

Uenlokio (apatinis silūras) uolienu geocheminiai ypatumai Ledų-179 ir Jočionių-299 gręžiniuose (R. Lietuva)

Donatas Kaminskas

Kaminskas D. Geochemical peculiarities of the Wenlock (Lower Silurian) rocks in Ledai-179 and Jočionys-299 boreholes (E. Lithuania). *Geologija*. Vilnius. 2001. No. 35. P. 3–14. ISSN 1392–110X. The geochemistry and mineralogy of 102 samples taken from Ledai-179 and Jočionys-299 boreholes were examined. Thin sections of major rock types were studied as well. A general description of the mineralogical composition based on XRD data is provided. Relationships between the major and trace elements were investigated using non-parametric statistics. The Kolmogorov–Smirnov test has provided information about the correspondence of small data subsets to normal distribution. Discriminant analysis was used to classify lithologically the described rocks according to their geochemical composition. The Spearman rank correlation coefficient was used for major and trace element relationships in lithological-geochemical rock types.

Keywords: Silurian, Wenlock, geochemistry, trace and major elements, mineralogy, non-parametric statistics, discriminant analysis

Received 29 June 2001, accepted 30 August 2001

Donatas Kaminskas. Department of Geology and Mineralogy, Vilnius University, M. K. Čiurlionio 21, LT-2009 Vilnius, Lithuania

ĮVADAS

Baltijos silūro sedimentacinis baseinas (BSSB) savo genetinė evoliucija bei nuosėdinės stovymės sandara yra vienas labiausiai išsiskiriančių Baltijos regiono nuosėdinėje dangoje. Baseino tipas skirtingų tyrinėtojų buvo vertinamas įvairiai. Estų geologai (Нестор, Эйнасто, 1977) BSSB priskyrė perikratoninių baseinų tipui. P. Lapinsko ir kitų Lietuvos geologų nuomone (Лапінскас, 1987; Lapinskas, 1996), perikratonine galima vadinti tik pietvakarinę baseino dalį – Danijos-Lenkijos įlinkio pakraščio sritį. Visa likusi baseino dalis laikoma epikratoniniu baseinu. Pagal J. Lazauskienės ir kitų autorių vienmačio baseino grimzdimo modeliavimo rezultatus, Baltijos silūro baseino pagrindinės savybės yra būdingos prieškalnių įdubų baseinams (Lazauskienė et al., 1998). J. Paškevičiaus (Пашкявичюс, 1979; 1991) nuomone, uenlokio–ludlovio laikotarpiu BSSB plote pradžioje vyra-

vo transgresyvus vystymosi etapas, o nuo *riccartonensis* laikotarpio – regresyvus, kurio metu baseino plotas nuo didžiausio (etapo pradžioje – Sutkų laikotarpis) pakito iki mažiausio (etapo pabaigoje – Širvintos laikotarpis).

Uenlokio laikotarpiu BSSB, vykstant regresijai, susiklostė įvairios sudėties nuosėdos. Iš jų susidariusios uolienos iš dalies atspindi ir to laikotarpio įvairias sedimentacines aplinkas (bangomūšos, štorminės, poštorminės, lagūnines, viršpotvyninių lygumų). Tirtuose gręžiniuose (Ledų–179 ir Jočionių–299) uenlokio epochos uolienos tai – molingos, organogeninės-detritinės, gniutulinės klintys, įvairūs mergeliai bei dolomitai. Remiantis vien litologine informacija, kalbėti apie sedimentacines uenlokio epochos uolienu susidarymo sąlygas nėra visiškai teisinga.

Iki šiol nėra darbų, kuriuose būtų nagrinėjama BSSB pietinės dalies uenlokio epochos uolienu geocheminė ir mineralinė sudėtis. Atskiruose darbuose

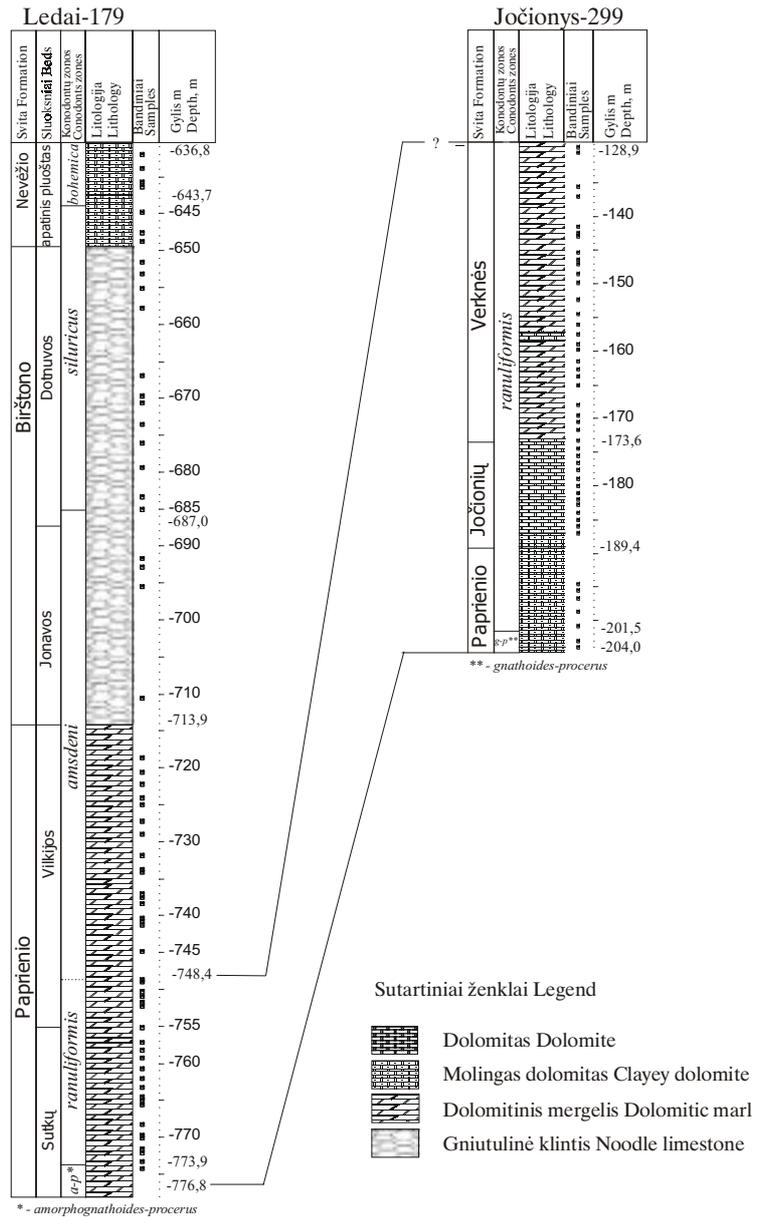
(Lapinskas, 1996; 2000; Коркутис и др., 1972) apibūdinant silūro uolienu geocheminę charakteristiką praktiškai naudojami tik makroelementai (Ca, Mg, Si, Al), o apie mikroelementinę uolienu sudėtį informacijos pasigendama. Šio darbo tikslas – pasitelkus naujausius šiuolaikinius geocheminius-mineralinius tyrimo metodus bent iš dalies pažvelgti į uenlokio epochos uolienu makro- bei mikroelementinę sudėtį bei mineralogiją. Deja, norint tiksliau ir plačiau įvertinti uenlokio epochos sedimentacines aplinkas, reikėtų platesnių ir išsamesnių geocheminių-mineralinių tyrimų. Taip pat reikėtų atsižvelgti ir į tai, kad, neįvertinus vēlesnių diagenetinių ir epigenetinių procesų poveikio uolienu formavimuisi, būtų visiškai netikslu aiškinti sedimentacines aplinkas remiantis vien litologija. Tai šio straipsnio autorius planuoja padaryti artimiausiu metu.

