

O. KIRRET, R. KOCH, L. RÜNDAL, Ille JOHANNES, Reet TALKOP

VALKLA—TSITRE JA TOOLSE LEIUKOHTADE DIKTÜONEEMAKILDA OMADUSTEST JA KEEMILISEST KOOSTISEST

Meie vabariigi uurijate huvi diktüoneemakilda suhtes pole langenud. Põhjusti on mitmeid, kas või diktüoneemakilda isesüttimise vältimine, kilda kui madala põlemisväärtusega kaustobioliitse kütuse kasutamine ja mitmed temas leiduvad mikroelemendid.

Käesolev artikkel on lühikokkuvõte uurimistöödest, mille tegid Keemia Instituut ja Eesti NSV Geoloogia Valitsuse temaatiline uurimisrühm, et selgitada Toolse ja Valkla—Tsitre leiukohtade diktüoneemakilda mõningaid omadusi ja hajutatud ning haruldaste elementide leidumist kildas. Kirjutis on jatk varem avaldatud artiklitele [1–4].

Uurimistöödeks oli kasutada 9 puursüdamikku (19 proovi) Toolse leukohast ja 13 puursüdamikku (29 proovi) Valkla—Tsitre leukohast. Leiukohtade paremaks iseloomustamiseks puuriti nii lääne—ida— kui ka põhja—lõuna-suunaliselt.

Temaatilisel uurimisrühmalt saadud proovid peenendati keemiliseks analüüsiks vajaliku peenuseni ($-100\ \mu\text{m}$), sellele järgnes keemiline analüüs. Proovides määrati põlemisväärtus, orgaaniline aine, püriitväävli, titaani, vanaadiumi, koobalti, nikli, vase, tsingi, molübdeeni, volframi (ainult Toolse proovides) ja plii sisaldus. Kasutati kolorimeetrilise analüüsi meetodit (titaani, koobalti, molübdeeni ja plii puhul), potentsio-meetrist tiitrimist (vanaadiumi puhul) ja polarograafiat (nikli, vase ja tsingi puhul). Analüüside tulemused on esitatud tabelites 1 ja 2.

1. Orgaaniline aine. Orgaanilise aine sisalduse määramiseks diktüoneemakildas kasutati O. Kirreti, R. Kochi ja L. Ründali valemit:

$$\text{orgaaniline aine} = \frac{Q_p^k - 35.6 S_{\text{pür.}}^k}{8350} 100\%.$$

Q_p^k — põlemisväärtus, k — kuiv, p — kalorimeetriline pomm, 35.6 — tegur, $S_{\text{pür.}}^k$ — püriitväävli sisaldus %-des, arv 8350 — diktüoneemakilda orgaanilise aine põlemisväärtus.

Püriitväävli määramiseks kasutati B. Torpani poolt modifitseeritud Powell-Parri meetodit [5]. Toolse leukoha diktüoneemakilda orgaanilise aine sisalduseks saadi eelnimetatud valemi kasutamisel 10.85%, Valkla—Tsitre leukoha diktüoneemakilda puhul saadi orgaanilise aine sisalduseks 13.5%.

2. Püriitväävel. Väävel on üks enam levinud elemente litosfääri ülemises osas. Väävli klargeks settekivimites hindab A. Saukov 0.5% [6]. Diktüoneemakildas esinevad järgmised seotud väävli liigid: püriit-, sulfiid-, sulfaat- ja orgaaniline väävel. Viimase väävli liigi sisaldus on madal, seda võib arvutuste puhul tähele panemata jätta. B. Torpani modifitseeritud Powell-Parri meetodil määratud andmed püriitväävli sisalduse kohta on toodud tabelleis 1 ja 2.

