Tartu Ülikool Loodus- ja täppisteaduste valdkond Ökoloogia ja maateaduste instituut Geoloogia osakond

Hanna-Riin Muttik

Siluri Lau sündmuse isotoopgeokeemia ja mineraloogia Bebirva-110 läbilõikes Leedus

Bakalaureusetöö geoloogias (12 EAP)

Juhendajad: Aivo Lepland Leho Ainsaar

Tartu 2021

Sisukord

Sissejuhatus	3
1 Teoreetiline taust	6
1.1 Süsiniku aineringe ja isotoopsündmused	6
1.2 Siluri ajastu	7
1.3 Lau sündmus	9
1.4 Balti bassein	
2 Materjalid ja metoodika	
3 Tulemused	
3.1 Stabiilsed isotoobid (δ^{13} C; δ^{18} O)	
3.2 Mineraloogia ja geokeemilise kaardistamise tulemused	
4 Arutelu	
Kokkuvõte	
Summary	
Tänuavaldused	
Kasutatud kirjandus	27
Lisad	

Siluri Lau sündmuse isotoopgeokeemia ja mineraloogia Bebirva-110 läbilõikes Leedus

Käesolevas töös uuritakse Siluri ajastu Lau sündmust ning sellega kaasnevat Kesk-Ludfordi süsiniku isotoobi ekskursiooni Leedu lõunaosas puuritud Bebirva-110 läbilõikes, mis esindab Balti basseini madalamerelist keskkonda. Uuringus kasutatakse karbonaatide stabiilsete isotoopide (δ^{13} C ja δ^{18} O), mineraloogia (XRD) ja õhikute elementide kaardistamise andmeid (XRF). Kesk-Ludfordi isotoopekskursioon võib olla põhjustatud globaalse kliima jahenemisest, polaaralade jäätumisest ning glatsioeustaatilisest veetaseme langusest. Sündmust vaadeldakse fatsiaalsel profiilil sügavamerelisest keskkonnast madalaveeliseni, võrreldes Bebirva-110 läbilõiget läänepoolsemate Bebirva-111, Vidukle-61 ja Milaičiai-103 läbilõigetega. Töö tulemused viitasid, et raske süsiniku isotoobi ¹³C anomaalia oodatud võimendumist rannikupoolses keskkonnas Lau sündmuse puhul ei esine, vaid vastupidi, süsinikueksursiooni isotoopsignaal on nõrgem selles läbilõikes. See võib olla põhjustatud kihtide väljakiildumisest madalaveelises keskkonnas mille põhjuseks oli glatsioeustaatiline veetaseme langus.

Märksõnad: Bebirva-110, Siluri ajastu, Lau sündmus, Kesk-Ludfordi süsiniku isotoobi ekskursioon, Balti bassein, geokeemia, mineraloogia, IRMS, XRD, XRF

Isotope geochemistry and mineralogy of Lau event in Bebirva-110 borehole in Lithuania

The aim of this study was the analysis of the Silurian Lau event and the accompanying Mid-Ludfordian Carbon Isotope Excursion (MLCIE) in Bebirva-110 borehole drilled in South-Lithuania representing a shallow-water environment in the Baltic Basin. The study is based on the analyses of carbonate stable isotopes (δ^{13} C and δ^{18} O), mineralogy (XRD) and elemental mapping (XRF) of thin sections. The MLCIE has been linked to the global cooling, the formation of ice caps in polar regions and the associated glacio-eustatic sea-level drop. The MLCIE is traced on a facies profile from deep-sea to shallow-water depositional settings using the comparison of the studied Bebirva-110 section with previously studied Lithuanian sections of Bebirva-111, Vidukle-61 and Milaičiai-103 cores. The results of the study revealed no amplification of the MLCIE 13C anomaly in the Bebirva-110 section and the excursion is characterised by a minor increase of δ^{13} C values. This may be explained by the stratigraphic caps in the shallow-water section associated with the glacio-eustatic sea-level drop.

Keywords: Bebirva-110, Silurian period, Lau event, Mid-Ludfordian Carbon Isotope Excursion, Baltic Basin, carbon isotopes, oxygen isotopes, geochemistry, mineralogy, IRMS, XRD, XRF

Sissejuhatus

Tänapäeval on atmosfääris oleva süsihappegaasi kontsentratsiooni jälgimine oluline tegur keskkonna seisukorra uurimisel. Niisamuti on süsinikuringe uurimine ka oluline mineviku keskkonnatingimuste ja kliimasündmuste väljaselgitamisel (Martma jt. 2005). Aineringete geokeemia ja isotoopide uurimine on saanud oluliseks töövahendiks nii paleokliima ja paleogeograafia uurimiseks kui ka stratigraafiliseks tööriistaks (Martma 2006).

Siluri ajastu alguseks oli Baltika kontinent triivinud lõunapoolkeralt ekvatoriaalsetele laiuskraadidele ning kogu ajastu vältel valitses siin üldiselt soe troopiline kliima. Siluriaegsed globaalsed kliimatingimused olid samas üsna muutlikud, millele viitavad nii bioloogilised sündmused kui järsud muutused kivimite hapniku ja süsiniku stabiilsete isotoopide koostises (Melchin, Sadler ja Cramer 2020). Siluri ajastust on teada mitmeid süsiniku stabiilsete isotoopide koostise (δ^{13} C väärtuste) positiivseid ekskursioone. Raske süsiniku isotoobi (13 C) anomaalne rikastumine kivimites viitab häiringule süsinikuringes, kas globaalsel või lokaalsel tasandil (Wigforss-Lange 1999). Muutused süsinikuringes võivad olla tingitud erinevates kliimasündmustest, näiteks kliima jahenemine ja soojenemine (Frýda jt. 2021).

Siluri ajastu üks suurimaid δ^{13} C sündmusi toimus Ludlow ajastikul Ludfordi eal. Seda nimetatakse ka Kesk-Ludfordi δ^{13} C ekskursiooniks ning on seotud ka muutusega mereelustiku kooslustes - Lau sündmusega, mis on dokumenteeritud eelkõige mitmete konodondirühmade väljasuremisega. Nii bioloogilise mitmekesisuse muutumist kui δ^{13} C ekskursioone Ludfordi eal on dokumenteeritud üle maailma, mis viitab globaalse ulatusega keskkonnasündmusele (Frýda jt. 2021).

Balti bassein esindab küllaltki täielikku Siluri ajastu settekompleksi ning fossiilseid andmeid rannikust süvamereni ning on seetõttu sobiv Siluriaegse ookeani ja atmosfääri vaheliste suhete uurimiseks globaalsel tasemel (Spiridonov jt. 2020).

Balti basseini läbilõigetes on hästi teada ja uuritud mitmeid Ordoviitsiumi ja Siluri δ^{13} C ekskursioonide ja nendega seotud väljasuremissündmusi. Hirnantia episood on Ordoviitsiumi lõpus aset leidnud sündmus, mille puhul toimus kindlalt teada olev oluline kliima jahenemine ning mandrijää kilpide teke lõunapoolkera mandritel (Brenchley jt. 2003; Brenchley 2004). See omakorda langetas merevee taset ning põhjustas muutusi nii bioloogilises mitmekesisuses kui settesüsteemides. Kliimamuutust jahenemise suunas koos veetaseme

4

langemisega on kirjeldatud ka seoses Siluriaegsete Irevikeni ja Lau sündmustega (Fryda jt. 2021).

Nii Irevikeni kui Hirnantia sündmuste puhul on täheldatud, et madalmerelistes tingimustes võivad δ^{13} C signaalid võimenduda ehk karbonaatsed setted on rannikupoolsetes keskkondades veelgi enam rikastunud raske süsiniku isotoobiga (Brenchley jt. 2003; Munnecke jt. 2003).

Käesolevas töös on uuritud Lau sündmuse isotoopkajastust (Kesk-Ludfordi süsiniku isotoopekskursiooni) Balti basseini lõunaosas Leedus. Varasemad uuringud on näidanud, et Kesk-Leedu puursüdamike läbilõigetes on Lau isotoopsündmus väga hästi jälgitav. Samas ei ole hästi vaadeldud selle sündmuse käitumist fatsiaalsel profiilil sügavamaveelistest setetest madalamaveeliste keskkondadeni. Seetõttu valiti uurimiseks Bebirva-110 läbilõige, mis väljendab Siluri aegset madalmerelist keskkonda. Töö eesmärgiks on saada rohkem infot Lau sündmuse kohta, kuidas kajastub sellega seotud isotoopsündmus madalamaveelisemas keskkonnas ning milliste muutustega settekivimites need trendid seotud võivad olla.

1 Teoreetiline taust

1.1 Süsiniku aineringe ja isotoopsündmused

Globaalne süsiniku biokeemiline tsükkel mängib olulist rolli Maa kliima reguleerimiselt. Komplekste abiootiliste ja bioloogiliste reaktsioonide käigus toimub süsiniku stabiilsete isotoopide fraktsioneerumine ning see jätab jälje ka mere sedimentoloogilisse arhiivi (Frýda jt. 2021). Süsiniku isotoopkoostise (δ^{13} C väärtuste) positiivsed anomaaliad kivimiläbilõigetes on põhjustatud settekeskkonna episoodilistest süsiniku raske isotoobi ¹³C rikastumistest kas lokaalsel või globaalsel tasandil ning võivad olla tingitud mitme teguri koosmõjust. Mõned tegurid võivad olla üldised muutused orgaanilise aine kasutuses ja reservuaarides, tsüanobakterite aktiivsuse tõus ja biomassi tootmise suurenemine, basseini veeringluse muutused ja diagenees (Wigforss-Lange 1999).

