

Р. ПАЛВАДРЕ, А. ЛООГ, Ю. ХАЛДНА,  
В. АХЕЛИК, Р. ТАЛЬКОП

### КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ СВЯЗИ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ В ГРАПТОЛИТОВЫХ АРГИЛЛИТАХ ЭСТОНИИ

В статье [1] рассмотрено разделение аргиллитов двух эстонских месторождений — Маардуского и Тоолсеского — на различающиеся минеральным и химическим составом фракции: слив гидроклонирования, концентрат органического вещества (ОВ), минеральный остаток, чистый пирит, пиритовый концентрат и остаток флотации пирита — и приведена их минералогическая характеристика. Микрокомпоненты (молибден, ванадий и др.) диктионемового сланца изучались и раньше. Так, были высказаны предположения о связи молибдена и ванадия с ОВ [2], о присутствии молибдена в сланце в виде тонкорассеянного сульфидного минерала [3], определены корреляционные связи микрокомпонентов с ОВ и пиритом в пробах из различных скважин [4], исследованы распределение и парагенезис элементов, особенно урана, молибдена и ванадия, в шведских черных сланцах [5].

В настоящем сообщении приведены данные о химическом составе перечисленных выше фракций и на основе их минерального и химического состава изучены распределение и парагенезис в аргиллитах микрокомпонентов, в первую очередь молибдена и ванадия.

Граптолитовые аргиллиты верхнего тремадока распространяются в Северной Эстонии субширотной полосой (рисунок). При изучении фауны граптолитов [9—11] и детальных литологических исследованиях [12—14] выявлены существенные различия фауны и литологического облика разрезов западной и восточной частей полосы распространения аргиллитов. Граптолитовые аргиллиты Маардуского месторождения входят, в основном, в состав пакерортского, а более молодые аргиллиты Тоолсеского — в состав цератописевого горизонта.

Толща Маардуского месторождения по разрезу однородна. Она представлена темно-коричневыми граптолитовыми аргиллитами, в которых встречается тонкорассеянный пирит. Граптолитовая фауна представлена граптолитами рода *Dictyonema*. Толща Тоолсеского месторождения очень пестра. Она сложена граптолитовыми аргиллитами с многочисленными прослоями мощностью от долей миллиметров до нескольких сантиметров кварцевого материала алевритовой размерности и белого аморфного кремнистого материала со спилулами кремневых губок. С этими прослоями, в основном, связаны конкреции и скопления кристаллов пирита, а также антраконитовые конкреции. Для тоолсеских аргиллитов характерен клонографтовый состав граптолитовой фауны, что указывает на их более молодой возраст по сравнению с возрастом маардуских аргиллитов. Различия в возрасте и литологическом составе обуславливают и различия химического состава аргиллитов названных месторождений.

Пробы аргиллитов обрабатывали для определения ванадия фтористоводородной и серной кислотами [6], для определения молибдена фтористоводородной и соляной. Молибден определяли атомно-абсорбционным методом на приборе Pye Unicam SP-1900 (длина волны 313,3 нм, шири-

