

ЭРИКА ЮРГЕНСОН

МАЛЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В НЕРАСТВОРИМОМ ОСТАТКЕ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД СИЛУРА ПРИБАЛТИКИ

В ходе проведенных Институтом геологии АН ЭССР исследований литологии силурийских пород Прибалтики были изучены гранулометрический, минеральный и химический составы нерастворимого остатка этих пород.

Содержание малых элементов устанавливалось полуколичественным спектральным анализом (анализ проведен в лаборатории института Э. Пальцером). Примерно в 600 образцах определялись следующие элементы: Ва, Sr, Cr, Co, Cu, V, Ni, Mn, Pb, Ga, Ti и Zr. В основном исследовались породы из 12 скважин Эстонии, в том числе скважины Эйамаа, Охесааре, Кирикукюла и Икла. Для сравнения был проанализирован нерастворимый остаток пород из четырех скважин Латвии (Колка, Талсы, Приекуле, Кроньяуце) и из трех скважин Литвы (Калвария, Паровея, Кункояй). Несколько анализов было сделано и из верхнеордовикских отложений.

Параллельно с анализом нерастворимого остатка определялось содержание малых элементов и в самих карбонатных породах (200 анализов).

Таблица 1

Медианы содержания малых элементов в нерастворимом остатке и породе
(в тысячных процента)

Cr	Co	Cu	V	Ni	Mn	Ti	Pb	Zr	Ga	Sr	Ba
Кларковое содержание в глинах (по Виноградову, 1962)											
10	2	5,7	13	9,5	67	450	2	20	3	45	80
Медианы содержания а) в нерастворимом остатке											
15,39	1,30	2,93	6,56	5,17	26,50	103,38	12,72	5,06	0,99	7,66	14,34
б) в породе											
9,52	1,04	1,91	5,00	4,23	50,00	76,47	5,55	3,65	0,75	15,30	7,35

Содержание малых элементов как в нерастворимом остатке, так и в породе редко превышает (за исключением Cr, Pb) соответствующие кларки. Из приведенных в табл. 1 данных следует, что основная часть элементов больше концентрируется в нерастворимом остатке, причем здесь медианы содержания некоторых из них (Cr, Ti, Pb, Ba) в полтора-два раза выше, чем в породах. Только Sr и Mn больше связаны с карбо-

натной частью пород. Во многих случаях содержание Со в нерастворимом остатке и в породе мало отличается друг от друга, что, по всей вероятности, говорит и о его привязанности к карбонатной части пород.

Выяснилось также, что большинство из элементов распределено лог-нормально. Распределение Сг, Со и Си близко к нормальному, а Pb и Ga — нормально.

Имея в виду, что содержание малых элементов зависит от размерности исследуемого материала, нами было изучено влияние гранулометрического состава нерастворимого остатка на содержание отдельных элементов. Оказалось, что при содержании в нерастворимом остатке алевроита не более 30% среднее содержание отдельных элементов не изменяется. Только при большем содержании алевроита нерастворимые остатки в некоторой степени отличаются по содержанию малых элементов. Эта зависимость учитывалась — нерастворимые остатки с содержанием алевроита более 30% были исключены.

Наибольший интерес представляет характер распределения малых элементов в разных фациальных зонах и типах пород. В силуре Эстонии выделяются (Кальо и др., 1970) следующие фациальные зоны: 1) прибрежно-тиховодная (лагунная), представленная в основном доломитами; 2) прибрежно-мелководная (отмельная), представленная в основном органогенными известняками и доломитами; 3) умеренно мелководная, представленная комковатыми глинистыми известняками и известковыми мергелями; 4) удаленно-мелководная (переходная), представленная мергелями и глинами, содержащими прослои и комки карбонатного материала, и 5) открыто-морская, представленная в основном граптолитовыми аргиллитами. Мергели и глины четвертой зоны подразделены в настоящей работе дополнительно на зеленые и серые разновидности. Зеленые мергели распространены ближе к известнякам, содержат больше карбонатов и алевроита в нерастворимом остатке. Серые мергели граничат с граптолитовыми аргиллитами. По сравнению с зелеными мергелями они содержат меньше карбонатов, алевроита, тяжелых минералов и больше — органического вещества.

