

УДК 550.42 : 552.3/5(474.2)

**В. Х. ПЕТЕРСЕЛЛЬ, Ф. И. ЖУКОВ, А. Р. ЛООГ, Ю. А. ФОМИН**

## **ПРОИСХОЖДЕНИЕ ТРЕМАДОКСКИХ КЕРОГЕНСОДЕРЖАЩИХ АЛЕВРОЛИТОВ И АРГИЛЛИТОВ СЕВЕРНОЙ ЭСТОНИИ**

Тремадокские керогенсодержащие алевролиты и аргиллиты Северной Эстонии, или диктионемовые сланцы, залегают узкой полосой, вытянутой в субширотном направлении (до северо-восточно-восточного), вдоль южного берега Финского залива от р. Сясь на востоке до о. Хийумаа на западе на протяжении более 600 км. Восточная и западная границы этого палеобассейна накопления типичных отложений черносланцевой формации еще не оконтурены. В структурном плане сохранившиеся после послетремадокской и более поздних эрозий площади распространения алевролитов и аргиллитов являются северо-восточно-восточным продолжением нижнепалеозойского черносланцевого пояса вдоль южного края апалачиско-каледонской геосинклинальной области [1].

Исследователи неоднократно обращали внимание на специфический минеральный и химический состав керогенсодержащих алевролитов и аргиллитов. Кроме повышенного содержания органического вещества (ОВ) сапропелевой природы, их характеризует высокая концентрация калия и серы, а также высокая неравномерная металлическая нагрузка, представленная широкой гаммой редких и радиоактивных элементов, полиметаллов и других малых элементов [2, 3].

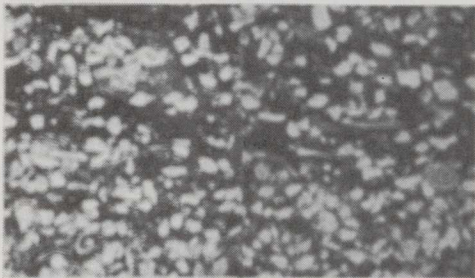


Рис. 1

Обломочный материал в тремадокских керогенсодержащих алевролитах и аргиллитах. Увеличение  $\times 70$

Осадочный генезис рассматриваемых алевролитов и аргиллитов вряд ли вызывает сомнения. Природа же первичных осадков и условия их формирования, на наш взгляд, требуют более тщательного и многостороннего изучения. Все больше накапливается фактического материала, свидетельствующего в пользу мнения о глубинном источнике металлической нагрузки во время осадконакопления.

Детальными микроскопическими исследованиями установлено, что в керогенсодержащих алевролитах и аргиллитах присутствует тонкозернистый обломочный материал, содержание которого непостоянно

— от единичных зерен до целых, хотя и маломощных (2—6 мм), прослоек [4]. Минералогически этот обломочный материал представлен кварцем и калиевым полевым шпатом, реже биотитом. В прослойках кристаллокласты калишпата призматической формы нередко ориентированы поперечно по отношению к слоистости (рис. 1). Форма обломочного материала, его свежесть и степень окатанности, а также отсутствие ориентировки обломочного материала в породе свидетельствуют о туфогенной природе по меньшей мере части кластического материала.

Считается, что вулканическая деятельность была источником очень тонкого вулканического пепла, который послужил исходным материалом для образования не менее 10 % глинистой составляющей монтмориллонит-гидрослюдистого состава аргиллита [5]. Для выяснения источника происхождения серы и малых элементов в керогенсодержащих алевролитах и аргиллитах несомненный интерес представляет изотопный состав их серы.

В настоящей работе изучали изотопы пиритной серы из двух разрезов керогенсодержащих алевролитов и аргиллитов — из скв. F-25 в окрестностях г. Хаапсалу (Западная Эстония) и скв. 938 в южной части Тоолсекого месторождения фосфоритов (Восточная Эстония). Исследовали также пирит из пирит-сфалерит-галенитового прожилка мощностью до 1—2 мм, залегающего в керогенсодержащих алевроли-

#### Определения $C_o$ , $FeS_2$ и $\delta^{34}S$ (пиритной) в тремадокских керогенсодержащих алевролитах и аргиллитах Северной Эстонии