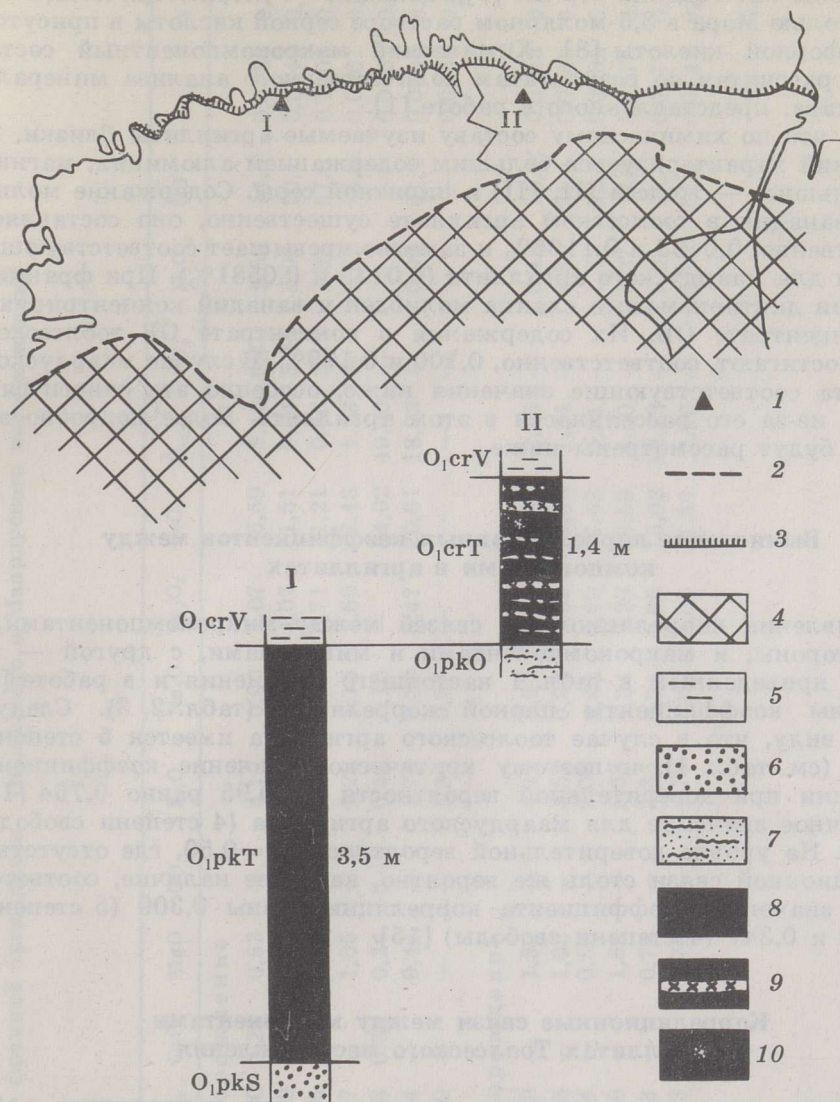


Схема распространения граптолитовых аргиллитов в Северной Эстонии. Условные обозначения: 1 — месторождение фосфоритов (I — Маардуское, II — Тоолсеское); 2 — южная граница распространения граптолитовых аргиллитов; 3 — линия глинта; 4 — площади, где граптолитовые аргиллиты отсутствуют; 5 — глина сланцеватая (варангуская пачка O<sub>1,crV</sub>); 6 — кварцевый песчаник (песок) среднезернистый (суурйэзская пачка O<sub>1,pkS</sub>); 7 — кварцевые алевролиты с прослоями граптолитовых аргиллитов (орасояская пачка O<sub>1,pkO</sub>); 8 — граптолитовые аргиллиты (в западной части площади распространения граптолитовых аргиллитов встречаются отложения табасалуской пачки пакерортского горизонта O<sub>1,pkT</sub>, в восточной — отложения тоолсеской пачки цератописевого горизонта O<sub>1,crT</sub> (Хейнсалу, 1980)); 9 — граптолитовые аргиллиты с прослоями кварцевых алевролитов, в которых встречаются конкреции и скопления кристаллов пирита; 10 — граптолитовые аргиллиты с конкрециями антраконита. Сплошная линия обозначает границу между пакерортским и цератописевым горизонтами, ломаная линия — предполагаемую границу между табасалуской и тоолсеской пачками.



на щели 0,1 мм, расход воздуха 4,5 л/мин, ацетилен 1600 см<sup>3</sup>/мин, высота зоны наблюдения 6,0 мм [7]), ванадий — титриметрическим методом с солью Мора в 3,5-молярном растворе серной кислоты в присутствии фосфорной кислоты [8]. Химический макрокомпонентный состав (табл. 1) рассчитан по результатам количественного анализа минерального состава, представленного в работе [1].

