

Metodološki prispevek h geokemični razčlenitvi premogovih plasti

Methodological contribution to geochemical subdivision of coal seams

Jože Uhan

Geološki zavod Ljubljana

Inštitut za geologijo, geotehniko in geofiziko

Dimičeva 14, 1000 Ljubljana, Slovenija

Kratka vsebina

Pri obsežni statistični obdelavi geokemičnih podatkov zasavskega premoga se je ponudila možnost uporabe porazdelitvenih zakonitosti geokemičnih faktorjev in klasterjev za razčlenitev in genetsko interpretacijo premogovih plasti. Po vzorčnem načrtu za analizo variance so intervalni vzorci premoga in prikamnin prinašali podatke tehnoloških, elementarnih in atomsko-emisijsko-spektrometrijskih analiz ter silikatnih analiz premogovega pepela. Variabilnost vseh merjenih spremenljivk smo preučili na regionalni, profilni, vzorčni in analitski ravni. Po faktorski analizi triindvajset izbranih spremenljivk je bil vsebinsko opredeljen terigeni (K, Cu, V, Cr, pepelnost, Zn, Be, Co, Al_2O_3 , SiO_2), karbonatni (Mn, CO_2 , Fe_2O_3 , Ni), sulfidno-sulfatni (sulfidno in sulfatno žveplo, Fe_2O_3), dušikovo-vodikovi (O, N, H) in tipomorfn faktor (Sr, Ca, organsko žveplo, C, Ba). Pet sintetičnih spremenljivk (faktorjev) pojasnjuje 79% celotne spremenljivosti. Že na podlagi prvih treh faktorskih vrednosti pa lahko vzorce z dendrogramom klasterske analize razvrstimo v posamezne skupine vzorcev (clusterje), ki predstavljajo različne geokemične segmente premogovih plasti.

Ob uporabi predstavljenih metodoloških izhodišč na temeljnih profilih strukturnih enot posameznih premogonosnih bazenov bi z nadaljnimi multidisciplinarnimi raziskavami lahko zgradili genetske modele slovenskih paleošotišč. Članek je prispevek k iskanju primerne geokemične metodologije za doseg tega raziskovalnega cilja.

Abstract

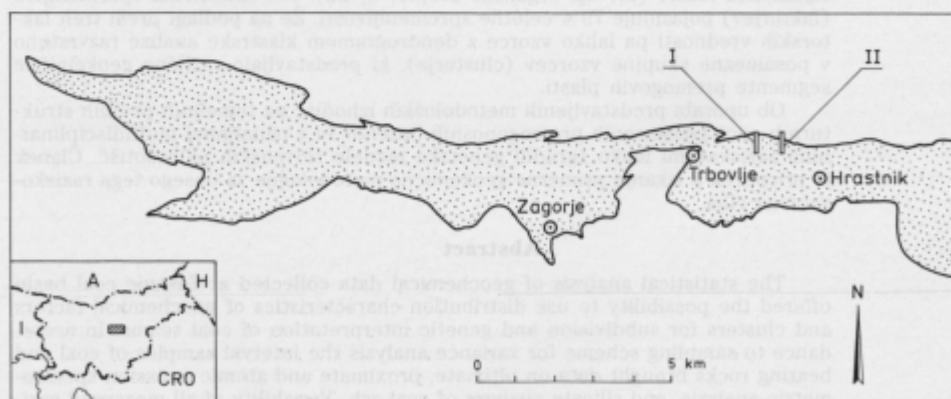
The statistical analysis of geochemical data collected at Zasavje coal basin offered the possibility to use distribution characteristics of geochemical factors and clusters for subdivision and genetic interpretation of coal seams. In accordance to sampling scheme for variance analysis the interval samples of coal and bearing rocks brought data on ultimate, proximate and atomic emission spectrometric analysis, and silicate analysis of coal ash. Variability of all measured variables was studied on regional, vertical, sampling and analytical level. After factor analysis of 23 selected variables terrigenous (K, Cu, V, Cr, ash, Zn, Be, Co, Al_2O_3 , SiO_2), carbonate (Mn, CO_2 , Fe_2O_3 , Ni), sulphide-sulphate (sulphide and sulphate sulphur, Fe_2O_3), nitrogen-hydrogen (O, N, H) and typomorphic factor (Sr,

Ca, organic sulphur, C, Ba) have been determined. Five synthetic variables (factors) explain 79% of the total variance. Yet on the basis of the first three factor values the samples can be arranged by use of cluster analysis into sample groups (clusters), which represent various geochemical segments of coal seams.

By using above presented methodological guidelines which are based on cross-sections of individual coal-bearing basins structural units, the future multidisciplinary research can lead to genetic model of Slovenian coal basins. Presented article is a contribution to look after best possible geochemical methodology which purpose is to reach this aim.

Uvod

Dosedanje razmeroma skromne petrološke, predvsem petrografske raziskave slovenskih premogov niso prinašale pomembnejših genetskih informacij za rekonstruiranje posameznih premoških bazenov. Za genetsko interpretacijo celotnih paleošotišč bi bili potrebni faktorji, ki bi odražali paleogeografske in nekdanje fizikalno-kemične razmere šotišč in njihovih takratnih obrobij. Prva obsežnejša geokemična karakterizacija premogov v Sloveniji je predstavila anomalne geokemične vrednosti ter izrazila potrebo po njihovi preučitvi in geološki interpretaciji (Pirc & Žuža, 1989). Z geokemičnimi raziskavami premogov in vplivi njihove uporabe na okolje so se kasneje ukvarjali Uhan s sodelavci (1992), Kočevar (1992) in Andjelov s sodelavci (1995). S preučevanjem geneze premoga v posameznih delih širšega zasavskega prostora, dopolnjevanjem modela strukturnega razvoja posameznih premogišč ter reševanjem tehnoloških problemov pri pridobivanju in uporabljanju premoga so pričeli leta 1989 (Markič et al., 1993). Na genetski pomen porazdelitvenih zakonitosti nekaterih slednih prvin in na možnost rekonstrukcije oksidacijsko-redukcijskih razmer v nekdanjih šotiščih so opozorili rezultati raziskav tipomorfnosti kemičnih prvin v premogu (Uhan, 1993). Začetek celovitega reševanja tako kompleksnega problema je na geokemičnem področju zahteval temeljito metodološko predriziskovalno fazo, ki smo jo opravili na dveh profilih v osrednjem delu zasavskega premogonosnega bazena (sl. 1).



