mají pelity křepického souvrství; jílovce nevápnnitého vývoje mají hodnoty jen nepatrně nižší.

Hodnoty poměrů La/Th (pro svrchní zemskou kůru byl tento poměr stanoven 2,7 — McLennan - Nance - Taylor 1980), Th/U a Th/Yb ukazují, že v průběhu sedimentace pouzdřanského souvrství se alespoň zčásti uplatnily vulkanické horniny pravděpodobně andesitového typu. Vysoké obsahy Zr, Hf, Th a R.E.E. v jílovcích nevápnnitého vývoje indikují podstatnou účast chemicky vyzrálých sedimentárních hornin a granitoidních hornin. Hlavním zdrojovým materiálem křepického souvrství byly starší sedimenty (vysoké koncentrace R.E.E., Y, Th a hodnoty sledovaných poměrů), není vyloučen i vliv resedimentovaných hornin



2. Distribuce prvků vzácných zemin v horninách pouzdřanské jednotky (normalizováno k chondritům podle K. H. Wedepohla 1975)

1 — křepické souvrství — jílovce; 2 — boudecké slínny; 3—5 — pouzdřanské souvrství, nevápnnitý vývoj; 3 — dynůvské slínovce, 4 — diatomity, 5 — jílovce; 6 — pouzdřanské souvrství, vápnnitý vývoj — vápnnité jílovce

Tabulka 8

Průměrné obsahy (medián) a koncentrační rozsahy (v ppm) prvků vzácných zemin

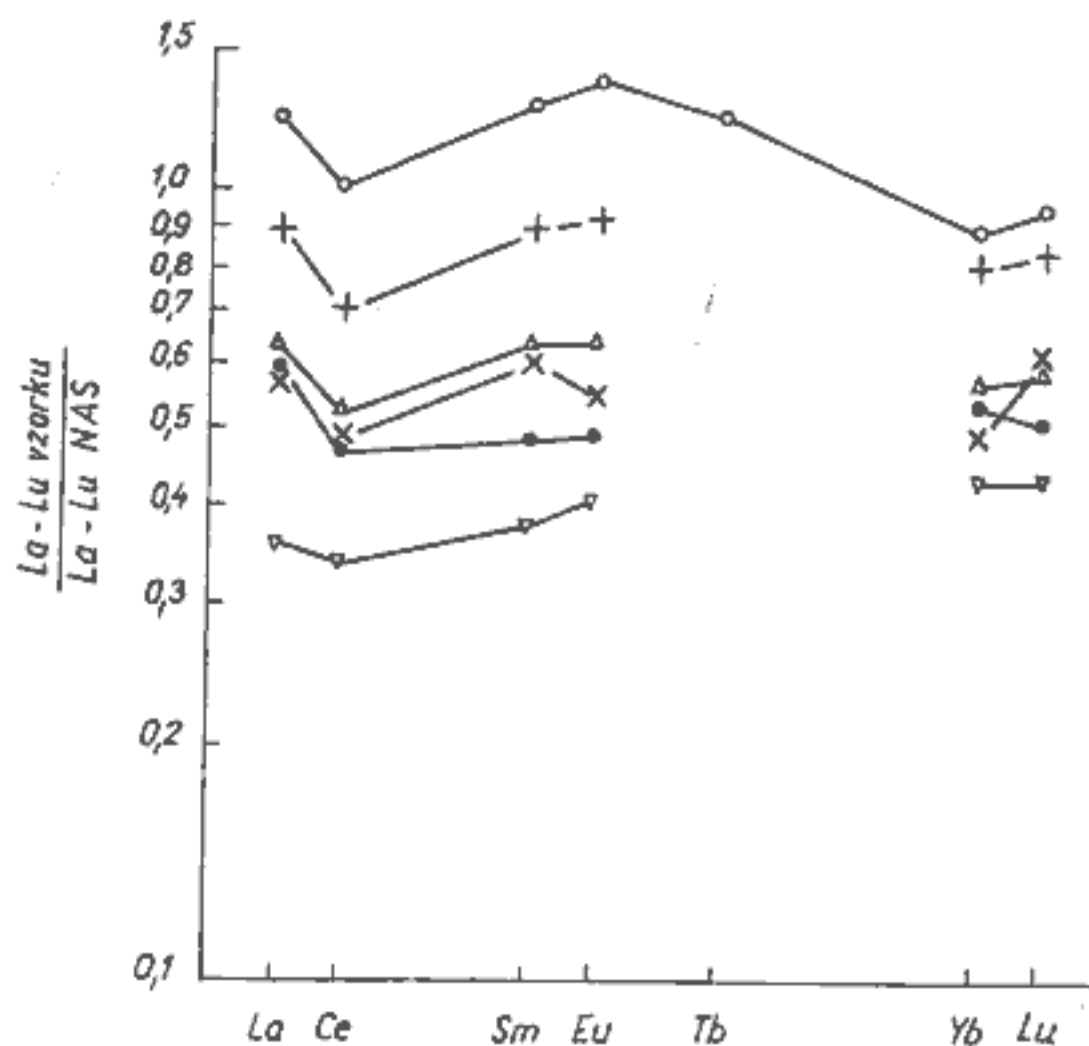
stratigrafická pozice a litologie	poč. vz.	La		Ce	Sm	Eu	Tb	Yb
		min.—max.	\bar{x}					
		NAS	CH					
křepické souvrství jílovce	6	29,2—45,7 39,5 1,23 128	60,1—77,1 74,2 1,02 88	5,45—8,85 7,22 1,27—36	1,43—1,8 1,7 1,37 24	<1—1,44 1,06 1,25 22	2,01—3,7 2,8 0,9 15	
boudecké slíny vápnité jílovce	6	18,9—23,3 20,6 0,64 66	33,6—46,0 39,5 0,54 46	3,24—3,92 3,7 0,65 18	0,76—0,92 0,81 0,65 11	<1	1,54—1,91 1,8 0,58 9	
pouzďfánské souvrství	dynóvské slínovce	1	11,5 0,36 37	24,6 0,34 29	2,15 0,38 11	0,51 0,41 7	<1	1,4 0,44 7
	diatomity	4	14,0—21,9 18,9 0,6 61	25,3—39,0 34,1 0,47 40	2,3—3,5 2,8 0,5 14	0,5—0,73 0,62 0,5 8	<1	1,31—1,8 1,7 0,55 9
	nevápnitý vývoj — jílovce	8	26,9—36,1 31,0 0,96 106	51,6—83,8 62,8 0,86 74	4,3—6,9 5,5 0,95 27	0,96—1,3 1,15 0,93 16	<1—1,48 <1	1,3—2,74 2,5 0,8 13
	vápnitý vývoj — vápnité jílovce	6	16,5—27,3 18,5 0,58 59	30,8—40,5 35,5 0,5 42	3,1—5,33 3,55 0,62 18	0,67—1,26 0,7 0,56 10	1—1,09 <1	1,36—2,8 1,56 0,5 8

Ch — hodnoty poměrů zjištěných obsahů daných prvků k obsahům udávaným pro chondrity (K. H. Wedepohl 1975), NAS — dto k obsahům v severoamerických břidlicích (Z. A. Haskin et al. 1968)

Tabulka 8

(R.E.E.), U, Th, Y, Hf a průměrné hodnoty poměrů La/Th, Th/Yb, La/Ce, Hf/Zr, K/Th, Th/U v horninách pouzdřanské jednotky