Tsüanobakterite aktiivsetel perioodidel võivad tõusta karbonaatide $\delta^{13}C_{karb}$ väärtused koos primaarse tootlikkuse muutustega. Primaarse tootlikkuse kasvades tõuseb biomassi hulk ning ka orgaanilise aine mattumine, mõlemal juhul seotakse kerge süsinik ¹²C orgaanilisse ainesse mistõttu toimub lahustunud karbonaatsete liikide rikastumine raske süsiniku ¹³C-isotoobiga. Settekompleksides võib tsüanobakterite suure aktiivsuse litoloogiliseks tunnuseks olla onkoliitide esinemine. Onkoliidid on vetikate ja/või tsüanobakterite kihilised moodustised, mis tekivad kvartsiterade, karpide või nende fragmentide ümber. Primaarse tootlikkuse kasvamine võib olla tingitud toitainete sissekande suurenemisest ning heast veeringlusest. Orgaanilise aine mattumine vastupidi võib näidata piiratud vee liikumist basseinis, millele võib viidata ka hapniku isotoopide vahekorra muutlikkus. Hapniku isotoopide vahekorra ebastabiilsus võib olla tingitud ka evaporatsioonist (Wigforss-Lange 1999).

Lisaks primaarsetele keskkonnatingimustele võivad karbonaatkivimite positiivsed $\delta^{13}C_{karb}$ anomaaliad olla tingitud ka diageneesist. ¹³C rikastumine diageneesi käigus võib toimuda, kui orgaanikarikkad setted lagunevad anaeroobsetes tingimustes allpool merepõhja sulfaatide redutseerimisvööndit ja nendes tingimustes tekkivad diageneetilised karbonaadid. Kuid kui orgaanilist ainet on setetes vähe, siis on ka diageneesi roll ilmselt väike. Märgid sellest, et diageneesi mõju on olnud väike ehk tsementeerumine ja diageneetilise stabiilsuse saavutamine toimus kiiresti ning madalal sügavusel, on ka deformeerumata fossiilid ning mikriitsetes lubjakivides orienteerumata vilguterade asetus (Wigforss-Lange 1999). Läbi Maa geoloogilises arengu ja ka tänapäeval on ookeani ja kasbonaatkivimite $\delta^{13}C_{karb}$ väärtused enamasti 0‰ ringis võrreldes rahvusvahelise standardiga, mis iseloomustab tasakaalulist süsiniku jaotumist orgaanilise süsiniku ning karbonaatse süsiniku vahel (Wigforss-Lange 1999). Külmematel ajaperioodidel, mil poolused on kaetud jääkilbiga, on maailmamere tase madalam ning toimub termohaliinne tsirkulatsioon –eri temperatuuri ja soolsusega veemasside segunemine ning veevoolude süvaringlus maailmameres. Sellisel ajajärgul on merekarbonaatide $\delta^{13}C_{karb}$ väärtused 0‰ lähedal, sest orgaanilise aine mattumine on väike ehk toimub biomassi taaskasutus. ¹³C-rikkad karbonaadid tekivad siis aga ajal, mil polaarkilbid sulavad, meretase tõuseb ning maailmameres ei ole enam head veeringlust. See soodustab orgaanilise aine mattumise suurenemist (Wigforss-Lange 1999). Samas, jahedatel ajalõikudel toimuv vee süvaringlus võib tuua toitaineid mandrilavadele, põhjustades bioproduktsiooni järsu tõusu koos orgaanilise aine kiire mattumisega, mis omakorda võib põhjustada merevee ja karbonaatsete setete rikastumise ¹³C-ga. Sellist stsenaariumit on näiteks pakutud Hirnantia positiivse isotoopekskursiooni seletamiseks (Kump ja Arthur 1999).

Geoloogiliste objektide vanuse kindlaks tegemine on väga oluline Maa ajaloo uurimisel ning selle usaldusväärsuse jaoks. Üheks levinud meetodiks on biostratigraafia ehk fossiilsed andmed. Kuid alati ei ole biostratigraafiliste meetodite kasutamine kõige täpsemad vanuse määramisel ja geoloogilisel korreleerimisel. Lisaks sellele, et stabiilsete isotoopide uurimine annab infot paleokeskkonna ja -kliima kohta, on selle abil võimalik korreleerida keskkonnasündmusi nii basseini siseselt kui ka kontinentide vahel. See omakorda aitab välja selgitada kivimite vanuseid, nende omavahelisi ajalis-ruumilis suhteid ning võimalike lünki settekomplekside läbilõigetes (Kaljo ja Martma 2006). Koos paleontoloogiliste andmetega on stabiilsete isotoopide kasutamine seega heaks stratigraafiliseks tööriistaks (Frýda jt. 2021).

1.2 Siluri ajastu

Siluri ajastuks nimetatakse ajaperioodi 443,1 kuni 419,0 Ma, sellele eelnes Ordoviitsiumi ajastu ja järgnes Devoni ajastu. Silur jaotatakse veel omakorda neljaks ajastikuks: Llandovery, Wenlock, Ludlow ja Přidoli. Üldiselt oli tegemist kontinentide lähenemise ja ookeanide sulgumisega ning Baltika kontinent triivis ekvaatori suunas. Seetõttu olid Wenlocki ja Ludlow ajal Balti basseinis soojad, ekvatoriaalsed tingimused (Melchin jt. 2020).

Pikka aega arvati, et Siluri ajastu oli küllaltki stabiilne periood ning seda iseloomustas pikaajaline kliima muutus külmast Hilis-Ordoviitsiumi ajast soojemaks, kasvuhoone Maa tingimustesse. Viimaste aastakümnete geokeemilised uuringud on aga näidanud kiireid ja selgeid muutuseid ülemaailmses süsinikuringes (Munnecke jt. 2003; Frýda jt. 2021). Seetõttu võib uute uuringute põhjal Siluri ajastut iseloomustada hoopis suurte muutustega nii kliimas, ookeani keemilises koostises, kui ka liigilises mitmekesisuses. (Melchin jt. 2020) Lisaks on laialdaselt kinnitatud, et Siluri ajastul toimus märkimisväärne muutus evolutsioonis – väljasuremiste ning radiatsiooni sündmused ja muutused süsiniku biokeemilistes tsüklitest (Spiridonov jt. 2017).

Sellest ajast on teada kolm suuremat ja mitu väiksemat positiivset $\delta^{13}C_{karb}$ ekskursiooni, seega globaalse süsinikuringe häiringut. Süsinikuisotoopide muutuste järgi võib arvata, et Siluri ajastu on oma globaalse keskkonna ja kliima poolest olnud kõige ebastabiilsem kogu Fanerosoikumis. Süsinikuisotoopide ekskursioone saab seostada oluliste bioloogiliste sündmuste ning keskkonnamuutustega. Stratigraafilist korrelatsiooni kasutades saab ekskursioonid siduda bioloogiliste sündmustega, Ireviekeni, Mulde ja Lau sündmustega. Irevieken toimus varajasel Wenlocki ajastul, Mulde Wenlocki hilisemas osas ning Lau sündmus Ludlow hilisemas osas (Martma jt 2005). Konodontide stratigraafilise analüüsi, settelise järjestuse ja stabiilsete süsiniku isotoopide analüüside põhjal on Ludlow ajastikus on teada kolm ookeanilist sündmust - Linde, Lau ja Klev (Spiridonov jt. 2017). Kõigi sündmuste puhul on toimunud suured muutused mitmete bioloogiliste koosluste hulgas, näiteks konodontide, korallide, vertebraatide, graptoliitide ja akritarhide hulgas, ning väljenduvad ka muudes keskkonnasignaalides (Martma jt. 2005). Sellegipoolest ei ole bioloogiliste sündmuste puhul tegemist järskude väljasuremistega, vaid järk-järgulise muutusega liikide koosseisus (Frýda jt. 2021). Kõige noorem $\delta^{13}C_{karb}$ väärtuste tõus seostub Lau sündmusega ning väärtused võivad tõusta kohati üle 10‰ (Martma jt. 2005), mis on kõige suurema amplituudiga $\delta^{13}C_{karb}$ ekskursioon Fanerosoikumis (Melchin jt. 2020).

Siluri ajastul toimus ka maismaataimede laialdane levik ja liikide mitmekesistumine. "Siluri-Devoni maismaa-radiatsioon" (plahvatuslik mitmekesistumine liikide kooseisus) on võrreldav varasema "Kambriumi plahvatusega", mil toimus taoline muutus mereelustiku kooseisus. Geoloogiliste, paleontoloogiliste ja globaalse aineringe tsüklite uurimise põhjal on selge, et maismaa ökosüsteemide areng mõjutas oluliselt ka Maa süsteemi, globaalset aineringet ja muutis mereökosüsteemide struktuure. Need muutused kiirendasid tõenäoliselt ka silikaatse murenemise kiirust, mis omakorda põhjustas CO₂ kontsentratsiooni langust atmosfääris. Intensiivsema murenemise tagajärjel suurenes tõenäoliselt toitainete sissekanne ookeanisse ja see muutis ka merevee keemilist koostist. Seetõttu võib Siluri ajastut lugeda üheks oluliseks bioloogilise evolutsiooni intervalliks (Frýda jt. 2021).