Sl. 1. Lokaciji raziskanih profilov v zasavskem terciarnem bazenu

Fig. 1. Locality of investigated profiles in Zasavje Tertiary basin

Vzorčevanje in analitika

Vzorčevanje profilov na površinskem kopu Neža v Trbovljah (I) in v podzemnem odkopu Lopata v Ojstrem (II) je bilo prilagojeno litotipni sestavi petrografske zelo heterogeni premogovi plasti, ki je predvsem odraz vrste in oblike matične organske snovi, specifičnih možnosti aeracije in kemijskega stanja okolja. V zgornjih delih 17- in 20-metrskih profilov prevladuje, menjaje z detritom, ksilitni litotip. Prehod v talninsko prikamnino karakterizira karbargilit, medtem ko je za prehod v krovninsko prikamnino v splošnem značilen karbankerit (Uhan, 1991). Premogovo plast dele v več odsekov centimetrske do decimetrske jalovinaste tufitske plasti, manj pogosto tudi plasti karbonatov, gline ter sideritnih, kremenitnih in kalcitnih konkrecij. Večmetrski medtufitski odseki v premogovi plasti so vzorčevani s povprečno 35 centimetrskimi intervalnimi kompozitnimi, litotipno prilagojenimi vzorci (Chao et al., 1983).

Standardnim tehnološkim, elementnim in silikatnim analizam premoga in njegovega pepela na tako pridobljenih vzorcih sta sledila zaprti kislini razklop (Crock et al., 1983) ter atomska spektrometrijska določitev pepelotvornih (Al, Ca, Na, K, Mg, Fe) in slednih prvin (B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, V, Zn). Ocena pravilnosti meritev po tej metodi je omogočila primerjavo analitskih in priporočenih vrednosti geološkega standardnega vzorca (Abbey, 1983). Njihovo razmerje nam pri določitvah Ca, Al, Mg in Sr dokazujejo občutno prenizke meritve. Natančnost metode je ocenjena z relativno mero variacij na osnovi standardnega odklona analitskih ponovitev (Crock et al., 1983). Standardni odkloni slučajnostno razporejenih ponovitvenih določitev Ba, Mg, Sr ter Ca, Pb in Al presegajo 10% srednje vrednosti in se uvrščajo med slabo ponovljive določitve. Z analizo variance je ocenjena komponenta štirih najosnovnejših virov variacij. Najvišjo raven pojasnjuje regionalno spremenljivost med kilometrsko oddaljenimi profili v bazenu, katerega vzdolžna os (W-E) presega 20 km. Nižji dve ravni te sheme predstavljata vertikalno spremenljivost. Različno debele medtufitske intervale smo primerjali z vzorci znotraj teh intervalov. Število vzorcev znotraj intervala je prilagojeno njegovi debelini in litotipni sestavi. Četrto, najnižjo raven definira analitsko spremenljivost, na katero so med drugim vplivali metoda in izvedba vzorčevanja, drobljenje, mletje, homogenizacija, kvartiranje, razklop in sama analitska meritev. Variacione komponente iz statističnega programskega paketa STATPAC (Miesch, 1976) so po omenjenih ravneh spremenljivosti predstavljene v tabeli 1.

Kot rezultat te, predhodne obdelave je izšla matrika trindvajsetih spremenljivk iz tehnoloških, elementnih, silikatnih in spektrometrijskih analiz (Uhan, 1991), ki predstavlja izhodišče multivariatnim statističnim analizam.

Geokemične asociacije

Delovanje različnih fizikalno-kemijskih procesov na šotno oziroma premoško plast v poljubnem stadiju litogeneze izražajo odnosi med posameznimi kemičnimi prvinami v premogu. Korelacijske odvisnosti med kemičnimi prvinami je leta 1933 raziskoval Goldschmidt (Judovič, 1978). Opravi je poskuse genetske diferenciacije kemičnih prvin. Kasneje so raziskovalci pri svojih raziskavah ugotovili različne združbe kemičnih prvin, ki so jim dovoljevale sistematizirati posamezne ugotovitve. Tako izločene skupine prvin so nudile dobro podlago za reševanje zahtevne geneze obogatitve premoga z redkimi prvinami. Za nastale asociacije kot enorodne združbe prvin, povezanih s pozitivno korelacijo, so se najpogosteje javljali ali skupni izvor prvin, skupni meha-

Tabela 1. Analiza variance
Table 1. Analysis of variance

Spremenljivke Variables	Vrednosti Values	Razmerje Ratio **	Celotna varianca Total variance	Viri spreminjivosti v % – Sources of variation in %			
				med profil between profiles	med intervali between intervals	med vzorci between samples	med analizami between analyses
pepel – ash	log.	141:141	0.098	0	61*	38*	1
S _(matr.)	nor.	141:141	0.105	22*	42*	24*	12
S _(matr.)	log.	141:141	0.242	5	42*	42*	11
S _(org.)	log.	141:141	0.016	19*	20*	31*	29
CO ₂	log.	141:141	0.564	4	39*	30*	27
SiO ₂	nor.	141:141	237.285	17*	35*	46*	2
Al ₂ O ₃	nor.	141:141	56.956	19*	43*	28*	10
Fe ₂ O ₃	log.	141:141	0.075	23*	22*	47*	8
C	nor.	138:141	86.886	5	48*	44*	3
H	nor.	138:141	0.577	4	51*	41*	4
O+N	nor.	138:141	13.099	2	51*	43*	4
Ca	log.	182:182	0.173	16*	41*	20*	23
K	log.	182:182	0.266	13*	50*	3*	14
Ba	nor.	182:182	935.569	0	38*	24*	38
Be	log.	99:182	0.213	22*	34*	12	32
Co	log.	138:182	0.354	21*	45*	18*	16
Cr	log.	175:182	0.280	0	47*	34*	19
Cu	nor.	176:182	49.757	6	27*	36*	31
Mn	log.	182:182	0.529	46*	30*	14*	10
Ni	log.	117:182	0.408	27*	12	21	40
Sr	log.	182:182	0.131	25*	25*	21*	29
V	nor.	174:182	234.066	8*	55*	20*	17
Zn	log.	180:182	0.256	2	72*	2	24

* Raven statistične značilnosti 0.05 – Level of significance 0.05

** Meritve : vzorci – Measurements : samples

nizem prenosa prvin, skupni mehanizem fiksacije, sinhronost nakopičenja ali podobnost obnašanja v diagenezi in katagenezi.

Med najobjektivnejšimi postopki za oceno asociacij kemijskih prvin na vseh raziskovalnih ravneh je po mnenju nekaterih avtorjev korelacijska analiza (Judovič, 1978). S to osnovno metodo za preučevanje odvisnosti so nekateri (Tkačev & Judovič, 1975) določili konceptualne sisteme, ki so modelirali realne objekte njihovih raziskav. Kot elemente takega sistema so izločili asociacije z medsebojnimi strukturnimi odnosi. Pri tem je pogosto ostalo odprto vprašanje, kaj označujejo asociacije, najdene na nekaterih ravneh. Zato smo v pričujočem primeru sicer poskušali izločiti osnovne asociacije kemičnih prvin na osnovi kritične meje korelacijskih koeficientov, vendar le za oceno smiselnosti nadaljnjih multivariatnih analiz. S koeficienti pod kritično mejo izstopajo vsebnosti kemičnih prvin zunaj dveh izrazitih asociacij (Cr-V-Cu-Li-K-Be; Co-

Zn-Fe-Mn), vendar so to prvine (Sr, Ca, Na, Ba), katerih genetsko informacijo zaradi visoke tipomorfnosti (Uhan, 1993) ne bi smeli zanemariti.

