

## К ГЕОХИМИИ ПОСТСЕДИМЕНТАЦИОННОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В ГРАПТОЛИТОВЫХ АРГИЛЛИТАХ ТРЕМАДОКА СЕВЕРНОЙ ЭСТОНИИ

А. Лоог

В тремадоке Северной Эстонии встречаются граптолитовые аргиллиты, содержащие органическое вещество и многие редкие и рассеянные элементы (Лоог, 1962). Аргиллиты сложены в основном гидрослюдами и хлоритом, а также терригенным кварцем и полевым шпатом пелитовой размерности.

Граптолитовые аргиллиты распространяются субширотной полосой в Северной Эстонии. В восточной части этой полосы аргиллит содержит многочисленные алевролитовые прослои, с которыми связаны скопления белого кремнистого материала и конкреции карбонатов и сульфидов.

Объектом исследования в данной работе служат постседиментационные минеральные образования. Самыми распространенными аутигенными образованиями в граптолитовых аргиллитах являются минералы кремнезема, карбонаты и сульфиды.

В работе рассмотрена последовательность и условия образования этих аутигенных образований и их влияние на перераспределение ванадия и молибдена. Последние образуют концентрации в граптолитовом аргиллите и поэтому представляют большой интерес.

Автором изучены шлифы аргиллита и аутигенных образований, выделены мономинеральные фракции карбонатов и сульфидов, а также кремнистый материал. Эти фракции подвергались минералогическому анализу (определение минералов в имерссии). Кабинетом минералогии кафедры геологии ТГУ было дополнительно произведено 16 рентгеноструктурных анализов аутигенных образований. Для выяснения распределения редких и рассеянных элементов в граптолитовом аргиллите и в постседиментационных образованиях кроме полуколичественных спектральных анализов спектральной лабораторией ГИИ ХС'а были выполнены еще 20 количественных спектральных анализов на ванадий и молибден.

## Кремнистый материал

Состав и строение (текстура) кремнистых линзовидных прослоев сложны. Кроме кремнезема встречаются в них глинистые минералы, органическое вещество, пирит, кальцит, окатанные зерна терригенного кварца алевритовой размерности и фрагменты рабтозом диктионем. Кремнезем представлен в виде фрагментов спикул кремневых губок, аморфного кремнезема, халцедона и кварца (Müyriser, 1964).

Аморфный кремнезем сложен частицами относительно чистого  $\text{SiO}_2$ , но чрезвычайно малого размера. Наиболее распространенное наименование такого водного кремнезема — опал.

Агрегаты халцедона имеют тонковолокнистое строение и колломорфную структуру. Волокна образуют пучки, сферолиты, корочки вокруг обломочных зерен и по стенкам полостей.

Аупигенный кварц встречается в алевритовых прослоях в виде каемок обростающая на зернах терригенного кварца. Местами образуется кварцевый регенерационный цемент.

Образование кремнистых прослоев в аргиллите происходило, по всей вероятности, следующим образом.

Бентонные кремневые губки обитали на алевритистом дне бассейна. Они захватили из придонной воды кремний и использовали его для построения скелета. После отмирания губок спикулы оставались на месте или незначительно переносились, образуя сингенетические скопления. Уже до погребения на дне бассейна, а также в стадии раннего диагенеза спикулы подвергались частичному растворению. Но кремневые спикулы не являлись основным источником кремния в глинистых илах. Кремнезем мог также накапливаться в иловых растворах и в процессе превращения полевых шпатов в глинистые минералы, поскольку и в этом случае высвобождалось большое количество кремнезема. Из иловых растворов кремнезем осаждался в виде очень мелких дискретных частиц, которые образовали в осадке белую плотную кремнистую массу.

В стадии раннего диагенеза в условиях неглубокого погребения аморфная плотная масса кремнезема (опал) претерпевала изменения. Образовалась белая пористая кремнистая масса, в которой в результате старения, потери воды и раскристаллизации опал постепенно переходил в халцедон.

В стадии позднего диагенеза и катагенеза происходило дальнейшее перераспределение кремнезема. Местами в алевритовых прослоях граптолитового аргиллита образовался регенерационный цемент.

В процессе диа- и катагенеза происходило уплотнение глинистого осадка, изменение объема пор и характера поровых растворов на фоне сложного превращения органического вещества. Одновременно происходило избирательное растворение тер-

ригенных, а также и новообразованных минералов, привнос и вынос веществ, осаждение, раскристаллизация. В циркулирующем иловом растворе содержались в растворенном виде и соединения редких и рассеянных элементов. В основном элементы были захвачены органическими соединениями и минералами глин граптолитовых аргиллитов. Полуколичественным спектральным анализом обнаружены в аргиллитах 20 редких и рассеянных элементов. Шесть элементов из них (V, Cu, Pb, Mo, Ag и U) имеют значительно более высокие содержания, чем кларковые (Лоог, 1962). Нами более детально рассматривалось содержание ванадия и молибдена.