Tabel I
Valka—Tsitre leiukoha diktioneeamikilda omadustest ja haruldaste ning hajutatud elementide sisaldusest absoluutkuivale ainele arvutatult

Puur- augu nr.	Puurimis- sügavus m	Puurimis- süda- miku pak- sus m	Pöle- mis- väär- tus Q kcal/kg	Orgaa- niline aine %	Püriit- väävel %	g/t kohta							
						Ti	V	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	W
228	9,90—11,35	1,45	1322	14,5	2,68	4120	783	27,6	100	134	680	152	145
239	17,10—19,50	2,40	1199	13,2	3,06	3170	507,5	17,5	87	68	315	147	161
248	17,90—20,00	2,10	1187	12,9	3,46	4275	690	27,3	100	129	222	87,5	207
231	8,00—9,00	1,00	1117	15,0	1,66	2460	499	16,8	204	174	621	228	158
241	7,55—8,00	0,45	1318	15,0	2,05	4115	586	25,0	125	126	421	303	164
310	9,80—11,00	1,20	1067	12,0	1,93	2330	416	17,0	136	160	400	54,2	223
202	11,15—14,10	2,85	1372	15,8	1,56	4062	551	38,7	122	144	628	65,9	438
217	16,95—19,70	2,75	1319	14,5	1,65	3863	566	30,4	120	124	491	411,2	222
225	14,30—16,60	2,30	1185	13,1	2,82	3420	552	17,4	413	140	253	56,3	160,5
230	16,70—19,40	2,70	1185	11,7	4,53	3262	446	24,0	77,5	50	390	38,2	170,5
245	21,85—25,50	3,65	1207	12,8	3,31	3513	693	28,0	107	158	413	73,0	136
301	9,80—11,55	1,75	1125	12,1	3,65	3629	584	27,3	123	115	742	128	235
253	28,40—31,20	2,80	1185	12,8	3,6	2503	435	17,5	157	87	225	280	280
Keskmine:		2,10	1214,5	13,5	2,77	3340,2	562,2	24,2	144	123,8	447	155,7	201,7

Keskmine:

Tabel 2

Toolse leiuokoha diküoneemakilda omadustest ja haruldaste ning hajutatud elementide sisaldusest absoluutkuivale ainele arvutatult

Puur- augu nr.	Puurimis- sügavus m	Puurimis- süda- miku pak- sus m	Põle- mis- vää- rtus Q kcal/kg	Orgaa- niline aine %	Püriti- väävel %	g/t kohta									
						Ti	V	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	W	Pb	
402	15,55—17,40	1,65	1079	11,20	4,05	3267	940	27,3	165	113	42	407			184
434	9,80—11,20	1,40	1134	11,55	4,79	2640	1008	18,4	207	133	78	497			184
438	16,60—19,40	2,80	467	4,71	2,32	3372	580	14,8	128	71	101	138			
438	19,40—20,75	1,35	1173	11,90	5,02	2987	1101	18,4	242	138	117	39,7			214
425	18,20—19,20	1,00	1084	11,62	3,19	2665	893	25,0	165	135	120	294			144
406	27,85—29,65	1,80	1240	13,16	3,95	2464	1041	22,7	193	148	435	200			229
417	23,60—24,10	0,50	1195	12,95	3,19	2360	898		155	115	56	452			142
428	38,55—40,20	1,65	1064	10,99	4,09		1185		58	58	29	404			250
107	14,80—16,40	1,60	841	9,64	1,00	3381	544		164,13	113,9	186	354,1			193
Keskmine:		1,52	1030,8	10,85	3,51	2892	910	21,1	164,13	113,9	129,3	354,1			192,4

Keskmine:

Püriitväävli sisaldus Toolse leiukoha diktüoneemakildas varieerub:

ülemises osas	$0.91 \leq S \leq 5.28\%$
keskmises osas	$S = 0.95\%$ (üks proov)
alumises osas	$3.82 \leq S \leq 6.04\%$

Toolse leiukoha diktüoneemakildas on püriitväävli keskmine sisaldus 3.51%, Valkla—Tsitre leiukoha kildas aga 2.77%.

3. Titaan. Titaan on tüüpiline oksfiilne element. Tema klark litosfääris on 0.6%. Settekivimites (savides ja kiltades) leidub teda keskmiselt 4.300 g tonni kohta [7].