Preprosta korelacijska analiza tako sicer izloči več asociacij, ki neposredno nakazujejo različnost procesov obogatitve ali celo različnost virov posameznih skupin kemičnih prvin. Že njihova vsebinska opredelitev pa ni povsem jasna. Še težavnejša je njihova genetska interpretacija. Zato nam je ta metoda služila le kot dokaz neenovitosti geokemičnih procesov v različnih razvojnih fazah premogovih plasti. Za interpretacijske namene pa smo uporabili močnejša multivariatna statistična orodja.

Geokemični faktorji

Predhodne statistične analize so odkrile kompleksnost geokemičnih pojavov, ki zahteva obravnavo širokega spektra spremenljivk. Pri obdelavi rezultatov meritve 36 kemijskih in fizikalnih spremenljivk smo se najprej oslonili na metodo, ki združuje najpomembnejše sorodne informacije v nove spremenljivke, latentne geokemično opredeljene faktorje. Ti lahko posredujejo zakrite dejavnike odvisnosti, ki jih s samo analizo opazovanih vrednosti običajno ne odkrijemo.

Na osnovi preskusa normalnosti smo v faktorsko analizo vključili bodisi naravne ali logaritemske vrednosti spremenljivk z majhno analitsko komponento spremenljivosti. Matriko kemičnih prvin smo razširili s spremenljivkami iz tehničnih, elementarnih in silikatnih kemičnih analiz. Tako smo kot izhodišče za faktorsko analizo oblikovali matriko s 23 merjenimi geokemičnimi spremenljivkami, za katere je po Bartlettovem testu faktorska analiza smiselna (pepelnost, sulfidno žveplo, sulfatno žveplo, organsko žveplo, CO₂, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, C, H, O in N, Ca, K, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Sr, V, Zn).

V okviru metode glavnih komponent nam preliminarno oceno rešitve omogoča matrika faktorskih uteži, ki izraža korelacijo med spremenljivkami in glavnimi komponentami – faktorji. Pri tem predstavljajo analitično vrednost predvsem faktorske uteži, ki določajo odvisnost med spremenljivko in faktorjem (tab. 2), lastne vrednosti, ki definirajo pojasnjeni odstotek celotne spremenljivosti (tab. 2) in komunalitete, ki izražajo prispevek v analizo vključenih faktorjev k pojasnitvi spremenljivosti (tab. 3).

Z metodo glavnih komponent programskega paketa CSS (Stat Soft, 1992) smo 23 merjenih geokemičnih spremenljivk opisali s petimi, med seboj neodvisnimi faktorji, ki zaporedoma pojasnjujejo spremenljivost. Smiselnost vključevanja petih faktorjev smo preverili z grafom lastnih vrednosti (sl. 2), kjer se linearnost subhorizontalne premice najvišjih faktorjev prekine pri petem faktorju. Prvi faktor pojasnjuje več kot tretjino spremenljivosti vseh opazovanih spremenljivk (37,3%). Naslednja dva faktorja pojasnita še dodatnih 29,4% spremenljivosti. Prvi trije faktorji tako skupno pojasnijo 66,7% spremenljivosti in zadostujejo za predstavitev dveh tretjin opazovane variabilnosti. Če tem trem faktorjem dodamo še naslednja dva, ostane samo 20% nepojasnjene spremenljivosti.

Za poenostavitev kompleksnosti problema do vsebinsko še sprejemljive rešitve smo uporabili ortogonalno metodo rotacije, s katero smo poenostavili razporeditev faktorskih uteži posameznih spremenljivk (tab. 4). Po rotaciji vsebuje vsak faktor nekaj visokih značilnih in večje število nizkih obremenitev. S tem postopkom smo zagotovili boljše razlago faktorjev z vsebinskega vidika, saj faktorje pojasnjuje manjše število spremenljivk, kar močno lajša njihovo vsebinsko opredelitev.

Prvi faktor, ki po rotaciji pojasnjuje 31,6% skupne variabilnosti, je pozitivno obre-

Tabela 2. Faktorske uteži petfaktorske rešitve

Table 2. Factor loadings for five factor solution

Spremenljivke Variables	Geokemični faktorji – Geochemical factors					Komunalitete Communalities
	GF-1	GF-2	GF-3	GF-4	GF-5	
pepel – ash	0.932	0.096	0.015	0.061	-0.145	0.904
S _(sulfat.)	0.050	0.183	0.900	-0.135	-0.024	0.865
S _(sulfat.)	0.306	-0.221	0.725	-0.029	-0.032	0.671
S _(org.)	-0.738	-0.021	0.435	0.129	0.201	0.792
CO ₂	0.155	0.755	-0.378	0.060	-0.240	0.799
SiO ₂	0.760	-0.206	-0.138	0.082	-0.186	0.680
Al ₂ O ₃	0.560	-0.472	-0.023	0.058	0.402	0.725
Fe ₂ O ₃	-0.255	0.751	0.432	-0.006	-0.185	0.850
C	-0.805	0.123	0.048	0.016	0.175	0.696
H	-0.399	-0.116	0.046	0.877	0.008	0.943
O+N	-0.337	-0.133	0.044	0.911	0.031	0.964
Ca	-0.600	0.647	0.156	-0.063	0.250	0.869
K	0.929	-0.053	0.005	0.123	0.112	0.893
Ba	0.087	0.432	-0.646	0.035	0.424	0.785
Be	0.742	-0.189	-0.062	-0.190	0.285	0.707
Co	0.677	0.451	0.106	0.100	-0.029	0.684
Cr	0.815	0.257	0.121	0.143	0.049	0.769
Cu	0.810	0.000	0.245	0.135	0.259	0.802
Mn	0.285	0.845	-0.202	0.113	-0.134	0.867
Ni	0.437	0.506	-0.070	0.173	-0.005	0.482
Sr	-0.377	0.665	0.113	-0.123	0.414	0.783
V	0.866	-0.092	0.183	0.094	0.075	0.807
Zn	0.655	0.549	0.293	0.113	0.070	0.834
lastne vrednosti eigen values	8.59	4.17	2.59	1.84	0.99	-
% spremenljivosti % of variation	37.3	18.1	11.3	7.9	4.3	-
kumulativa cumulative	37.3	55.4	66.7	74.6	79.0	-

menjen s kalijem (0,90), bakrom (0,88), vanadijem (0,85), kromom (0,82), pepelnostjo (0,82), cinkom (0,72), berilijem (0,70), kobaltom (0,67) ter aluminijevim (0,64) in silicijevim oksidom (0,61). Bipolarnost tega faktorja povzročajo ogljik (-0,65), organska oblika žvepla (-0,51) in kalcij (-0,41). Geokemični asociaciji Cr-V-Cu-Li-K-Be iz matrike korelacijskih koeficientov se pridružujejo tipično terigene spremenljivke, kot so pepelnost ter aluminijev in silicijev oksid. Terestično odvisnost te geokemične asociacije potrjujejo tudi negativne faktorske uteži ogljika, organskega žvepla in kalcija z znano močno organsko afiniteto (Uhan, 1993).

