

Mikroelementų akumuliacijos ypatumai Lietuvos vėlyvojo proterozojaus ir fanerozojaus sedimentaciniuose baseinuose

*Valentinas Kadūnas, Alfredas Radzevičius, Vladas Katinas
(Geologijos ir geografijos institutas, Geochemijos sektorius)*

Kadūnas, V., Radzevičius, A., Katinas, V., 2011. Peculiarities of trace element accumulation in the Upper Proterozoic and Phanerozoic sedimentary basins of Lithuania. *Baltica, Vol. 24, Special Issue // Geosciences in Lithuania: challenges and perspectives*, 99–102. Vilnius. ISSN 0067–3064.

Abstract The background values of the main Upper Proterozoic and Phanerozoic rock types in Lithuania indicate high variability of trace element composition and their uneven distribution. Rock types with elevated content of organic matter and clay minerals are characterised by high concentration coefficients and numerous accumulating associations of trace elements. The secondary processes of mineral formation were very important for increase of the concentrations of some trace elements (Zn, Cu, Pb).

Keywords *Phanerozoic, trace elements, concentration coefficients, accumulating associations, Lithuania.*

Valentinas Kadūnas [kadunas@geo.lt], Alfredas Radzevičius, Vladas Katinas, Nature Research Centre, Institute of Geology and Geography, 13, T. Ševčenkos Str., 03223 Vilnius, Lithuania. Manuscript submitted 2 May 2011, accepted 15 July 2011.

ĮVADAS

Paskutiniaisiais XX a. dešimtmečiais tiriant Lietuvos viršutinio proterozojaus (vendo) ir fanerozojaus (kambro-neogeno) uolienas buvo sukaupta daug duomenų apie jų mikroelementinę sudėtį. Ši medžiaga yra svarbi sedimentacinių baseinų charakteristikai, padeda detaliau nagrinėti baseinų ir denudacinių sričių vystymosi ypatumus, kai kuriais atvejais gali pasitarnauti kaip naudingųjų iškasenų geocheminiai paieškų kriterijai. Šiems tikslams tarnauja tokie geocheminius duomenis apibendrinantys rodikliai, kaip medianiniai (foniniai) kiekiai, kaupimosi (koncentracijos) koeficientai, jų suminiai rodikliai ir kt.

TYRIMŲ OBJEKTAS IR METODAI

Geologijos instituto spektrinių tyrimų laboratorijoje optinės emisinės spektrinės analizės metodu (spektrografas DFS-13, mikrodensitometras DM-100) 1970-2001 m. buvo ištirta apie 14000 kerno mėginių iš daugiau nei 200 grėžinių. Spektrinės analizės rezultatų kontrolei naudoti tarptautiniai standartiniai mėginiai OOPE 101 (SDO-1), OOPE

201 (SDO-2) ir OOPE 401 (SDO-3). Mikroelementų foniniai kiekiai apskaičiuoti kaip medianiniai kiekiai, naudojant programą Excel. Pažymėtina, kad atskirų sistemų uolienu mikroelementinės sudėties ištirtumo lygis yra nevienodas, todėl aibės sudarė nuo kelių mėginių (kaip taisyklė daugiau 15) iki tūkstančio ir daugiau. Nagrinėjant mikroelementų sudėties kaitą, naudoti kaupimosi (koncentracijos) koeficientai (Kk), kurie apskaičiuojami dalikliu naudojant medianinius (foninius) kiekius. Mikroelementų kaupimosi eilės buvo sudarytos įjungiant tuos mikroelementus, kurių $Kk > 2$. Suminis geocheminis rodiklis buvo apskaičiuojamas sumuojant visų (22) mikroelementų koncentracijos koeficientus. Daliniai suminiai geocheminiai rodikliai buvo skaičiuoti dviems genetiškai susijusioms mikroelementų grupėms (asociacijoms). Pirmąją sudarė Ti-Zr-Nb-Y-Yb, t.y. mikroelementai, daugiausia susiję su atspariais dūlėjimui alotigeniniais akcesoriniais mineralais ir dažniausiai rodantys hidrodinaminių geocheminių barjerų įtaką jų kaupimuisi. Į antrąją grupę buvo apjungti Cu-Pb-Zn, t.y. mikroelementai, susiję, kaip taisyklė, su autigeniniais epigenetiniais mineralais. Šios asociacijos išskyrimas turi paieškinę reikšmę.

TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Buvo apskaičiuoti Lietuvos viršutinio proterozojaus ir fanerozojaus įvairaus amžiaus uolienų svarbiausių tipų mikroelementų foniniai kiekiai, nustatyta jų kaita laiko bėgyje, taip pat išaiškinti anomalūs šių elementų kiekiai (Kadūnas ir kt. 2004). Be to, paaiškėjo svarbiausi mikroelementų kaupimosi ypatumai, kurie nagrinėjami žemiau pateiktoje medžiagoje.

Daugumos mikroelementų pasiskirstymas įvairiuose uolienų tipuose iš esmės atspindi jų pirminių pasiskirstymą sedimentacinių baseinų nuosėdose ir tik su epigenetinėje stadijoje susidariusiais mineralais susijusių mikroelementų pasiskirstymas kito posedimentaciniame laikotarpyje. Mikroelementų pasiskirs-

tymas Lietuvos viršutinio proterozojaus ir fanerozojaus uolienose yra gana kaitus. Tų pačių mikroelementų foninis kiekis skirtinguose uolienų tipuose skiriasi nuo kelių iki keliasdešimt kartų (1 lentelė). Skirtingo amžiaus tuose pačiuose uolienų tipuose mikroelementų foninių kiekių skirtumai mažesni (Kadūnas ir kt. 2004). Šie skirtumai ir juos nulėmusios priežastys išryškėja nagrinėjant mikroelementų kaupimosi asociacijas ir kitus kaupimąsi charakterizuojančius rodiklius (koncentracijos koeficientus ir jų sumas). Mikroelementų foninių kiekių palyginimas su kaimyninių kraštų ir pasauliniais klarkais (Wedepohl 1995; Бордон и др. 1995) rodo, kad daugumos mikroelementų kiekiai yra gana panašūs į nustatytus kituose kraštuose.

Mikroelementų kaupimosi (koncentracijos) koeficientai. Skirtingo amžiaus ir mineralinės sudėties

1 lentelė. Lietuvos viršutinio proterozojaus ir fanerozojaus svarbiausių uolienų tipų mikroelementų foniniai kiekiai mg/kg.

Uoliena	Ag	Ba	Co	Cr	Cu	Ga	La	Li	Mn	Mo	Nb
Gravelitas, konglomeratas	0,058	282	5,4	15,1	16,4	7,9	22,4	8,7	381	1,18	7,4
Smėlis, smiltainis	0,055	183	6,1	45,2	16,1	9,8	15,6	9,5	456	1,2	9,1
Aleuritas	0,041	183	8,2	72,8	23,9	18,7	21,8	22,1	286	1,68	12,8
Argilitas	0,148	320	16,9	96,2	66,9	20,9	29,5	34,6	493	1,64	11,0
Molis	0,071	191	12,2	80,8	26,6	17,7	21,0	24,9	339	1,43	12,4
Mergelis	0,049	272	11,4	45,3	13,7	10,0	15,8	18,1	941	1,28	7,0
Domeritas	0,037	177	9,0	49,8	14,0	8,9	14,3	15,0	945	0,86	4,8
Klintis	0,054	107	4,0	12,6	8,9	4,2	10,1	2,8	628	1,04	4,7
Kreida	0,008		1,0	5,2	3,1	0,6	8,8	1,3	225	0,19	1,3
Dolomitas		59,3	3,4	21,0	11,4	7,0	10,0	10,0	696	2,06	2,5
Gipsas				14,0	5,4						
Anhidritas				11,7	10,5						
Akmens druska					3,0						
Uoliena	Ni	Pb	Sc	Sn	Sr	Ti	V	Y	Yb	Zn	Zr
Gravelitas, konglomeratas	7,9	17,2	8,3	1,5	86,4	2983	31,9	18,9	1,6	31,9	214
Smėlis, smiltainis	16,2	13,3	4,3	1,4	130	2571	70,2	13,8	1,6	37,1	252
Aleuritas	26,7	15,7	7,2	2,3	115	4078	115	18,7	2,3	54,3	328
Argilitas	54,9	22,1	24,0	4,0	189	6913	253	40,0	4,1	59,1	225
Molis	37,2	19,8	6,9	2,6	100	3918	126	16,4	2,2	61,2	244
Mergelis	29,5	10,1	8,6	1,5	292	2074	67,0	16,9	1,5	21,0	132
Domeritas	21,3	5,6	8,0	1,0	101	1415	68,2	11,0	0,9	30,0	70,0
Klintis	13,1	9,2	3,0	1,5	327	640	34,9	11,9	0,7	15,8	52,5
Kreida	4,0	2,8	0,3	0,3	642	78,5	3,5	4,0	0,1	5,0	10,3
Dolomitas	11,1	7,8	7,4		179	526	44,2	15,0	0,8	13,0	52,1
Gipsas	6,9	18,0			1587	45	11,0			23,0	
Anhidritas	4,0				1358	62,3	17,3				
Akmens druska	0,8				70,0	24,0					