1.3 Lau sündmus

Lau sündmus leidis aset Siluri ajastul Ludlow ajastikus Ludfordis. Viimaste aastakümnete jooksul on dokumenteeritud mitmeid lühiajalisi $\delta^{13}C_{karb}$ ekskursioone, mille amplituud on mitu promilli. Üks suurimaid positiivseid $\delta^{13}C_{karb}$ ekskursioone, mis on tuvastatud mitmetel paleokontinentidel, on seostatud Lau sündmusega ja seda on nimetatud Kesk-Ludfordi süsiniku isotoobi ekskursiooniks (*Mid-Ludfordia Carbon Isotope Excursion*) (Frýda jt. 2021). Sündmus on tuntud üle kogu maailma, selleaegsed sedimentoloogilised, fossiilsed ja kemostratigraafilised muutused annavad infot keskkonna muutustest globaalsel tasemel (Younes jt. 2017). Sellegipoolest ei ole Kesk-Ludfordi süsiniku isotoobi ekskursiooni tekkemehhanismid ning sellega seotud kliimamuutused veel nii hästi uuritud ja selgelt dokumenteeritud, kui teised süsinikusündmused Siluris (Frýda jt. 2021).

Lau sündmus oli eelkõige tuntud bioloogilise sündmusena, konodontide koosseisu muutumine ja järk-järguline väljasuremine. Esmakordselt dokumenteeriti sündmus Gotlandi karbonaatsel platvormil ning nimetati "Lau sündmuseks". Lauga umbes samaaegselt aga sügavamas vees toimus ka graptoliitide järkjärguline väljasuremine, mis nimetati "Kozlowskii sündmuseks". Sündmuste täpset stratigraafilist korreleerimist ei ole tehtud liikide erineva ökoloogilise nišši tõttu. Kuid mõningad konodondi ja graptoliidi liigid on leitud üksteisele väga lähedastest stratigraafilistest üksustest ning seetõttu nimetatakse sündmust Lau/Kozlowskii sündmuseks. Sündmus on kergesti ära tuntav, kuid see pole väga tõhus stratigraafiline tööriist, sest sellel pole seni veel kindlaid piire määratud (Frýda jt. 2021).

Siluri bioloogiliste sündmustele järgnevad või esinevad samaaegselt ka selged märgid muutustest mere süsinikuringes - positiivsed $\delta^{13}C_{karb}$ ekskursioonid (Frýda jt 2021). Esimesena avastati $\delta^{13}C_{karb}$ ekskursioon Gotlandil (1992), kus dokumenteeriti $\delta^{13}C_{karb}$ väärtused kuni 5,7‰. Seejärel analüüsiti brahhiopoodide kodasid ning sealsed tulemused näitasid juba 6,9‰ kõrguseid väärtusi. Läti läbilõigetes on kirjeldatud Lau tippu umbes 5,9‰ väärtusega. Ohesaare puursüdamikus on selle koha peal lünk, mis on ilmselt tingitud merevee taseme olulisest langusest. Scanias onkoliidsetes lubjakivides on tipu väärtused kuni 11,2‰. Samuti kõrged väärtused on ära märgitud Austraalias, kuni 12-13‰. Põhja-Ameerikas jääb ekskursiooni tipp 3,6 ‰ juurde, kuid sündmus on siiski olemas (Martma jt. 2005).

Lau sündmusega oli seotud mikroobsete struktuuride esinemine ja ookeanilise merevee karbonaatidest üleküllastumise tunnused (nn *whitening*). Ludlow ajastikul toimunud koosluste kriisi ja paleokeskkonnamuutuste selgituseks on seni peetud ookeani ja kliima seisundi muutuseid (niiske ja kuiva kliima perioodide vaheldumine). Need mõjutasid ookeani tsirkulatsiooni režiime või toimusid järsud muutused merevee tasemes, mis suure tõenäosusega olid seotud glatsioeustaatilise veetaseme langusega (Spiridonov jt. 2017). Konodontide $\delta^{18}O_{apatiit}$ analüüsid nii paleotroopilistel kui parasvöötme laiuskraadidel asuvatest piirkondadest on mõõdetud merevee pinnatemperatuurid, mis on ka muutlikud kogu Kesk-Ludfordi süsiniku isotoobi ekskursioonid vältel (Frýda jt. 2021).

1.4 Balti bassein

Balti bassein asub Ida-Euroopa kraatoni lääneosas (Joonis 1). Balti basseinis on toimunud kiire vajumine, settebasseini sügavnemine ja setete tihenemine Ordoviitsiumi-Siluri jooksul Tornquist–Teisseyre tsooni (TTZ) suunas. See tekkis tõenäoliselt enne Kaledoonia kurrutust ja Baltika, Laurentia ja Ida-Avaloonia kontinentide kokkupõrget, mille tagajärjel kraatoni lääneosa painutati (Lazauskiene jt. 2002).

Settesüsteemid Balti basseinis koosnevad Ülem-Proterosoikumi ja Fanerosoikumi süsteemidest. Setete paksus on peaaegu 5 kilomeetrit TTZ läheduses. 75% basseinist on täidetud Fanerosoikumi setetega, milles domineerivad Siluri setted, mis on ühtlasi Balti basseini kõige terviklikum osa. Need lasuvad 80-220 m paksuse Ordoviitsiumi kildastekarbonaatsete setete peal stratigraafilise lüngaga, viidates regionaalsele regressioonile ja settebasseini madaldumisele Ordoviitsiumi lõpul ja Siluri alguses. Siluri peamiselt karbonaatsed-kildased kivimid viitavad mandrilavalisele merekeskkonnale. Siluri setete säilinud paksus tõuseb TTZ suunal, kus on kindlaks tehtud üle 3000 meetri süvamere kiltasid (Lazauskiene jt. 2002).

Vajumine vähenes järk-järgult alates Rodinia megamandri lagunemisest, kuid hakkas kiirenema Hilis-Ordoviitsiumis ning jätkus läbi Siluri. Alates Karbonist jõudis bassein

10

vahelduvasse vajumise-tõusmise režiimi, kus siiski domineeris tõus. Tektoonilised vajumismäärad suurenevad basseini edela osas, kus ületavad kohati üle 100 m / Ma. Siluri litofaatsiesed näitavad ka selget sügavnemist selles suunas. Varajases Siluris oli põhiline setete sissevool idast kuid Hilis-Siluris oli see aga läänest. Võrreldes Ordoviitsiumiga on Siluri settekompleksid rohkem savikad, viidates terrigeense materjali sissekande suurenemisele. Setted pärinesid idast, kraatoni maismaalt ning ka külgnevalt Kaledoonia mäetekkealalt. Kuum ja kuiv kliima soodustas kiiret karbonaatide moodustumist/kuhjumist põhjas ja idas, madalamas vees ja kaldalähedases keskkonnas. Idast lääne suunas on lateraalne faatsieste üleminek tõusu-mõõnavööndist või laguunist madalikule, avatud šelfist basseini nõlvale ja seejärel süvamereks (Joonis 1). Esimesed kolm fatsiaalset vööndit moodustavad karbonaatse platvormi, samal ajal kui kaks viimast settisid sügavamates tingimustes koos peeneteraliste terrigeensete setete sissekannetega (Lazauskiene jt. 2002).



Joonis 1. Paleogeograafiline kaart Balti basseini fatsiaalsete vööndite levikuga Ludlow ajastikul (Spiridonov jt. 2020) ja käesolevas töös kasutatavate puursüdamike asendid. Punane joon näitab stratigraafilise profiili (Joonis 2) asukohta. Fatsiaalsed vööndid: 1 – tõusumõõnavöönd/laguun, 2 – madalik, 3 – avašelf, 4 – üleminekuvööd, 5 – sügav šelfimere osa.

Siluri mere transgressioon algas varajases Llandoverys saavutades maksimaalse veetaseme hilises Llandoverys. Hilises Llandoverys suurenes ka peeneteralise terrigeense materjali sissevool Skandinaaviast ja Põhja-Saksa-Poola Kaleoniitidest, kuid valdavaks jäi siiski idast kraatonilt pärinev sissekanne. Llandovery säilinud settekompleksi paksus on kuni 160 m. Wenlocki ajastust on jälle märgid Siluri mere regressioonist. Läänest tulevate terrigeensete setete osakaal suurenes ja Wenlocki settekomplekside paksused Balti basseini äärealadel jäävad vahemiku 40-120 m, samal ajal kui basseini sügavamas keskosas ulatuvad paksused 600 meetrini. Hilises Wenlockis ja varases Ludlows hakkas setete kuhjumine suurenema, settimise kiirus ületas vajumise ja seda perioodi võib lugeda basseini arengu stabiliseerumiseks. See viis ka setteruumi vähenemisele basseini lääne- ja keskosas. Ludlow settekompleksi paksus on väga muutlik, jäädes 50 kuni 3000 m vahele ida-läänesuunalisel profiilil. Ludlow-Pridoli ajastul valdas basseini kiire täitumine, mis on märgitud üldise regressiivse trendiga. Muutused Siluri aegse Balti basseini settimismustrites on tõenäoliselt tugevasti seotud Kaledoonia mäetekke tektooniliste protsessidega (Lazauskiene jt. 2002).