Drugi faktor pojasnjuje 15% skupne variabilnosti. Pozitivno je obremenjen z manganom (0,85), CO₂ (0,83), železovim oksidom (0,65) in nikljem (0,51). Bipolarnost nakazujejo aluminijev oksid (-0,52), berilij (-0,24), sulfatno (-0,235) in organsko

Tabela 3. Komunalitete prvih petih faktorjev in unikvitete spremenljivk

Table 3. Communalities for five factors and uniquities for variables

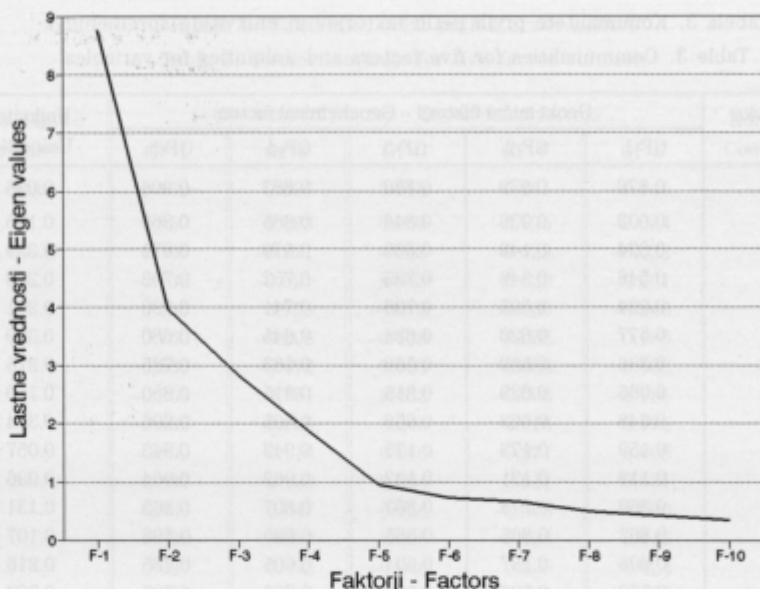
Spremenljivke Variables	Geokemični faktorji – Geochemical factors					Unikvitete Uniquities
	GF-1	GF-2	GF-3	GF-4	GF-5	
pepel – ash	0.870	0.879	0.880	0.883	-0.904	0.096
S _(sulfit)	0.003	0.036	0.846	0.865	0.865	0.135
S _(sulfat)	0.094	0.143	0.669	0.670	0.671	0.329
S _(org)	0.546	0.546	0.735	0.752	0.792	0.208
CO ₂	0.024	0.595	0.738	0.741	0.799	0.201
SiO ₂	0.577	0.620	0.638	0.645	0.680	0.320
Al ₂ O ₃	0.336	0.559	0.560	0.563	0.725	0.275
Fe ₂ O ₃	0.065	0.629	0.815	0.815	0.850	0.150
C	0.648	0.663	0.656	0.665	0.696	0.304
H	0.159	0.173	0.175	0.943	0.943	0.057
O+N	0.113	0.131	0.133	0.963	0.964	0.036
Ca	0.360	0.778	0.803	0.807	0.869	0.131
K	0.862	0.865	0.865	0.880	0.893	0.107
Ba	0.008	0.187	0.604	0.605	0.785	0.215
Be	0.550	0.586	0.590	0.626	0.707	0.293
Co	0.458	0.662	0.673	0.683	0.684	0.316
Cr	0.665	0.731	0.746	0.766	0.769	0.231
Cu	0.656	0.656	0.716	0.734	0.802	0.198
Mn	0.081	0.796	0.837	0.849	0.867	0.133
Ni	0.191	0.447	0.452	0.482	0.482	0.518
Sr	0.142	0.584	0.597	0.612	0.783	0.217
V	0.751	0.759	0.793	0.802	0.807	0.193
Zn	0.430	0.731	0.817	0.829	0.834	0.166

(-0,229) žveplo. S prvim faktorjem je povezan preko kobalta (0,67, 0,47), niklja (0,45, 0,51) in cinka (0,72, 0,48). Povezava s petim faktorjem pa poteka preko kalcija (0,34, 0,76). Ob upoštevanju vseh naštetih značilnosti lahko ta faktor označimo kot karbo-natni faktor.

Tretji faktor značilno opredelita dve vrsti žvepla: sulfidno (0,86) in sulfatno (0,69). Organsko žveplo (0,35) in železov oksid (0,45) dopolnjujeta njegovo karakterizacijo. Njegovo bipolarnost pa dokazujejo barij (-0,76), organsko žveplo (0,31) in količina CO₂ (0,31). Tretji faktor, ki pojasnjuje 10,5% skupne variabilnosti, bomo opredelili kot sulfidno-sulfatni.

Od vseh interpretiranih faktorjev pojasnjuje četrti faktor najmanj skupne variabilnosti (9,8%). Obremenjujejo ga elementi: vsota kisika in dušika (0,98) ter vodik (0,96). Monopolarnost tega faktorja rahlo ruši le berilij (-0,34). Dušikovo-vodikova opredelitev četrtega faktorja je nedvoumna.

Peti faktor pojasnjuje 12,0% celotne variabilnosti. Ta faktor bremenijo stroncij (0,81), kalcij (0,76), organsko žveplo (0,48), ogljik (0,47) in barij (0,34). Prek organskega žvepla in kalcija je povezan z drugim faktorjem. Trem znanim tipomorfni elementom se na tem faktorju pridružujeta še organsko žveplo in ogljik, ki samo dopolnjujeta vsebinsko opredelitev tega faktorja kot tipomorfne ali celo sorpcijskega.