uolienose mikroelementai kaupiasi nevienodai. Maksimaliais kaupimosi koeficientais Lietuvos vėdo-neogeno pjūvyje išsiskiria vėdo amžiaus smiltainis (Ba koncentracijos koeficientas 5, La – 3,2, Pb, Sc, Sr, Ti, Y – >2), viršutinio ordoviko argilitas (Cu – 6,8, V – 5,2, Ag, Ni, Sc – >3, Cr, Y, Yb – ≥2), apatinio triaso klintis, kur 7 mikroelementų Kk>2, ir viršutinio permio anglingas mergelis, pasižymintis itin aukštais Mo ir Zn koncentracijos koeficientais (atitinkamai 12,6 ir 10,4) (2 lentelė). Pažymėtina, kad maksimalios koncentracijos koeficientų reikšmės daugiausia susiję su uolienose pasireiškusių epigenetinėmis procesais: rūdinių mineralų (chalkopirito, sfalerito, galenito) ir kitų mineralų (barito, celestino) susidarymu. Sedimentacijos metu padidėję mikroelementų kiekiai (Kk dažniausiai neviršija 2) susiję su hidrokinaminiais geocheminiais barjeriais (Ti, Zr, Nb, Y, Yb) arba padidėjusiu organinės ar molingos medžiagos kiekiu nuosėdose (Ga, Li, Sc, V, Ni, Cr). Mikroelementų koncentracijos koeficientai taip pat priklauso nuo baseino vystymosi stadijos. Dažniausiai mikroelementams, susijusiems su alotigeniniais akcesoriniais mineralais, jie yra didesni transgresinių stadijų pradinių fazių nuosėdose, o cikliškai besivystančiuose baseinuose – vėlesnių ciklų nuosėdose (Peryt 1990; Kadūnas 2001).

Mikroelementų kaupimosi asociacijos. Lyginant tarpusavyje mikroelementų kaupimosi asociacijas akivaizdžiai matyti, kad didesnė mikroelementų įvairovė

būdinga smulkiadispersinėms uolienoms ir visai mažai mikroelementų kaupiasi chemogeninėse uolienose (3 lentelė). Gravelituose, konglomeratuose ir smėliuose bei smiltainiuose daugiau kaupiasi su alotigeniniais akcesoriniais mineralais susijusių mikroelementų (Nb-Zr-Y-La), o molingose uolienose – su pagrindiniais alotigeniniais mineralais (Li-Ga-V-Sc-Cr-Mo-Mn). Chemogeninėse uolienose aukštais kaupimosi koeficientais pasižymi su autigeniniu celestinu susijęs Sr. Pagal mikroelementų kaupimąsi Lietuvos fanerozojaus uolienos rikiuojasi tokia eile:

molis, argilitas > mergelis, domeritas > aleuritas, aleurolitas > smėlis, smiltainis > gravelitas, konglomeratas > klintis, dolomitas > gipsas, anhidritas > halitas

Mikroelementų kaupimosi asociacijos to paties tipo, bet skirtingo amžiaus uolienose gana skirtingos. Didžiausia besikaupinčių mikroelementų įvairovė nustatyta vėdo gravelituose, vėdo ir kambro smiltainiuose bei apatinio triaso smėlyje, vidurinio ir viršutinio devono aleurituose, vidurinės jūros mergelyje ir viršutinio permio anglingame mergelyje bei viršutinio ordoviko argilituose. Tarp chemogeninių uolienų didžiausia besikaupiančių uolienų įvairovė pasižymi apatinio triaso klintis (Kadūnas ir kt. 2004).