Видно, что по химическому составу изучаемые аргиллиты близки, но маардуский характеризуется большим содержанием алюминия, магния, ОВ и меньшим — железа (II, III) и пиритной серы. Содержание молибдена и ванадия в тоолсеском аргиллите существенно, оно составляет, соответственно, 0,0453 и 0,1105% и заметно превышает соответствующие значения для маардуского аргиллита (0,0143 и 0,0581%). При фракционировании диктионемового сланца молибден и ванадий концентрируются в концентрате ОВ. Их содержания в концентрате ОВ тоолсеского сланца достигают, соответственно, 0,100 и 0,179%. В случае маардуского аргиллита соответствующие значения ниже, особенно это относится к ванадию из-за его рассеянности в этом аргиллите. Более подробно эти вопросы будут рассмотрены ниже.

### Вычисление корреляционных коэффициентов между компонентами в аргиллитах

Для выявления корреляционных связей между микрокомпонентами, с одной стороны, и макрокомпонентами и минералами, с другой — по данным, приведенным в табл. 1 настоящего сообщения и в работе [1], вычислены коэффициенты парной корреляции (табл. 2, 3). Следует иметь в виду, что в случае тоолсеского аргиллита имеется 5 степеней свободы (см. табл. 1), и поэтому критическое значение коэффициента корреляции при доверительной вероятности  $P=0,95$  равно 0,754 [15]. Аналогичное значение для маардуского аргиллита (4 степени свободы) — 0,811. На уровне доверительной вероятности  $P=0,50$ , где отсутствие корреляционной связи столь же вероятно, как и ее наличие, соответствующие значения коэффициента корреляции равны 0,309 (5 степеней свободы) и 0,347 (4 степени свободы) [15].

### Корреляционные связи между компонентами в аргиллитах Тоолсеского месторождения

Молибден имеет существенную положительную корреляцию с ОВ (0,90) и ярозитом (0,77), который, в свою очередь, обнаруживает слабую корреляцию с ОВ (0,63). Слабую отрицательную корреляцию молибден имеет с пиритом (—0,46), в случае тоолсеского аргиллита представляющим собой сравнительно легко отделяемую фракцию. Значительная положительная корреляция наблюдается также между молибденом и ванадием (0,90). Из макрокомпонентов положительную корреляцию с молибденом имеют железо (III) (0,84) и сульфатная сера (0,71).

Ванадий, по сравнению с молибденом, слабее связан с ОВ (0,70) и сильнее с гидрослюдой (0,70). Наряду с гидрослюдой в аргиллите присутствует смешанослойный минерал монтмориллонит-гидрослюда [1], обладающий способностью адсорбировать различные катионы, среди которых характерным является ванадий. Положительную корреляцию ванадий показывает также с ярозитом (0,73). Аналогично корреляционным связям молибдена, имеется слабая отрицательная корреляция ванадия с пиритом (—0,43) и кварцем (—0,41). Поскольку ванадий связан с глинистыми минералами и ярозитом, наблюдаются его корреляционные связи с железом (III) (0,90), сульфатной серой (0,72) и калием (0,70), а также, в некоторой степени, с алюминием (0,63).