TYRIMŲ METODIKA

Cheminei ir mineralinei analizėms buvo paimti 55 bandiniai iš Ledų-179 ir 47 iš Jočionių-299 gręžinio. Šių gręžinių padėtis, litologija, bandinių paėmimo gyliai ir biostratigrafinė koreliacija pateikti 1 ir 2 paveiksluose. Gręžinių pjūvių litologija, stratigrafija ir zoninė konodontų koreliacija pateikta pagal Paškevičių ir Brazauską (1987). Uolienu kaitinimo nuostolis patvirtintas esant 1000°C temperatūrai. Makroelementai Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, P bei mikroelementai V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Pb, Ba, Sr, Y, Zr, Nb ir Th išaiškinti rentgeno fluorescencijos me-



1 pav. Tirtų gręžinių vietos
Fig. 1. Location of the investigated boreholes studied

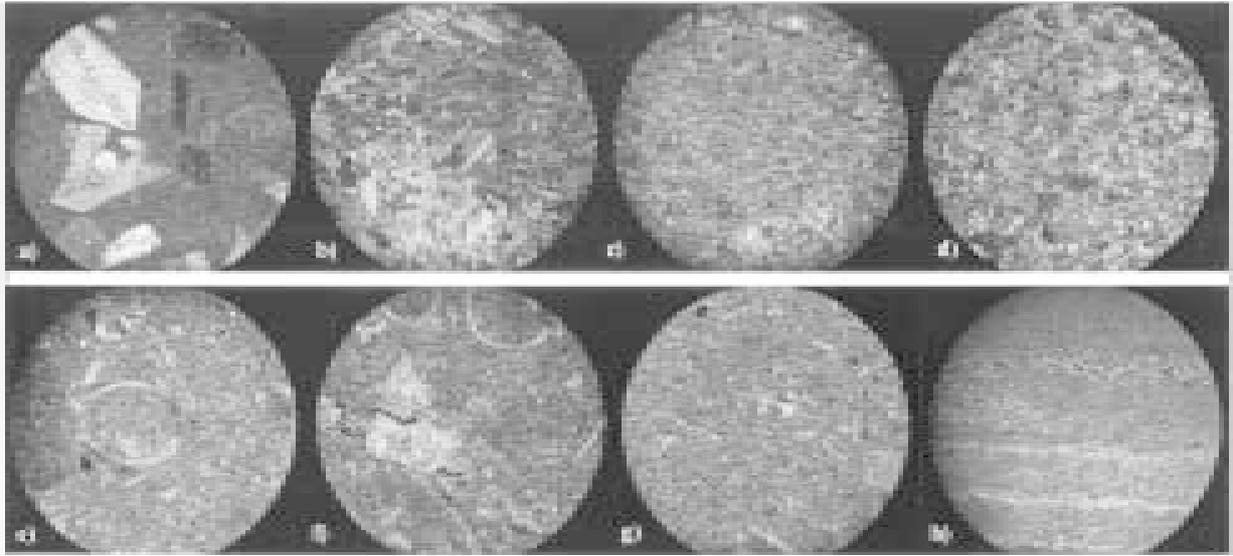


2 pav. Ledų-179 ir Jočionių-299 gręžinių uenlokio uolienu litologija, stratigrafija ir zoninė koreliacija pagal J. Paškevičių ir A. Brazauską (1987)

Fig. 2. Wenlock lithology, stratigraphy and zonal correlation of Ledai-179 and Jočionys-299 boreholes according to J. Paškevičius and A. Brazauskas (1987)

todu. Šio metodo jautrumas makro- ir mikroelementams pateiktas 1 lentelėje. Organinė ir neorganinė anglis buvo nustatyta infraraudonosios spektrometrijos metodu. Naudojant rentgeno struktūrinę analizę, įvertinta kokybinė mineralinė uolienu sudėtis. Visos minėtosios analizės atliktos Oslo universiteto, Geologijos instituto Geochemijos laboratorijoje (Norvegija). Siekiant tiksliau įvertinti uolienu litologinį tipą, greta cheminės bei mineralinės analizių panaudoti ir uolienu šlifai (3 pav.).

Parametriniai statistiniai metodai dažniausiai yra paremti tuo, kad bandiniai yra atsitiktinai paimti iš

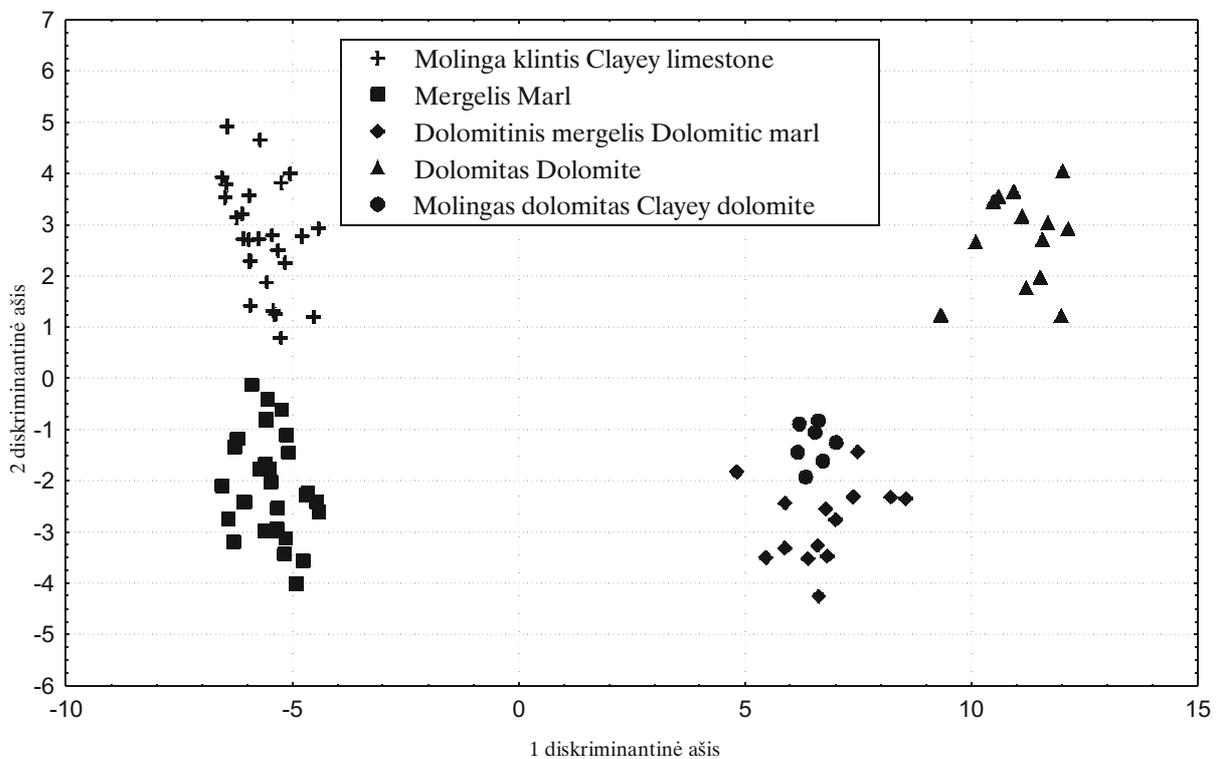


3 pav. Uolienu šlifai iš Ledų-179 ir Jočionių-299 gręžinių:

a – dolomitinis mergelis su celestinu (Jočionys-299, gylis 157,5 m), *b* – mergelis su gipsu (Jočionys-299, gylis 141,5 m), *c* – molingas dolomitas (Jočionys-299, gylis 204,0 m), *d* – dolomitas (Jočionys-299, gylis 178,9 m), *e* – molinga klintis (Ledai-179, gylis 724,1 m), *f* – molinga klintis (Ledai-179, gylis 670,6 m), *g* – mergelis (Ledai-179, gylis 737,6 m), *h* – dolomitinis mergelis (Jočionys-299, gylis 161,5 m)

Fig. 3. Thin sections of rocks from Ledai-179 and Jočionys-299 boreholes:

a – dolomitic marl with celestine (Jočionys-299, depth 157.5 m), *b* – marl with gypsum (Jočionys-299, depth 141.5 m), *c* – clayey dolomite (Jočionys-299, depth 204.0 m), *d* – dolomite (Jočionys-299, depth 178.9 m), *e* – clayey limestone (Ledai-179, depth 724.1 m), *f* – clayey limestone (Ledai-179, depth 670.6 m), *g* – marl (Ledai-179, depth 737.6 m), *h* – dolomitic marl (Jočionys-299, depth 161.5 m.)



