

*П. ВИНГИСААР, Х. ГУЛОВА,  
Т. КИЙПЛИ, В. ТААЛМАНН*

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ ОРДОВИКА И СИЛУРА ЭСТОНИИ

В предыдущем сообщении (Вингисаар и др., 1979) были обобщены данные о массовом геохимическом материале по карбонатным породам Эстонии. В настоящей работе приведены уточненные данные о содержании микроэлементов в породах ордовика и силура Эстонии (таблица) и дана характеристика их распределения в зависимости от состава пород. Данные незначительно отличаются от опубликованных ранее (Вингисаар и др., 1979, табл. 2), за исключением содержаний фтора, которые в результате систематической ошибки лаборатории оказались заниженными в 3—5 раз. Из вычисления средних содержаний были исключены слабо представленные породы девона, что не обусловило заметных изменений в результатах. Вместе с тем с увеличением количества проанализированных проб повысилась обоснованность результатов, в частности по мергелям, глинистым доломитам и домеритам. Более или менее удовлетворительно охарактеризованными оказались, таким образом, все 11 типов карбонатных пород, а также глины (тип 12), не вошедшие в расчет средних данных. (Типы пород выделены по упрощенной классификации, приведенной на рисунке в нижнем правом углу диаграммы.) Отдельно выделяются данные по двум специфическим глинистым породам, залегающим в среднеордовикских породах Эстонии: прослоям метабентонитов (преимущественно из Северо-Западной Эстонии) и остаточным карстовым глинам, замещающим горючий сланец (сланцевый бассейн, северо-восток республики).

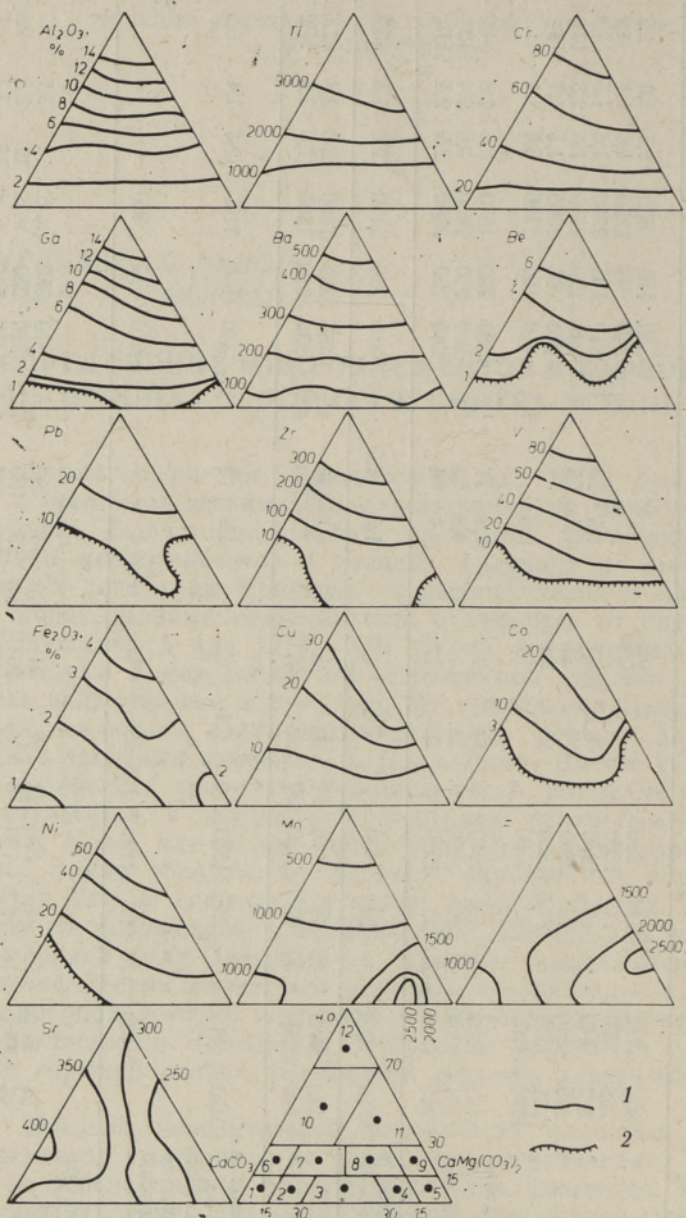
При 99%-ной доверительной вероятности диапазон содержаний микроэлементов в выборках не позволяет разграничивать карбонатные породы на основе средних содержаний малых элементов. Тем не менее выявленные тенденции изменений средних содержаний микроэлементов в разных типах пород имеют закономерный характер и, несомненно, обусловлены природными факторами. Для наглядности средние содержания на треугольных диаграммах кальцит—доломит—нерастворимый остаток приведены в виде изолиний (рисунок). Для этого в центры классификационных ячеек 1—12 вынесены соответствующие значения из таблицы и обычной интерполяцией между этими точками (центрами) проведены изолинии. Для удобства технического исполнения точки и их значения на диаграммах не показаны.