## Химический состав фракций аргиллитов Тоолеского и Маардуского месторождений

Фракция	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	CO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	S <sub>нпр</sub>	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>ср</sub>	OB	Mo	V
Тоолеское месторождение															
Исходный сланец	53,77	10,90	0,29	0,53	—	4,13	0,90	1,07	6,59	5,40	0,42	2,86	14,5	0,0453	0,1105
Слив гидроциклонирования	46,46	11,09	0,55	0,91	—	4,66	0,84	4,07	1,51	0,54	3,34	4,06	20,7	0,0545	0,1436
Концентрат OB	24,27	5,05	—	0,25	—	2,53	0,41	3,71	1,21	0,86	2,13	1,98	57,8	0,1008	0,1790
Минеральный остаток	65,37	14,37	—	1,05	—	5,28	1,15	1,60	2,43	1,23	—	3,63	4,2	0,0261	0,1162
Чистый пирит	6,15	0,66	0,33	0,24	0,48	0,40	0,10	—	54,92	49,00	—	—	—	0,0061	0,0128
Пиритовый концентрат	26,24	4,34	—	0,41	—	1,72	0,39	0,47	20,61	18,03	—	0,93	31,4	0,0300	0,0587
Остаток флотации пирита	95,98	2,30	—	—	—	1,38	0,35	—	—	—	—	—	—	0,0060	0,0100
Маардуское месторождение															
Исходный сланец	54,08	12,79	—	1,32	—	4,45	0,97	1,66	3,96	2,35	—	3,42	15,6	0,0143	0,0581
Слив гидроциклонирования	50,64	12,65	—	1,05	—	4,52	0,98	1,50	2,55	1,34	—	3,31	21,8	0,0140	0,0654
Концентрат OB	24,85	5,64	—	0,50	—	2,00	0,44	0,69	1,52	0,91	—	1,48	62,2	0,0252	0,0630
Минеральный остаток	61,63	16,39	—	1,85	—	5,68	1,24	2,20	3,53	1,50	—	4,37	2,0	0,0076	0,0669
Пиритовый концентрат	43,32	8,83	—	0,75	—	3,35	0,75	0,98	15,02	12,73	—	2,07	15,4	0,0179	0,0408
Остаток флотации пирита	64,17	11,33	—	0,78	—	4,75	1,09	1,03	1,86	0,96	—	2,19	12,1	0,0147	0,0321





Коэффициенты парной корреляции между компонентами артилита Маардуского месторождения

Полевой шпат	Гидро-слюда	Хлорит	Пирит	ОВ	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	S	H <sub>2</sub> O <sub>ср</sub>	Mo	V
Кварц	0,19	0,18	-0,05	-0,73	0,86	0,47	0,19	0,66	0,72	0,19	-0,03	-0,05	0,19	-0,55	-0,69
Полевой шпат	0,63	0,60	-0,20	-0,89	0,98	0,84	0,63	0,95	0,97	0,63	-0,14	-0,20	0,63	-0,89	-0,26
Гидро-слюда		-0,87	-0,28	-0,68	0,65	0,95	0,95	0,85	0,80	0,98	-0,20	-0,28	0,99	-0,90	0,52
Хлорит			-0,19	-0,66	0,60	0,87	0,98	0,77	0,74	0,95	-0,10	-0,19	0,92	-0,85	0,42
Пирит				-0,19	-0,27	-0,23	-0,23	-0,25	-0,24	-0,25	0,99	1,00	-0,17	0,15	-0,43
ОВ					-0,91	-0,84	-0,69	-0,89	-0,90	-0,69	-0,26	-0,19	-0,69	0,90	0,25
					SiO <sub>2</sub>	0,85	0,64	0,95	0,97	0,65	-0,13	-0,19	0,65	-0,89	-0,26
					Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,93	0,93	0,97	0,95	0,95	-0,19	-0,27	0,95	-0,98	0,26
					MgO			0,83	0,79	0,99	-0,14	-0,23	0,97	-0,89	0,47
					K <sub>2</sub> O				0,99	0,84	-0,18	-0,25	0,84	-0,98	0,04
					Na <sub>2</sub> O					0,80	-0,17	-0,24	0,80	-0,97	-0,04
					Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						-0,17	-0,26	0,99	-0,90	0,50
										FeO		0,99	-0,18	0,06	-0,39
											S		-0,27	0,15	-0,43
												H <sub>2</sub> O <sub>ср</sub>		-0,90	0,52
													Mo		-0,12
															V



Макрокомпоненты: алюминий имеет положительную корреляцию с магнием (0,90), калием (0,99) и натрием (0,99), магний — с калием (0,88) и натрием (0,86), калий — с натрием (0,98). Железо (III) связано с сульфатной серой (0,93). Кремний с другими макрокомпонентами явной корреляции не имеет.

Минералы: полевой шпат имеет положительную корреляцию с гидрослюдой (0,92). Остальные связи значительно слабее: наблюдается положительная корреляция между глинистыми минералами — гидрослюдой и хлоритом (0,61) — и отрицательная между гидрослюдой и пиритом (−0,54).