4 pav. Diskriminantinės analizės grafikas panaudojus makro- ir mikroelementus

Fig. 4. Discriminant analysis plot using major and trace elements

1 lentelė. Dolomito, molingos klinties, mergelio, dolomitinio mergelio bei molingos dolomito 87-ių bandinių makro- ir mikroelementų Kolmogorovo-Smirnovo testas

Table 1. Kolmogorov–Smirnov test for major and trace elements of the 87 samples of dolomites, clayey limestones, marls, clayey dolomites and dolomitic marls studied

Elementas / Element	D_{\max}^*	Elementas / Element	D_{\max}^*
SiO ₂	0,077	Co	0,102
Al ₂ O ₃	0,076	Ni	0,100
Fe ₂ O ₃	0,109	Cu	0,081
MnO ₂	0,341**	Zn	0,068
MgO	0,287**	Rb	0,083
CaO	0,103	Pb	0,082
Na ₂ O	0,130	Ba	0,077
K ₂ O	0,067	Sr	0,309**
TiO ₂	0,749**	Y	0,179**
P ₂ O ₅	0,299**	Zr	0,080
V	0,138	Nb	0,084
Cr	0,096	Th	0,110

* – Maksimalus skirtumas tarp sklaidos ir normalios sklaidos (Kolmogorovo-Smirnovo testas). Kritinė 87-ių bandinių reikšmė yra 0,146 ($\alpha = 0,05$).

* Maximum difference between sample distribution and normal distribution (Kolmogorov–Smirnov test). Critical value for 87 samples is 0.146 ($\alpha = 0.05$).

** – Didesnės už 0,146 reikšmės rodo, kad stebėjimai nėra iš sklaidos, turinčios normalų skirstinį.

** Values higher than 0.146 indicate that the observations do not come from a normally distributed population.

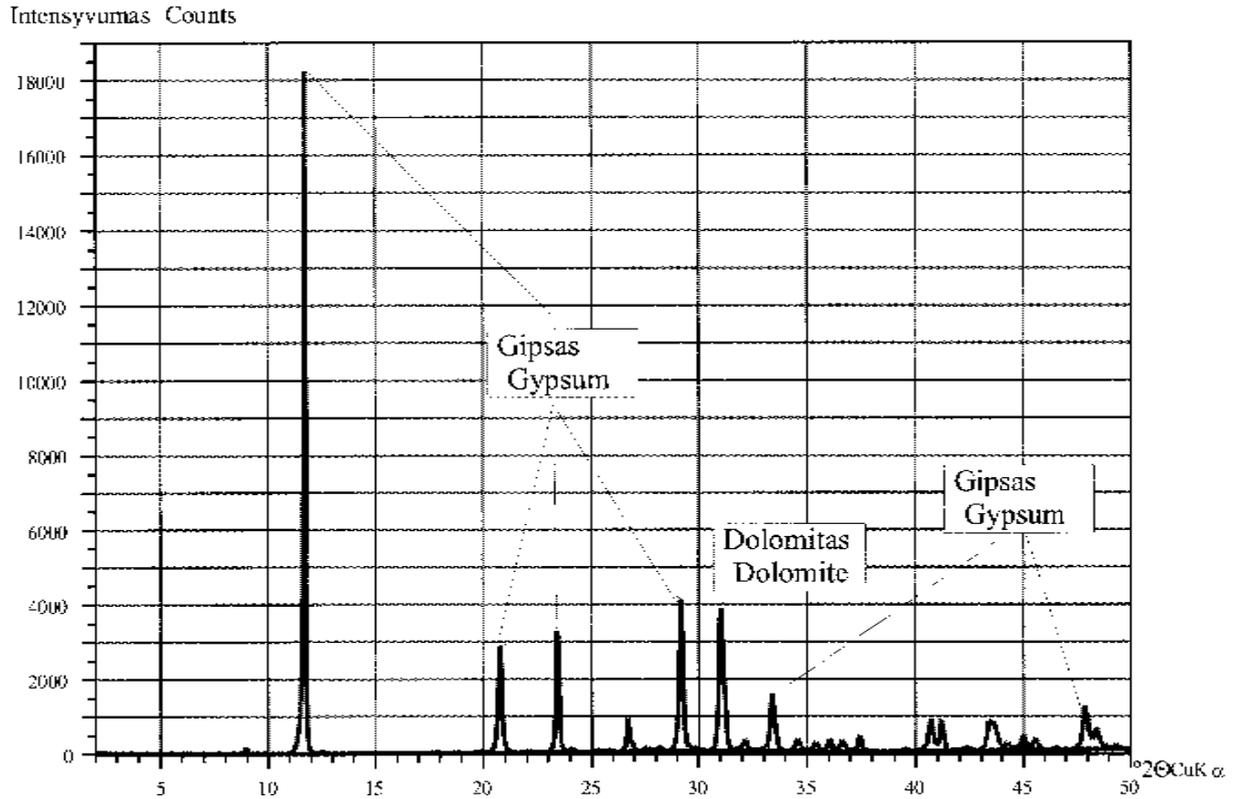
normalų skirstinį turinčių pasiskirstymų. Šiuo atveju nesudėtinga įvertinti skirstinio parametrus – vidurkį bei standartinį nuokrypį, taip pat panaudoti sudėtingesnes statistines procedūras, pvz., faktorinę ar diskriminantinę analizę (Verrucchi, Minissale, 1995). Kai bandinių yra nedaug ar nežinomas imties skirstinys, tikslesniam duomenų struktūros aprašymui rekomenduotina naudoti neparametrinius („robastinius“) įverčius, pavyzdžiui, medianą (Rock, 1988).

Cheminių elementų tarpusavio ryšys analizuotuose bandiniuose buvo išaiškintas panaudojus neparametrinės *Spirmano* ranginės koreliacijos koeficientus. Šio koeficiento pranašumas prieš *Pirsono* koreliacijos koeficientą yra tas, kad sąlyga, jog duomenys yra atsitiktinai paimti iš normalų skirstinį turinčio pasiskirstymo, nėra svarbi. Be to, pastarasis koreliacijos koeficientas taikytinas ir tuo atveju, kai bandinių yra nedaug. Pagal Kolmogorovo-Smirnovo kriterijų įvertinus kintamųjų atitikimą normalų skirstinį (1 lentelė), diskriminantinės analizės būdu (4 pav.) patikrinta, ar skiriasi litologiniai uolienų tipai makro- ir mikroelementine sudėtimi.