Siluri settekomplekside fatsiaalsed muutused kajastuvad hästi Leedu läbilõigetes Balti basseini idaosas, Baltika kontinendi läänepiiril. See asetses hilise Wenlocki ja Ludlow ajal ekvaatoril. Madalmerelised keskkonnad on esindatud Leedu idaosas ja süvamerelised keskkonnad Leedu lääneosas (Joonis 2) (Spiridonov jt. 2020).



Joonis 2. Regionaalne lääne-idasuunaline profiil Siluri ladestust Leedus koos kohalike stratigraafiliste üksuste nimedega (Zdanaviciute ja Lazauskiene 2007) ja töös kasutatud läbilõigetega.

Analüüsitud Ludlow ja alam-Pridoli ladestiku intervalli jäävad Pagėgiai, Dubysa ja Minija regionaalsed lademed (Joonis 3). Dubysa lade koosneb merglitest ja erineva savikusega lubjakividest. Dubysa kihistu ülemise osa moodustav Nova kihistik koosneb peamiselt merglist. Pagegiai ladetesindavad Mituva ja Ventspilsi kihistu. Mituva kihistule on iseloomulikud erineva dolomiitsusega savikad lubjakivid. Ventspilsi kihistik koosneb muguljast lubjakivist. Huvipakkuv Lau sündmuse intervall asub Pagėgiai regionaalses lademes Mituva kihistus (Spiridonov jt. 2020). Přidoli vanusega Minija ladet esindab uuritud piirkonnas Šilale kihistik, mida iseloomustab erineva savikusega lubjakivi.



Joonis 3. Siluri globaalne ja lokaalne stratigraafia koos üldistatud δ^{13} C kõveraga ja läbilõigete suhteliste asukohtadega (modifitseeritud Spiridonov jt. 2020 järgi).

2 Materjalid ja metoodika

Töös kasutatud proovid võeti Bebirva-110 puursüdamikust, mis on arhiveeritud Leedu geoloogiateenistuse puursüdamiku hoidlas Vievises. Bebirva-110 puurauk asub Leedu edela osas asukohaga 55° 26'19 N ja 22°85 '67 S (Joonis 1). Kogukivimi isotoopkoostise analüüside jaoks puuriti 5 mm puuriga puursüdamikust pulbrit. Kokku võeti 246 proovi vahemikus 885,8 m kuni 1004,5 m. XRD analüüside jaoks valiti peale isotoopide analüüside tulemusi huvi pakkuvas intervallis iga 1.-5. proov ning kokku 36 proovi. Lisaks võeti puursüdamikust terveid kiviproove õhikute jaoks.

Karbonaadi stabiilsete isotoopide (δ^{13} C; δ^{18} O) massispektromeetriline analüüs (IRMS)

Proovid isotoopide analüüside jaoks võeti keskmiselt iga 0,3-1 m tagant, sõltuvalt puursüdamiku saagikusest. Proovivõtul välditi kristalliseerunud osasid, nagu näiteks sooned. Proovid analüüsiti Tartu Ülikooli geoloogia osakonnas isotoopsuhte massi-spektromeetria tuumiklaboris kasutades Delta V Advantage massispektromeetrit koos Thermo Scientific GasBench II-ga gaaside ettevalmistamiseks. Proovid lahustati (reaktsiooniaeg >8 tundi) fosforhappe (H₃PO₄, 99%) sees. Lähteandmete kalibreerimisel kasutatud rahvusvahelised standardid olid: NBS 18 ($\delta^{13}C_{carb} = -5,014\%$; $\delta^{18}O_{carb} = -23,2\%$), IAEA-603 ($\delta^{13}C_{carb} =$ +2,46‰; $\delta^{18}O_{carb} = -2,37\%$) ja LSVEC ($\delta^{13}C_{carb} = -46,6\%$; $\delta^{18}O_{carb} = -26,7\%$). Analüüside täpsus on suurusjärgus σ =0,05‰. Kõik käesoleva töö $\delta^{13}C_{carb}$ ja $\delta^{18}O_{carb}$ väärtused on esitatud võrrelduna V-PDB standardiga.

Mineraloogiline analüüs röntgendifraktsiooni meetodil (XRD)

Proovid uhmerdati ahhaatuhmris homogeense <10 µm terasuurusega materjaliks. Saadud proovimaterjalist valmistati pulberpreparaadid terasalustele. Kokku valmistati 36 proovipreparaati. Proovid mõõdeti Tartu Ülikooli geoloogia osakonnas struktuur-ja mikroanalüüsi tuumiklaboris Bruker D8 Advance difraktomeetriga kasutades Ni-filtreeritud

CuKα kiirgust. Proovide difraktogrammid mõõdeti vahemikus 3-75° 2θ. Kvantitatiivse mineraalse koostise määramiseks kasutati programmi Topas-4.

Õhikute geokeemiline kaardistamine röntgenfluorestsentsmeetodil (XRF)

Õhikud valmistas firma Wagner Petrographic ja nende geokeemiline kaardistamine viidi läbi Aivo Leplandi poolt röntgenfluorestsentsanalüüsi (XRF) meetodil kasutades Brukeri M4 Tornado µ-XRF instrumenti Norra teaduse ja tehnikaülikoolis Trondheimis. Instrument kasutab Ag röntgenkiirguse allikat (kaardistamisel röntgentoru kiirenduspinge 50 kV ja vool 600 µA) ja kahte räni drift detektorit. Kollimaator fokusseerib röntgenikiire umbes 20 µm suurusele alale. Kvalitatiivsete elementkaartide jaoks kasutati 25 µm sammu ja mõõteaega 2 ms / piksel. Iga kaardi puhul normaliseeritakse sekundis loendatud signaal (*counts per second* - cps) 100% -ni. Kõige eredamad alad on suurima mõõdetud cps-iga. Mõõtmised viidi läbi rõhul 20 mbar.

3 Tulemused

3.1 Stabiilsed isotoobid ($\delta^{13}C$; $\delta^{18}O$)

Stabiilsete isotoopide analüüside tulemuste tabel on esitatud Lisas 1. Šilale ja Ventspilsi kihistutes vahemikus 885,83 m kuni 944,13 m varieeruvad δ^{13} C väärtused küllaltki väikestes piirides jäädes vahemikku -0,88‰ ja 1,19‰ (Joonis 4).



Joonis 4. Bebirva-110 puursüdamiku δ^{13} C ja δ^{18} O profiilid ja litoloogiline läbilõige. Tulp on koostatud välikirjelduse, mineraloogiliste analüüside ning Musteikise ja Juškute (1999) järgi.

Alates Mituva kihistust muutuvad δ^{13} C väärtused ülalt alla esialgu negatiivsemaks -2,13‰ni ning tõusevad siis 2,32‰ juurde, mis on ühtlasi ka kõige kõrgem väärtus analüüsitud proovidest. Mituva kihistu allosas langevad väärtused jälle -0,82‰ juurde. Nova kihistiku ülemises osas langevad väärtused veel ning jõuavad -1,10‰-ni. Seejärel allapoole väärtused tõusevad, jõudes 1,19‰ peale ning siis püsides küllaltki ühtlaselt 1‰ ja -0,1‰ vahel.

Šilale ja Ventspilsi kihistutes püsivad ka δ^{18} O väärtused küllaltki stabiilsena, jäädes enamasti -7,23‰ ja -5,29‰ vahemiku. Sügavusel 908 m esineb küll ka kõrgemaid väärtusi, mis ulatuvad -2,95‰-ni. Mituva kihistu ülemises osas on väärtused muutlikumad, kõikudes ülalpool -7,16‰ ja -3,61‰ vahel ja tõustes allpool -1,71‰-ni. Mituva kihistu keskmises osas langevad δ^{18} O väärtused -6,89‰-ni. Selles intervallis toimuvad δ^{18} O muutused üsna sarnaselt δ^{13} C väärtustega. Mituva kihistu allosas jäävad δ^{18} O väärtused vahemikku -6,89‰ ja -5,44‰. Nova kihistiku ülemises osas tõusevad δ^{18} O väärtused -4.12‰-ni ning püsivad siis -6,39‰ ja -5,15‰ vahel (Joonis 4).

Kivimiliselt on sügavusel 885,83 m kuni 934,77 m Šilale kihistikus valdavad lubjakivid. Ventspilsi kihistus, sügavusel 934,77 m kuni 944,13 m on savikad lubjakivid. Mituva kihistu ülemises pooles, sügavusel 944,13 m kuni 955,00 m on savikad dolomiidid. Mituva kihistu alumises pooles jätkuvad savikad lubjakivid kuni sügavuseni 969,20 m. Nova kihistiku ülemises pooles sügavusel 969,20 kuni 973,0 on domeriit ja selle all merglid, kuni sügavuseni 1004,48 m (Joonis 4).