В настоящей статье рассматриваются элементы, обнаруживаемые в карбонатных породах Эстонии полуколичественным спектральным анализом почти постоянно. По характеру изменений эти микроэлементы можно разделить на четыре группы.

Среднее содержание элементов в литологических типах карбонатных пород ордовика—силура Эстонии

Порода	Количество проб	Содержание, г/т											Содержание, %												
		Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Pb	Ga	Zr	Be	Sr	Ba	F	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO							
Известняк (1)*	3803	440		14	880							2,8							350	110	650	1,5	1,0	1,2	
Известняк доломитовый (2)	768	390		14	1300							3,2							340	93	1350	1,6	1,1	4,2	
Доломито-известняк (3)	277	540		19	1200		8,2					4,7		1,5	13				310	105	2050	1,6	1,5	9,9	
Доломит известковый (4)	295	540		18	2800		14					3,6		1,5	25				260	120	2150	1,6	2,5	17	
Доломит (5)	1131	470		17,5	1600		13					5,8							240	95	2000	1,5	1,7	18	
Известняк глинистый (6)	1576	1100		37	1100							7,2		3,6					410	190	1300	3,5	1,4	1,3	
Известняк глинистый доломитовый (7)	471	1300		9	46	1200	5,2	14				9		4,3	27				380	200	1650	3,6	1,8	4,2	
Доломит глинистый известковый (8)	151	1200		23	49	1300	10	22				14,5	11	4,8	33				280	210	2050	3,6	2,4	12	
Доломит глинистый (9)	243	1000		21	44	1700		26				11,5		4,4	44				240	190	2500	2,9	2,4	17	
Среднее содержание элементов в известняках и доломитах (1—9)	8715	640		22	1200		4,4	4,9				4,9		1,2	4,9				340	130	1150	2,0	1,3	5,3	
Мергель (10)	573	2900		42	59	930	13	30				20		17	185				360	330	1400	8,6	2,8	2,6	
Домерит (11)	142	2800		50	63	950	20	39				30		18	190				250	310	1600	7,6	3,2	11,2	
Среднее содержание элементов в карбонатных породах (1—11)	9430	810		25	1200		6,4	6,2				6,2		1,6	18				340	150	1150	2,4	1,4	5,3	
Среднее содержание элементов в карбонатных породах (12)	54	3800		82	84	300	22	80				34		30	390				310	550	н. о.	16	3,7	2,7	
Глина карбонатная (12)	45	3700		18	28	170	6	33				26		15	750				280	250	н. о.	12	3,5	4,4	
Метабентонит	17	2400		660	360	310	27	56				18		15	530				190	510	н. о.	18	3,1	1,7	
Карстовая глина																									
Предел чувствительности анализа		10	10	10	10	3	3	3	1	10	1	10	1	10	1	10	1	100	30	600	0,1	0,1	0,1	0,1	

\* Номер типа породы по рисунку. н. о. — не определялось. Незаполненные ячейки означают, что в трети и большем количестве проб данной выборки элемент определен ниже предела чувствительности, и поэтому средние значения не рассчитывались.



Распределение элементов в карбонатных породах ордовика и силура Эстонии в зависимости от их вещественного состава. (На последнем треугольнике — использованная классификация.) 1 — изолинии содержания (г/т; окислы, %), 2 — предел чувствительности анализа.

I. Al, Ti, Cr, Ga, Ba, Be, Pb, Zr. Содержание этих элементов коррелируется с количеством нерастворимого остатка. Галлий, свинец, цирконий, как правило, так же как и кобальт, отсутствуют в конечных членах ряда доломит—известняк, а в середине ряда они всегда находятся в измеряемом количестве. Вероятно, это обусловлено тем, что переходные разности в ряду доломит—известняк по своему среднему со-

ставу несколько более глинистые. В пользу этого предположения свидетельствует и сравнительно более глинистый состав т. н. первичных доломитов, обогащенных рядом малых элементов ( $S_{2rtVs}$  в табл. 3 — Вингисаар и др., 1979).