### Корреляционные связи между компонентами в аргиллитах Маардуского месторождения

Молибден имеет существенную положительную корреляцию с ОВ (0,90) и отрицательную — с глинистыми минералами — гидрослюдой (−0,90) и хлоритом (−0,85) — и полевым шпатом (−0,89), так как в маардуском аргиллите наблюдается слабое взаимопрорастание ОВ с минеральной частью сланца.

Ванадий находится в более рассеянном виде, поэтому несущественная положительная корреляция наблюдается только между ванадием и глинистыми минералами (коэффициент корреляции ванадия с гидрослюдой 0,52, с хлоритом 0,42).

Макрокомпоненты: железо (III) связано с алюминием (0,95), калием (0,84), натрием (0,80) и магнием (0,99). Кремний имеет положительную корреляцию с другими макрокомпонентами: алюминием (0,85), калием (0,95), натрием (0,97), — что вполне естественно, так как в маардуском аргиллите преобладают глинистые минералы и полевые шпаты. Содержание кварца, соответственно, меньше, чем в тоолсеских аргиллитах, он находится в более рассеянном тонкодисперсном виде (коэффициент его корреляции с полевым шпатом 0,85).

### Сравнение корреляционных связей между компонентами в аргиллитах Тоолсеского и Маардуского месторождений

Молибден имеет явную положительную корреляцию с ОВ в аргиллитах обоих месторождений, как и в шведских глинистых сланцах из среднего кембрия (0,79 при  $r_{\text{крит}}=0,23$  [5]). Корреляционные связи молибдена с ОВ, пиритом и ванадием в аргиллитах на всей площади восточной Эстонии, по данным [4], составляют, соответственно, 0,51—0,40 и 0,74 (при  $r_{\text{крит}}=0,217$ ). Данные об упомянутых корреляционных связях молибдена с пиритом и ванадием совпадают с нашими данными для Тоолсеского месторождения. В маардуском аргиллите пирит находится в более рассеянном виде, и здесь отрицательная корреляция между молибденом и пиритом не наблюдается.

Ванадий в аргиллитах рассмотренных месторождений имеет различные корреляционные связи. Так, в тоолсеском аргиллите его корреляционные связи с ОВ и гидрослюдой одинаковы, а в маардуском, характеризующемся большим содержанием глинистых минералов и значительно меньшим содержанием ванадия, ванадий имеет положительные корреляционные связи только с глинистыми минералами. В аргиллитах обоих месторождений наблюдается слабая отрицательная корреляция ванадия с пиритом и кварцем.

В шведских сланцах из среднего кембрия ванадий имеет положительную связь с ОВ (0,71), а также с никелем и медью (0,86 и 0,79) при  $r_{\text{крит}}=0,23$  [5].

В аргиллитах восточной Эстонии коэффициенты корреляции ванадия с ОВ и пиритом равны, соответственно, 0,71 и −0,61 (при  $r_{\text{крит}}=0,217$ ) [4].



Для маардуского аргиллита характерна явная отрицательная корреляция ОВ с кварцем ( $-0,73$ ), полевым шпатом ( $-0,89$ ), гидрослюдой ( $-0,68$ ) и хлоритом ( $-0,66$ ), чего не наблюдается в случае тоолсеского аргиллита. Для последнего характерна слабая отрицательная корреляция пирита с кварцем ( $-0,47$ ), полевым шпатом ( $-0,65$ ) и гидрослюдой ( $-0,54$ ), в свою очередь, не свойственная маардуским аргиллитам. Эти корреляционные связи легко интерпретировать, учитывая тонкую рассеянность пирита в маардуском аргиллите и тесное взаимопрорастание органической и минеральной частей в тоолсеском аргиллите.