На основе количественного спектрального анализа можно сказать, что в кремневых образованиях содержание ванадия от  $1,4 \cdot 10^{-3}$  до  $2 \cdot 10^{-2}\%$ . Степень концентрации по сравнению со вмещающей породой 0,2—0,5. Содержание молибдена колеблется в пределах  $7,4 \cdot 10^{-4}$  —  $7,7 \cdot 10^{-3}\%$ . Степень концентрации 0,2—0,6. Таким образом, процесс кремнеобразования являлся разбавительным относительно рассматриваемых элементов и не вызывал концентрации их в аргиллите.

### Карбонаты

В толще граптолитовых аргиллитов встречаются только диагенетические карбонаты в виде кальцита и доломита, которые цементируют обломочный материал (в основном частицы кварца) алевритовых прослоев. Встречается также сидерит и конкреции кальцита или доломита (антраконитовые конкреции). Последние являются своеобразными аутигенными образованиями. Они сложены сноповидно расположенными скаленоэдрами, в которых доломит замещает кальцит. По существу, имеем дело с псевдоморфозом доломита по кальциту. Рентгеноструктурный анализ показывает, что превалирует доломит (до 99%).

Детальное минералогическое исследование аутигенных образований карбонатов и изучение текстур аргиллита дает возможность реконструировать следующую картину образования аутигенных карбонатных минералов в аргиллите, точнее, в тонких прослоях алеврита (Кивмияги, Лоог, 1972).

В стадии седиментогенеза в тремодокском бассейне Северной Прибалтики не происходило хемогенного накопления карбонатного материала. Последний выпадал из поровых растворов в стадии диатогенеза, когда пелитовые илы были уже погребены, уплотнены и представляли мягкую или плотную глину. В алевритовых прослоях местами присутствовали большие количества глинистых частиц и органических коллоидов, которые способствовали образованию микрокристаллических и пелитоморфных разновидностей карбонатного порового (реже других типов) цемента, так как они являлись многочисленными центрами кристалли-

зации, позволяющими образовываться сразу неограниченному числу кристаллов.

В более поздних стадиях диатеза в поровых растворах алевритов сильно уменьшалось количество тонкодисперсных частиц. Создались условия для образования более крупных кристаллов. Появлялась типичная пойкилитовая структура (цемент представлен в виде крупных зерен кальцита, включающих несколько зерен обломочного кварца).

Ограниченное присутствие тонкодисперсной фазы, при которой поровое пространство алеврита осталось отчасти свободным, приводило к образованию сноповидных агрегатов кальцита (антраконитовых конкреций). Рост кристаллов антраконита привел к нарушению первоначальных текстур арпиллита.

При образовании аутигенных карбонатных минералов происходил и избирательный захват редких и рассеянных элементов.

Содержание ванадия в антраконитовых конкрециях по данным количественного спектрального анализа от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $1,2 \cdot 10^{-3}\%$ . Среднее содержание ванадия в карбонатных породах почти такое же —  $2 \cdot 10^{-3}\%$  (Turekian, Wedepohl, 1961). Степень концентрации ванадия в антраконите по сравнению с содержанием во вмещающем арпиллите 0,03—0,2.

Содержание молибдена во всех антраконитовых конкрециях одинаковое — около  $5 \cdot 10^{-4}\%$ . Содержание молибдена в карбонатных породах  $4 \cdot 10^{-5}\%$  (Turekian, Wedepohl, 1961). Степень концентрации молибдена в антраконите 0,03—0,1 по сравнению с содержанием во вмещающем арпиллите.

Пониженное содержание этих элементов в антраконитовых конкрециях по сравнению с содержанием во вмещающей породе объясняется кристаллохимическими особенностями кальцита и доломита, кристаллические решетки которых не в состоянии захватывать ванадий и молибден из поровых растворов.

### Сульфиды

Сульфиды в арпиллитах представлены в основном пиритом. Встречаются и отдельные кристаллы галенита и сфалерита.

Аутигенный пирит встречается в арпиллите и в алевролитовых прослоях в основном в виде различных по форме конкреций, отдельных хорошо ограненных кристаллов, а также в виде коррозионного цемента.

Конкреции пирита распространены в арпиллите и в алевролитовых прослоях. По морфологии и внутреннему строению можно выделить (Пылина, 1966) несколько типов конкреции (караваевидные, линзовидные, почковидные, поясные и др.). Некоторые конкреционные стяжения имеют метаколлоидную

природу. Доказательством этого является сферическая форма стяжений и контракционные трещины в них.

Местами пирит образует цемент в алевритовых прослоях. Встречается в основном базальный, поровый или контактовый коррозионный тип цемента.

Условия и последовательность образования аутигенного пирита можно представить следующим образом.