Содержание малых элементов определено по нерастворимым остаткам пород всех перечисленных зон, кроме первой. В табл. 2 видно, что во второй зоне повышенным содержанием отличается только Си. В третьей зоне содержание почти всех элементов увеличивается, за исключением Си и Ga. Максимального содержания достигают здесь Ni, Ti и Zr. В мергелях и глинах четвертой зоны увеличение содержания малых элементов продолжается. В зеленых мергелях и глинах отмечается повышенное содержание Сг, а максимального содержания достигают Ba, Ga и Mn. В серых мергелях увеличивается содержание V, Ni и Ti, тогда как содержание остальных элементов уменьшается. В пятой зоне, в граптолитовых аргиллитах, достигают своего максимума V, Сг и Ni.

Из вышеизложенного следует, что среднее содержание всех малых элементов изменяется по фаціальным зонам. Но не все изменения являются существенными. Об этом свидетельствуют значения критерия Стьюдента ($t_{1\alpha}$), которые меньше допустимых при данном числе степеней свободы и уровне значимости 0,05. Только в содержании нескольких элементов (выделенные цифры в табл. 2) обнаруживаются более существенные изменения при переходе от одной фациальной зоны к другой: наибольшие они на границе третьей и четвертой зон (Си, V, Zr), а меньшие — на границе второй и третьей зон (Си, Ti). Имея в виду ход осадконакопления в Палесбалтийском бассейне силура, такое положение

Таблица 2

Сравнение средне-геометрического содержания малых элементов в различных фацальных зонах (в тысячных процентах)

	Cr	Co	Cu	V	Ni	Mn	Ti	Zr	Ga	Sr	Ba
II зона: известняки-доломиты											
n	35	26	37	37	37	36	27	37	37	16	27
\bar{x}	5,89	0,88	5,89	2,40	3,80	18,60	109,60	2,69	0,71	4,73	7,59
t_{lg}	1,39	1,22	2,69	1,29	0,35	0,47	2,01	1,16	0,67	1,91	1,39
$t_{q, n-2}$	2,00	2,00	1,99	1,99	1,99	1,99	2,00	1,99	1,99	2,04	2,00
III зона: комковатые глинистые известняки и мергели											
n	43	33	43	43	43	43	33	42	43	15	33
\bar{x}	7,59	1,02	3,23	3,70	3,89	21,10	288,40	5,13	0,64	6,84	10,00
t_{lg}	1,90	1,47	2,94	2,20	0,21	1,68	1,81	2,27	0,26	1,16	1,34
$t_{q, n-2}$	1,99	2,00	1,99	1,99	1,99	1,99	2,00	1,99	1,99	2,01	2,00
IV зона: а) зеленые мергели и глины											
n	40	38	40	40	40	40	42	40	40	35	38
\bar{x}	11,6	1,29	2,69	6,03	3,31	27,10	213,80	3,80	1,09	6,61	15,14
t_{lg}	0,98	1,42	0,77	1,53	0,33	1,27	1,62	0,27	2,12	0,69	0,62
$t_{q, n-2}$	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,01	2,00
б) серые мергели и глины											
n	20	19	20	20	20	20	27	20	20	18	19
\bar{x}	9,77	1,09	2,63	7,08	3,39	22,50	263,00	3,89	0,86	6,17	13,80
t_{lg}	0,96	0,35	1,09	1,26	0,99	0,02	0,11	0,02	0,50	1,77	0,45
$t_{q, n-2}$	2,04	2,04	2,04	2,04	2,04	2,04	2,02	2,04	2,04	2,05	2,04
V зона: граптолитовые аргиллиты											
n	11	11	11	11	11	11	15	11	11	9	11
\bar{x}	12,6	0,97	2,88	9,77	4,17	24,40	252,30	4,04	0,96	8,51	14,80

Примечание: n — число проб; \bar{x} — средне-геометрическое содержание; t_{lg} — критерий Стьюдента для десятичных логарифмов (Родионов, 1962а; 1962б; 1963); $t_{q, n-2}$ — допустимое значение t_{lg} при уровне значимости 0,05 и степени свободы $n-2$.

считается вполне естественным, так как по мере удаления от берега увеличивается количество тонкодисперсного материала в отложениях, а вместе с тем и количество элементов, переносимых в сорбированном виде. При этом надо учитывать, что имеется целый ряд локальных концентраций элементов (особенно Ba, Ti и Zr), обусловленных в основном особенностями гидродинамического режима (концентрации Ti в скв. Кирикукюла, Ba в скв. Кункояй и т. д.).