Titaani sisaldus g/t Toolse leiukoha diktüoneemakildas on varieeruv:

kihi ülemises osas	$2335 \leq Ti \leq 3400$
keskmises osas	$Ti = 3500$
alumises osas	$2580 \leq Ti \leq 3060$

Valkla—Tsitre leiukohas varieerub titaani sisaldus g/t järgmiselt:

kihi ülemises osas	$1625 \leq Ti \leq 4120$
keskmises osas	$3000 \leq Ti \leq 4150$
alumises osas	$1766 \leq Ti \leq 4500$

Keskmiseks titaani sisalduseks Toolse leiukoha diktüoneemakildas määrati 2892 g/t, Valkla—Tsitre leiukohas oli see 3340 g/t.

4. Vanaadium. Vanaadium esineb nagu titaangi oksfiilse elemendina litosfääri ülemises osas. Vanaadium on suhteliselt laialt, kuid vähestes hulkades levinud element mitmetes mineraalides, settekivimites, maismaa- ja veetaimedes ning mereloomade organismides, aga ka meremudade koostises $1 \cdot 10^{-2}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ [8].

Vanaadiumi klark savides ja kiltades on 130 g/t [6], mustades kiltades 50—2000 g/t [9].

Keskmine vanaadiumi sisaldus Toolse leiukoha kildas on 910 g/t, Valkla—Tsitre leiukoha kildas 562.2 g/t. Vanaadiumi sisaldus g/t Toolse leiukoha diktüoneemakildas varieerub:

kihi ülemises osas	$268 \leq V \leq 1234$
keskmises osas	$V = 340$ (ühes proovis)
alumises osas	$898 \leq V \leq 1166$

Valkla—Tsitre leiukohas g/t:

ülemises osas	$253 \leq V \leq 655$
keskmises osas	$560 \leq V \leq 756$
alumises osas	$395 \leq V \leq 1072$

Keskmine vanaadiumi sisaldus Toolse diktüoneemakilda leiukohas on 910 g/t, see on 7 korda kõrgem kui settekivimites (savides ja kiltades).

Keskmine vanaadiumi sisaldus Valkla—Tsitre diktüoneemakilda leiukohas on 647 g/t, see on 5 korda kõrgem kui settekivimites (savides ja kiltades).

5. Koobalt. Peale tugevasti väljendatud siderofiilsete omaduste on koobaltil kalkofiilseid omadusi, samuti võib ta olla ka litofiilseks elemendiks. Püriitides (mis tahes päritoluga) sisaldub koobaltit alati enam kui niklit. Püriitides võib ta asendada rauda ja võib kuuluda ka sfaleriitide koostisse. Suurem osa koobaltist sisaldub merelistes setetes. Settekivimites (savides ja kiltades) sisaldub koobaltit 23 g/t [10]. Koobaltit esineb vähesel määral taimedes. Vähestes hulkades on ta väga vajalik element taimesööjate loomadele.

Koobalti sisaldus g/t Toolse leiukoha diktüoneemakildas varieerub:

kihi ülemises osas	$11.7 \leq Co \leq 25$
alumises osas	$18.4 \leq Co \leq 30$

Keskmine koobalti sisaldus Toolse leiukoha diktüoneemakildas on 21.1 g/t, Valkla—Tsitre leiukoha diktüoneemakildas aga 24.2 g/t.

6. Nikkel. Ülemises litosfääri osas on nikkel niihästi kalkofiilse kui ka litofiilse iseloomuga. Väga sageli esineb ta graniitides ja silikaatides. Titaanrauamaagid sisaldavad niklit keskmiselt 300 g/t^[9], raudnikkel-meteoritides on seda aga 84900 g/t. Rootsi Västergötlandi kiltades sisaldub niklit kuni 150 g/t^[10]. Toolse leiukoha diktüoneemakildas varieerub nikli sisaldus järgmiselt:

kihi ülemises osas	$55 \leq \text{Ni} \leq 205$
keskmises osas	$\text{Ni} = 55$
alumises osas	$65 \leq \text{Ni} \leq 265$.