### Выводы

1. Метод фракционирования аргиллитов позволяет изучать корреляционные связи между компонентами, содержащимися в указанных глинистых сланцах.
2. Молибден имеет существенную корреляцию с ОВ; ванадий связан с ОВ и гидрослюдой, оба металла не связаны с пиритом и кварцем.
3. Маардуский аргиллит характеризуется наличием тонких и рассеянных кварца и пирита, тоолсеский — прослоек кварцевого алевролита, с которыми, в основном, связаны конкреции и скопления кристаллов пирита.
4. Органическое вещество граптолитовых аргиллитов Тоолсеского месторождения характеризуется более тесными связями с минеральной частью, чем у органического вещества аргиллитов Маардуского месторождения.
5. Процессы выветривания обуславливают образование ярозита за счет пирита. Возможно, в стадии катагенеза происходит перераспределение молибдена и ванадия в породе и концентрирование их в ярозите.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Палвадре Р., Утсал К., Ахелик В., Халдна Ю. Исследование минерального и химического состава граптолитового аргиллита Эстонии. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 2, с. 162—170.
2. Лоог А. Р. К геохимии нижнего ордовика Эстонии. — Тр. Института геологии АН ЭССР. 1962, X, 273—289.
3. Малдре Я. Я. Молибден в диктионемовых сланцах Северной Эстонии. — Литол. и полезн. ископаемые, 1976, № 5, 94—98.
4. Петерселль В., Минеев Д., Лоог А. О минералогии и геохимии оболочных песчаников и диктионемовых сланцев Северной Эстонии. — Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, 1981, вып. 561, Тр. по геологии, IX, 30—48.
5. Armands G. Geochemical studies of uranium, molybdenum and vanadium in a Swedish alum shale. — In: Stockholm Contributions in Geology, 27, 1972—1973.
6. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., 1966.
7. Хачатурян Е., Талькоп Р. Определение молибдена и ванадия атомно-абсорбционным методом в аргиллитах. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 4, 305—306.
8. Музгин В. Н., Хамзина Л. Б., Золотавин В. Л., Безруков И. Я. Аналитическая химия ванадия. М., 1981, 66—68.
9. Калью Д. Л., Кивимяги Э. К. О распределении граптолитов в диктионемовом сланце Эстонии и разновозрастности его фаций. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1970, 19, № 4, 334—341.
10. Калью Д. Л., Кивимяги Э. К. Зональное расчленение тремадока Эстонии. — В кн.: Граптолиты и стратиграфия. Таллин, 1976, 53—63.



11. Калью Д. Л. О граптолитовых зонах тремадока и аренига Прибалтийской и Московской синеклиз. — В кн.: Граптолиты СССР. Новосибирск, 1974, 31—36.
12. Лоог А. Р., Кивимяги Э. К. Литостратиграфия пакерортского горизонта в Эстонии. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1968, 17, № 4, 374—385.
13. Кивимяги Э. К., Лоог А. Р. Основные типы текстур граптолитовых аргиллитов месторождения Тоолсе. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1972, 21, № 2, 143—147.
14. Хейнсалу Х. Н. Фациальные соотношения верхнетремадокских отложений Северной Эстонии. — Изв. АН ЭССР. Геол., 1980, 29, № 1, 1—7.
15. Jahn W., Vahle H. Die Faktoranalyse und ihre Anwendung. Berlin, 1970.

Представил А. Раукас

Поступила в редакцию  
14. 11. 1983

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР  
г. Таллин  
Тартуский государственный  
университет

R. PALVADRE, A. LOOG, Ü. HALDNA,  
V. AHELİK, R. TALKOP

#### CORRELATIONS BETWEEN COMPONENTS IN ESTONIAN GRAPTOLITIC ARGILLITES

The data about the chemical composition of fractions of Estonian graptolitic argillite (alum shale) have been presented. The coefficients of linear correlation between elements and minerals have been calculated and used for the estimation of respective stochastic relationships. Molybdenum shows strong positive correlation with organic matter, vanadium has positive correlation with organic matter and hydro-mica. Both metals are not bound to pyrite and quartz. Argillites of two deposits in Estonia are compared.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,  
Institute of Chemistry  
Tallinn