Lu	R.E.E. R.E.E. + Y	La—Eu	Th	La/Th	Hf	Zr	U	K/Th
		Yb—Lu	Th/Yb	La/Ce	Y	Hf/Zr	Th/U	
0,38—0,6 0,46 0,96 15	126 154	39	9,7—14,9 11,7 4,27	3,2 0,53	3,3—5,5 4,7 31	147 0,03	<1,2—4,3 2,1 4,9	2170
0,24—0,3 0,29 0,6 9	66 84	31	5,9—7,3 6,5 3,82	3,16 0,53	2,0—3,2 2,3 19	70 0,033	<1,2—4,2 3,6 2,8	2700
0,21 0,44 7	41 53	24	2,76 2,0	4,2 0,47	2,66 12	96 0,03	2,7 1,0	1807
0,21—0,30 0,25 0,52 8	61 74	29	4,8—6,2 6,0 3,24	3,4 0,55	3,3—5,1 3,8 16	149 0,028	3,0—5,7 4,3 1,3	1550
0,39—0,47 0,42 0,87 13	108 125	37	10,0—12,6 11,5 4,70	2,8 0,51	3,9—6,8 5,5 23	204 0,028	2,0—15,4 5,9 1,9	2225
0,27—0,48 0,30 0,63 10	59 80	30	4,8—7,4 6,2 3,68	3,3 0,52	3,8—5,8 4,4 19	156 0,03	5,1—7,4 5,8 0,9	1815



3. Distribuce prvků vzácných zemin v horninách pouzdřanské jednotky (normalizováno k severoamerickým jílovým břidlicím — NAS podle Z. A. Haslina et al. 1968). Vysvětlivky viz obrázek 2

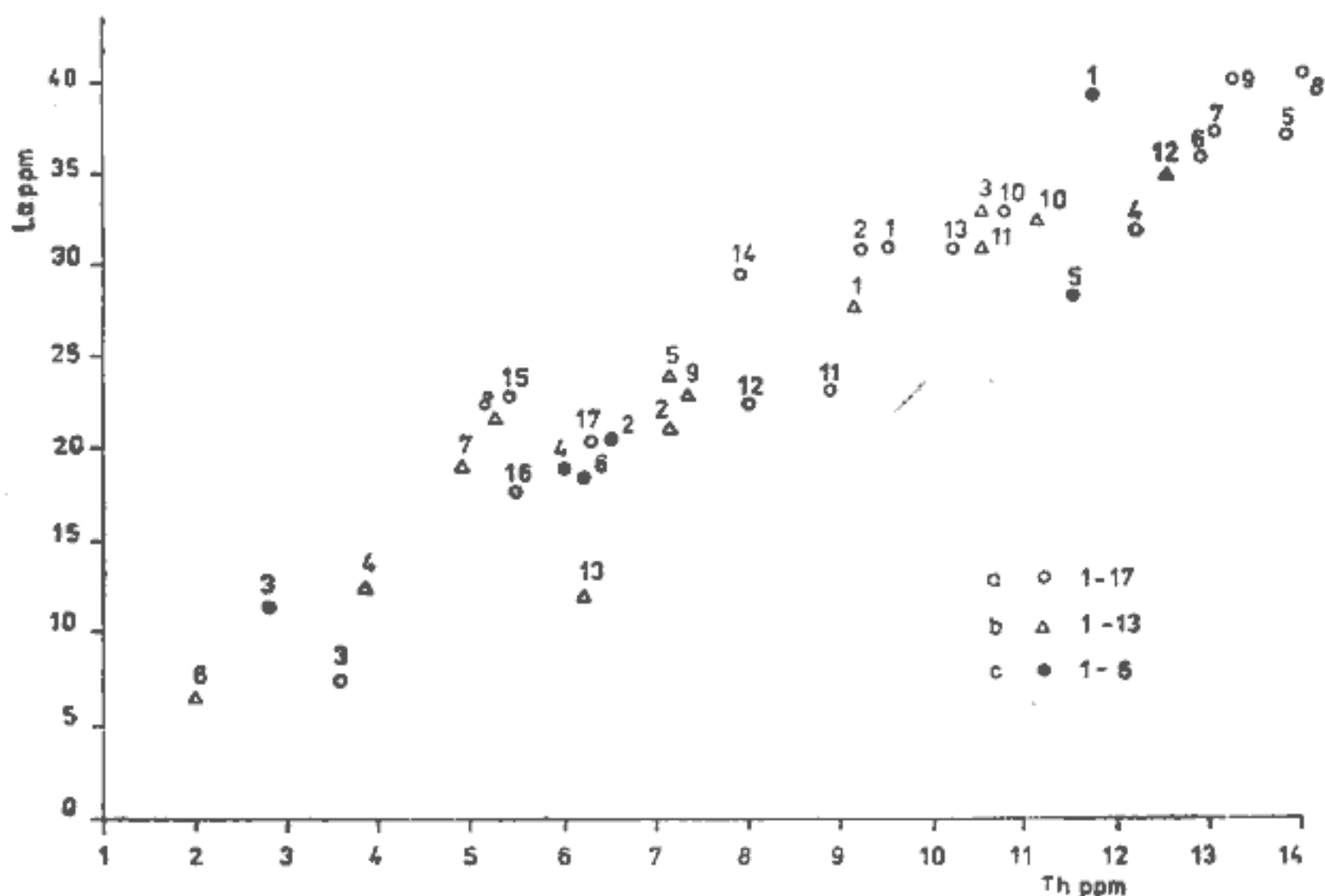
vulkanické provenience (hodnota poměru La/Th, nižší obsahy Zr a Hf). Horniny pouzdřanské jednotky představují sedimenty odpovídající dobře vyvinuté zemské kůře.

Podobnost křivek na normalizovaném diagramu sedimentů k chondritům ukazuje, že dominantním procesem u těchto sedimentů bylo smíšení různých zdrojových hornin produkovaných frakcionací v magmatickém procesu. V sedimentech se projevuje průměr obsahů R.E.E. celé okolní snosné oblasti. Jak v pouzdřanské, tak slezské a ždánické jednotce vnějšího flyšového pásma Karpat (Adamová 1983a,c, 1986) existuje přímá závislost mezi La a Th. Tento poměr kolísá od 2,1 do 4,2 (obr. 4 — průměrné hodnoty poměrů La/Th), což je ve shodě s pracemi McLennana, Nance a Taylor (1980) a Bhatia a Taylor (1981).

Uran

V pouzdřanské jednotce jsou nejvyšší obsahy uranu vázány na sedimenty pouzdřanského souvrství (tab. 3, 8) s maximem 15,4 ppm U v jílových nevápnitého vývoje. V těchto sedimentech se uran pravděpodobně koncentruje zejména procesem sorpce na planktonní organismy nebo na

organickou substancí v době její bitumenizace (viz Adamová 1983a, 1986).