Sl. 2. Diagram lastnih vrednosti

Fig. 2. Scree-diagram

S petfaktorsko rešitvijo nam je torej uspelo pojasniti 79,0% celotne spremenljivosti. S tem modelom nepojasnjena spremenljivost (21,0%) se zrcali v komunaliteti spremenljivk oziroma v njihovi unikviteti, ki jo sestavljajo nepojasnjeni deleži vsake posamezne spremenljivke (tab. 3). V predstavljeni faktorski model se slabo vključujejo nikelj (0,518), sulfatno žveplo (0,329), silicijev dioksid (0,320), kobalt (0,316) in ogljik (0,304). Faktorska pripadnost spremenljivk z visoko unikviteto je zelo različna in tako nakazuje različne izvore več skritih lastnosti teh spremenljivk, ki jih nismo uspeli pojasniti z danim faktorskim modelom. Značilno izstopata le spremenljivki četrtega faktorja (kisik in dušik ter vodik), ki z doseženo najnižjo vrednostjo unikvitete (0,036 in 0,057) dokazuje močno povezavo samo s tem faktorjem.

Z rezultati faktorske analize lahko vzorce z vsemi merjenimi spremenljivkami prikažemo z manjšim številom faktorjev. Pri tem smo sicer izgubili nekaj geokemične informacije, kar odtehta zmanjšanje nekaj deset laboratorijsko izmerjenih spremenljivk na le nekaj sintetičnih geokemično opredeljenih faktorjev. Za nadaljnjo obdelavo smo za izračun faktorjev kot linearne kombinacije spremenljivk določili koeficiente faktorskih vrednosti, katerih matrika je osnova za izračun faktorskih vrednosti nasploh. Vsak vzorec, ki smo mu izmerili 23 kemičnih in fizikalnih spremenljivk smo ob koncu faktorske analize predstavili s tremi, interpretacijsko najmočnejšimi geokemičnimi faktorji (sl. 3, 4). Faktorske vrednosti so za vsak vzorec izražene kot odstopanja od srednje vrednosti v enotah standardnih odklonov. Zaradi standardizirane matrike so srednje vrednosti in standardni odkloni nepoznani in faktorske vrednosti prikazujejo le relativne odnose. Visoke pozitivne ali negativne vrednosti pomenijo poudarjeno prisotnost faktorja v vzorcu (z njegovim pozitivnim ali negativnim polom), medtem ko vrednosti blizu nič kažejo, da je vpliv faktorjev slabo izražen.

Tabela 4. Faktorske uteži po rotaciji

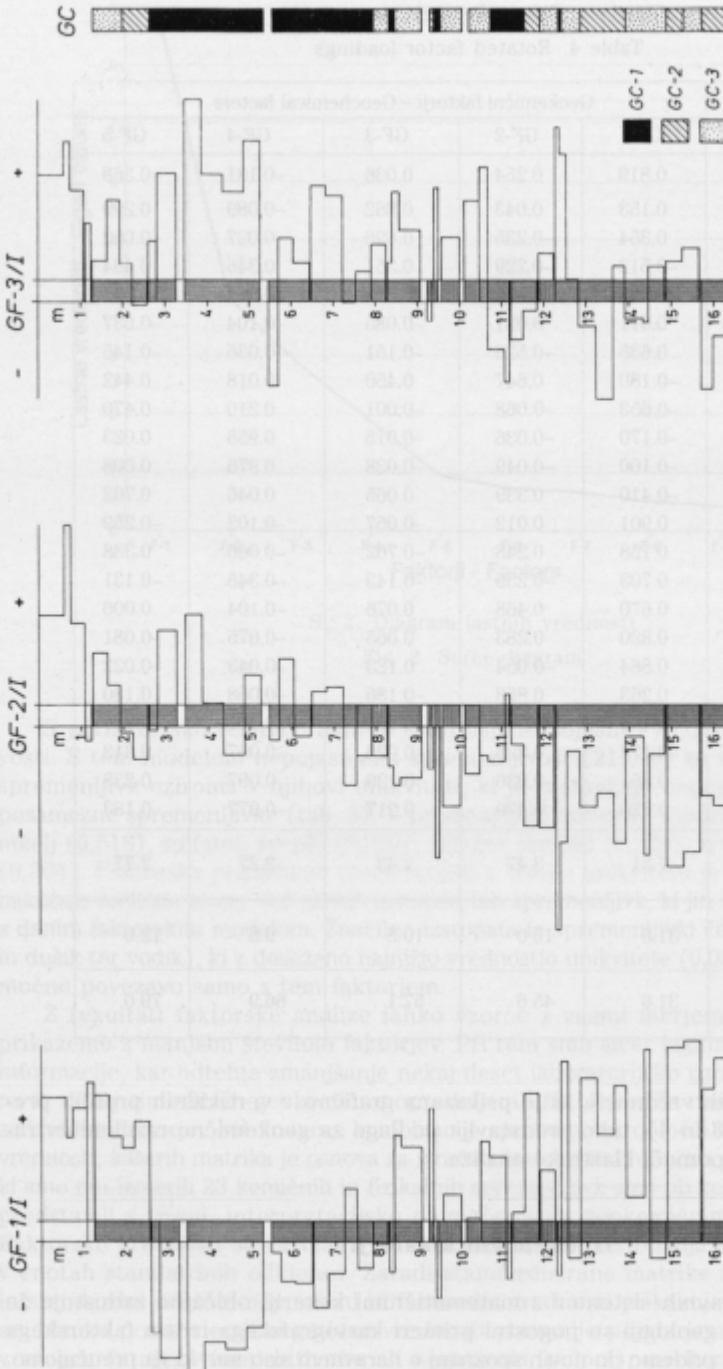
Table 4. Rotated factor loadings

Spremenljivke Variables	Geokemični faktorji – Geochemical factors				
	GF-1	GF-2	GF-3	GF-4	GF-5
pepel – ash	0.819	0.254	0.036	-0.181	-0.368
S _(sulfat)	0.153	0.043	0.862	-0.089	0.299
S _(sulfat)	0.354	-0.235	0.698	-0.027	-0.052
S _(org)	-0.512	-0.229	0.351	0.346	0.484
CO ₂	0.068	0.829	-0.310	-0.086	0.057
SiO ₂	0.611	0.021	-0.085	-0.104	-0.537
Al ₂ O ₃	0.635	-0.526	-0.151	-0.035	-0.145
Fe ₂ O ₃	-0.180	0.647	0.450	0.018	0.442
C	-0.653	-0.068	-0.001	0.210	0.470
H	-0.170	-0.036	-0.015	0.955	0.023
O+N	-0.100	-0.049	-0.028	0.975	0.008
Ca	-0.410	0.339	0.065	0.046	0.762
K	0.901	0.012	-0.057	-0.102	-0.259
Ba	0.158	0.248	-0.762	-0.066	0.338
Be	0.703	-0.239	-0.143	-0.345	-0.131
Co	0.670	0.468	0.076	-0.104	0.006
Cr	0.820	0.283	0.065	-0.075	-0.081
Cu	0.884	-0.054	0.123	-0.043	-0.022
Mn	0.263	0.853	-0.186	-0.058	0.180
Ni	0.454	0.509	-0.101	0.007	0.081
Sr	-0.172	0.296	-0.028	-0.067	0.813
V	0.851	-0.036	0.129	-0.097	-0.238
Zn	0.720	0.479	0.217	-0.077	0.183
lastne vrednosti eigen values	7.31	3.47	2.43	2.27	2.77
% spremenljivosti % of variation	31.6	15.0	10.5	9.8	12.0
kumulativa cumulative	31.6	45.6	57.1	66.9	79.0