3.2 Mineraloogia ja geokeemilise kaardistamise tulemused

XRD analüüsi tulemuste tabel on Lisas 2. Vahemikus 925 m kuni 938 m on proovid kaltsiitsed ning silikaatne osa jääb 20% juurde ja alla selle. Seejärel allapoole tõuseb silikaatse osa sisaldus 30%-ni ja suureneb ka dolomiidi sisaldus. Vahemikus 938 m kuni 960 m domineerib dolomiit. Seejärel on proovides jälle rohkem kaltsiiti, kuid sügavusel 966 m tõuseb silikaatse osa sisaldus 70%-ni. 969 m kuni 978 m tõuseb silikaatse osa sisaldus 60%ni ja suureneb dolomiidi sisaldus. Võrdluseks toodud samade proovide δ^{13} C ja δ^{18} O väärtused püsivad valitud intervallis esialgu stabiilsena, kuid dolomiitses intervallis muutuvad mõlemad positiivsemaks. δ^{18} O väärtus tõuseb -1,5‰-ni ja δ^{13} C väärtus 2,5‰-ni. Allpool olevas dolomiitses intervallis langevad δ^{13} C väärtused tagasi umbes -1‰ juurde ning δ^{18} O jääb -4‰ juurde. Ilmneb tendents seosest karbonaadi faasi (Kaltsiit/Dolomiit) ja δ^{18} O väärtuste vahel; kõrgemad δ^{18} O väärtused esinevad dolomiidirikastes proovides.



Joonis 5. XRD analüüside põhjal huvipakkuva intervalli mineraalne koostis koos kaltsiidi dolomiidi vahekorra, δ^{13} C ja δ^{18} O isotoopkõveratega.

Geokeemilise kaardistamise tulemused iseloomustavad kaltsiidi (kõrge Ca), dolomiidi (kõrge Mg) ja silikaatsse komponendi (kõrge Al) jaotust ja kaltsiidi ja dolomiidi vahekorda (Ca-Mg) neljas proovis. Be-L-51 (945.69 m) õhiku puhul on näha kõrget Ca ja madalat Mg ja Al sisaldust, seega on tegemist puhta kaltsiitse lubjakiviga. Be-L-45 (953.04 m) õhikus on näha suuremat Mg ja Al sisaldust proovi alumises osas ja kõrgemat Ca ülemises osas. Be-L-44 (954.21m) suureneb Mg ja Al sisaldus veelgi ning Ca sisaldus väheneb. Mg sisalduse suurenemine proovides viitab dolomitiseerumisele. Al suurem sisaldus näitab suuremat savisisaldust. Proovi Be-L-31 (969.7 m) puhul on näha proovi keskel Ca rikast kihti ning külgedel kihte milles on kõrgem Mg ja Al sisaldus. Nii Be-L-45, Be-L-44 kui Be-L-31 tulemused viitavad sekundaarsele dolomitiseerumisele. Analoogsed Mg ja Al jaotused

näitavad, et dolomitiseerumine on eelkõige aset leidnud silikaadirikastes merglilistes kihtides ja silikaadivaesed lubjakivikihid on dolomitiseerumisest vähem mõjutatud.



Joonis 6. Pildid valitud õhikutest ja XRF analüüsid uuritud Bebirva-110 läbilõikest.

4 Arutelu

Bebirva-110 läbilõikes analüüsitud δ^{13} C väärtuste maksimum Lau sündmuse intervallis jäi 2,32‰ juurde. Seega on δ^{13} C anomaalia proovitud läbilõikes mingil määral olemas, kuid jääb oluliselt alla teiste lähedal asuvate läänepoolsete läbilõigete sündmuse amplituudile.

Võrdlemiseks kasutatakse teisi sama piirkonna läbilõikeid ja nende δ^{13} C profiile. Alustades idast, madalamerelise keskkonnaga ja Bebirva-110 puursüdamikust on järgmised, liikudes lääne suunas basseini sügavnemise suunas, Bebirva-111, Vidukle-61 ja Milaičiai-103 (Joonis 7). Läbilõigete võrdlemiseks ning Lau intervalli iseloomustamiseks on kõverad korreleeritud Pagėgiai regionaalse lademe ülemise piiri järgi, mis on ühtlasi Ludlow ja Přidoli ladestiku piiri tase.

Kõige paremini tuleb sündmus välja Vidukle-61 ja Bebirva-111 puursüdamikes. Vidukle-61 läbilõikes on δ^{13} C anomaalia tipp 8,17‰ ning Bebirva-111 jääb see 7,23‰ juurde. Mõlemad läbilõiked esindavad šelfiala ja üleminekut madalmerelisest keskkonnast sügavamaks (Joonis 1). Milaičiai-103 puursüdamiku puhul on sündmuse tipp 5,02‰ juures. Nelja võrreldud puursüdamiku andmed näitavad seega, et Lau sündmuse signaal on tugevam sügavamas merekeskkonnas, kui madalamerelises keskkonnas. δ^{13} C anomaalia mitte võimendumine ja selle asemel tipu ära vajumine Bebirva-110 läbilõikes võib kõige tõenäolisemalt olla tingitud Mituva kihistu kihtide väljakiildumisest ja sellest tingitud lünkadest läbilõikes (vt ka joonis 3). Seetõttu võis juhtuda, et just süsinikuekskursiooni tipu kihid on läbilõikes puudu, millele viitab ka Mituva kihistu selgelt väiksem paksus võrreldes läänepoolsete läbilõigetega. Alternatiivne seletus kõrgete δ^{13} C väärtuste puudumise kohta Bebirva-110 läbilõike Lau intervallis võib olla seotud sekundaarse dolomitiseerumisega, mille puhul on lubjakividest läbi voolanud meteoorsed fluidid ning see on muutnud ja alandanud algseid δ^{13} C väärtuseid. Arvestades, et diageneetilised protsessid reeglina põhjustavad karbonaatide δ^{18} O nihet madalamate väärtuste suunas (Goldberg jt. 2021) on huvitav täheldada, et kõige kõrgemad δ^{18} O väärtused Bebirva-110 läbilõikes esinevad kõige dolomiidirikkamates proovides (Joonis 5). Kas aga isotoopkoostiselt suhteliselt raske hapnik dolomitiseerunud kihtides iseloomustab kõige paremini säilinud δ^{18} O signaali, on hetkel ebaselge ja nõuab täiendavaid analüüse. Siiski, suhteliselt stabiilne ja süstemaatiliste trendidega δ^{13} C profiil võrreldes hüppelise δ^{18} O profiiliga Bebirva-110 läbilõikes viitab sekundaarsete protsesside väiksemale mõjule $\delta^{13}C$

andmetele kui δ^{18} O andmetele ja võib arvata, et diageneesi mõju ei ole δ^{13} C väärtusi eriti mõjutanud.

Nii parasvöötmes Praha basseinis kui paleotroopilistes piirkondades Baltikas (Laurussia) ja Austraalias (Gondwana) on analüüsitud konodontide $\delta^{18}O_{apatiidi}$ tulemustes on positiivsed ekskursioonid, mis näitab merevee globaalset jahenemist. Lisaks on dokumenteeritud ka kõigil paleokontinentidel merevee taseme langust (Frýda jt. 2021). Seetõttu seostatakse Frýda (2021) töös Kesk-Ludfordi süsiniku isotoobi ekskursiooni ning Lau sündmust globaalse kliima jahenemisega ning polaaralade jäätumisega. See omakorda viitab, et polaaralade jäätumise ning glatsioisostaatilise veetaseme languse tõttu võiski meretase langeda nii palju, et madalamaveelises keskkonnas sai settimisruum otsa ja settimine katkes või eelnevalt sündmuse ajal settinud osa on erodeeritud (Frýda jt. 2021). Leedu läbilõigete võrdlus näitab, et sarnane muster on ka siin kirjeldatav.



Joonis 7. Lau sündmuse süsiniku isotoopekskursioon (Kesk-Ludfordi ekskursioon) Kesk-Leedu läbilõigetes. Läbilõiked iseloomustavad vasakult paremale lääne-idasuunalist fatsiaalset trendi sügavamaveelisest madalamaveelisema settekeskkonnani. Sinised jooned tähistavad Pagėgiai regionaalse lademe (Mituva ja Ventspilsi kihistud kokku; Joonis 3) ülemist ja alumist piiri. Sügavuse skaala vastab Bebirva-110 läbilõikele ja kõik läbilõiked joonisel on korreleeritud kasutades Pagėgiai lademe ülemist piiri kui markertaset. Rohelisega toodud numbrid näitavad Pagėgiai regionaalse lademe ülemise piiri sügavust Milaičiai-103, Vidukle-61, Bebirva-111 puuraukudes. Allikad: Milaičiai-103 (Spiridonov jt. 2017), Vidukle-61 (Martma jt. 2005), Bebirva-111 (Bičkauskas jt. 2011; D. Kaminskas, personaalne kommunikatsioon).

Kesk-Ludfordi süsiniku isotoopekskursiooni fatsiaalse muutumise selgitamine madalaveelises keskkonnas vajaks tulevikus täiendava läbilõike uurimist Bebirva-110 ja Bebirva-111 vahel. Samuti vajaks täiendavat uurimist dolomitiseerumise mõju kivimite δ^{18} O nii δ^{13} C koostisele kivimite detailse petrograafilise ja geokeemilise analüüsi abil.