При рассмотрении формы миграции отдельных элементов обращает на себя внимание то обстоятельство, что основная часть этих элементов связана с глинистыми минералами, сульфидами и органическим веществом (V, Cr, частично Ni, Co, Cu и Ti). При переносе этих элементов главную роль играла фиксация их на частицах указанных веществ. Не исключено, конечно, что часть элементов мигрировала в виде коллоидов и растворов (Cu). Установлена корреляция между содержанием Zr и

минералом цирконом. Некоторые локальные скопления Ti объяснимы повышенным содержанием сфена, рутила и брукита.

Кроме распределения малых элементов по фаціальным зонам, изучалось их распределение в силурийских отложениях во времени (табл. 3). Как выяснилось, характер распределения их во времени в конкретном разрезе зависит в основном от вышеотмеченных зависимостей между содержанием элементов и фаціальными типами пород. Но в то же время в распределении отдельных элементов выявляются и некоторые другие черты, не объяснимые только изменениями фаціальной обстановки осадконакопления.

Таблица 3

Сравнение средне-геометрического содержания малых элементов в различных стратиграфических разделах силура (в тысячных процента)

	Cr	Co	Cu	V	Ni	Mn	Ti	Zr	Ga	Sr	Ba
Даунтон (число проб $n=28$)											
\bar{x}	9,06	1,01	5,72	4,16	4,23	23,30	134,90	2,95	1,02	5,41	10,30
t_{lg}	0,99	1,15	1,24	0,24	1,08	0,48	0,37	0,14	0,27	0,22	0,05
$t_{q, n-2}$	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Лудлов ($n=32$)											
\bar{x}	8,05	1,21	4,38	4,63	3,21	25,31	135,20	3,01	1,02	5,59	10,10
t_{lg}	2,22	1,85	3,09	2,18	1,91	0,61	1,31	2,52	0,18	3,02	1,06
$t_{q, n-2}$	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Венлок ($n=39$)											
\bar{x}	11,90	1,00	3,06	6,37	4,79	24,10	257,00	4,73	1,00	8,75	16,10
t_{lg}	0,27	0,13	2,29	0,56	0,01	0,21	0,60	0,51	0,59	1,40	0,44
$t_{q, n-2}$	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99
Лландовери ($n=46$)											
\bar{x}	10,90	1,00	3,42	5,44	4,56	21,44	239,90	4,72	1,00	8,00	12,20

Как следует из табл. 3, максимальное содержание многих элементов установлено в венлоке. Более существенные изменения в содержании элементов, судя по критериям Стьюдента, происходили на границе венлока и лудлова.

Рассматривая распределение малых элементов в нерастворимом остатке пород по отдельным разрезам силура Прибалтики, следует обратить внимание на некоторые общие черты. Для иллюстрации на рис. 1—3 приведено содержание малых элементов в нерастворимом остатке пород разрезов скважин Охесааре (Эстонская ССР), Талсы (Латвийская ССР) и Кункояй (Литовская ССР). Характерным является повышение содержания малых элементов в пограничных слоях ордовика и силура почти на всей территории Прибалтийского бассейна. Это выявляется как по анализам пород в целом, так и по анализам нерастворимого остатка.

Для лландовери характерно более интенсивное накопление малых элементов в его средней и верхней частях, особенно V, Ni, Ti и Mn (рис. 1 и 3). Это связано, во-первых, с позднелландоверийской трансгрессией моря (Кальо и др., 1970) и, во-вторых, с появлением вулканического материала в виде метабентонитов.

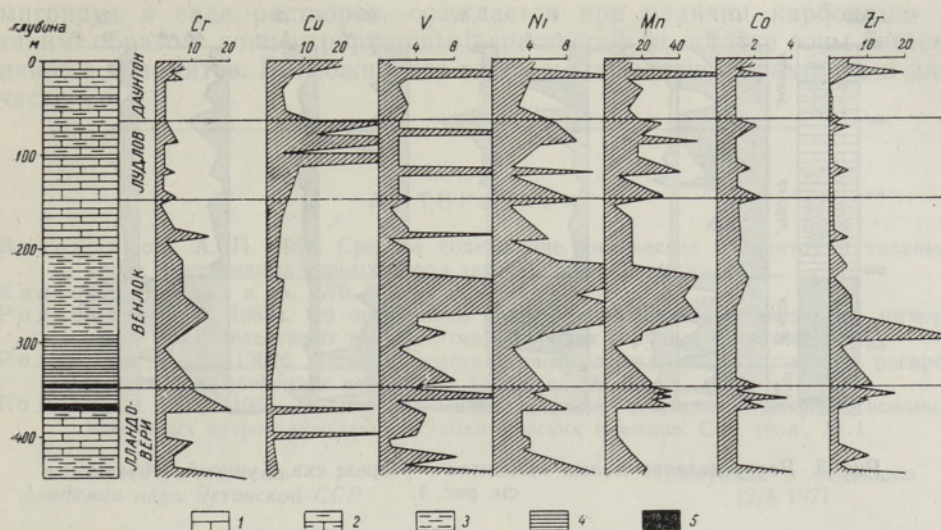


Рис. 1. Распределение малых элементов в разрезе скв. Охесааре (элемент Ti не был определен):