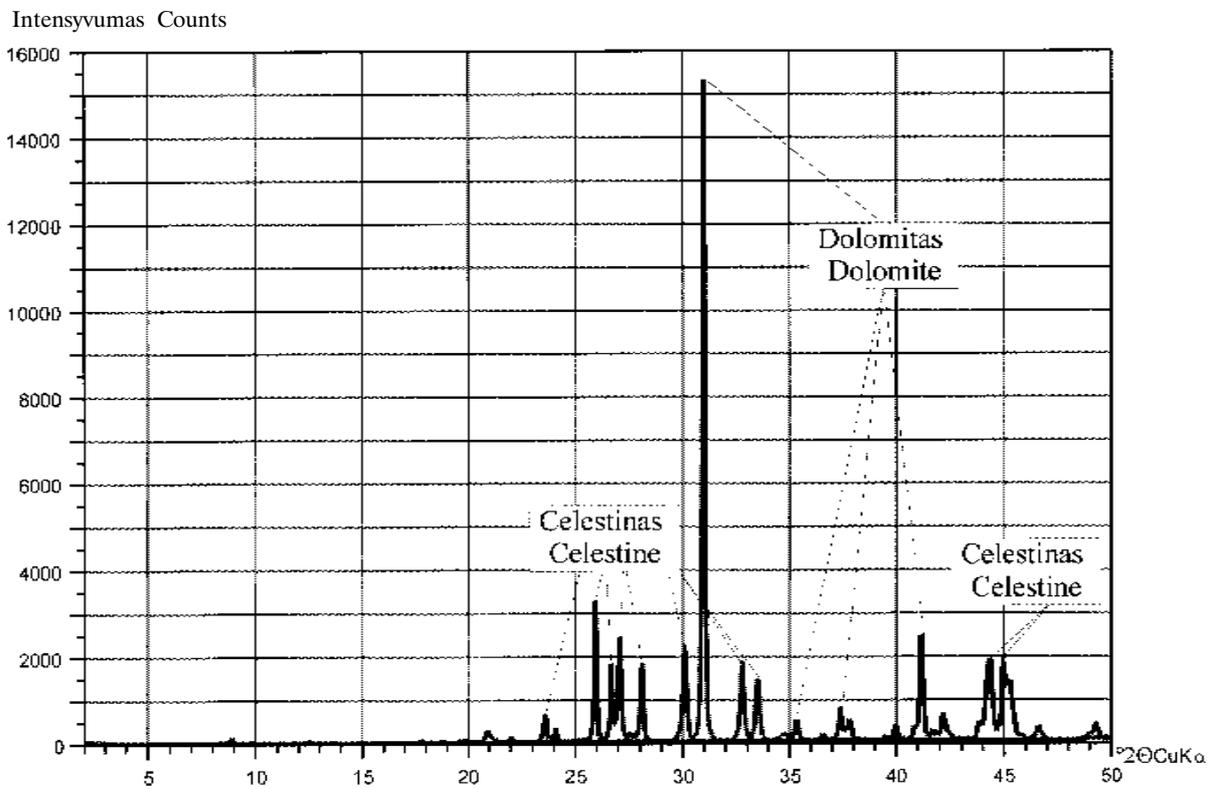
LITOLOGINIAI-GEOCHEMINIAI UOLIENŲ TIPAI

Pagal pirminį litologinį uolienų aprašymą Ledų-179 ir Jočionių-299 gręžiniuose išskirti 5 litologiniai tipai: dolomitas (14 bandinių), molingas dolomitas (8), molinga gniutulinė klintis (15), dolomitinis mergelis (25) ir klintingas dolomitingas mergelis (40). Remiantis rentgeno struktūrinės analizės (RSA) diagramomis bei uolienų šlifais, buvo įvertinta, kaip paimti bandiniai atitinka jų litologinį aprašymą. Atsivėlgus į tai, išskirti du papildomi uolienų tipai: gipsas (4 bandiniai) (3 pav., a; 5 pav.) ir dolomitinis mergelis su celestinu (8 bandiniai) (3 pav., b; 6 pav.). Pagal RSA klintingas dolomitingas mergelis išskaidytas į mergelį (7 pav.), molingą dolomitą ir dolomitinį mergelį (8 pav.). Remiantis RSA (9 pav.) bei šlifų analize (3 pav., e, f), peržiūrėti ir patikslinti bandinių, paimtų iš molingos gniutulinės klinties intervalo, litologiniai pavadinimai. Siekiant nustatyti, ar makro- ir mikroelementinės sudėties požiūriu molinga gniutulinė klintis, mergelis, dolomitinis mergelis, dolomitas ir molingas dolomitas gali būti suklasifikuoti į atskiras grupes, buvo panaudota diskriminantinė analizė.

Gipso bandiniai dėl mažo jų skaičiaus (4) buvo atmesti. Klasifikuojant bandinius 8 dolomitinio mergelio su celestinu bandiniai taip pat nebuvo naudojami, nes šio litologinio tipo uolienų geocheminę sudėtį praktiškai nulemia labai didelis stroncio (iki 12%) kiekis, be to, pastarasis cheminis elementas, kaip kintamasis, nebuvo naudotas diskriminantinėje analizėje (2 lentelė). Kadangi diskriminantinė analizė yra parametrinis statistinis metodas, prieš jo taikymą pagal Kolmogorovo-Smirnovo kriterijų buvo patikrintas kiekvieno kintamojo (cheminio elemento) atitikimas normalų skirstinį; kintamieji MnO₂, MgO, P₂O₅ bei Sr skaičiavimuose nebuvo naudojami (2 lentelė). Remdamiesi diskriminantinės analizės rezultatais (4 pav.), galime teigti, kad cheminės sudėties požiūriu galimos keturios litologinės-geocheminės uolienų tipų grupės: 1) molinga klintis, 2) mergelis, 3) dolomitas, 4) dolomitinis mergelis ir molingas dolomitas. Kaip matome, panaudojus minėtą analizę, septyni molingos dolomito bandiniai cheminės sudėties požiūriu patenka į vieną grupę kartu su dolomitiniu mergeliu (4 pav.).

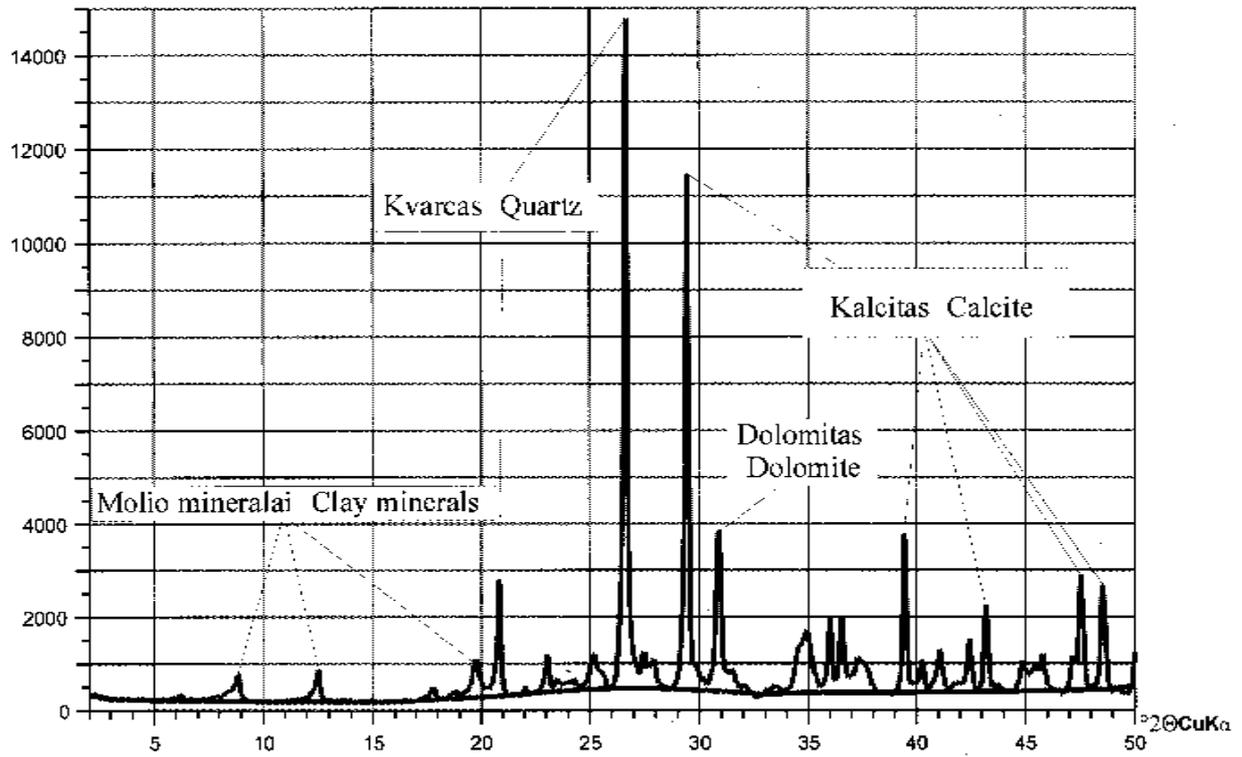


5 pav. Gipso rentgeno struktūrinės analizės diagrama (Jočionys-299, gylis 141,5 m)
 Fig. 5. XRD diagram of gypsum (Jočionys-299, depth 141.5 m)