Kokkuvõte

Töös uuritakse Siluri ajastu Lau sündmust ning sellega kaasnevat Kesk-Ludfordi süsiniku isotoobi ekskursiooni Leedu lõunaosas puuritud Bebirva-110 läbilõikes, mis väljendab Balti basseini madalamerelist keskkonda. Uuringus kasutatakse karbonaatide stabiilsete isotoopide $(\delta^{13}C \text{ ja } \delta^{18}O)$, mineraloogia (XRD) ja õhikute geokeemilise kaardistamise andmeid (XRF). Taoliste isotoopsündmuste varasemate uuringute põhjal võis arvata, et Lau sündmus ja sellega kaasnev isotoopekskursioon on madalmerelises keskkonnas võimendunud.

Sündmust vaadeldakse ka fatsiaalsel profiilil, sügavamerelisest keskkonnast madalaveeliseni. Selleks võrreldakse käesolevas töös uuritud Bebirva-110 läbilõiget Bebirva-111, Vidukle-61 ja Milaičiai-103 läbilõigetega.

Töö tulemused viitasid, et Bebirva-110 läbilõikes siiski raske süsiniku isotoobi ¹³C anomaalia võimendumist Lau sündmuse puhul ei esine ning maksimaalne $\delta^{13}C_{karb}$ väärtus jäi 2,32‰ juurde. Mineraloogiliste analüüside tulemused näitavad, et uuritud Mituva kihistus esines dolomitiseerumist. Geokeemilise kaardistamise tulemuste põhjal võib arvata, et dolomitiseerumine oli sekundaarne ning oli seotud savikamate kihtidega. Võrdluses sama piirkonna läbilõigetega selgus, et Kesk-Ludfordi isotoopekskursiooni kõrgemad $\delta^{13}C_{karb}$ väärtused on šelfi üleminekulisel alal, Vidukle-61 ja Bebirva-111 läbilõigetes, kus settekeskkonna tingimused muutusid madalaveelisest sügavaveeliseks.

Kesk-Ludfordi $\delta^{13}C_{karb}$ ekskursiooni tipu puudumise põhjuseks Bebirva-110 läbilõikes võib olla Mituva kihistu välja kiildumine ning sellest tingitud lünga esinemine läbilõikes. Selle põhjuseks võib olla globaalne kliima jahenemine, poolustel tekivad jääkilbid ning sellega seotud glatsioeustaatiline veetaseme langus.

Summary

The aim of this bachelor's thesis was to study the Silurian Lau event and the accompanying Mid-Ludfordia Carbon Isotope Excursion (MLCIE) in Bebirva-110 borehole drilled in South-Lithuania representing a shallow-water environment in Baltic Basin. The study is based on the analyses of carbonate stable isotopes (δ^{13} C ja δ^{18} O), mineralogy (XRD) and elemental mapping (XRF) of thin sections. Previous studies on similar δ^{13} C excursions indicate a facies influence on the amplitude of the excursion, hence it could be assumed that the highest δ^{13} C values of the MLCIE occur in the shallow environment where the excursion was amplified.

The MLCIE is viewed on a facies profile, from deep-sea to shallow-water depositional settings, and the studied Bebirva-110 section is compared to previously studied nearby sections of Bebirva-111, Vidukle-61 and Milaičiai-103 cores.

The results of the study revealed that in the Bebirva-110 section of the MLCIE, there is no amplification of the heavy carbon isotope ¹³C anomaly and the maximum value of $\delta^{13}C_{carb}$ is 2.32 ‰. The results of mineralogical analyzes show that the studied Mituva Formation is variably dolomitized. Based on the results of geochemical mapping, it is shown that dolomitization was secondary and was associated with clay-rich strata. The comparison of four MLCIE-age $\delta^{13}C_{carb}$ profiles from Bebirva area indicates the occurrence of highest $\delta^{13}C_{carb}$ values in Vidukle-61 and Bebirva-111 sections representing the shelf sedimentary environment where conditions changed from shallow to deep water.

The absence of a distinct MLCIE peak in the Bebirva-110 section can be explained by depositional hiatus during MLCIE, consistent with thinning of the Mituva Formation in the Bebirva-110 compared to other sections. This may be due to global cooling, the formation of ice caps in polar regions and the associated glacio-eustatic sea-level drop.

Tänuavaldused

Suur tänu juhendajatele Aivo Leplandile ja Leho Ainsaarele suure toetuse ja abi eest.

Töö autor soovib tänada ka veel välitööde teostamisel ja proovivõtul Tõnu Meidlat ja Sigitas Radzevičius. Lisaks sooviks tänada Bebirva-111 puursüdamiku andmete eest Donatas Kaminskast. Proovide analüüsimise eest suur tänu Kalle Kirsimäele ja Holar Seppale.

Kasutatud kirjandus

Bičkauskas, G., Molenaar, N., Kaminskas, D., 2011. Implications from stable ¹³C isotope stratigraphy for closed system carbonate diagenesis; an example from the Upper Silurian Baltic Basin. Rmt.: Lukševičs, E., Stinkulis, G., Vasilkova, J. (toim.). The Eight Baltic Stratigraphical Conference. Abstracts. University of Latvia, Riga, p. 14.

Brenchley P.J., 2004. End Ordovician glaciation. In: Webby B.D., Paris F., Droser M.L., Percival I.G. (eds). The Great Ordovician Biodiversification Event. New York: Columbia University Press, p. 81-83.

Brenchley, P.J., Carden, G.A., Hints, L., Kaljo, D., Marshall, J.D., Martma, T., Meidla, T., Nõlvak, J., 2003. High-resolution stable isotope stratigraphy of Upper Ordovician sequences: Constraints on the timing of bioevents and environmental changes associated with mass extinction and glaciation. Geological Society of America Bulletin 115: 89-104.

Frýda, J., Lehnert, O., Joachimski, M.M., Männik, P., Kubajko, M., Mergl, M., Farkaš, J., Frýdová. B., 2021. 'The Mid-Ludfordian (Late Silurian) Glaciation: A Link with Global Changes in Ocean Chemistry and Ecosystem Overturns'. Earth-Science Reviews 103652. doi: 10.1016/j.earscirev.2021.103652.

Goldberg, S.L., Present, T.M., Finnegan, S., Bergmann, K.D., 2021. A High-Resolution Record of Early Paleozoic Climate. Proceedings of the National Academy of Sciences 118(6). doi: 10.1073/pnas.2013083118.

Kaljo, D., Martma, T., 2006. Application of Carbon Isotope Stratigraphy to Dating the Baltic Silurian Rocks. GFF 128(2):123–29. doi: 10.1080/11035890601282123.

Kump L.R., Arthur M.A. 1999. Interpreting carbon-isotope excursions: carbonates and organic matter. Chemical Geology 161: 181-198.

Lazauskiene, J., Stephenson, R., Šliaupa, S., van Wees, J-D., 2002. 3-D Flexural Modelling of the Silurian Baltic Basin. Tectonophysics 346(1–2):115–35. doi: 10.1016/S0040-1951(01)00231-1.

Martma, T., Brazauskas, A., Kaljo, D., Kaminskas, D., Musteikis, P. 2005. The Wenlock-Ludlow Carbon Isotope Trend in the Vidukle Core, Lithuania, and Its Relations with Oceanic Events. Geological Quarterly 49. Martma, T., 2006. Application of Carbon Isotopes to the Study of the Ordovician and Silurian of the Baltic. TUT Press.

Melchin, M. J., Sadler, P.M., Cramer, B.D., 2020. Chapter 21 - The Silurian Period. Pp. 695–732 in Geologic Time Scale 2020, edited by F. M. Gradstein, J. G. Ogg, M. D. Schmitz, G. M. Ogg. Elsevier.

Munnecke, A., Samtleben, C., Bickert, T., 2003. The Ireviken Event in the Lower Silurian of Gotland, Sweden – Relation to Similar Palaeozoic and Proterozoic Events. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 195(1–2):99–124. doi: 10.1016/S0031-0182(03)00304-3.

Musteikis, P., Juškute, V., 1999. Late Silurian brachiopod communities from western Lithuania. Geologija, 27, p. 10-25.

Spiridonov, A., Samsonė, J., Brazauskas, A., Stankevič, R., Meidla, T., Ainsaar, L., Radzevičius, S., 2020. Quantifying the Community Turnover of the Uppermost Wenlock and Ludlow (Silurian) Conodonts in the Baltic Basin. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 549:109128. doi: 10.1016/j.palaeo.2019.03.029.

Spiridonov, A., Stankevič, R., Gečas, T., Šilinskas, T., Brazauskas, A., Meidla, T., Ainsaar, L., Musteikis, P., Radzevičius, S., 2017. Integrated Record of Ludlow (Upper Silurian) Oceanic Geobioevents – Coordination of Changes in Conodont, and Brachiopod Faunas, and Stable Isotopes. Gondwana Research 51:272–88. doi: 10.1016/j.gr.2017.08.006.

Wigforss-Lange, J. 1999. Carbon Isotope ¹³C Enrichment in Upper Silurian (Whitcliffian) Marine Calcareous Rocks in Scania, Sweden. GFF 121(4):273–79. doi: 10.1080/11035899901214273.

Younes, H., Calner, M., Lehnert, O., 2017. The First Continuous δ^{13} C Record across the Late Silurian Lau Event on Gotland, Sweden. GFF 139(1):63–69. doi: 10.1080/11035897.2016.1227362.