1 — известняки и доломиты; 2 — комковатые глинистые известняки с прослоями мергеля; 3 — зеленые мергели и глины; 4 — серые мергели и глины; 5 — граптолитовые аргиллиты. Содержание элементов приведено в тысячных процентах.

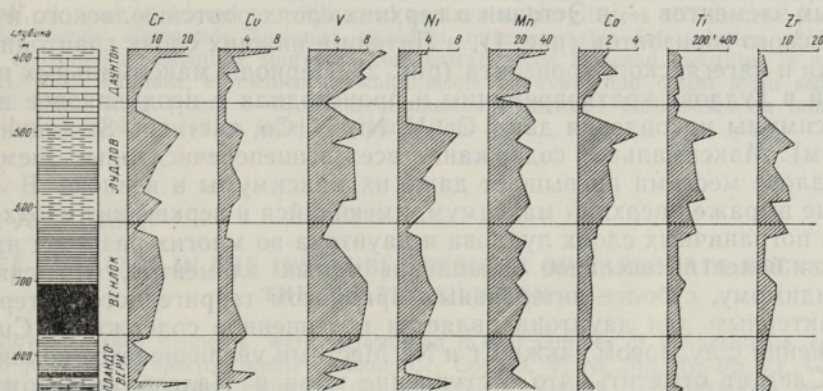


Рис. 2. Распределение малых элементов в разрезе скв. Талсы. Объяснение см. рис. 1.

В венлоке интенсивное накопление малых элементов продолжалось. В разрезах Эстонии отмечается максимальное содержание всех малых элементов, за исключением Cu и Co. На территории Латвии и Литвы интенсивно накапливались V, Ti, Cr, Mn, меньше — Ni и Zr.

Данное обстоятельство объясняется широким распространением в венлоке мергелей и глин и продолжавшимся поступлением вулканогенного материала. Процесс углубления Палеобалтийского бассейна, начавшийся со среднего лландовери, достиг своего максимума в венлоке.

В конце венлока и начале лудлова содержание многих малых элементов в осадках уменьшилось. Как уже было показано выше (табл. 3), с наступлением более карбонатного осадконакопления во многих местах

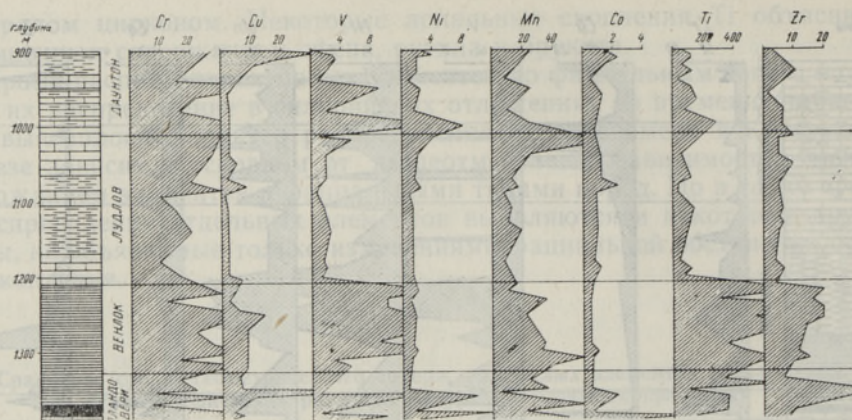


Рис. 3. Распределение малых элементов в разрезе скв. Кункояй. Объяснение см. рис. 1.

в лудлове значительно изменился характер распределения малых элементов. Изменения заметны и в тех разрезах, где увеличение карбонатности было несущественным (рис. 2). В наибольшей мере изменяется содержание V, Zr, Cr, Cu, Sr, в меньшей — Co. Среднее содержание большинства элементов (кроме Co, Cu и частично Mn) по сравнению с венлоком уменьшается. В лудлове имеется два максимума накопления малых элементов — в Эстонии в верхних слоях роотсикулаского и курусаареского горизонтов (рис. 1), в Латвии в нижних слоях граптолитовой толщи и пагегийского горизонта (рис. 2). Периоды максимальных накоплений в лудлове кратковременны и происходили в неодинаковое время. Максимумы накопления дают Cr, V, Ni, Ti, Co, частично Sr (один максимум). Максимальное содержание всех вышеперечисленных элементов в лудлове местами превышает даже их максимумы в венлоке. В Литве лучше выражен верхний максимум, имеющийся в верхнеских слоях.