В алевритах существовала восстановительная среда и благоприятные условия для кристаллизации сульфидов железа в виде пирита. При этом образование конкреций и пиритного цемента зависело от многих геохимических факторов (неоднородность физико-химических условий в поровых растворах, перераспределение коллоидных частиц, деятельность микроорганизмов и т. д.).

Большая часть мелкокристаллического пирита образовалась на поверхности раздела осадка и воды, т. е. в условиях седиментации.

Пиритные конкреции и пиритный цемент образовались в основном в стадии позднего диагенеза. Но цементация алеврита пиритом продолжалась и в стадии катагенеза.

Редкие и рассеянные элементы встречаются в пирите в двух формах — в кристаллической решетке как изоморфные заместители и в виде примесей.

Состав комплекса редких и рассеянных элементов в пирите сходен с составом комплекса элементов во вмещающем аргиллите. Вместе с сульфидным железом на первых этапах формирования конкреций наиболее энергично из поровых растворов стягивался молибден. Содержание молибдена в пирите от  $5,6 \cdot 10^{-4}$  до  $1,5 \cdot 10^{-2}\%$ . Степень концентрации до 7,5 по сравнению со вмещающими аргиллитами.

Содержание ванадия в конкрециях пирита граптолитовых аргиллитов по данным количественного спектрального анализа от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-3}\%$ . Степень концентрации по сравнению со вмещающими аргиллитами 0,03—0,1.

Следовательно, процесс сульфидообразования в аргиллите вызвал и концентрацию молибдена.

В осадках тремадокского моря, давшим начало аргиллитам, сингенетическое механическое обогащение редкими и рассеянными элементами имело ничтожно малое значение. Редкие и рассеянные элементы могли накапливаться в зоо- и фитопланктоне, а потом эти планктонные организмы были захоронены в глинистых илах. Но основная концентрация ванадия, молибдена и некоторых других элементов связана с процессами сорбции их высокодисперсным органическим веществом и глинистыми минералами из иловых растворов в стадии раннего диагенеза. Адсорбентами являлись кроме органического вещества и минералов глин — аутигенные минералы (сульфиды железа,

фосфатные минералы и др.). Так, например, концентраторами молибдена являлись кроме органического вещества диа- и катагенетические образования пирита.

Диagenетические образования кремня и карбонатов существенного влияния на перераспределение и концентрацию редких и рассеянных элементов в граптолитовых аргиллитах не имеют. Они не являются концентраторами, а, наоборот, разбавителями для ванадия, молибдена и некоторых других элементов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Кивимяги Э., Лоог А. 1972. Основные типы текстур граптолитовых аргиллитов месторождения Тоолсе. Изв. АН ЭССР. Химия. Геология. № 2, с. 143—147.
- Лоог А. Р. 1962. К геохимии нижнего ордовика Эстонии. Труды Ин-та геологии АН Эст. ССР, X, с. 273—291.
- Пылина А. К. 1966. Пиритовые конкреции в диктионемовых сланцах. — Уч. зап. Ленинградского пед. ин-та, т. 290. Л., с. 284—330.
- Müürisep, K. 1964. Käsnaalätsedest pakerordi lademes. ENSV TA Loodusuurijate Seltsi aastaraamat. 56. köide, lk. 17—24.
- Turekian, K., Wedepohl, K. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. Bull. Geol. Soc. of Am. v. 72, 175—192.

## ON THE GEOCHEMISTRY OF POSTSEDIMENTARY MINERAL FORMATION IN THE GRAPTOLITHIC ARGILLITES OF NORTH-ESTONIAN TREMADOC

A. Loog

### Summary

Authigenous minerals occur in graptolithic argillites, more exactly in aleurite intercalations, as individual crystals forming cement and concretions. Silicic, carbonate and sulphide minerals are most widespread of the argillites.

At an early stage of diagenesis organic compounds and clay minerals adsorbed from mud solutions rare and dispersed elements, in particular molybdenum and vanadium.

Postsedimentary, carbonate and silicic formations did not consolidate vanadium and molybdenum. The degree of consolidation of the former carbonate concretions compared with graptolithic argillite ranges from 0.03 to 0.2 and from 0.03 to 0.1, respectively and in silicic formations from 0.2 to 0.3 and from 0.2 to 0.6, respectively. Consolidation of molybdenum proceeded only in sulphide postsedimentary minerals (chiefly pyrite). The molybdenum content in pyrite ranges between  $5.6 \cdot 10^{-4}$  and  $1.5 \cdot 10^{-2}\%$  (the degree of consolidation of molybdenum compared with argillite ranges to 7.5). The vanadium content in pyrite is small ranging between  $5 \cdot 10^{-3}$  and  $1 \cdot 10^{-3}\%$  (the degree of consolidation varies between 0.03 and 0.1).