28

Lisad

Proovi number	Stratigraafia	Sügavus (m)	$\delta^{13}C$ (‰V-PDB)	δ ¹⁸ O (‰V-PDB)
Be-246	Šilale	885.83	-0.88	-5.81
Be-245	Šilale	886.83	-0.67	-5.72
Be-244	Šilale	887.85	-0.20	-5.63
Be-243	Šilale	888.85	-0.46	-6.11
Be-242	Šilale	889.85	-0.52	-6.21
Be-241	Šilale	890.83	-0.73	-5.86
Be-240	Šilale	892.01	-0.65	-6.41
Be-239	Šilale	893.48	-0.11	-5.44
Be-238	Šilale	894.99	-0.14	-6.52
Be-237	Šilale	896.50	-0.36	-7.05
Be-236	Šilale	897.93	0.09	-6.88
Be-235	Šilale	899.33	1.19	-5.63
Be-234	Šilale	900.54	0.44	-6.70
Be-233	Šilale	901.77	0.55	-7.08
Be-232	Šilale	902.99	0.52	-6.85
Be-231	Šilale	904.10	0.47	-7.19
Be-230	Šilale	905.20	0.86	-6.82
Be-229	Šilale	906.27	0.75	-6.75
Be-228	Šilale	907.33	0.85	-7.05
Be-227	Šilale	908.32	0.27	-2.95
Be-226	Šilale	909.34	0.54	-4.32
Be-225	Šilale	910.32	0.50	-7.14
Be-224	Šilale	911.34	0.66	-6.64
Be-223	Šilale	912.32	0.55	-7.23
Be-222	Šilale	913.33	-0.20	-7.11
Be-221	Šilale	914.33	-0.16	-6.72
Be-220	Šilale	915.33	0.09	-7.02
Be-219	Šilale	916.34	0.31	-6.35
Be-218	Šilale	917.38	0.02	-7.09

Lisa 1. Stabiilsete isotoopide ($\delta^{13}C$; $\delta^{18}O$) analüüside tulemused kogukivimi proovides

Be-217	Šilale	918.52	0.42	-6.83
Be-216	Šilale	919.57	0.88	-6.19
Be-215	Šilale	920.67	1.06	-6.14
Be-214	Šilale	922.10	0.80	-5.94
Be-213	Šilale	923.78	0.35	-6.36
Be-212	Šilale	925.07	0.24	-6.06
Be-211	Šilale	926.11	0.43	-5.89
Be-210	Šilale	927.09	-0.42	-6.27
Be-209	Šilale	927.52	-0.04	-6.24
Be-208	Šilale	927.85	0.42	-5.88
Be-207	Šilale	928.20	0.14	-6.24
Be-206	Šilale	928.63	0.35	-6.15
Be-205	Šilale	928.92	0.10	-6.49
Be-204	Šilale	929.25	-0.47	-6.68
Be-203	Šilale	929.67	-0.38	-6.43
Be-202	Šilale	930.07	-0.37	-7.09
Be-201	Šilale	930.44	-0.02	-6.59
Be-200	Šilale	930.82	-0.37	-5.97
Be-199	Šilale	931.20	-0.15	-6.01
Be-198	Šilale	931.55	-0.02	-6.30
Be-197	Šilale	931.88	-0.08	-5.94
Be-196	Šilale	932.17	0.04	-5.76
Be-195	Šilale	932.60	-0.12	-5.79
Be-194	Šilale	932.98	-0.41	-6.44
Be-193	Šilale	933.32	-0.38	-6.01
Be-192	Šilale	933.68	-0.42	-6.11
Be-191	Šilale	934.01	-0.36	-6.00
Be-190	Šilale	934.40	-0.15	-6.23
Be-189	Šilale	934.77	-0.40	-6.25
Be-188	Ventspils	935.12	-0.56	-5.77
Be-187	Ventspils	935.50	-0.40	-6.34
Be-186	Ventspils	935.84	-0.28	-6.30
Be-185	Ventspils	936.26	0.05	-5.97
Be-184	Ventspils	936.65	0.21	-5.64

Be-183	Ventspils	937.08	0.52	-5.88
Be-182	Ventspils	937.48	0.02	-6.22
Be-181	Ventspils	937.90	-0.54	-6.33
Be-180	Ventspils	938.37	0.16	-5.58
Be-179	Ventspils	938.74	0.27	-5.63
Be-178	Ventspils	939.08	0.28	-5.62
Be-177	Ventspils	939.67	0.41	-5.29
Be-176	Ventspils	940.00	0.63	-5.35
Be-175	Ventspils	940.33	-0.02	-5.91
Be-174	Ventspils	940.86	-0.37	-5.53
Be-173	Ventspils	941.13	0.00	-5.35
Be-172	Ventspils	941.48	-0.80	-6.40
Be-171	Ventspils	941.85	-0.54	-6.03
Be-170	Ventspils	942.12	0.21	-5.41
Be-169	Ventspils	942.51	0.32	-5.56
Be-168	Ventspils	942.85	-0.27	-5.66
Be-167	Ventspils	943.12	0.20	-5.49
Be-166	Ventspils	943.43	-0.41	-5.63
Be-165	Ventspils	943.85	-0.25	-6.13
Be-164	Ventspils	944.13	-0.15	-6.29
Be-163	Mituva	944.42	-0.04	-5.84
Be-162	Mituva	944.83	-1.63	-6.28
Be-161	Mituva	945.19	-0.01	-4.47
Be-160	Mituva	945.53	-1.14	-7.16
Be-159	Mituva	945.92	-1.06	-6.57
Be-158	Mituva	946.30	-0.97	-6.78
Be-157	Mituva	946.63	-0.29	-5.46
Be-156	Mituva	947.06	-0.23	-5.68
Be-155	Mituva	947.41	-0.65	-6.11
Be-154	Mituva	947.77	-0.17	-5.77
Be-153	Mituva	948.12	-1.74	-6.94
Be-152	Mituva	948.47	-1.05	-6.30
Be-151	Mituva	948.85	-2.13	-7.15
Be-150	Mituva	949.20	-2.06	-6.68
L		1	1	

Be-149	Mituva	949.57	-0.53	-3.64
Be-148	Mituva	949.86	-0.92	-4.62
Be-147	Mituva	950.22	-0.91	-5.18
Be-146	Mituva	950.60	0.52	-3.61
Be-145	Mituva	950.88	0.78	-4.39
Be-144	Mituva	951.37	-0.43	-6.59
Be-143	Mituva	951.76	-0.24	-6.94
Be-142	Mituva	952.21	0.92	-4.96
Be-141	Mituva	952.65	1.05	-5.01
Be-140	Mituva	953.15	1.66	-3.61
Be-139	Mituva	953.59	1.70	-5.11
Be-138	Mituva	953.89	0.66	-4.41
Be-137	Mituva	954.23	2.32	-1.71
Be-136	Mituva	954.55	1.82	-2.23
Be-135	Mituva	955.07	1.84	-2.29
Be-134	Mituva	955.40	1.76	-2.10
Be-133	Mituva	955.70	1.66	-1.77
Be-132	Mituva	956.08	2.26	-4.32
Be-131	Mituva	956.43	1.13	-3.51
Be-130	Mituva	956.73	1.06	-3.41
Be-129	Mituva	957.17	1.01	-3.82
Be-128	Mituva	957.53	1.16	-3.75
Be-127	Mituva	957.88	0.39	-6.70
Be-126	Mituva	958.32	0.33	-5.37
Be-125	Mituva	958.78	0.50	-5.61
Be-124	Mituva	959.08	-0.14	-6.35
Be-123	Mituva	959.49	-0.13	-6.32
Be-122	Mituva	959.86	-0.08	-5.95
Be-121	Mituva	960.25	-0.35	-6.89
Be-120	Mituva	960.63	-0.32	-6.81
Be-119	Mituva	961.01	0.27	-5.62
Be-118	Mituva	961.39	0.04	-6.01
Be-117	Mituva	961.80	0.32	-6.07
Be-116	Mituva	962.13	0.14	-6.61
L	1	1		

Be-115	Mituva	962.53	0.13	-6.58
Be-114	Mituva	962.91	-0.05	-6.31
Be-113	Mituva	963.27	0.26	-6.53
Be-112	Mituva	963.61	0.16	-5.80
Be-111	Mituva	964.04	1.38	-5.70
Be-110	Mituva	964.40	1.12	-5.47
Be-109	Mituva	964.75	0.59	-5.53
Be-108	Mituva	965.13	0.53	-5.52
Be-107	Mituva	965.45	0.30	-5.44
Be-106	Mituva	965.76	0.22	-5.86
Be-105	Mituva	966.20	0.20	-5.83
Be-104	Mituva	966.57	0.80	-5.50
Be-103	Mituva	966.91	0.31	-5.83
Be-102	Mituva	967.30	0.79	-5.47
Be-101	Mituva	967.72	-0.28	-6.29
Be-100	Mituva	968.13	0.01	-5.60
Be-99	Mituva	968.62	-0.42	-5.76
Be-98	Mituva	969.02	-0.82	-6.01
Be-97	Nova	969.42	-0.65	-4.19
Be-96	Nova	969.75	-0.80	-4.12
Be-95	Nova	970.13	-0.80	-4.31
Be-94	Nova	970.60	-0.77	-4.86
Be-93	Nova	970.84	-1.10	-4.23
Be-92	Nova	971.24	-0.54	-5.28
Be-91	Nova	971.63	-1.01	-4.50
Be-90	Nova	971.87	-0.89	-5.23
Be-89	Nova	972.23	-0.90	-4.24
Be-88	Nova	972.64	-0.58	-5.29
Be-87	Nova	972.91	-0.39	-5.63
Be-86	Nova	973.27	-0.59	-5.35
Be-85	Nova	973.71	-0.86	-5.44
Be-84	Nova	974.01	-0.80	-4.33
Be-83	Nova	974.33	-0.72	-5.23
Be-82	Nova	974.72	-0.03	-5.85
L	1			1