II. Fe, Cu, Co, Ni, V. В основном содержание этих элементов коррелируется с содержанием нерастворимого остатка, однако слабая положительная связь имеется еще и между содержанием этих элементов и содержанием доломита. Такая связь вполне возможна, ибо элементы эти являются известными «спутниками» магния, т. к. имеют с последним близкие ионные (двухвалентные ионы) радиусы и изоморфно замещают магний. Очевидно, это далеко не единственное объяснение. Между микроэлементами I и II групп граница довольно условная, о чем свидетельствуют диаграммы Zr, V, Ni.

Внимание привлекает высокое содержание железа в известковых доломитах. Как установлено ранее (Вингисаар, Утсал, 1978), минерал доломит в переходных известково-доломитовых типах пород характеризуется более расширенной решеткой. Это может способствовать вхождению двухвалентного иона железа. Возможно также, что присутствие железа в этих породах затрудняет завершение доломитизации.

III. Mn, F. Наблюдается явная зависимость содержания этих элементов от степени доломитизированности породы, влияние нерастворимого остатка незначительное. Максимум содержания марганца приходится, как и в случае железа, на известковый доломит. Судя по ионному радиусу, двухвалентный марганец может замещать в решетке доломита кальций. Количество фтора увеличивается от известняков до доломитоизвестняков, при дальнейшем увеличении доломитности фтор остается на постоянном уровне — около 2000 г/т. Поскольку с увеличением глинистости несколько повышается содержание фтора, то естественно, максимум фтора обнаруживается в глинистых доломитах.

IV. Sr. Стронций связан с кальцитовой фазой породы, в меньшей мере с глинистой, поэтому максимальные содержания его наблюдаются в глинистых известняках. При доломитизации стронций выщелачивается (Таалманн и др., 1977; Каттай, Вингисаар, 1980).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Вингисаар П., Гулова Х., Кийпли Т., Таалманн В. Вещественный состав палеозойских карбонатных пород Эстонии. — Изв. АН ЭССР. Геол., 1979, 28, 45—51.
- Вингисаар П. А., Утсал К. Р. О породообразующих карбонатных минералах палеозоя Эстонии. — Сов. геология, 1978, 12, 107—115.
- Войткевич Г. В. Краткий справочник по геохимии. М., 1970.
- Каттай В., Вингисаар П. Строение Ахтмеского тектонического нарушения. — Изв. АН ЭССР. Геол., 1980, 29, 55—62.
- Таалманн В. А., Вингисаар П. А., Кийпли Т. К. Геохимические особенности доломитизированных карбонатных пород Эстонии. — В кн.: Опыт изучения вторичных изменений в карбонатных породах Прибалтики и Белоруссии. Таллин, 1977, 8—9.

P. VINGISAAR, H. GULOVA,  
T. KIIPLI, V. TAALMANN

#### MIKROELEMENTIDE JAOTUS EESTI ORDOVIITSIUMI JA SILURI KARBONAATKIVIMITES

Kirjutises on täiendatud ja täpsustatud samade autorite 1979. aastal ilmunud artikli andmeid mikroelementide sisaldusest kivimitüüpide kaupa. Kõiki ainelise koostise põhjal eristatud kivimitüüpe on iseloomustatud piisava arvu poolkvantitatiivsete analüüsidega. On kirjeldatud elementide jaotuse seaduspärasusi, mille alusel elemendid on rühmitatud nelja gruppi.

P. VINGISAAR, H. GULOVA,  
T. KIIPLI, V. TAALMANN

#### DISTRIBUTION OF MICROELEMENTS IN ESTONIAN ORDOVICIAN AND SILURIAN CARBONATE ROCKS

In supplement to the article published in 1979, the authors present additional and more precise data on the distribution of microelements, and fluor in particular, according to rock types, on the basis of semiquantitative spectral analysis. The means of carbonate rocks are represented in the table separately, both in a narrower and wider (together with marls) sense. In the means, the clays occurring only to a small extent in the carbonate rocks, have not been included, viz. ordinary carbonate clays, Middle Ordovician metabentonite (transformed volcanic ash) stratelets and residual clay in karst hollows of shale-kukersite.

The figure illustrates the distribution of some microelements in dependence on the composition of the rock. Al, Ti, Cr, Ga, Ba, Be, Pb and Zr depend on the insoluble residue; in case of Fe, Cu, Co, Ni, V, in addition, a slight connection with dolomite is revealed. The differentiation of the two above-mentioned groups is somewhat conditional owing to transitional elements (Ni, V, Zr). In case of Mn and F, the connection with dolomite is obvious, while Sr correlates with calcite and to a small extent also with the insoluble residue.