Mikroelementų suminio kaupimosi rodikliai. Mikroelementų kaupimosi uolienose bendrus dėsninčius gerai atsispindi suminių rodiklių (koncentracijos koeficientų sumų) kaita (4 lentelė). Paleozojaus uolienos daugumoje atvejų yra daugiau praturtintos

2 lentelė. Maksimalūs mikroelementų koncentracijos koeficientai Lietuvos fanerozojaus skirtingo amžiaus uolienose.

Am- žius	Uoliena	Ag	Ba	Co	Cr	Cu	Ga	La	Li	Mn	Mo	Nb	Ni	Pb	Sc	Sn	Sr	Ti	V	Y	Yb	Zn	Zr	
V	Smiltainis		5,0					3,2						2,2	2,8		2,4	2,8	2,1					
Cm ₁	Smiltainis											3,2			3,1	2,1	2,2							
Cm ₁₋₂	Aleurolitas		2,4												3,1									
O ₃	Mergelis molingas									3,8														
O ₃	Argilitas	3,5			2,6	6,8							3,2		3,6				5,2	2,0	2,6			
S ₁	Klintis												2,1	2,6					2,5	2,2		2,4		
S ₁	Klintis molinga			2,2										2,3					2,6	2,2		2,6		
D ₃	Smėlis					3,0																		
P ₂	Mergelis anglingas										12,6			2,8									10,4	
P ₂	Gipsas																9,6							
T ₁	Klintis		3,2		2,4	2,2									2,2			4,6	2,1				2,2	
J ₁	Smiltainis									4,2														
J ₁	Molis						1,5																	
J ₂	Smiltainis									3,1														
J ₂	Aleuritas											3,1						2,5						
J ₂	Mergelis			2,1					2,7				3,2	2,0					2,3					
J ₂	Molis																						2,3	
J ₃	Molis																	3,1						
K ₁	Aleuritas glaukonitinis																							
K ₂	Smėlis								2,0															
K ₂	Mergelis																		2,3					
K ₂	Kreida																		2,1					
Pg	Smėlis			3,3															3,0					

mikroelementais nei mezozojaus-kainozojaus. Paleozojaus smėlių ir smiltainių vidurkinis suminis rodiklis yra 24,7, mezozojaus-kainozojaus – 21,5, molių ir argilitų – atitinkamai 23,9 ir 19,3. Ta pati tendencija išlieka lyginant su alotigeniniais akcesoriniais mineralais susijusių mikroelementų (Ti, Zr, Nb, Y, Yb) suminius rodiklius: smėliuose ir smiltainiuose – 5,5 ir 4,5, o moliuose, argilituose – atitinkamai 5,7 ir 4,7. Autigeninių epigenetinių mineralų mikroelementų (Cu, Zn, Pb), kurių didesni kiekiai uolienose dažnai susiję su antriniais procesais, suminio rodiklio pasiskirstymas yra gana netolygus, tačiau bendra tendencija, nors ir ne tokia ryški, išlieka ta pati.

3 lentelė. Mikroelementų kaupimosi asociacijos pagrindiniuose Lietuvos viršutinio proterozojaus ir fanerozojaus uolienų tipuose.

Gravelitas, konglomeratas	Ba (1,42)*- Sc (1,35)- Pb (1,35)- La (1,33)- Y (1,27)- Zr (1,25)
Smėlis, smiltainis	Nb (1,22)- Zr (1,18)
Aleuritas, aleurolitas	Zn (1,59)- Ga (1,57)- V (1,54)- Cr (1,50)- Mo (1,46)- Yb (1,39)- Zr (1,25)
Mergelis, domeritas	Mn (2,18)- Sc (1,81)- Co (1,69)- B (1,63)- Ba (1,56)- Sr (1,56)
Molis, argilitas	Li (2,13)- Ni (1,99)- V (1,94)- Cu (1,90)- B (1,81)- Ti (1,77)- Cr (1,73)- Co (1,71)- Ga (1,67)- Zn (1,57)
Klintis, dolomitas	Sr (1,63)- P (1,22)
Gipsas, anhidritas	Sr (9,6)

* – skliaustuose – koncentracijos koeficientas, lyginant su medianiniu kiekiu visuose uolienų tipuose

IŠVADOS

Lietuvos viršutinio proterozojaus ir fanerozojaus uolienų svarbiausių tipų mikroelementų foniniai kiekiai rodo didelę mikroelementinės sudėties įvairovę ir netolygų jų pasiskirstymą. Didžiausi daugelio mikroelementų (Ag, Co, Cr, Cu, Sn, Ti, V, Yb, La) kiekiai nustatyti argilituose, Zn, Mo ir Pb – anglinguose mergeliuose, Sr – gipsuose ir anhidrituose, Zr – smėliuose. Paleozojaus to paties tipo uolienos turi didesnius foninius mikroelementų kiekius nei mezozojaus-kainozojaus ir tai daugiausiai yra susiję su denudacijos sričių geologine sandara.