4. Bodový diagram mezi La—Th [průměrné hodnoty poměru La/Th]

Slezská jednotka — a 1—17: 1 — krosněnské vrstvy — jílovce; 2—3 — menilitové souvrství: 2 — jílovce, 3 — rohovec; 4—5 — podmenilitové souvrství: 4 — pestrý vývoj — jílovce, 5 — redukční paleocén — jílovce; 6 — istebňanské vrstvy — jílovce; 7—10 — godulské souvrství: 7 — svrchní oddíl — jílovce, 8 — střední oddíl — jílovce, 9 — spodní oddíl — jílovce, 10 — pestré vrstvy — jílovce; 11 — lhotecké vrstvy — jílovce; 12 — veřovické vrstvy — silicifikované jílovce; 13—14 — těšínsko-hradištské souvrství: 13 — hradištské vrstvy — vápnité jílovce, 14 — svrchní těšínské vrstvy — jílovce a vápnité jílovce; 15 — spodní těšínské vrstvy — vápnité jílovce, slínovce; 16 — podrohovcové vrstvy — jílovce; 17 — tuřity

Ždánická jednotka — b 1—13; 1—2 — ždánicko-hustopečské souvrství: 1 — flyšový vývoj — jílovce, vápnité jílovce, 2 — pelitický vývoj — vápnité jílovce; 3—7 — menilitové souvrství: 3 — šitbořické vrstvy — jílovce, 4 — dynóvské slínovce, 5 — rohovcové vrstvy — jílovce, 6 — rohovcové vrstvy — jílovce, 7 — rohovcové vrstvy — diatomity; 8 — podrohovcové vrstvy — jílovce, vápnité jílovce; 9—12 — podmenilitové souvrství: 9 — globigerinové slíny, 10 — pestrý vývoj — jílovce, 11 — skvrnitý vývoj — jílovce, 12 — redukční vývoj — jílovce; 13 — tuřity

Pouzďřanská jednotka — c 1—6: 1 — křepické souvrství — jílovce; 2 — boudecké slíny; 3—5 — pouzďřanské souvrství, nevápnitý vývoj: 3 — dynóvské slínovce, 4 — diatomity, 5 — jílovce; 6 — pouzďřanské souvrství, vápnitý vývoj — vápnité jílovce, slínovce

Thorium

Koncentrace thoria v sedimentech pouzďřanské jednotky dobře korespondují se sumárními obsahy prvků vzácných zemin. Nejvyšší obsahy Th

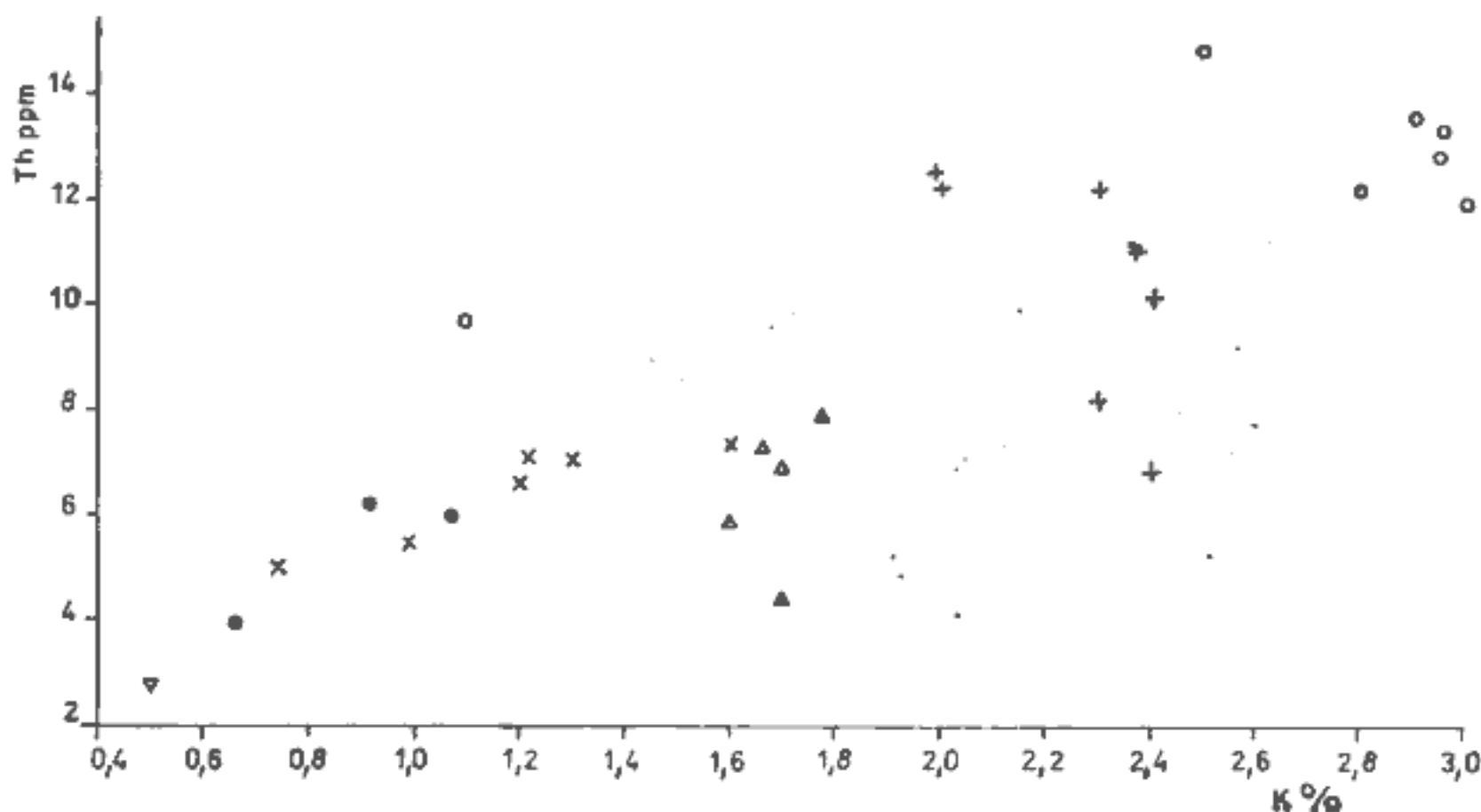
jsou přítomny v křepickém souvrství a v jílovcích nevápnitého vývoje pouzdřanského souvrství.

Hodnoty poměrů K/Th, které jsou podle Plilera a Adamse (1962) pro jílovce a jílové břidlice poměrně konstantní a blízké hodnotě 2200, dosahují svého maxima v boudeckých slínkách — 2700. Tato vyšší hodnota, indikující významnější převahu draslíku, se zřetelně odrazila také na korelačním diagramu K—Th (obr. 5). Určité obohacení Th je vázáno na pouzdřanské souvrství, podobně jako ve slezské a ždánické jednotce na menilitové souvrství a ve slezské jednotce na těšínsko-hradištské souvrství (Adamová 1983a,c). Lze nejspíše uvažovat o vlivu vulkanického materiálu.

Hafnium

Průměrné obsahy hafnia se ve studovaných horninách pohybují od 2 do 6,8 ppm (tab. 8). Vzhledem k průměrným hodnotám — 3 až 4,5 ppm Hf, které pro zemskou kůru udává Fairbridge (1972), je patrné určité obohacení hafniem v jílovcích nevápnitého vývoje.

Poměr Hf/Zr je málo variabilní a jeho hodnoty se pohybují převážně v rozmezí 0,02—0,04 s převládající hodnotou 0,03. Minimum dosahuje v jílovcích a diatomitech nevápnitého vývoje (0,026), maximum v boudeckých slínkách (0,033); vypočtené hodnoty tohoto poměru odpovídají literárním údajům (Fairbridge 1972).



5. Korelační diagram mezi Th a K v horninách pouzdřanské jednotky
Vysvětlivky viz obrázek 2

Paleosalinita

Stanovení charakteru sedimentačního prostředí, zejména paleosalinity, má význam nejen pro paleogeografické studium, ale též jako nepřímá metoda stratigrafické korelace. Podle literárních údajů (Ernst - - Werner 1964, Tourtelot 1964, Reynolds 1972) je v mořských jílovcích a jílových břidlicích bór přítomen v množství 100—200 ppm, ve sladkovodních uloženinách 10—50 ppm B. Jílovce uložené v brakickém prostředí mívají 80—110 ppm B (Bouška 1980). Přesnou hranici nelze však stanovit.