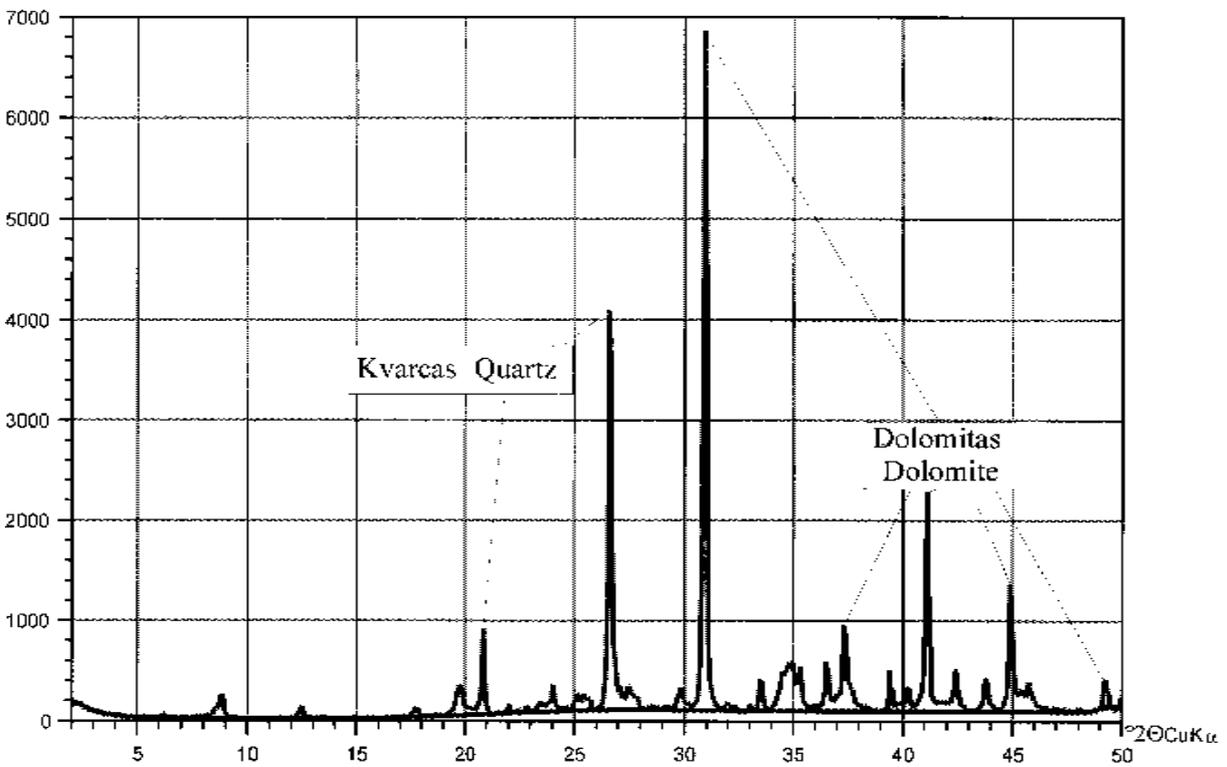
6 pav. Dolomito su celestinu rentgeno struktūrinės analizės diagrama (Jočionys-299, gylis 157,5 m)
 Fig. 6. XRD diagram of dolomite with celestine (Jočionys-299, depth 157.5 m)

Intensyvumas Counts



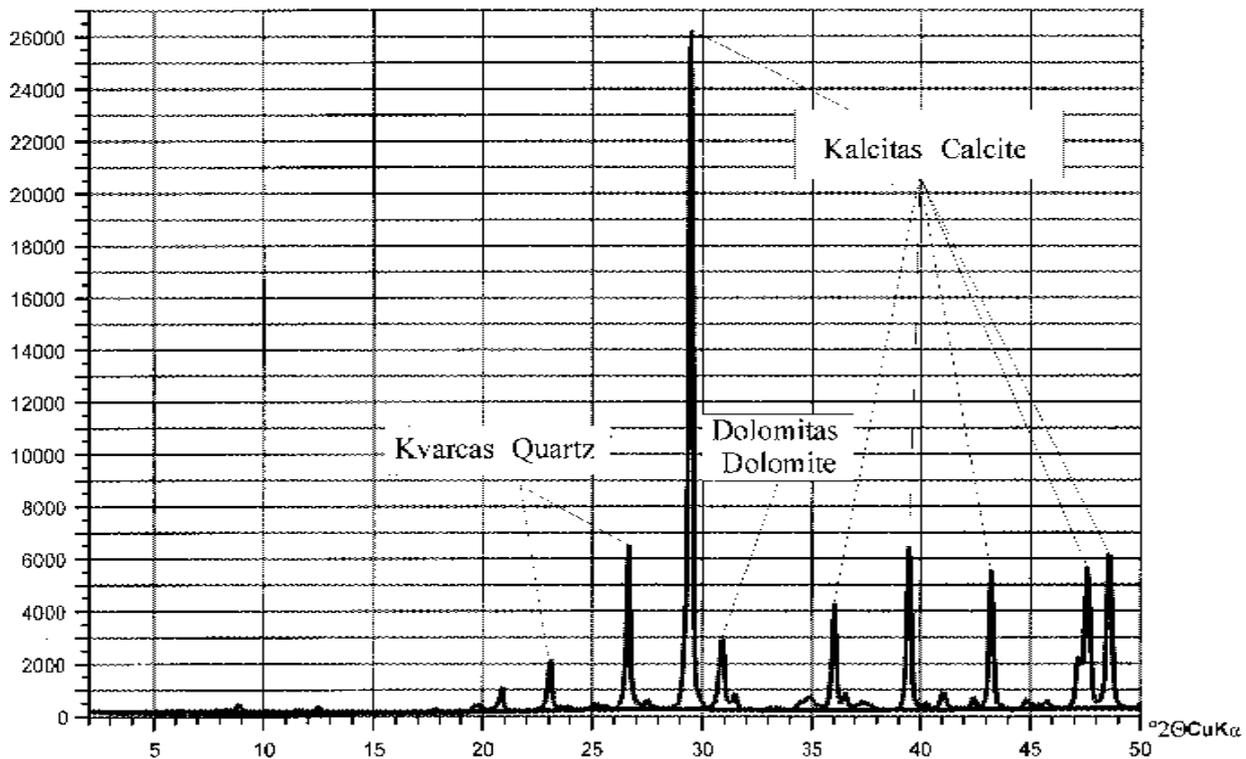
7 pav. Dolomitinio mergelio rentgeno struktūrinės analizės diagrama (Ledai-179, gylis 759,2 m)
Fig. 7. XRD diagram of dolomitic marl (Ledai-179, depth 759.2 m)

Intensyvumas Counts



8 pav. Dolomitinio mergelio rentgeno struktūrinės analizės diagrama (Jočionys-299, gylis 129,8 m)
Fig. 8. XRD diagram of dolomitic marl (Jočionys-299, depth 129.8 m)

Intensyvumas Counts



9 pav. Molingos klinties rentgeno struktūrinės analizės diagrama (Ledai-179, gylis 666,9 m)

Fig. 9. XRD diagram of clayey limestone (Ledai-179, depth 666.9 m)

LITOLOGINIŲ-GEOCHEMINIŲ UOLIENŲ TIPŲ MINERALOGINĖ IR GEOCHEMINĖ CHARAKTERISTIKOS BEI CHEMINIŲ ELEMENTŲ TARPUSAVIO RYŠYS

Pagal mineraloginę ir cheminę sudėtį Ledų-179 ir Jočionių-299 gręžiniuose galima išskirti keturis litologinius-geocheminius uolienų tipus: dolomitą (13 bandinių), molingą klintį (25 bandiniai), mergelį (28 bandiniai) ir dolomitinį mergelį bei molingą dolomitą (21 bandinys).

Remiantis kokybine RSA, mologoje klintyje, be kalcito, kvarco ir dolomito, nustatyti ankeritas ($\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$), rutilas (TiO_2), ilmenorutilas ($(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Fe}^{3+})_3\text{O}_6$), haloizitas ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), muskovitas ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$), motramitas ($\text{PbCu}(\text{VO}_4)(\text{OH})$). Dolomite kaip akcesoriniai mineralai nustatyti minrekorditas ($\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$), kvarcas, nanpingitas ($\text{CsAl}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$), palygorskitas ($(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$), nontronitas ($\text{Na}_{0,3}\text{Fe}_{3,4}2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$), fluorboritas ($\text{Mg}_3(\text{BO}_3)(\text{F}, \text{OH})_3$). Mergelyje, mologame dolomite ir dolomitiniame mergelyje greta kalcito, dolomito ir kvarco identifikuoti haloizitas, muskovitas, ankeritas, nanpingitas, titanitas (CaTiSiO_5), rutilas, piritas, sfaleritas, nontronitas, beidelitas ($\text{Na}_{0,5}\text{Al}_2(\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$). Dar šiuose litologiniuose-geocheminiuose uolienų tipuose nusta-

tytas dolomitas, kurio pagrindinis (intensyviausias) pikas perstumtas nuo 2,886 iki 2,901 Å ir tą dažniausiai nulemia padidėjęs geležies kiekis kristalinėje dolomito gardelėje. Šis faktas rodo, kad uolienos buvo paveiktos diagenozės, kurios metu dalį Mg^{2+} dolomite pakeitė Fe^{2+} . Kai kurie autoriai siūlo šį dolomitą vadinti geležingu dolomitu (Tucker, 1995). Vertėtų paminėti ir tai, kad dolomitiniame mergelyje su celestinu dar išaiškinti ilmenitas, halitas, gipsas, brušitas ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$), klinoenstatitas ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), fluoboritas. Pastaroji uoliena, matyt, susidarė iš nuosėdų, susiklosčiusių padidinto druskingumo lagūninėje aplinkoje.