В пограничных слоях лудлова и даунтона во многих разрезах наблюдается более интенсивное накопление малых элементов, что связано, по-видимому, с более интенсивным привносом терригенного материала. Характерным для даунтона является повышенное содержание Cu, а в сравнении с лудловом также Cr и Ni. Местами увеличивается количество Co. Следует отметить, что отступление моря в Палеобалтийском бассейне в течение даунтона усложняло условия осадконакопления. Большая расчлененность рельефа дна обуславливала, по всей вероятности, и более локальный характер накопления отдельных малых элементов. Все это затрудняет расшифровку общих закономерностей их распределения.

В заключение можно сказать, что содержание малых элементов в нерастворимом остатке, также как и в породе, зависит главным образом от общих условий осадконакопления в бассейне. Меньше заметно влияние окружающей суши. Такие элементы как Sr, Mn, а может быть частично и Co, связаны с карбонатным осадконакоплением. В нерастворимом остатке их распределение по отдельным фаціальным зонам весьма одинаковое. Согласно формам миграции содержание Zr, V, Cr, Ti, Cu и Ni зависит от состава и количества нерастворимого остатка в породе. Следовательно, их распределение по фаціальным зонам во многом зависит от распределения нерастворимого остатка. В основном они концентрируются в зоне мергелей и глин. Исключением является Cu, которая

мигрируя в виде растворов, осаждается при наличии карбонатов и таким образом концентрируется в нерастворимом остатке зоны известняков и доломитов. Возможно, что такое же поведение характерно и для части Со.

ЛИТЕРАТУРА

- Виноградов А. П. 1962. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. Геохимия, № 7.
 Кальо Д. Л. (ред.) и др. 1970. Силур Эстонии. Таллин.
 Родионов Д. А. 1962а. Об оценивании среднего содержания и дисперсии логнормально-распределенных компонентов в породах и рудах. Геохимия, № 7.
 Родионов Д. А. 1962б. Задачи сопоставления содержаний логнормально распределенных компонентов в породах. Геохимия, № 8.
 Родионов Д. А. 1963. Применение математической статистики для обоснования некоторых петрографических и геохимических выводов. Сов. геол., № 1.

Институт геологии
 Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
 12/1 1971

ERIKA JURGENSEN

MIKROELEMENTID BALTI SILURI KARBONAATKIVIMITE LAHUSTUSJÄÄGIS

Poolkvantitatiivse spektraalanalüüsi meetodil määrati Cr-, Co-, Cu-, V-, Ni-, Mn-, Ti-, Pb-, Zr-, Ga-, Sr- ja Ba-sisaldus siluri karbonaatkivimite lahustusjäägi 600 proovis. Sedastati, et need sisaldused on väiksemad vastavaist klargilistest sisaldustest (tab. 1). Võrreldes nende elementide keskmiisi sisaldusi mitmesugustes fatsiaalsetes võõndites, selgus, et enamiku elementide suuremad kontsentratsioonid esinevad merglites ja savides (tab. 2). Tehti kindlaks, et elementide kuhjumisele on avaldanud otsest mõju sedimentatsiooni üldine kulg (joon. 1—3). Suurem muutus elementide jaotumuses on toimunud Balti siluris venloki ja lادلou ladejärgu piiril (tab. 3).

ERIKA JURGENSEN

TRACE ELEMENTS IN THE INSOLUBLE RESIDUE OF CARBONATE ROCKS OF THE BALTIC SILURIAN

Following trace elements were determined in 600 samples of the insoluble residue by semi-quantitative spectrographic method: Cr, Co, Cu, V, Ni, Mn, Ti, Pb, Zr, Ga, Sr, Ba. The contents of trace elements do not exceed Clark's concentrations in clays (Table 1). Comparing the average contents of elements in different zones, many of them show an enrichment in marls and clays (Table 2). As for the distribution in the section of time, the influence of general sedimentation processes is indisputable (Figs 1—3). The most important change in the distribution of trace elements of the Baltic Silurian took place at the boundary of the Wenlockian and Ludlovian (Table 3).