Pro korekci obsahu celkového bóru na B vázaný v illitické frakci sedimentu udává Reynolds (1965) tento vztah:

$$B_{\text{illit}} = B_{\text{vzorek}} \cdot \frac{7,7}{\% K_2O_{\text{vzorku}}}$$

Pro indikaci sedimentačního prostředí navrhli Adams a Weaver (1958) použití poměru Th/U. Podle uvedených autorů kolísá tento poměr od 0,02 do 21. Mořské sedimenty mají sledovaný poměr značně pod hodnotu 7.

Průměrné obsahy B a zejména hodnoty ekvivalentního B zřetelně ukazují na mořské prostředí sedimentace všech studovaných sedimentů (tab. 9). Nejnižší obsahy ekv. B jsou vázány na nejvyšší část pouzdřanské jednotky — na křepické souvrství. Získané výsledky jsou plně v souladu s poznatkami ze studia slezské a ždánické jednotky (Adamová 1983a, 1986).

Uvedené výsledky ukazují, že maximální obsahy B jsou přítomny v pelagických sedimentech (např. pouzdřanské souvrství a boudecké slíny v pouzdřanské jednotce, veřovické vrstvy, menilitové souvrství a šakvické slíny ve slezské a ždánické jednotce), tj. v sedimentech, jejichž rychlost sedimentace byla relativně nejnižší. Naproti tomu flyšové sedimenty (např. křepické souvrství pouzdřanské jednotky, krosněnské a istebňanské vrstvy, godulské a ždánicko-hustopečské souvrství slezské a ždánické jednotky), jejichž velká mocnost při malém časovém prostoru ukazuje na rychlou sedimentaci, se vyznačují relativně nižšími obsahy ekv. B.

Hodnoty poměru Th/U ve sledovaných horninách nikde nedosahují 7. V sedimentech pouzdřanské jednotky tento poměr plynule roste (tab. 9) a zvyšuje se směrem od podloží do nadloží (od 0,9 do 4,9). Vzhledem k malé pohyblivosti thoria lze předpokládat, že jeho přínos v období sedimentace nejvyššího křepického souvrství probíhal jen z části z kontinentu na Z, ale významně se uplatnil resedimentovaný materiál přinášený od V z oblasti mladého magurského orogénu.

Tabulka 9

Průměrné obsahy B (ppm) v jednotlivých litostratigrafických souborech pouzdřanské jednotky, počet vzorků, u kterých byl proveden přepočít na ekvivalentní B, jeho průměrné hodnoty a průměrné hodnoty poměru Th/U

a) výchozy

stratigrafická pozice, litologie		B	poč. vz.	ekv. B	Th/U
křepické souvrství — jílovce		85	12	242	4,9
boudecké slíny — vápnité jílovce slínovce		103	7	480	2,8
pouzďřanské souvrství	nevápnitý vývoj — jílovce	120	9	330	1,9
	nevápnitý vývoj — diatomity	25—48	2	180—330	1,3
	vápnitý vývoj — vápnité jílovce	70	8	380	0,9

b) vrty

pouzďřanské souvrství nevápnitý vývoj — jílovce	110	3	344	—
--	-----	---	-----	---

**Shrnutí výsledků geochemického výzkumu
s ohledem na genezi studovaných sedimentů**

Sedimenty pouzdřanské jednotky se vyznačují poměrně nízkou chemickou zralostí. Relativně nejzralejší jsou horniny pouzdřanského souvrství (střední stupeň chemické zralosti), nejnižší zralost byla zjištěna v křepickém souvrství.

Prostředí sedimentace vápnitého vývoje pouzdřanského souvrství bylo poměrně klidné s omezeným prouděním, redukčního, slabě alkalického charakteru (vyšší obsahy pyritu, organické substance, lokální přítomnost

sideritu a celkově vysoký podíl karbonátů) s normální salinitou. Významný podíl kaolinitu a sporadická přítomnost živců (velmi nízké obsahy alkálií, zejména Na_2O) ukazují na intenzivní větrání zdrojové oblasti, reprezentované Českým masívem.

Prostředí ukládání sedimentů nevápnitého vývoje pouzdřanského souvrství bylo klidné s omezenou komunikací s volným mořem, s nevýrazným přínosem klastického materiálu, normální salinitou; mělo redukční, spíše neutrální až slabě kyselý charakter. Nižší obsahy klastického křemene a karbonátů při vyšších obsazích jílových minerálů (vedle minerálů skupiny illitu též významný podíl minerálů skupiny montmorillonitu), živců a organické hmoty pozitivně ovlivnily koncentraci převážně většiny stopových prvků. Pro všechny sedimenty pouzdřanského souvrství jsou charakteristické zvýšené obsahy Mo a V, které jsou doprovázeny vyššími koncentracemi U. Zvýšené množství těchto prvků souvisí s jejich schopností biochemické koncentrace a sorpcí na rozptýlenou organickou hmotu. Primárním zdrojem určitého podílu těchto prvků je vulkanický materiál, jehož přítomnost v sedimentech vyplývá z mineralogické charakteristiky (přítomnost zeolitů a vysoké obsahy montmorillonitu) a ze studia prvků vzácných zemin, U, Th a hodnot poměrů vybraných stopových prvků.

Studium chemického a mineralogického složení boudeckých slínů naznačuje, že sedimentační prostředí v období jejich ukládání bylo poměrně dobře větrané, slabě alkalického charakteru, s nepatrně zvýšenou salinitou a malým přínosem klastického materiálu. Boudecké slíny jsou pelagické sedimenty, které se ukládaly v době relativního tektonického klidu (klidná, velmi pomalá sedimentace). Pro tyto vrstvy je charakteristický zřetelný pokles v obsazích Mo, U, S, Zr a v menší míře i organické hmoty vzhledem k podložnímu pouzdřanskému souvrství. Ve srovnání se sedimenty křepického souvrství, s nimiž mají téměř identické obsahy SiO_2 , objevuje se u boudeckých slínů výrazné snížení koncentrací Al_2O_3 a alkálií (pokles v obsazích jílových minerálů a živců). Shrnutí výsledků studia boudeckých slínů ukázalo, že podobně jako v silicitech a dynóvských slínovcích pouzdřanského souvrství je SiO_2 vedle křemene, event. cristobalitu přítomen též v amorfní formě. Zvýšené obsahy a forma výskytu SiO_2 spolu se zvýšenými koncentracemi V v boudeckých slínech jsou v souladu s vysokým procentem křemitých mikrofosilií, zejména radiolárií, marinních diatom a jehlic silicispongií (Stráník - Hanzlíková - Jurášová 1981).

Z celkového mineralogického a chemického složení jílovců křepického souvrství vyplývá, že na rozhraní mezi boudeckými slíny a křepickým souvrstvím dochází k výraznému zvratu v sedimentaci. Mořská sedimentační pánev nebyla příliš hluboká. Prostředí sedimentace bylo dobře

větrané, neutrálního charakteru se sníženou salinitou. S nástupem této sedimentace dochází k výraznému vzrůstu přínosu klastického materiálu (křemene, živců, jílových minerálů — zvýšené obsahy Al_2O_3 , alkálií, sumy oxidů železa). Celkově lze říci, že jde o poměrně rychlou sedimentaci. Typická pro tyto horniny je asociace slídových minerálů s chlority a převaha dolomitu v karbonátové příměsi.