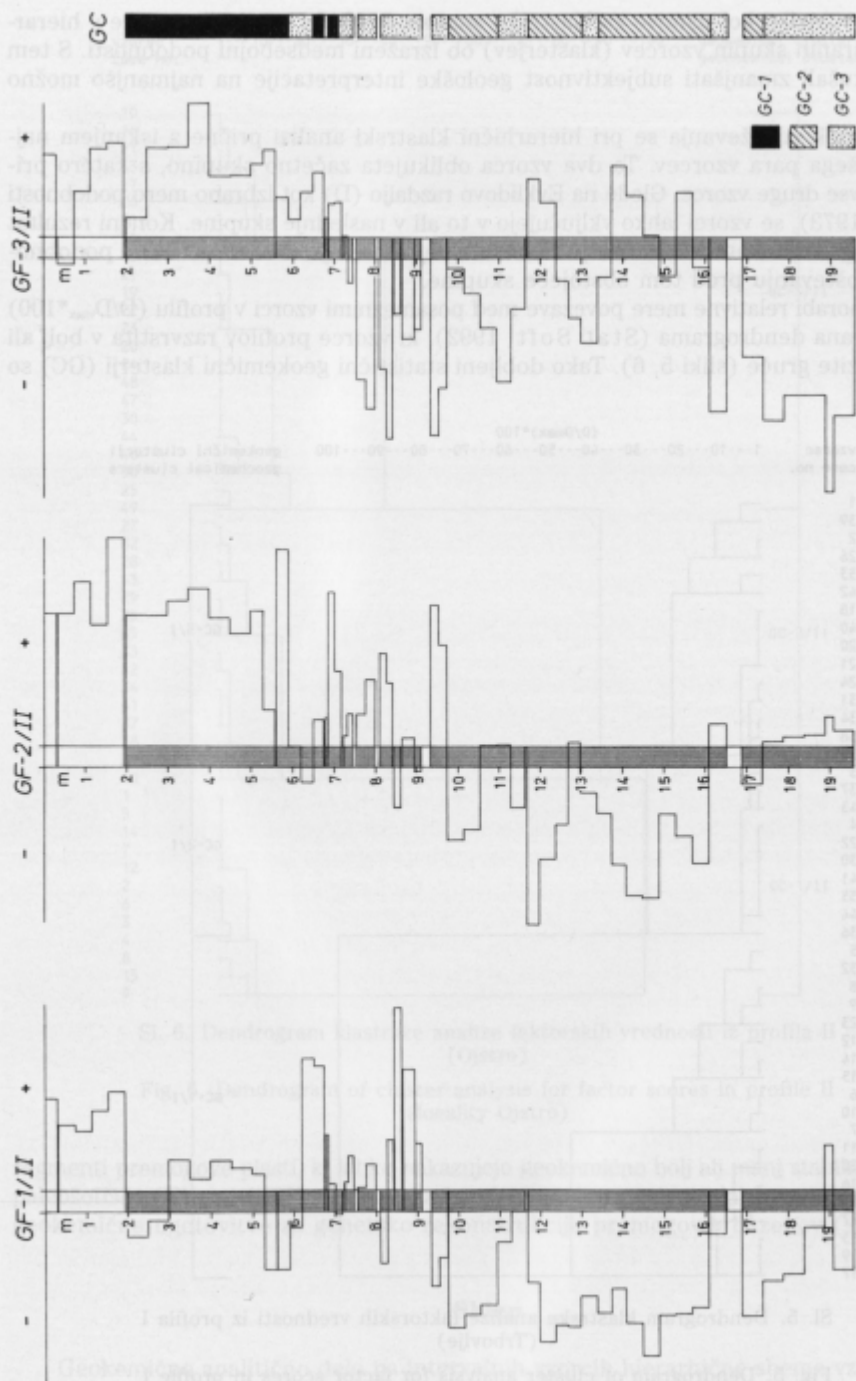
Matrika faktorskih vrednosti, ki je prikazana grafično v vertikalnih profilih premogove plasti (sliki 3 in 4), tako predstavlja podlago za geokemično razčlenitev raziskanih profilov ob pomoči klasterne analize.

Geokemični klasterji

Za definicijo naravnih sistemov z matematičnimi kriteriji običajno zadostuje že faktorska matrika. V geologiji so pogostni primeri kartografskega izraza faktorskega modela, s čimer lahko pridemo do novih spoznanj o naravnem sistemu, ki ga preučujemo. V pričujoči raziskavi metodologije geokemične razčlenitve premogovih plasti smo uporabili



Sli. 3. Porazdelitev geokemičnih faktorjev in klasterev v profilu I (Trbovlje)
 GF geokemični faktor; GF-1 terigeni faktor; GF-2 karbonatni faktor; GF-3 sulfidno-sulfatni faktor; GC geokemični klaster
 Fig. 3. Vertical distribution of geochemical factors and clusters in profile I (locality Trbovlje)
 GF Geochemical factor; GF-1 Terrigenous factor; GF-2 Carbonate factor; GF-3 Sulphide-sulphate factor; GC Geochemical cluster



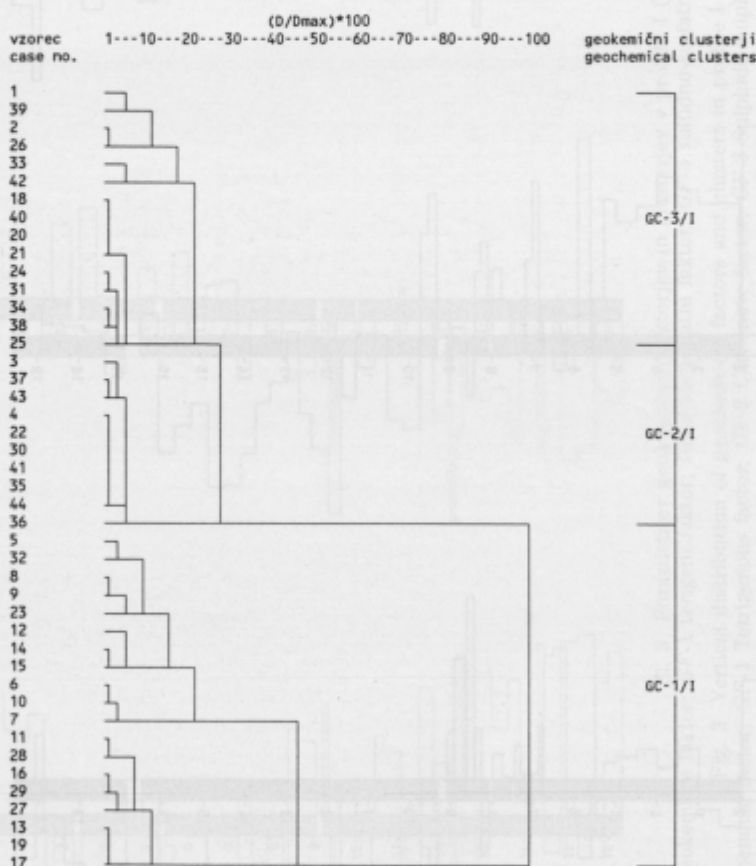
Sl. 4. Porazdelitev geokemičnih faktorjev in klasterjev v profilu II (Ojstro)