Dideliais koncentracijos koeficientais ir gausiomis mikroelementų kaupimosi asociacijomis pasižymi uolienos, kuriose yra padidėjęs organinės medžiagos ir molio mineralų kiekis. Kai kurių mikroelementų (Zn, Cu, Pb) padidėjusių kiekių susidarymui svarbią rolę turėjo antriniai procesai, ypač žematemperatū-

4 lentelė. Suminiai geocheminiai rodikliai Lietuvos viršutinio proterozojaus ir fanerozojaus skirtingo amžiaus uolienose.

Am-žius	Uoliena	*	**	***
V	Gravelitas	35,0	8,93	3,95
Cm ₁	Gravelitas	25,3	6,70	3,42
V	Smiltainis	37,4	9,38	3,88
Cm ₂	Smiltainis	28,5	6,39	1,71
T ₁	Smiltainis	27,0	3,51	3,22
T ₁	Smėlis	31,5	6,90	4,97
J ₂	Smėlis	19,1	7,45	2,25
J ₃	Smėlis	25,9	4,83	3,40
Pg ₃	Smėlis	29,5	5,50	4,02
N	Smėlis	31,1	7,80	5,10
Cm _{1,2}	Aleurolitas	28,3	6,82	3,53
D ₂	Aleurolitas	28,4	7,78	4,01
D ₃	Aleurolitas	29,7	7,26	3,55
T ₁	Aleuritas	29,8	4,39	3,94
J ₁	Aleuritas	25,3	4,95	2,96
J ₂	Aleuritas	27,6	10,4	2,14
O ₁	Mergelis	27,3	6,91	2,51
O ₂	Mergelis	27,6	6,85	2,34
O ₃	Mergelis	28,0	6,64	1,38
S ₁	Mergelis	29,0	5,00	5,58
T ₁	Mergelis	25,7	4,53	5,05
J ₂	Mergelis	31,8	6,46	2,97
P ₂	Mergelis anglingas	43,3	1,75	15,2
O ₂	Argilitas	25,0	6,29	1,40
O ₃	Argilitas	48,3	7,68	9,73
J ₂	Molis	21,0	7,57	1,82
S ₁	Klintis	18,9	4,37	6,31
T ₁	Klintis	28,8	9,94	4,39
S ₁	Klintis molinga	20,1	5,21	5,95

Mikroelementų koncentracijos koeficientų suma:

* – visų mikroelementų (22)

** – Ti+Zr+Nb+Y+Yb

*** – Cu+Zn+Pb

riniai hidroterminiai, o mikroelementams, susijusiems su atspariais dūlėjimui akcesoriniais mineralais (Ti-Zr-Nb-Y-Yb) – denudacijos sričių uolienų sudėtis ir hidrodinaminiai geocheminiai barjerai sedimentacijos baseinuose.

Literatūra

- Kadūnas, V., 2001. *Lietuvos permio halogeninė formacija*. Vilnius, Geologijos institutas, 191 pp.
- Kadūnas, V., Katinas, V., Radzevičius, A., Taraškevičius, R., 2004. Nuosėdų mikroelementinės sudėties kaita sedimentacijos paleobaseinuose ir geocheminių anomalijų susidarymas. *Lietuvos Žemės gelmių raida ir išteklių* (atsak. red. V.Baltrūnas). Vilnius, Geologijos ir geografijos institutas, 123–142.
- Peryt, T., 1990. Sedymentacja cechsztyńska na obszarze Podlasia. *Przegląd geologiczny* 9, 375–382.
- Wedepohl, K.H., 1995. Composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1217–1232.
- Бордон, В.Е., Ольхович, Е.Т., Аношко, Я.И., Михайлов, Н.Д., 1995. *Краткий справочник по геохимии Беларуси*. Минск, 106 с.