Tirtų litologinių-geocheminių uolienų tipų statistiniai parametrai pateikti 2 lentelėje. Iš jos matyti, kad dauguma makro- (Si, Al, Fe, Na, Ti, P) bei mikroelementų (V, Ni, Co, Cu, Zn, Rb, Ba, Zr, Y, Nb, Th) kaupiasi mergelyje. Magnio, neorganinės anglies bei kaitinimo nuostolio medianinės vertės yra didžiausios dolomite, ir tą nulemia didžiausia karbonatinės medžiagos dalis (kaip ir mologoje klintyje, kur didžiausia yra kalcio medianinė vertė). Stroncio ir švino medianinės reikšmės didžiausios mologoje klintyje, todėl galime teigti, kad pastarieji mikroelementai taip pat sietini su karbonatine medžiaga. Maksimali stroncio koncentracija rasta dolomitiniame mergelyje (3740 g/t). Šio elemento mediana lygi 133 g/t, o standartinio nuokrypio vertė yra labai di-

2 lentelė. Litologinių-geocheminių uolienu tipų statistika Table 2. Statistics of the lithological-geochemical rock types																
	Dolomitas / Dolomite n = 13				Molinga klintis / Clayey limestone n = 25				Mergelis / Marl n = 28				Dolomitinis mergelis ir molingas dolomitas / Dolomitic marl and clayey dolomite, n = 21			
	Md	Max	Min	StD	Md	Max	Min	StD	Md	Max	Min	StD	Md	Max	Min	StD
SiO ₂	3,42	8,9	1,22	2,21	19,94	29,19	12,31	4,98	38,555	48,61	31,67	4,10	20,44	30,51	8,15	5,80
Al ₂ O ₃	0,83	2,46	0,3	0,62	5,26	7,88	3,26	1,36	10,26	12,92	8,18	1,10	5,27	7,64	1,69	1,49
Fe ₂ O ₃	0,72	0,96	0,59	0,11	2,17	3,85	1,37	0,65	4,14	4,87	3,51	0,34	2,31	3,85	1,18	0,67
MnO ₂	0,05	0,06	0,05	0,01	0,05	0,1	0,04	0,02	0,05	0,06	0,04	0,00	0,06	0,08	0,04	0,01
MgO	20,13	20,86	18,48	0,64	2,61	4,7	1,99	0,82	4,19	10	3,23	1,26	14,56	18,34	12,22	1,56
CaO	28,45	29,51	26,24	0,90	36,01	41,37	24,34	5,04	17,305	24,86	9,69	4,06	20,84	26,3	15,82	2,79
Na ₂ O	0,02	0,09	0,01	0,02	0,29	0,57	0,11	0,11	0,56	0,7	0,24	0,10	0,16	0,27	0,12	0,04
K ₂ O	0,15	0,44	0,03	0,13	1,28	2,47	0,63	0,48	3,02	3,9	1,81	0,56	1,63	2,97	0,45	0,65
TiO ₂	0,05	0,13	0,02	0,03	0,28	0,41	0,17	0,07	0,52	0,67	0,44	0,05	0,28	0,38	0,1	0,07
P ₂ O ₅	0,01	0,03	0,01	0,01	0,04	0,74	0,02	0,14	0,07	0,11	0,03	0,02	0,05	0,07	0,02	0,02
C ^{org}	0,13	0,3	0,08	0,06	0,31	2,41	0,07	0,68	0,32	0,79	0,08	0,22	0,13	1,78	0,04	0,4
C**	11,96	12,43	10,95	0,2	7,91	10,63	4,21	1,49	4,56	7,69	2,99	0,96	8,75	10,20	6,64	1,08
Kn**	45,05	46,55	41,49	1,49	30,95	35,57	22,89	3,38	18,405	23,05	13,11	2,54	32,33	41,72	26,4	3,96
V	13	24	4	6	95	129	58	20	124	155	92	13	53	75	19	13
Cr	17	49	10	10	12	40	1	8	44	71	23	12	49	65	23	11
Co	1	4	1	1	8	13	2	3	13	16	8	2	6	11	1	3
Ni	11	21	7	4	25	36	18	5	38	49	30	4	21	33	12	5
Cu	3	5	2	1	9	19	6	3	13	28	9	4	6	11	2	2
Zn	13	26	10	4	37	58	24	6	58	102	46	11	33	45	17	8
Rb	23	46	16	9	86	108	59	16	134	158	112	11	82	116	34	21
Pb	13	26	5	6	22	47	9	8	19	34	12	5	7	22	1	5
Ba	34	86	16	19	169	381	112	63	306	354	250	32	185	263	68	48
Sr	119	302	90	56	391	485	246	60	261	456	162	64	133	3740	103	788
Y	1	3	1	1	29	53	23	6	34	38	23	3	15	21	4	4
Zr	9	28	1	8	71	118	51	20	125	161	102	15	61	101	17	22
Nb	6	9	1	2	5	10	1	3	13	15	9	2	6	9	2	2
Th	2	2	1	1	6	8	4	1	9	11	6	1	5	7	2	1

Md – mediana / median; Std – standartinis nuokrypis / standard deviation; * – neorganinė anglis / inorganic carbon; ** – kaitinimo nuostolis / loss on ignition.

3 lentelė. Rentgeno fluorescencinės analizės jautrumas
Table 3. XRF analysis detection limits

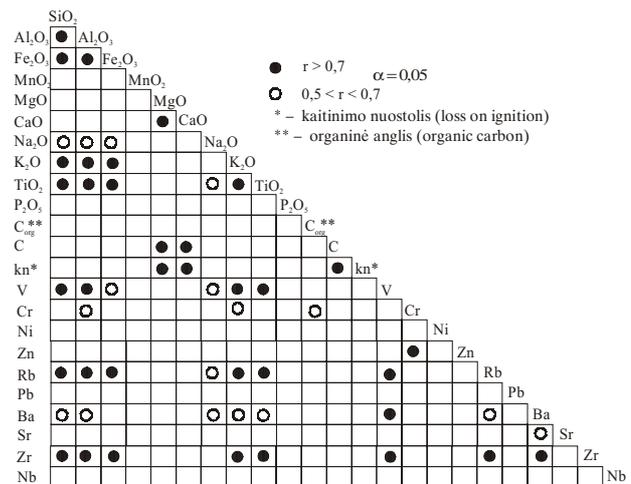
Elementas Element	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	MgO	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Rb	Pb
g/t (ppm)	55	33	10	10	100	100	15	4	30	20	1	3
Elementas Element	Ba	Sr	Zr	Co	Ni	Cu	Y	Cr	V	Zn	Nb	Th
g/t (ppm)	1	1	1	1	1	1	1	6	4	1	1	1

delė (788) – tą, matyt, lemia pasitaikantis celestino mineralas (SrSO₄). Pažymėtina, kad dolomitiniame mergelyje su celestinu kai kuriuose bandiniuose stroncio kiekis siekia net 121020 g/t (12,1%). Tokia didelė stroncio koncentracija dažniausiai susidaro tuomet, kai stronciu praturtintas aragonitas ankstyvoje karbonatinio dumblo diagenėzės stadijoje pakeičiamas dolomitu (Reading, 1979).

Cheminių elementų tarpusavio ryšys litologiniuose uolienų tipuose buvo nustatytas panaudojus neparametrinį ranginį *Spirmano* koreliacijos koeficientą (r) (jo reikšmės pateiktos schematizuotai 10–13 pav.). Žinant, kad atskirų litologinių uolienų tipų bandinių skaičius gana mažas, pateikti tik didesni už 0,5 koreliacijos koeficientai, kurių reikšmingumo lygmuo (α) lygus 0,05. Koreliacijos koeficiento reikšmė nuo 0,5 iki 0,7 rodo stiprius, o didesnė už 0,7 – labai stiprius ryšius tarp elementų porų.