GF geokemični faktor; GF-1 terigeni faktor; GF-2 karbonatni faktor; GF-3 sulfidno-sulfatni faktor; GC geokemični klaster
 Fig. 4. Vertical distribution of geochemical factors and clusters in profile II (locality Ojstro)
 GF Geochemical factor; GF-1 Terrigenous factor; GF-2 Carbonate factor; GF-3 Sulphide-sulphate factor; GC Geochemical cluster

faktorsko matriko kot osnovo za klasterško analizo, ki naj bi razvrstila vzorce v hierarhijo formiranih skupin vzorcev (klasterjev) ob izraženi medsebojni podobnosti. S tem smo poskušali zmanjšati subjektivnost geološke interpretacije na najmanjšo možno mero.

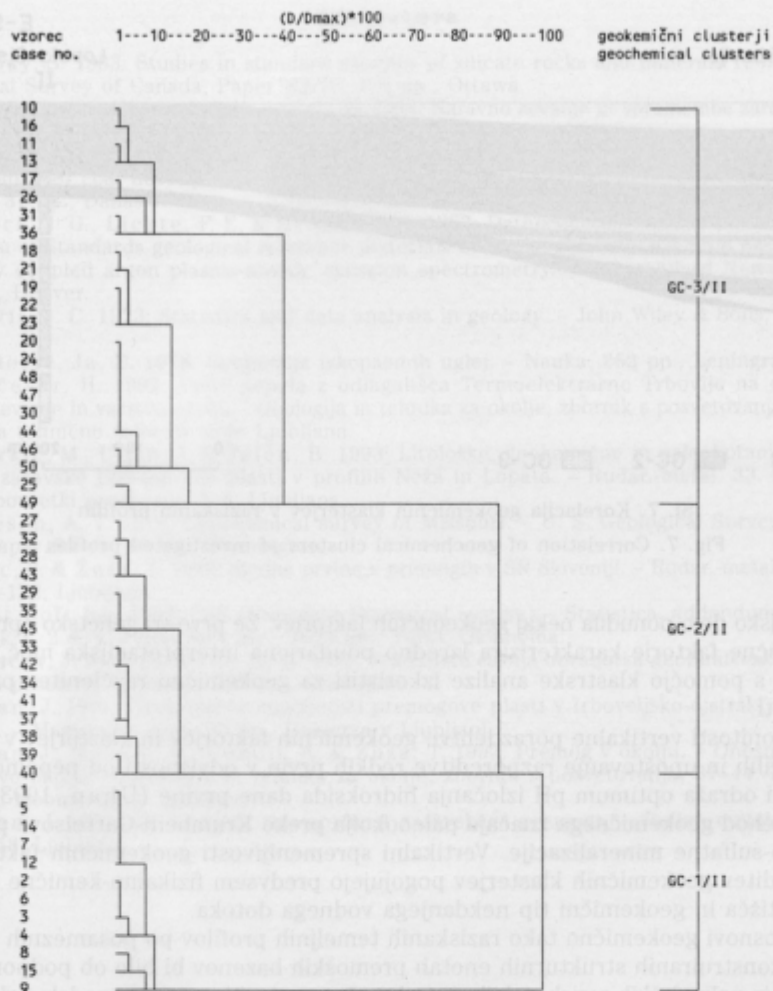
Postopek združevanja se pri hierarhični klasterški analizi prične z iskanjem naj-podobnejšega para vzorcev. Ta dva vzorca oblikujeta začetno skupino, s katero primerjamo vse druge vzorce. Glede na Evklidovo razdaljo (D) kot izbrano mero podobnosti (Davis, 1973), se vzorci lahko vključujejo v to ali v naslednje skupine. Končni rezultat je dendrogram, v katerem višine posameznih vej ustrezajo ravnem vzorčne podobnosti ob upoštevanju pred tem obstoječe skupine.

Ob uporabi relativne mere povezave med posameznimi vzorci v profilu ($D/D_{\max} * 100$) sta prikazana dendrograma (Stat Soft, 1992), ki vzorce profilov razvrstita v bolj ali manj izrazite gruče (sliki 5, 6). Tako dobljeni statistični geokemični klasterji (GC) so



Sl. 5. Dendrogram klasterške analize faktorskih vrednosti iz profila I (Trbovlje)

Fig. 5. Dendrogram of cluster analysis for factor scores in profile I (locality Trbovlje)



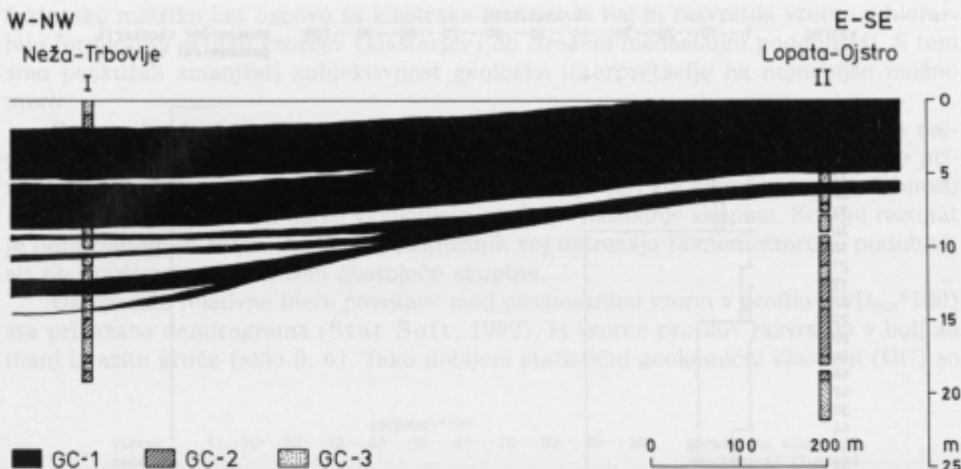
Sl. 6. Dendrogram klasične analize faktorskih vrednosti iz profila II (Ojstro)

Fig. 6. Dendrogram of cluster analysis for factor scores in profile II (locality Ojstro)

segmenti premogove plasti, ki lahko nakazujejo geokemično bolj ali manj stabilna obdobja paleošotišča (Uhan, 1993). Prostorska korelacija teh segmentov lahko prispeva ključne geokemične ugotovitve za genetsko rekonstrukcijo premogovih bazenov (sl. 7).