Pro křepické souvrství jsou také charakteristické zvýšené koncentrace Y, Ti, Cr, Th a maximální obsahy prvků vzácných zemin. Nižší koncentrace Zr a Hf odpovídají výrazné změně v kvantitativním složení těžké minerální frakce, v níž v křepickém souvrství na rozdíl od podložních sedimentů jednoznačně dominuje granát. Hodnoty poměrů La/Th, Th/U, Th/Yb a vybraných dvojic stopových prvků spolu s mineralogickým složením ukazují, že při sedimentaci pouzdřanského souvrství se mohly uplatnit vulkanické horniny (pravděpodobně intermediárního typu). Zvýšené obsahy Zr, Hf, Th, vzácných zemin a hodnoty sledovaných poměrů stopových prvků, zejména v jílovcích nevápnitého vývoje, indikují významnou účast chemicky vyzrálých sedimentárních hornin a hornin granitoidní povahy. Hlavním zdrojem materiálu křepického souvrství byly starší sedimenty, v jejichž zdrojové oblasti byly přítomny také metamorfované horniny; není vyloučen i vliv resedimentovaných hornin vulkanické proveniencce (hodnoty poměru La/Th, Ti/Zr, V/Zr, Cr/Ni, V/Ni, Ti/Cr, snížené obsahy Zr a Hf).

Sedimenty křepického souvrství pouzdřanské jednotky jsou do značné míry podobné horninám ždánicko-hustopečského souvrství a krosněnských vrstev. Po mineralogické stránce mají křepické jílovce na rozdíl od výše uvedených sedimentů ždánické a slezské jednotky vyšší obsahy živců, minimální příměs karbonátů, v nichž jednoznačně převládá dolomit, a velmi malé množství pyritu. Této charakteristice odpovídají vyšší obsahy SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O a minimální množství CaO. Křepické souvrství má vyšší koncentrace železa, manganu, fosforu, Ba, Rb, Cu, Zn a zejména Ti, Th, Hf, Y a prvků vzácných zemin. Většina hodnot poměrů vybraných prvků je si blízká, jen v poměrech s Ti jsou hodnoty vyšší. Určitý rozdíl mezi křepickým souvrstvím na jedné straně a ždánicko-hustopečským souvrstvím a krosněnskými vrstvami na straně druhé se objevil v poměrech Th/U (vyšší hodnoty v křepických jílovcích) a K/Th (v křepickém souvrství jsou hodnoty nejvyšší). Absolutní i ekvivalentní obsahy bóru jsou velmi podobné.

Shrnutí těchto skutečností vede k úvaze, která předpokládá podobný zdroj přinášeného klastického materiálu do sedimentační pánve v období ukládání křepického souvrství jako v době sedimentace ždánicko-hustopečského souvrství a krosněnských vrstev. Geochemická a mineralogická odlišnost křepického souvrství vůči ždánicko-hustopečskému souvrství

a krosněnským vrstvám je pravděpodobně odvislá od paleogeografických a paleotektonických poměrů, ovlivňujících ke konci oligocénu vnější okraj geosynklinálního prostoru flyšového pásma Karpat.

K tisku doporučila Z. Čadková

Literatura

- Adamová M. (1980): Geochemické zhodnocení základních litostratigrafických jednotek v úseku Jih a sousedních oblastech úseku Střed. — MS Ústř. úst. geol. Praha.
- (1983a): Geochemie flyšových sedimentů západní části čsl. Karpat. — Kandidátská disertační práce, přírodověd. fak. Univ. Karl. Praha.
- (1983b): Geochemická charakteristika základních litologických typů sedimentů v godulském vývoji slezské jednotky. — In: Menčík E. et al.: Geologie Moravskoslezských Beskyd a Podbeskydské pahorkatiny. Ústř. úst. geol., 1—304. Praha.
- (1983c): Geochemický výzkum sedimentárních formací v úseku Sever. — MS Ústř. úst. geol. Praha.
- (1986): Geochemické zhodnocení sedimentů slezské jednotky. — Sbor. geol. Věd, Geol., 41. Praha.
- Adamová M. - Stráník Z. (1984): Geochemická charakteristika sedimentů ždánické jednotky (flyšové pásmo Západních Karpat). — Sbor. geol. Věd, Geol., 39, 171—216. Praha.
- Adams A. S. - Weaver Ch. E. (1958): Thorium-to-uranium relations as indicators of sedimentary processes: example of concept of geochemical facies. — Bull. Amer. Assoc. Petrol., Geol., 42, 387—430. Tulsa.
- Aron D. J. - Wessels G. (1953): Vanadium as an essential element for green plants. — Nature, 172, 1039—1040. London.
- Báldi T. (1980): Evolution of the early Paratethis. — Földt. Közl., 110, 456—472. Budapest.
- Benešová E. - Cícha I. - Pícha F. - Řeháková Z. - Stráník Z. (1963): Profil ždánickou jednotkou mezi Vel. Pavlovicemi a Nosislaví. — Sbor. geol. Věd, Geol., 1, 139—153. Praha.
- Bhatia M. R. - Taylor S. R. (1981): Trace-element geochemistry and sedimentary provinces: a study from the Tasman Geosyncline, Australia. — Chem. Geol., 33, 1, 115—125. Amsterdam.
- Blek V. A. P. - Mitchell R. L. (1952): Trace elements in common brown algae and in sea water. — J. Biol. Assoc., 30, 89—97. Baltimore.
- Bouška V. (1980): Geochemické metody určování paleosalinity prostředí. — Čas. Mineral. Geol., 25, 3, 311—318. Praha.
- Cícha I. et al. (1964): Übersicht über den heutigen Stand der Forschungen in der Molassezone der Ždanicer und Pouzdřaner Einheit (Süd-Mähren). — Mitt. Geol. Gesell., 56, 2, 445—501. Wien.
- Cícha I. - Chmelík F. - Pícha F. - Stráník Z. (1965): Eine neue tektonische Einheit der äußeren Karpaten in Südmähren. — Geol. Práce, Správy 36, 85—104. Bratislava.
- Čtyroký P. (1966): Die eozäne Fauna der Moutnice-Kalke (Südmähren). — Sbor. geol. věd, Paleont., 8, 71—107. Praha.
- Dornič J. et al. (1968): Vysvětlivky k základní geologické mapě 1:50 000 list M-33-107-A Ivanovice na Hané. — Ústř. úst. geol. Praha.