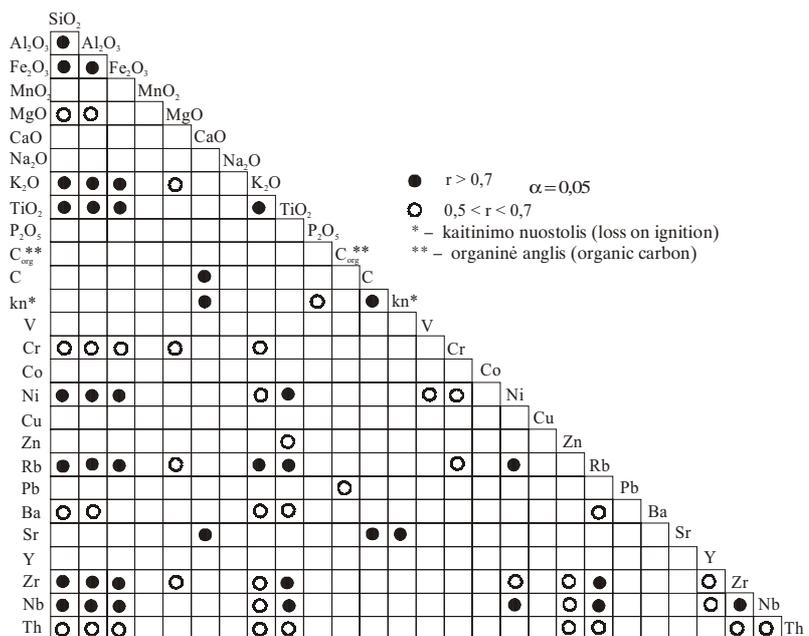
Mikroelementų Co, Cu, Y ir Th koreliacijos koeficientai dolomite apskaičiuoti nebuvo, nes jų medianinės reikšmės (2 lentelė) artimos rentgeno fluorescencinės analizės jautrumo ribai (3 lentelė). Autoriaus nuomone, tik teigiami koreliacijos koeficientai, turint omenyje, kad uenlokio amžiaus uolienų susidarymo sąlygas iš esmės sąlygojo karbonatinės ir terigeninės medžiagos santykis, padeda išvelgti atskirų cheminių elementų tarpusavio ryšius bei jų priklausomybę vieni ar kitai asociacijai.

Tokie cheminiai elementai, kaip Si, Al, Fe, K, Ti, Rb, Zr ir Nb, visuose litologiniuose-geocheminiuose uolienų tipuose turi stiprų arba labai stiprų koreliacinį ryšį ir tai rodo, kad jie tarpusavyje susiję. Turint omenyje, kad tokie cheminiai elementai, kaip Ti, Rb, Zr ir Nb, dažniausiai siejami su dūlėjimui ir vėlesniems diagenetiniams procesams atspariais minerala – rutilu, cirkoniu, ilmenorutilu, ilmenitu, galime teigti, kad jie kaupiasi aleuritiniėje frakcijoje. Sili-



10 pav. *Spirmano* ranginės koreliacijos koeficientai (r) dolomite ($n = 13$)

Fig. 10. Spearman rank correlation coefficients (r) in dolomite ($n = 13$)



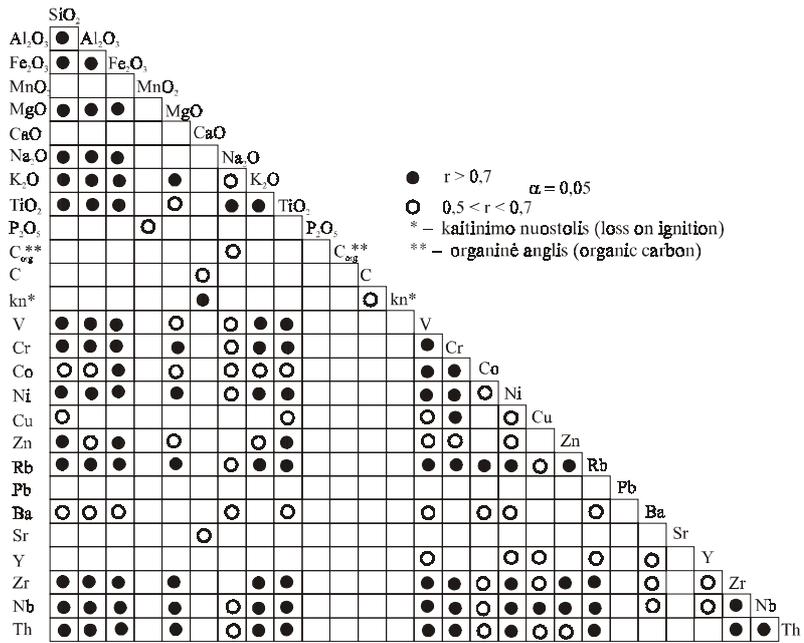
11 pav. *Spirmano* ranginės koreliacijos koeficientai (r) mergelyje ($n = 28$)
Fig. 11. Spearman rank correlation coefficients (r) in marl ($n = 28$)

cis, aliuminis, geležis ir kalis kaupiasi tiek aleuritinėje, tiek molingoje frakcijose. Kadangi šios frakcijos nebuvo išskirtos, todėl sunku spręsti, kiek jose yra minėtų cheminių elementų. Visi šie cheminiai elementai nagrinėtuose litologiniuose-geocheminiuose uolienų tipuose turi neigiamą koreliacinį ryšį su kalciu, neorganine anglimi ir kaitinimo nuostoliu ir praktiškai priklauso nuo karbonatinės medžiagos kiekio uolienoje: kuo daugiau karbonatinės medžiagos, tuo šių komponentų procentinis kiekis didesnis. Kalcio ir magnio stiprus koreliacinis ryšys ($r > 0,7$) dolomite, molingame dolomite ir dolomitiniame mergelyje rodo, kad šie cheminiai elementai yra viename minerale – dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (10 ir 13 pav.). Mergelyje ir molingoje klintyje pagrindinis magnio šaltinis, ko gero, yra terigeninė medžiaga, tą rodo jo stiprus ryšys su Si, Al, K, Rb ir Zr (11 ir 12 pav). Tuo tarpu neigiamas kalcio ir magnio ryšys mergelyje bei molingoje klintyje gali būti susijęs ir su tuo, jog kalcis dažniausiai yra organogeninėje-detritinėje komponentėje, ir su vėlesniais diagenetiniais procesais, kurių metu dalis kalcio buvo pakeista magniu. Stroncio ir kalcio ryšį molingoje klintyje bei mergelyje galima paaikškinti tuo, kad kalcio karbonatai, susidarę iš jūros vandens, visuomet turi stroncio, kuris karbonatinių uolienų diagenozės stadijoje iš dalies pakeičia kalciją (Krauskopf, 1967).

Iš pateiktų *Spirmano* ranginės koreliacijos koeficientų schemų matyti, jog mikroelementų tarpusavio ryšys priklauso ir nuo to, kokia (karbonatinė ar terigeninė) vyrauja komponentė. Mergelyje pastarųjų komponentių santykis maždaug lygus, o mineraloginė sudėtis labai kaiti, todėl ir cheminių elementų porų, turinčių stiprų koreliacinį ryšį, yra mažiau, jei palyginsime visa tai su atitinkamu ryšiu molingoje klintyje (11 ir 12 pav.). Tai galime paaikškinti tuo, kad mikroelementai mergelyje yra įvairiuose mineraluose.

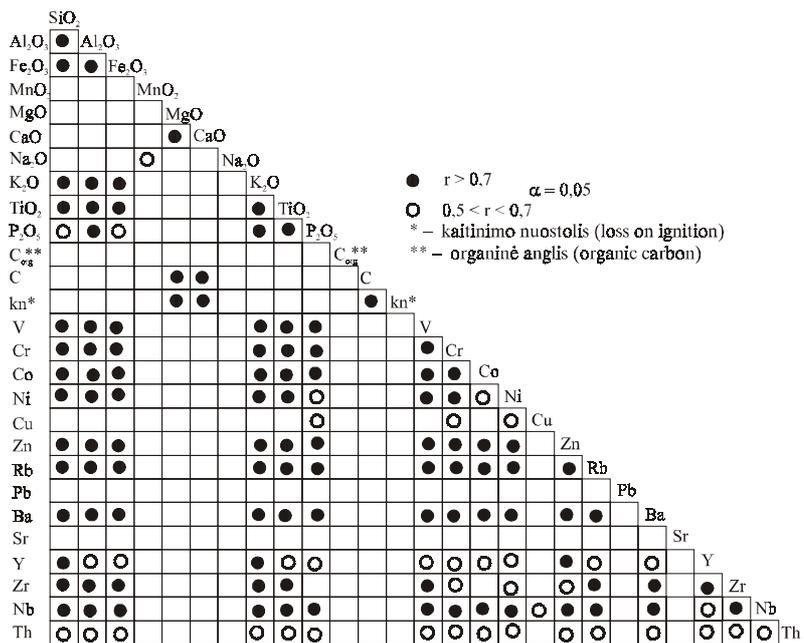
Literatūra

Krauskopf K. B. 1967. Introduction to geochemistry. New York: McGraw-Hill. 721 p.