Be-81	Nova	975.11	0.02	-5.82
Be-80	Nova	975.45	-0.17	-6.39
Be-79	Nova	975.79	0.54	-5.71
Be-78	Nova	976.20	0.22	-5.97
Be-77	Nova	976.54	0.10	-6.52
Be-76	Nova	976.92	0.36	-5.63
Be-75	Nova	977.27	0.24	-5.53
Be-74	Nova	977.60	0.95	-5.03
Be-73	Nova	977.95	1.19	-5.48
Be-72	Nova	978.33	1.17	-5.42
Be-71	Nova	978.67	1.04	-5.56
Be-70	Nova	979.03	1.15	-5.45
Be-69	Nova	979.33	0.88	-5.76
Be-68	Nova	979.71	0.68	-5.88
Be-67	Nova	980.13	0.81	-5.53
Be-66	Nova	980.41	0.76	-5.95
Be-65	Nova	980.81	0.82	-5.55
Be-64	Nova	981.26	0.84	-5.56
Be-63	Nova	981.59	0.93	-5.50
Be-62	Nova	982.04	0.99	-5.41
Be-61	Nova	982.49	1.02	-5.44
Be-60	Nova	982.92	1.05	-5.83
Be-59	Nova	983.25	1.01	-5.34
Be-58	Nova	983.59	1.04	-5.60
Be-57	Nova	983.91	0.74	-5.63
Be-56	Nova	984.26	0.79	-5.25
Be-55	Nova	984.53	0.80	-5.57
Be-54	Nova	984.89	0.75	-5.80
Be-53	Nova	985.23	0.83	-5.62
Be-52	Nova	985.57	0.85	-5.57
Be-51	Nova	985.91	0.82	-5.41
Be-50	Nova	986.32	1.01	-5.43
Be-49	Nova	986.62	0.64	-5.23
Be-48	Nova	986.88	0.69	-5.17
L	1	1		I

Be-47	Nova	987.30	1.00	-5.15
Be-46	Nova	987.62	0.81	-5.28
Be-45	Nova	987.88	0.61	-5.36
Be-44	Nova	988.28	0.36	-5.98
Be-43	Nova	988.66	0.19	-6.20
Be-42	Nova	988.90	0.31	-5.94
Be-41	Nova	989.26	0.50	-5.82
Be-40	Nova	989.67	0.16	-6.28
Be-39	Nova	990.03	-0.19	-5.81
Be-38	Nova	990.42	0.16	-5.58
Be-37	Nova	990.82	-0.34	-5.85
Be-36	Nova	991.09	0.11	-5.70
Be-35	Nova	991.50	0.20	-5.97
Be-34	Nova	991.82	0.45	-5.90
Be-33	Nova	992.32	0.15	-6.15
Be-32	Nova	992.70	-0.35	-6.30
Be-31	Nova	993.08	0.34	-5.57
Be-30	Nova	993.43	0.31	-5.49
Be-29	Nova	993.79	0.39	-5.27
Be-28	Nova	994.20	0.33	-5.43
Be-27	Nova	994.56	0.29	-5.67
Be-26	Nova	994.99	0.15	-5.85
Be-25	Nova	995.35	0.40	-5.32
Be-24	Nova	995.69	-0.06	-5.71
Be-23	Nova	996.09	0.05	-5.45
Be-22	Nova	996.43	0.18	-5.44
Be-21	Nova	996.77	-0.09	-5.66
Be-20	Nova	997.12	0.23	-5.39
Be-19	Nova	997.57	0.21	-5.52
Be-18	Nova	997.92	-0.06	-5.63
Be-17	Nova	998.29	0.02	-5.59
Be-16	Nova	998.69	-0.25	-5.57
Be-15	Nova	999.09	-0.10	-5.60
Be-14	Nova	999.47	0.03	-5.39
·			•	

Be-13	Nova	999.84	0.25	-5.20	
Be-12	Nova	1000.16	0.29	-5.27	
Be-11	Nova	1000.60	0.36	-5.20	
Be-10	Nova	1001.00	0.35	-5.33	
Be-09	Nova	1001.40	-0.03	-5.84	
Be-08	Nova	1001.72	0.08	-5.59	
Be-07	Nova	1002.12	0.26	-5.36	
Be-06	Nova	1002.57	0.20	-5.51	
Be-05	Nova	1002.90	0.14	-5.52	
Be-04	Nova	1003.31	0.43	-5.32	
Be-03	Nova	1003.73	0.21	-5.50	
Be-02	Nova	1004.16	0.16	-5.43	
Be-01	Nova	1004.48	0.33	-5.30	

Lisa 2. XRD analüüsi tulemused

Proovi number	Kvarts	K- päevakivi	Plagioklass	Kloriit	Illiit	Kaoliniit	Kaltsiit	Dolomiit	Apatiit	Püriit	Kips
Be-60	9.7	1.8	1.6	2.7	14.0	0.6	65.5	3.6		0.6	
Be-73	9.0	1.6	1.8	3.4	13.1	0.5	65.9	3.8		0.8	
Be-83	6.8	2.4	1.2	2.0	20.4	0.7	50.7	15.5		0.4	
Be-89	14.4	5.6	3.1	1.1	35.6	1.1	5.8	32.7		0.6	
Be-94	11.9	5.1	3.3	0.9	24.5	0.9	21.9	30.6		0.9	1.5
Be-97	13.7	6.4	3.6	1.1	31.6	1.6	6.6	34.5		0.9	
Be-98	5.7	1.7	1.2	2.2	11.5		72.3	4.0		1.2	1.4
Be-102	11.5	3.6	2.6	2.5	20.5	0.8	53.0	5.0		0.6	
Be-107	16.2	6.2	3.8	2.1	33.9	1.7	26.1	8.9		1.3	1.7
Be-111	6.0	1.0	0.9	1.7	14.4		70.7	4.7		0.6	
Be-116	5.1	2.4	1.1	2.4	4.5		82.0	1.9		0.6	
Be-122	9.9	2.6	1.9	2.2	19.0		38.0	25.8		0.7	
Be-127	2.7	1.5	0.5	2.7	3.5		86.9	1.8		0.5	
Be-132	5.2	1.6	0.8	1.8	7.8		58.3	24.4			
Be-137	11.7	5.5	3.0	1.8	17.8		3.0	56.7		0.5	
Be-141	3.4	1.9	0.9	1.7	4.2		53.7	33.4		0.8	
Be-144	2.6	0.9	0.5	1.9	1.8		75.0	16.7	tr.	0.6	

Be-146	9.0	4.5	2.1	1.2	18.6		1.7	62.6	0.4	
Be-150	3.3	1.0	0.4	2.2	2.9		82.4	7.5	tr.	
Be-154	5.6	5.4	0.9	1.5	14.3		40.9	30.9	0.4	1.8
Be-158	1.8	0.6		2.5	1.5		85.8	6.5	1.1	
Be-162	1.0	0.7	tr.	2.3	0.9		92.8	1.6	tr.	
Be-163	5.7	3.6	1.2	1.8	12.1		53.0	21.9	0.7	
Be-164	5.0	2.7	1.3	2.0	7.0		62.6	18.7	0.6	
Be-169	5.6	1.7	0.9	2.2	9.4	tr.	74.5	4.7	0.5	0.6
Be-172	2.9	1.1	0.4	2.4	3.6	tr.	86.9	1.6	0.7	0.5
Be-176	9.4	2.8	1.2	2.2	16.9	0.7	56.9	9.0	0.8	
Be-181	1.0	0.4			0.7		97.3	tr.	tr.	
Be-183	2.2	0.4	tr.	2.3	1.8		91.8	1.0	0.4	0.7
Be-188	2.9	0.9		2.8	5.1		83.9	3.8	0.4	
Be-189	5.4	1.7	0.4	2.7	8.0		75.2	6.1	0.5	
Be-192	3.0	1.1		3.0	3.9		87.1	1.3	0.4	
Be-196	2.9	0.9	0.4	2.3	2.5		89.4	1.2	tr.	
Be-200	1.5	2.5	tr.	2.2	1.8		90.5	0.8	tr.	
Be-204	6.0	1.3	0.6	2.9	7.5		76.3	4.8	0.7	1.0
Be-210	5.7	1.4	0.9	2.6	7.1		78.6	3.2	0.5	1.3

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Hanna-Riin Muttik,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Siluri Lau sündmuse isotoopgeokeemia ja mineraloogia Bebirva-110 läbilõikes Leedus

mille juhendajad on Aivo Lepland ja Leho Ainsaar

- 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
- 2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
- 3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 01.06.2021