Sklep

Geokemično analitično delo na intervalnih vzorcih hierarhične sheme vzorčevanja in analize variance ter multivariatna statistična obdelava podatkov je za nadaljnje inter-



Sl. 7. Korelacija geokemičnih klasterjev v raziskanih profilih

Fig. 7. Correlation of geochemical clusters of investigated profiles

pretracijsko delo ponudila nekaj geokemičnih faktorjev. Že prve tri genetsko opredeljene geokemične faktorje karakterizira izredno poudarjena interpretacijska moč, ki jo je mogoče s pomočjo klasterne analize izkoristiti za geokemično razčlenitev premogovih plasti.

Zakovitosti vertikalne porazdelitve geokemičnih faktorjev in klasterjev v raziskanih profilih in upoštevanje razporeditve redkih prvin v odvisnosti od pepelnosti premoga, ki odraža optimum pH izločanja hidroksida dane prvine (Uhan, 1993), ponazarja prehod geokemičnega značaja paleookolja preko Krumbein-Garrelsove pregrade sulfidno-sulfatne mineralizacije. Vertikalni spremenljivosti geokemičnih faktorjev in razporeditev geokemičnih klasterjev pogojujejo predvsem fizikalno-kemične razmere paleoštešča in geokemični tip nekdanjega vodnega dotoka.

Na osnovi geokemično tako raziskanih temeljnih profilov po posameznih kinematsko rekonstruiranih strukturnih enotah premoških bazenov bi bilo ob podpori petrografskih in palinoloških raziskovalnih metod možno postaviti genetske modele paleoštešča.

Zahvala

Objava predstavlja del magistrske naloge avtorja in rezultat študija metodološke problematike v okviru znanstvenoraziskovalnega projekta Geokemija, ki jo je podprlo Ministrstvo za znanost in tehnologijo republike Slovenije. Za strokovno pomoč pri izdelavi naloge se iskreno zahvaljujem vodji projekta in mentorju prof. dr. Simonu Pircu ter sodelavcem na Inštitutu za geologijo, geotehniko in geofiziko v Ljubljani dr. Ladislavu Placerju, dr. Bogomiru Jelenu, mag. Dragu Skabernetu, Milošu Markiču in Mišu Andjelovu.

Literatura

- Abbey, S. 1983: Studies in standard samples of silicate rocks and minerals 1969-1982. - Geological Survey of Canada, Paper 83/15, 114 pp., Ottawa.
- Andjelov, M., Uhan, J. & Vengust, M. 1995: Naravno sevanje in spremembe zaradi sežiga premoga. - Geol. zbornik 10, 1-3, Ljubljana.
- Chao, E. C. T., Minkin, J. A. & Thompson, C. L. 1983: Recommended procedures and methodology of coal description. - Geological Survey Circular 894, U. S. Department of the Interior, 31 pp., Dallas.
- Crock, J. G., Lichte, F. E. & Briggs, P. H. 1983: Determination of elements in National Bureau of Standards geological reference materials SRM 278 obsidian and SRM basalt by inductively coupled argon plasma-atomic emission spectrometry. - Geostandard Newsletter, 7, 335-340, Denver.
- Davis, J. C. 1973: Statistics and data analysis in geology. - John Wiley & Sons, 550 pp., Canada.
- Judovič, Ja. E. 1978: Geohemija iskopaemih uglej. - Nauka, 262 pp., Leningrad.
- Kočevar, H. 1992: Vpliv pepela z odlagališča Termoelektrarne Trbovlje na okolje. - Onesnaževanje in varstvo okolja - Geologija in tehnika za okolje, zbornik s posvetovanja, 93-99, Zavod za tehnično izobraževanje Ljubljana.
- Markič, M., Uhan, J. & Jelen, B. 1993: Litološke, geokemične in paleobotanične značilnosti zasavske premogovne plasti v profilih Neža in Lopata. - Rudar.-metal. 33. skok čez kožo - povzetki predavanj, 2-4, Ljubljana.
- Miesch, A. T. 1976: Geochemical survey of Missouri. - U. S. Geological Survey Professional Paper 954/A, 39 pp., Washington.
- Pirc, S. & Žuža, T. 1989: Sledne prvine v premogih v SR Sloveniji. - Rudar.-metal. zbornik 36, 161-172, Ljubljana.
- Stat Soft Inc. 1992: CSS (Complete Statistical system) - Statistica, addendum, release 3.1, book 1, 2 & 3. - Stat Soft Inc., 1024 pp., Tulsa, Oklahoma.
- Tkačev, J. A. & Judovič, Ja. E. 1975: Statističeskaja obrabotka geohimičeskikh danih. Metodi i problemi. - Nauka, 233 pp., Leningrad.
- Uhan, J. 1991: Geokemične značilnosti premogove plasti v trboveljsko-ojstrški strukturalni enoti. - Magistrsko delo, 90 pp., Univerza v Ljubljani.
- Uhan, J., Markič, M., Čebulj, A. & Žuža, T. 1992: Premog v okolju. - Onesnaževanje in varstvo okolja - Geologija in tehnika za okolje, zbornik s posvetovanja, 37-44, Zavod za tehnično izobraževanje Ljubljana.
- Uhan, J. 1993: Geokemična tipomorfnost zasavskega premoga. - Rudar.-metal. zbornik 40, 45-58, Ljubljana.

Abstract

The surroundings of the Maria Beck deposit were studied in detail, and on the basis of literature data its geologic structure was reconstructed.

The chemical elements Ni and Hg are correlated, and therefore comparisons were made with the deposits in Texas beds in which also mercury occurs. Positive correlation was established between the intensity of expansion of the Earth's crust, occurrence of base vanadate, and nickel and native mercury. Results indicate the depositional source of these elements, and the Permian age of the Maria Beck deposit.

By considering numerous geochemical data new views on the perspective of the deposit were expressed.

Uvod

Na severnem ožjenu Triglavske antiklinalne se gviha najhujšo živoreducirano različico Maria Beck ali Velika Beck, kakor so ga imenovali nekateri. Različje zasluži posebno pozornost zaradi nenavadne mineralne zgradbe, poznane starostne problematike in izrazitih porudnih deformacij.

Rudnosno območje smo preučevali leta 1992 v okviru maskevalne naloge Meta