Samas leiukohas on nikli keskmine sisaldus diktüoneemakildas 164.13 g/t, see ületab kuni 8-kordselt nikli klargi settekivimites.

Valkla—Tsitre diktüoneemakildas varieerub nikli sisaldus järgmiselt:

kihi ülemises osas	$25 \leq \text{Ni} \leq 185$
keskmises osas	$92 \leq \text{Ni} \leq 180$
alumises osas	$95 \leq \text{Ni} \leq 210$.

Keskmine nikli sisaldus Valkla—Tsitre diktüoneemakilda leiukohas on 144 g/t, see on 1.3 korda kõrgem nikli sisaldusest settekivimites.

7. Vask. Vask on tüüpiline kalkofiilne element^[9]. Vaske leitakse looduses hajutatult kaunis rohkesti. Settekivimites kohatakse vaske harva. Seda fakti seletatakse asjaoluga, et vaseühendid on kergesti lahustuvad ja seetõttu savimineraalide ja orgaaniliste ainete poolt kergesti adsorbeeritavad^[11, 12]. Vase akumulatsioon on sagedasti seotud orgaaniliste materjalidega, nagu seda on mustad savikildad. Vask on samuti ka biofiilne element, kuuludes taim- ja loomorganismide koostisse. Bituumsed ained ja sapropeelsed setted sisaldavad sagedasti vaske. Mustades kiltades leidub vaske 20—300 g/t^[9]. Toolse leiukoha diktüoneemakildas muutub vase kontsentratsioon järgmiselt:

kihi ülemises osas	$65 \leq \text{Cu} \leq 80$
keskmises osas	$\text{Cu} = 53$
alumises osas	$53 \leq \text{Cu} \leq 160$.

Vase keskmine sisaldus Toolse leiukohas on 113.9 g/t, see on 2.1 korda suurem tema klargest settekivimites (savides ja kiltades). Valkla—Tsitre leiukohas vase sisaldus g/t diktüoneemakildas muutub järgmiselt:

kihi ülemises osas	$15 \leq \text{Cu} \leq 180$
keskmises osas	$75 \leq \text{Cu} \leq 189$
alumises osas	$40 \leq \text{Cu} \leq 172$.

Vase keskmine sisaldus Valkla—Tsitre diktüoneemakilda leiukohas on 123 g/t.

8. Tsink. Tsink kuulub kalkofiilsete elementide hulka, ülemises litosfääri osas on ta ka oksifiilne element. Porsumisel läheb tsink üle lahusesse sulfaadi või kloriidi kujul, migreerudes pealispinnasesse ja põhjavesesse. Porsumise tsoonis võib tsink üle minna sulfiidiks, oksiidiks, karbonaadiks või silikaadiks. Tsink ja teised kalkofiilsed elemendid sadestuvad ja rikastuvad hüdrolüsaatides, eriti aga väävlit sisaldavates šlammides (mudades). Vaatamata sellele et kildad sisaldavad orgaaniliste ainete jääke, on nad tihti rikastunud tšingi ja kaadmiumiga. Nende metallide kontsentratsioon on suurim kohtades, kus eraldub vähesel määral orgaaniliste ainete lagunemisel tekkinud divesiniksulfiidi. Rootsi kambriumi maarjakiltades (keemiliselt koostiselt analoogne diktüoneemakildaga) leitakse tihti sfaleriiti^[13]. Mustades kiltades kõigub tšingi kontsentratsioon 200—1000 g/t^[9].

Toolse leiukoha diktüoneemakildas kõigub tsingi sisaldus järgmiselt:

kihi ülemises osas	$0 \leq \text{Zn} \leq 240$
keskmises osas	$\text{Zn} = 153$
alumises osas	$40 \leq \text{Zn} \leq 730$

Tsingi keskmine sisaldus Toolse leiukoha diktüoneemakildas on 129.3 g/t. Valkla—Tsitre leiukohas tsingi sisaldus g/t muutub diktüoneemakildas järgmiselt:

kihi ülemises osas	$\text{Zn} = 50$
keskmises osas	$190 \leq \text{Zn} \leq 1066$
alumises osas	$175 \leq \text{Zn} \leq 900$

Keskmine tsingi sisaldus Valkla—Tsitre leiukohas on 447 g/t, see on 5.3 korda kõrgem tema klargist settekivimites.