- El Wakeel S. K. - Riley J. P. (1961): Chemical and mineralogical studies of deep-sea sediments. — *Geochim. cosmochim. Acta*, 25, 110—146. London.
- Ernst W. - Werner H. (1964): Anwendung der Bor-Methode in den geologischen Formationen zu ihrer besseren Unterteilung in wissenschaftlichem und praktischem Interesse sowie Untersuchungen über Bindung und Festlegung des Bors in natürlichen und künstlichen Sedimenten. — *Forsch.-Ber. Landes Nordrhein-Westf.*, 1433, 1—27. Köln.
- Fairbridge R. W. ed. (1972): The encyclopedia of geochemistry and environmental sciences. — *Encyclopedia of earth sciences*, IV. A, Van Nostr. Rheinh. Co. New York.
- Fröchlich F. (1960): Beitrag zur Geochemie des Chroms. — *Geochim. cosmochim. Acta*, 20, 215—240. London.
- Gucwa I. (1973): Geochemia wapiennych i krzemionkowych osadów biogenicznych na przykładzie osadów fliszu karpackiego. — *Biul. Inst. geol.*, 271, 17, 5—98. Warszawa.
- Hanzlíková E. (1971): Coccolithen — die neuen Leitfossilien für die Zonengliederung der braunen Pouzdřany-Mergel (Unteroligozän). — *Věst. Ústř. úst. geol.*, 46, 6, 359—363. Praha.
- Harvey H. W. (1939): Substances controlling the growth of a diatom. — *J. Marin. Biol. Assoc.*, XXIII, 2, 499—520. Cambridge University Press. Plymouth.
- Haskin M. A. - Haskin L. A. - Frey F. A. - Willdeman T. R. (1968): Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. — *In: Origin and distribution of the elements* [Edd. L. H. Ahrens], 889—912. Pergamon Press. Oxford.
- Hawkes H. H. - Webb J. S. (1962): Geochemistry in mineral exploration. — *Paria*. — The relationship between the mineralogy and the distribution of major Harper and Row. New York.
- Hirst D. M. (1962): The geochemistry of modern sediments from the Gulf of elements. — *Geochim. cosmochim. Acta*, 26, 309—334. London.
- Chmelík F. et al. (1967): Vysvětlující text k základní geologické mapě 1:25 000 M-33-107-B-a (Zborovice), M-33-107-B-b (Kroměříž), M-33-107-B-c (Zdounky), M-33-107-B-d (Kvasice). — *Archív Ústř. úst. geol.* Praha.
- Kraft M. - Scheindler R. - Tischendorf G. - Fuchs H. (1969): Daten zur Geochemie der Elemente. — *Zentrales Geologisches Institut*. Berlin.
- Krauskopf K. B. (1956): Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. — *Geochim. cosmochim. Acta*, 10, 1—26. London.
- (1967): Introduction to geochemistry. — McGraw-Hill Book Co., 1—721. New York.
- Krhovský J. (1980): Biostratigrafie pouzdřanské jednotky v úseku Jih. — *In: Pokorný V. - Krhovský J.: Revize mikrobiostratigrafie pouzdřanské jednotky v úseku Jih.* — *MS Ústř. úst. geol.* Praha.
- Krhovský J. (1981a): Mikrobiostratigrafie a paleoekologie sedimentů pouzdřanského faciálního vývoje. — *Archív přírodověd. fak. Univ. Karl.* Praha.
- (1981b): Stratigrafie a paleoekologie menilitového souvrství ždánické jednotky a diatomitů pouzdřanské jednotky. — *Zem. Plyn Nafta*, XXVI, 1, 45—62. Hodonín.
- Kukal Z. (1962): Některé metody petrografického výzkumu zpevněných jílovitých sedimentů. — *Geol. Průzk.*, 7, 207—209. Praha.
- McLennan S. M. - Nance W. B. - Taylor S. R. (1980): Rare earth element — thorium correlations in sedimentary rocks, and the composition of the continental crust. — *Geochim. cosmochim. Acta*, 44, 1833—1839. London.

- Moravcová H. - Fiala J. (1980): Automatizace rtg. práškové difrakční fázové analýzy. — Věst. Ústř. Úst. geol., 55, 4, 237—244. Praha.
- Nicholls G. D. - Loring D. H. (1962): Some chemical data on British Carboniferous sediments and their relationship to the clay mineralogy of these rocks. — Clay Miner., 4, 196—207. London.
- Oppenheim P. (1922): Über Alter und Fauna der Tertiärhorizonte der Niemtschitzer Schichten in Mähren. — Berlin.
- Pettijohn F. J. (1957): Sedimentary rocks. — 1—718. Harper-Broth. New York.
- Pícha F. (1964): Výsledky sedimentologického výzkumu pouzdřanské jednotky na listu Židlochovice (M-33-106-C). — Zpr. geol. Výzk. v Roce 1963, 1, 234—236. Praha.
- Pfler R. - Adams J. A. S. (1962): The distribution of thorium, uranium, and potassium in the Mancos shale. — Geochim. cosmochim. Acta, 26, 1115—1135. London.
- Pokorný V. (1955): Zpráva o výzkumu pouzdřanských slínů (paleogén ždánického flyše) za rok 1954. — Zpr. geol. Výzk. v Roce 1954, 137—141. Praha.
- (1960a): Microbiostratigraphie et biofaciès du flysch carpathique de la Moravie méridionale (Tchécoslovaquie). — Rev. Inst. franç. Pétrole, 5, 7/8, 1099—1141. Paris.
- (1960b): Nové poznatky o mikrobiostratigrafii terciéru ždánického lesa. — Čas. Mineral. Geol., 5, 3, 296—305. Praha.
- (1961): K mikrobiostratigrafickému členění „hustopečských slínů“ v okolí Trkmance a Zaječí (ždánická jednotka, jižní Morava). — Čas. Mineral. Geol., 6, 3, 305—315. Praha.
- (1975): Abyssocythers, a deep-sea ostracode in the Paleogene of Czechoslovakia. — Acta Univ. Carol., Geol., 3, 243—252. Praha.
- Rankama K. - Sahama T. S. (1950): Geochemistry. — Univ. Chicago Press, 4—911. Chicago.
- Reynolds R. C. (1965): The concentration of boron in Precambrian seas. — Geochim. cosmochim. Acta, 29, 1—16. Oxford.
- (1972): Boron: Element and geochemistry. — In: R. W. Fairbridge (ed.): The encyclopedia of geochemistry and environmental sciences. — Van Nostrand Reinhold Co., 88—90. New York.
- Ronov A. B. - Girin Ju. P. - Kazakov G. A. - Iljuchin M. N. (1965): Sravnitel'naja geochimija geosinklinal'nych i platformennych osadočnych tolšč. — Geochimija, 8, 961—976. Moskva.
- Rzehak A. (1895): Die „Niemtschitzer Schichten“. Ein Beitrag zur Kenntnis der karpatischen Sandsteinzone Mährens. — Verh. Naturf. Ver. Brünn, 34, 204—254. Brno.
- Shaw D. M. (1956): Geochemistry of pelitic rocks. Part III. Major elements and general geochemistry. — Bull. Geol. Soc. Amer., 67, 919—934. New York.
- Schubert J. (1954): Chemical specificity in biological interactions. — F. R. N. Gurd (ed.). Academic Press, New York.
- Stráník Z. (1981): Litofaciální vývoj a korelace menilitových vrstev ve flyšovém pásmu Karpat na Moravě. — Zem. Plyn Nafta, XXVI., 1, 9—18. Hodonín.
- Stráník Z. et al. (1973): Základní geologická mapa 1:25 000 list M-33-106-D-b (Slavkov). Vysvětlující text k základní geologické mapě. — MS Ústř. úst. geol. Praha.
- (1976): Vysvětlující text k základní geologické mapě 1:25 000 list M-33-106-D-c (Šitbořice). — MS Ústř. úst. geol. Praha.