12 pav. *Spirmano* ranginės koreliacijos koeficientai (r) molingoje klintyje ($n = 25$)

Fig. 12. Spearman rank correlation coefficients (r) in clayey limestone ($n = 25$)



13 pav. *Spirmano* ranginės koreliacijos koeficientai (r) molingame dolomite ir dolomitiniame mergelyje ($n = 21$)

Fig. 13. Spearman rank correlation coefficients (r) in clayey dolomite and dolomitic ($n = 21$)

Lapinskas P. 1996. Pietų Pabaltijo silūro sedimentacijos paleogeografiniai ypatumai. *Lietuvos nafta*. Vilnius. 27–34.

Lapinskas P. 2000. Lietuvos silūro sandara ir naftingumas. Vilnius: Geologijos institutas. 203 p.

Lazauskienė J., Šliaupa S., Poprawa P., Stephenson R. A. 1998. Flexular model of the Silurian Baltic Basin on the

Western margin of the East European Craton. *European Geoph. Soc. Abstracts EGS-16*. Nice. 102.

Paškevičius J., Brazauskas A. 1987. Rytų Lietuvos silūro sekliavandenių jūrinių ir lagūninių uolienų stratigrafijos pagrindimas. *Geologija*. 8: 10–28.

Reading H. G. (ed.) 1979. Sedimentary environments and facies. New York: Elsevier. 557 p.

Rock N. M. S. 1988. Summary statistics in geochemistry: a study of the performance of robust estimates. *Mathematical Geology*. 20. 243–275.

Tucker M. (ed.). 1995. Techniques in sedimentology. Oxford: Blackwell Science. 394 p.

Verrucchi C., Minissale A. 1995. Multivariate statistical comparison of Northern Apennines paleozoic sequences: a case study for the formations of Monti Romani (Southern Tuscany – Northern Latium, Italy). *Applied Geochemistry*. 10. 581–598.

Нестор Х., Эйнасто Р. 1977. Фациально-седиментологическая модель силурийского-палеобалтийского периконтинентального бассейна. *Фашии и фауна силура Прибалтики*. Таллин. 89–122.

Лапинскас П. 1987. Формации стратиграфического чехла. Формации силура Балтийской синеклизы. *Тектоника, фашии и формации Западно-Восточно-Европейской платформ*. Минск. 103–116.

Коркутис В. А., Лапинскас П. П., Лашков, Е. М. Литология и фашии нефтеносных отложений нижнего палеозоя южной Прибалтики. Москва: Недра. 1972. 179 с.

Пашкявичюс И. Ю. Принципы интерпретации силурийских граптолитовых зон и комплексов фауны. Науч. тр. вузов Литвы. *Геология*. 12. 1991. 29–46.

Пашкявичюс И. Ю. Биостратиграфия и граптолиты силура Литвы. Вильнюс: Мокслас. 1979. 267 с.

Donatas Kaminskas

GEOCHEMICAL PECULIARITIES OF WENLOCK (LOWER SILURIAN) ROCKS IN LEDAI-179 AND JOČIONYS-299 BOREHOLES (E. LITHUANIA)

S u m m a r y

The geochemistry and mineralogy of 102 samples taken from Ledai-179 and Jočionys-299 boreholes were examined. The samples were analyzed for major (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, P) oxide and trace element (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Pb, Ba, Sr, Y, Zr, Nb and Th) contents using XRF. Loss on ignition, inorganic and organic carbon contents were determined as well. Mineralogical analyses were performed on Philips PW1710 XRD equipment at the Geological Institute of Oslo University, Norway. XRD data and thin-section studies have provided information about the general mineralogical composition of the rock types studied. Two additional rock types – gypsum (Figs. 3a and 5) and clayey dolomite with celestine (Figs. 3a and 6) were established on the basis of XRD and thin-section investigations. These lithological-geochemical rock types were not used in statistical calculations of discriminant analysis. In order to test the correspondence of variables (chemical elements) to normal distribution

when a sample is small, a Kolmogorov–Smirnov test was applied (Table 2). Discriminant analysis was used to classify the lithological rock types using major and trace elements (Fig. 4). It was established that the concentrations of most major (Si, Al, Fe, Na, Ti and P) and trace (V, Ni, Co, Cu, Zn, Rb, Ba, Zr, Y, Nb and Th) elements were highest in marls and of calcium and magnesium in limestones and dolomites. XRD analysis revealed that among carbonate minerals calcite and dolomite prevailed. Minerals such as rutile, ilmenorutile and titanite (sphene) dominated in the aleuritic fraction. Among clay minerals, muscovite, halloysite and nontronite were identified. Relationships between the elements were established using the non-parametric Spearman rank correlation coefficient at the significance level 0.05 (Figs. 10–13). A positive correlation coefficient (>0.7) among Si, Al, Fe, K, Ti, Rb, Zr and Nb suggests that the source of these elements could be either a clay or aleuritic fraction. The high (>0.7) correlation coefficient between calcium and magnesium in dolomite was due to their presence in dolomite mineral. The negative correlation of calcium and magnesium in clayey limestones and marls was probably affected by diagenesis. A very high strontium content (3740 ppm) was been detected in some marls. XRD analysis revealed that the mineral celestine (SrSO₄) was quite abundant in these marls. The statistics for the lithological rock types studied are presented in Table 3. Studies of the lithology, geochemistry and mineralogy have provided more information about Wenlockian sediments. It could provide a better understanding of their formation and correlation with other Wenlock sections in the Baltic Silurian Sedimentation Basin.

Донатас Каминскас

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРОД ВЕНЛОКА (НИЖНИЙ СИЛУР) В СКВАЖИНАХ ЛЯДАЙ-179 И ИОЧЁНИС-299 (В. ЛИТВА)

Р е з ю м е

Концентрации макроэлементов (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti и P оксиды) и микроэлементов (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Pb, Ba, Sr, Y, Zr, Nb и Th), потеря при прокаливании, общий и неорганический углерод были установлены в породах 102 образцов, отобранных из скважин Лядай-179 и Иочёнис-299. Минералогический анализ с использованием рентгено-структурного анализа сделан в Институте геологии Университета Осло (Норвегия). Шлифы пород дали возможность точнее определить литологические типы пород отобранных образцов.

Рентгено-структурный анализ показал, что среди карбонатов главными являются доломит и кальцит, среди кластических – рутил, ильменит и ильменорутит, а среди глинистых минералов – мусковит, галузит и нонtronит.

Параметрические статистические методы применяются тогда, когда распределение переменных близко к нормальному. Однако чаще всего имеем дело с логнормальным, экспонентным или „неясным” распределением

переменных. Игнорируя это, интерпретация результатов может привести к ошибочным заключениям, особенно, если применять параметрические методы как факторный или дискриминантный анализ. Вместо среднего была использована медиана, поскольку она меньше реагирует на аномальные значения. Исходя из того, что образцов для отдельных литологических типов было отобрано немного, для проверки нормальности переменных был использован критерий Колмогорова–Смирнова (табл. 2).

Статистический анализ показал, что макроэлементы (Si, Al, Fe, Na, Ti и P) и микроэлементы (V, Ni, Co, Cu, Zn, Rb, Ba, Zr, Y, Nb и Th) имеют сильные корреля-

ционные связи ($r > 0,7$) во всех изученных типах пород. Особенно это отмечается в мергелях. Высокая корреляция ($> 0,7$) между Ca и Mg в доломите связана с тем, что эти элементы преимущественно находятся в минерале доломите. Аномальные значения (3740 ppm) стронция в некоторых мергелях могут быть отнесены к минералу целестину (SrSO_4), что подтверждает рентгено-структурный анализ.

С помощью дискриминантного анализа типы пород были классифицированы по химическому составу.

Совместное использование химических и минералогических данных дает возможность лучше интерпретировать связь химических элементов и их ассоциации.