9. Molübdeen. Litosfääri ülemises osas on molübdeeni niihästi oksifiilseid kui ka kalkofiilseid omadusi. Kaukaasia graniitides näiteks on 72% molübdeeni kontsentreerunud põldpagudes [15]. Rohkesti sisaldavad molübdeeni aktsessoorsed mineraalid. Molübdeeni sisaldus Toolse leiukoha diktüoneemakildas kõigub järgmiselt:

kihi ülemises osas	$12.5 \leq \text{Mo} \leq 465$
keskmises osas	$\text{Mo} = 460$
alumises osas	$337 \leq \text{Mo} \leq 792$

Keskmine molübdeeni sisaldus Toolse leiukoha diktüoneemakildas on 354.1 g/t, see on 180 korda kõrgem tema klargist savides ja kiltades. Molübdeeni sisaldus Valkla—Tsitre leiukoha diktüoneemakildas on muutuv:

kihi ülemises osas	$5.6 \leq \text{Mo} \leq 109$
keskmises osas	$18.7 \leq \text{Mo} \leq 542$
alumises osas	$70.9 \leq \text{Mo} \leq 986$

Keskmiseks molübdeeni sisalduseks Valkla—Tsitre leiukoha diktüoneemakildas saadi 155.7 g/t, see on 74 korda suurem molübdeeni klargist settekivimites.

10. Volfram. Volframil on tugevasti väljendatud litofiilsed, kuid nõrgad siderofiilsed omadused. Kalkofiilsus puudub tal täiesti. Litosfääris on volframile iseloomulik oksifiilsus. Volframi klarki võib pidada võrdseks 1.3 g/t [6]. Settekivimites (savides ja kiltades) on tema keskmine sisaldus 2 g/t. Volframi sisaldust uuriti ka Toolse leiukoha diktüoneemakildas. Kolme puuraugu proovides leiti volframi keskmiseks sisalduseks 4.17 g/t, Valkla—Tsitre leiukoha diktüoneemakilda proovides volframi ei määratud.

11. Plii. Litosfääris esineb plii niihästi kalkofiilse kui ka oksifiilse elemendina. Tema klark litosfääris on 16 g/t [6]. Merevees sisalduv plii sadeneb sulfiidina. Pliid sisaldavad mitmed maismaa- ja meretaimed, samuti mitmed mereloomad, näiteks korallid. Settekivimites (savides ja kiltades) hindab A. Saukov plii sisaldust 20 g/t [6]. Diktüoneemakildas esineb plii sfaleriidi koostises. Toolse leiukoha diktüoneemakildas kõigub plii sisaldus g/t järgmiselt:

kihi ülemises osas	$142 \leq \text{Pb} \leq 248$
keskmises osas	$\text{Pb} = 178$
alumises osas	$147 \leq \text{Pb} \leq 212$

Keskmine plii sisaldus Toolse leiukoha kildas on 192.4 g/t, see on 9.7 korda kõrgem tema klargist settekivimites (savides ja kiltades).

Valkla—Tsitre leiukohas on plii sisaldus g/t varieeruv:

kihi ülemises osas	$92 \leq \text{Pb} \leq 370$
keskmises osas	$130 \leq \text{Pb} \leq 640$
alumises osas	$132 \leq \text{Pb} \leq 234$

Keskmine plii sisaldus Valkla—Tsitre leiukohas on 201.7 g/t, see on 10 korda suurem tema klargist settekivimites.

Järeldused

1. Valkla—Tsitre ja Toolse leiukohtade diktüoneemakilda uurimisel saadi täiendavaid andmeid kilda geokeemiliseks ja keemiliseks iseloomustamiseks.
2. Kummagi leiukoha diktüoneemakildale määrati tema põlemisväärtus, orgaanilise aine (kerogeeni), püriitväävli ja mõnede haruldaste ning hajutatud metallide sisaldused.