- Stráník Z. - Adámek J. - Cypris V. (1979): Geologický profil karpatskou předhlubní, flyšovým pásmem a vídeňskou pánví v Pavlovských vrších. — Tekt. profily záp. Karpat, Geol. úst. D. Štúra, 7—13. Bratislava.
- Stráník Z. - Hanzlíková E. - Jurášová L. (1981): Stratigrafické postavení boudeckých slínů v rámci oligo-miocenního stupně. — Zem. Plyn Nafta, XXVI., 4, 689—699. Hodonín.
- Stráník Z. - Molčíková V. (1981): Untermiozän nordöstlich von Pouzdřany. — Věst. Ústř. Úst. geol., 55, 2, 93—100. Praha.
- Šmeral J. (1984): Die in der ČSSR angewandte Methodik zur geochemischen Untersuchung der organischen Substanz in Gesteinen. — IV. Wissenschaftliche Konferenz über chemische und physikalische Probleme der Untersuchung und Förderung von Erdöl und Erdgas. Brno.
- Tourtelot H. A. (1984): Minor-element composition and organic carbon content of marine and nonmarine shales of Late Cretaceous age in the western interior of the United States. — Geochim. cosmochim. Acta, 28, 1579—1604. Pergamon Press. New York.
- Velte H. D. (1987): Zur Entwicklungsgeschichte von Erdölen auf Grund geochemisch-geologischer Untersuchungen. — Erdöl Kohle Erdgas Petrochem., 20, 2, 76. Hannover.
- Vinogradov A. P. (1982): Sredneje sodržanije chimičeskich elementov. — Geochimija, 7, 555—563. Moskva.
- Wedepohl K. H. (1968): Chemical fractionation in the sedimentary environment. — In: L. H. Ahrens (ed.): Origin and distribution of the elements, 999—1016. Pergamon Press. Oxford.
- (1975): The contribution of chemical data to assumptions about the origin of magmas from the mantle. — Fortschr. Mineral., 52, 2, 141—172. Stuttgart.

Geochemical evaluation of the Pouzdřany unit sediments

(Summary of the Czech text)

Marie Adamová

Received February 1, 1985

The Pouzdřany unit belongs to the marginal group of the Outer Carpathians flysch belt in Moravia and western Slovakia. It is a marginal nappe continuously outjutting between Strachotín and Újezd near Brno. Within the succession of strata of a stratigraphic range Upper Eocene — Eggenburgian are defined: the Pouzdřany Formation (Upper Eocene — Upper Oligocene) with the two developments — calcareous and non-calcareous, the Boudy Marls (Lower Miocene) and the Křepice Formation (Lower Miocene).

The variability of mineralogical and chemical composition of the sediments studied, and especially of the pelites, is connected with the general development of the Pouzdřany Formation sedimentary space. The studied sediments show a relatively low chemical maturity. The rocks of the Pouzdřany Formation are relatively the most mature (mean degree of chemical maturity), the lowest maturity was observed in the Křepice Formation (tab. 2).

The mean B contents and especially the equivalent B values point to a marine environment of sedimentation of all the sediments studied. The lowest equ. B contents occur in the uppermost part of the Pouzdřany unit, i.e. in the Křepice Formation. The achieved results are fully in accordance with the knowledge obtained from the study of the Silesian and Ždánice units (Adamová 1983a, 1986, Adamová - Stráník 1984). The Th/U ratio (one of the coefficients of the sedimentary environment) nowhere in the rocks observed reaches the value of 7. This ratio continuously increases (tab. 9) upwards (from 0.9 to 4.9). The given results indicate that the maximum B contents are present in the pelagic sediments (e.g. the Boudy Marls), whereas the flysch sediments (e.g. the Křepice Formation) exhibit relatively lower equ. B contents.

The content of the organic substance in sediments of the Pouzdřany unit is relatively stable, with a gentle increase towards the base. It reaches the maximum value in sediments of the calcareous development of the Pouzdřany Formation (tab. 5). Contrary to the Silesian and Ždánice units (Adamová 1983a, 1986), an essentially lower degree of carbonification was ascertained in the dispersed organic substance. In all the stratigraphic profile of the studied rocks the bituminous

compound represents only a high-molecular residue after the displacement of the migrable compound. Relatively highest contents were found within the diatomites and the Dynów Marlstones.

Maximum contents of rare earths elements and Y occur in the Křepice Formation, rather lower are those of the claystones of the non-calcareous development of the Pouzdřany Formation which, on the contrary, show the highest concentrations of Zr and Hf. The negative Eu anomaly (normalized to chondrites — fig. 2) is most prominent within the claystones of the Křepice Formation and the non-calcareous development, the minimum anomaly within diatomites and the Dynów Marlstones. Normalization to North American shales (fig. 3) shows that the pelites of the Křepice Formation are the closest in composition to these sediments. Rocks of the Pouzdřany unit as a whole represent the sediments corresponding to the well-developed Earth's crust.

A direct dependence between La and Th exists in the Pouzdřany unit as well as in the Silesian and Ždánice units of the Outer Carpathian flysch belt. Mean values of this ratio in the individual lithostratigraphic members fluctuate from 2.1 to 4.2 (fig. 4) being in accordance with papers by McLennan - Nance - Taylor (1980) and Bhatia and Taylor (1981).

The deposition environment of sediments of the Pouzdřany Formation non-calcareous development was relatively quiet with limited currents and it exhibited reduction, slightly alkaline character and normal salinity. A considerable content of kaolinite and a sporadic presence of feldspars (very low alkaline, especially Na_2O contents) speak in favour of intensive weathering of the source area represented by the Bohemian Massif.

The deposition environment of sediments of the non-calcareous development was quiet, with limited communication with the open sea, a negligible supply of clastic material and normal salinity. Lower contents of clastic quartz and carbonates and higher contents of clay materials, feldspars and the organic substance positively influenced concentration of a majority of trace elements. Increased Mo and V contents accompanied by higher U concentrations are typical of all sediments of the Pouzdřany Formation. An increased amount of these elements is connected with their ability of biochemical concentration and sorption into dispersed organic substance. A primary source of a certain proportion of these elements is the volcanic material (a presence of zeolites and high montmorillonite contents, contents of U, Th, R.E.E., and values of ratios of selected couples of trace elements).

The Boudy Marls are pelagic sediments that were depositing in the time of a relative tectonic quiet. A marked decrease in Mo, U, S, Zr

contents and to a smaller extent in the amount of the organic substance with regard to the underlying Pouzdřany Formation is typical of these sediments. Compared to sediments of the Křepice Formation the SiO_2 contents of which are almost identical, the Boudy Marls exhibit markedly lowered Al_2O_3 and alkali concentrations. The summary of results yielded from investigation of the Boudy Marls has indicated that besides quartz and/or cristobalite SiO_2 is present also in an amorphous form similarly as in case of silicites and the Dynów Marlstones. Increased contents of SiO_2 and the form of its occurrence together with increased V concentrations within the Boudy Marls are in accordance with a high percentage of quartz microfossils, especially of radiolarians, marine diatomites, and siliceous sponge spicules (Stráník - Hanzlíková - Jurášová 1981).

A marked change in sedimentation occurs at the boundary between the Boudy Marls and the Křepice Formation. The supply of clastic material (quartz, feldspars, clay minerals — increased contents of Al_2O_3 , alkalies, sums of ferrum oxides) increases with the onset of this sedimentation. Generally, the course of this sedimentation is relatively rapid. An association of mica materials with chlorites and predominance of dolomite in the carbonate admixture are typical of these rocks.

Also the increased Y, Ti, Th, Cr concentrations and maximum contents of rare earths elements (R.E.E.) are typical of the Křepice Formation (tab. 3, 4). Lower Zr and Hf concentrations correspond to a prominent change in quantitative composition of the heavy mineral fraction in which, contrary to the underlying sediments, garnet dominates within the Křepice Formation. The values of ratios of La/Th, Th/U, Th/Yb and of selected couples of trace elements, same as the mineralogical composition indicate that the volcanic rocks could take part in sedimentation of the Pouzdřany Formation. Increased Zr, Hf, Th, rare earths contents and values of observed ratios of trace elements, especially in claystones of the non-calcareous development, indicate a notable participation of chemically mature sedimentary rocks and of rocks granitoid in nature. The main source of the material of the Křepice Formation were older sediments in the source area of which also the metamorphosed rocks were present; the influence of re-deposited rocks of a volcanic provenience cannot be excluded (values of La/Th, Ti/Zr, V/Zr, Cr/Ni, V/Ni, Ti/Cr ratios, lowered Zr and Hf contents).