KIRJANDUS

1. Kirret, O., Gerassimov, N., Tikka, A. Diktüoneema kiltkivi termilisest lagundamisest. — Teaduslik-tehniline kogumik, 10. Tln., 1948, 47—59.
2. Куррет О. Г., Поликарпов Н. К., Луцковская Н. Л., Валдек Р. Г., Эйзен Ю. И. О составе и свойствах диктионемового сланца месторождения Маарду ЭССР. — Изв. АН ЭССР. Сер. техн. и физ.-матем. н., 1957, VI, № 2, 170—183.
3. Kirret, O., Koch, R., Ründal, L. Maardu leiukoha diktüoneemakilda ja temas sisalduva kerogeeni keemilisest koostisest. — ENSV TA Toim. Tehn. ja füüs.-matem. tead. seeria, 1959, VIII, nr. 4, 243—255.
4. Пелекис Л., Пелекис З., Тауре И., Куррет О., Раявее Э. Инструментальный нейтронно-активационный анализ диктионемового сланца Маардуского месторождения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, № 3, 161—164.
5. Torpan, B. ENSV põlevkivi keemilisest koosseisust. Kandidaadidissertatsioon. Tln., 1951, 20—31.
6. Саукос А. А. Геохимия. М., 1975.
7. Minami, E. Selen-Gehalte von europäischen und japanischen Tonschiefern. — Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1935, IV, N. F., 1, N 12, 143.
8. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М., 1957.
9. Krauskopf, K. B. Sedimentary deposits of rare metals. — Econ. Geol. (Fiftieth Anniversary Volume 1905—1955), 1955, Part 1, 411—465.
10. Rankama, K., Sahama, Th. G. Geochemistry. Chicago, 1955.
11. Correns, C. W. Adsorptionsversuche mit sehr verdünnten Kupfer- und Bleilösungen und ihre Bedeutung für die Erzlagerstättterkunde. — Koll. Zt., 1924, 34, 341—349.
12. Harvey, H. W. Recent Advances in the Chemistry and Biology of Sea Water. Cambridge, 1945.
13. Lundegårdh, P. H. Rock composition and development in Central Roslagen, Sweden. — Arkiv Kemi, Mineral Geol., 1946, 23A, N 9.
14. Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре. М., 1956.
15. Студеникова З. В., Глинка М. И., Павленко Л. П. К вопросу о распределении молибдена в интрузионных породах. — Геохимия, 1957, 2, 113—119.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Toimetusse saabunud
13. VI 1986

Содержание кислорода в битумоиде А очень высокое. В его составе преобладают центральные соединения (90,3%), которые препаративной тонкофракционной хроматографией (ТСХ) [4] разделяли на ряд фракций и исследовали качественно (выход 13,70%), в которой сосредоточено основное количество хтеранина и тристеранов. Содержание нейтральных соединений в битумоиде С (2,2%) оказалось недостаточным для разделения препаративной ТСХ.

**О СВОЙСТВАХ И ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ
ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВАЛКЛА-ТСИТРЕ И ТООЛСЕ**

Определены средние значения теплотворности диктионемового сланца обоих месторождений и содержания входящих в его состав компонентов.

	Валкла-Тситре	Тоолсе
Теплотворность, ккал/кг	1214,5	1030,8
Кероген, %	13,5	10,85
Сера пиритная, %	2,77	3,51
Редкие и рассеянные металлы, г/т		
титан	3340,2	2892
ванадий	562,2	910
кобальт	24,2	21,1
никель	144	164,13
медь	123,8	113,9
цинк	447	129,3
галлий	14,3	18,2
вольфрам	—	4,17
свинец	201,7	192,4

О. Kirret, **R. Koch**, L. Ründal, Ille JOHANNES, Reet TALKOP

**CHEMICAL PROPERTIES AND COMPOSITION OF ALUM SHALE
FROM VALKLA—TSITRE AND TOOLSE DEPOSITS**

The heat value and the concentration of kerogen, pyrite sulphur, rare and scattered metals were determined in alum shale from the mentioned deposits.