Sediments of the Křepice Formation of the Pouzdřany unit are to a considerable degree similar to the rocks of the Ždánice-Hustopeče Formation and to those of the Krosno Formation of the Ždánice and Silesian units. Contrary to the above-given sediments, the Křepice claystones exhibit higher feldspar contents and a minimum admixture of

carbonates in which dolomite and a negligible amount of pyrite prevail. Higher contents of SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O and a minimum amount of CaO correspond to this characteristics. The Křepice Formation shows higher concentrations of Fe, Mn, P, furthermore Ba, Rb, Cu, Zn and especially of Ti, Th, Hf, Y and rare earths elements; values of a majority of ratios of selected elements stand close to each other. Both the absolute and equivalent boron contents are very similar.

Summary of these facts has led to a consideration supposing a similar source of clastic material carried into the sedimentary basin in the time of the Křepice Formation deposition as during the deposition of the Ždánice-Hustopeče Formation and the Krosno Formation. A certain geochemical and mineralogical difference of the Křepice Formation and the sediments compared most probably depends on paleogeographic and paleotectonic conditions that by the end of the Oligocene influenced the outer margin of the geosynclinal space of the Carpathian flysch belt.

Přeložila G. Buberlová

Explanation of tables

Table 1. Mean contents (\bar{x}) and concentration ranges (min.—max.) of oxides of the major elements in rocks of the Pouzdřany unit.

Table 2. Mean values of ratios of selected oxides of major elements in rocks of the Pouzdřany unit.

Table 3. Mean contents (in ppm), standard deviations and concentration ranges of studied trace elements in the rocks of the Pouzdřany unit (\bar{x} — arithmetic mean, m — median, \bar{x}_g — geometric mean, s, s_g — arithmetic and geometric standard deviation, min.—max. — concentration range, $V\%$ — variation coefficient, st. — traces).

Table 4. Mean values of ratios of selected pairs of elements in rocks of the Pouzdřany unit.

Table 5. Total contents of organic substance and of individual genetic types (C_{org} , C_{res} , C_{hum} , C_{bit}) expressed in mass % of C in the rock, percentage of these genetic types expressed in so-called carbon balance and values of the coefficient of bitumenization in sediments of the Pouzdřany unit.

Table 6. Results of pyrolysis in selected samples studied.

Table 7. Total content of n-alkanes (in %); sums of contents of odd and even n-alkanes (in $\mu\text{g/g}$) and values of ratios of the sum of odd and even n-alkanes in sediments of the Pouzdřany unit.

Table 8. Mean contents [median] and concentration ranges (in ppm) of rare earths elements (R.E.E.), U, Th, Y, Hf and average values of the ratios of La/Th, Th/Yb, La/Ce, Hf/Zr, K/Th, Th/U in rocks of the Pouzdřany unit. CH — values of ratios of assessed contents of the given elements to the contents established for chondrites (K. H. Wedepohl 1975); NAS — the same with respect to contents in North American shales (M. A. Haskin et al. 1968).

Table 9. Average contents of B (ppm) in the individual lithostratigraphic complexes of the Pouzdřany unit, number of samples that were re-calculated to equivalent B, its mean values and mean values of the Th/U ratio.

Explanation of text-figures

1. Average contents (\bar{x}) of trace elements in sediments of the Pouzdřany unit.
A — Pouzdřany Formation, calcareous development — calcareous claystones and marlstones; B-E — Pouzdřany Formation, non-calcareous development; B — claystones, C — cherts, D — diatomites, E — Dynów Marlstones; F — Boudy Marls — calcareous claystones, marls; G — Křepice Formation — claystones.
2. Distribution of R.E.E. in rocks of the Pouzdřany unit (normalized with respect to chondrites after K. H. Wedepohl (1975).
1 — Křepice Formation — claystones; 2 — Boudy Marls; 3–5 — Pouzdřany Formation, non-calcareous development: 3 — Dynów Marlstones, 4 — diatomites, 5 — claystones; 6 — Pouzdřany Formation, calcareous development — calcareous claystones.
3. Distribution of R.E.E. in rocks of the Pouzdřany unit (normalized with respect to North American shales — NAS after M. A. Haskin et al. 1968).
For explanation see fig. 2.
4. Point diagram of La-Th (mean values of the La/Th ratio).
Silesian unit a 1–17: 1 — Krosno Formation — claystones; 2–3 — Menilitic Formation: 2 — claystones; 3 — cherts; 4–5 — Submenilitic Formation: 4 — variegated development — claystones, 5 — reducing Paleocene — claystones, 6 — Istebna Member — claystones; 7–10 — Godula Group: 7 — upper part — claystones, 8 — middle part — claystones, 9 — lower part — claystones, 10 — Variegated Member — claystones; 11 — Lhoty Member — claystones; 12 — Veřovice Member — silicified claystones; 13–14 — Těšín-Hradiště Formation: 13 — Hradiště Member — calcareous claystones, 14 — Upper Těšín Member — claystones and calcareous claystones; 15 — Lower Těšín Member — calcareous claystones, marlstones; 16 — Subcherty Member — claystones; 17 — tuffites.
Ždánice unit b 1–13: 1–2 — Ždánice-Hustopeče Formation: 1 — flysch development — claystones, calcareous claystones, 2 — pelitic development — calcareous claystones; 3–7 — Menilitic Formation: 3 — Šitbořice Member — claystones, 4 — Dynów Marlstones, 5 — Cherty Member — claystones, 6 — Cherty Member — cherts, 7 — Cherty Member — diatomites; 8 — Subcherty Member — claystones, calcareous claystones; 9–12 — Submenilitic Formation: 9 — Globigerina Marls, 10 — variegated development — claystones, 11 — mottled development — claystones, 12 — reducing development — claystones; 13 — tuffites.
Pouzdřany unit c 1–6: 1 — Křepice Formation — claystones; 2 — Boudy Marls; 3–5 — Pouzdřany Formation, non-calcareous development: 3 — Dynów Marlstones, 4 — diatomites, 5 — claystones; 6 — Pouzdřany Formation, calcareous development — calcareous claystones, marlstones.
5. Correlation diagram of Th and K in rocks of the Pouzdřany unit.
For explanation see fig. 2.

Геохимическая оценка осадочных пород поуздранской единицы

В представленной работе дается геохимическая характеристика пород поуздранской единицы (краевая группа флишевой зоны внешних Карпат). Переменчивость химического состава изученных осадочных пород, особенно пелитов, связана с общим развитием седиментационной площади поуздранской единицы. Изученные осадочные породы отличаются относительно низкой химической зрелостью. Средние содержания В, а особенно значения эквивалентного В, указывают на морскую среду осадкообразования. Для всех пород поуздранской свиты характерны повышенные содержания Мо и V, сопровождаемые повышенными концентрациями U. Первичным источником определенной доли упомянутых элементов является вулканический материал. Для кршелицкой свиты характерны повышенные концентрации Y, Ti, Th, Cr и максимальные содержания редкоземельных элементов. Эти осадочные породы до значительной степени похожи на породы жданицко-густопечской свиты и кросненских слоев жданицкой и силезской единиц. Можно предполагать подобный источник обломочного материала, привносимого в бассейны осадконакопления во время отложения упомянутых пород.

Přeložil A. Kříž