Проба для определения $C_o$ и $FeS_2$	Глубина отбора, м	Содержание, %		Проба для определения $\delta^{34}S$	Глубина отбора, м	$\delta^{34}S$ , ‰	
		$C_o^*$	$FeS_2$				
Скважина F-25	736	87,9—89,0	22,6	1,67	25—1	88,0	+1,6
					25—2	88,5	-8,7
	737	89,0—90,0	16,9	9,94	25—3	89,1	-2,4
					25—4	89,6	-3,4
	738	90,0—91,0	19,2	4,28	25—5	90,4	-7,2
					25—6	90,8	-8,8
	739	91,0—92,0	22,0	3,15	25—7**		
					25—8**		
	740	92,0—93,0	24,1	1,54	25—9	92,8	-3,8
					25—10	92,8	-6,1
	741	93,0—94,0	15,0	13,39	25—11	93,4	+0,1
					25—12	93,9	+2,9
Скважина 938	541	30,35—30,55	14,0	1,99	938—1	30,4	-14,6
					938—2	30,5	-6,1
	542	30,55—30,90	3,9	5,82	938—3**		
					938—4	30,6	-6,1
	543	30,90—31,15	15,4	1,70	938—5	30,8	+1,3
					938—6	31,1	-16,1
	544	31,15—31,70	11,5	5,05	938—7**		
					938—8	31,4	-3,3
	545	31,70—31,90	15,2	1,70	938—9	31,5	-3,8
					938—10**		
				938—11	31,7	-2,2	
Скважина K-11	—	—	—	11—3	77,3	-3,6	

\* Содержание условного ОВ определено как разница между потерями при прокаливании и серой.

\*\* В пробах пирит находится в тонкорассеянном состоянии, поэтому выделить его не удалось.

Примечание. Анализы выполнены: определение  $C_o$  и  $FeS_2$  в пробах 736—741 — в ИХ АН ЭССР, в пробах 541—545 — в УГ ЭССР, определение  $\delta^{34}S$  — в ИГФМ АН УССР.



тах и аргиллитах согласно сланценоности, из скв. 3, расположенной примерно на километр севернее кольцевой структуры Кярдла на о. Хийумаа.

Мономинеральные пириты отбирали из обогащенных пиритом и терригенным материалом маломощных прослоев (0,5—10 мм, редко больше). Если прослоев не было, пробы отбирали из рассеянной вкрапленности пирита на плоскостях напластования. Одновременно с отбором проб для выделения мономинерального пирита керогенсодержащие алевролиты и аргиллиты опробовали методом пунктирной борозды для определения валового содержания пирита и ОВ. Подготовку проб мономинерального пирита для анализа проводили по распространенной методике окисления моносulfидов при высоких температурах твердыми оксидами, анализ — масс-спектрографическим методом [6]. Результаты этих исследований представлены в таблице и на рис. 2.

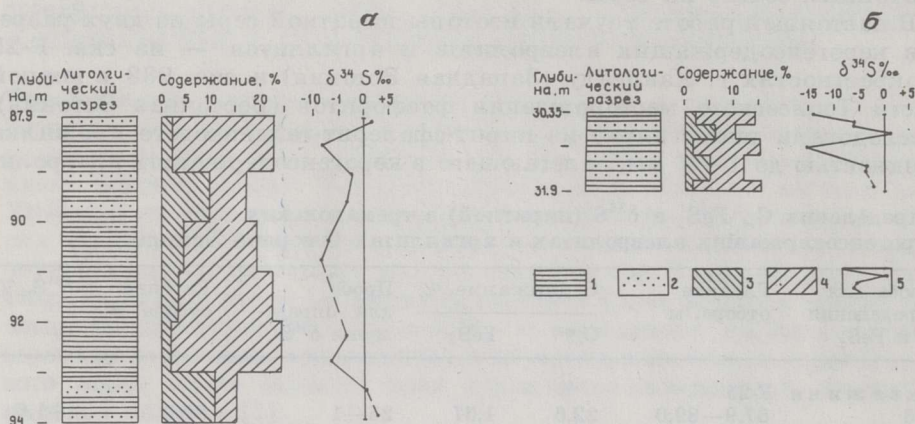


Рис. 2

Характер распределения  $\delta^{34}\text{S}$  в тремадокских керогенсодержащих алевролитах и аргиллитах: а — скв. F-25, б — скв. 938. 1 — аргиллиты и алевролиты, 2 — прослой пиритсодержащих алевролитов, нередко песчанистых, 3 — содержание пирита, %, 4 — содержание ОВ, %, 5 — изотопный состав серы  $\delta^{34}\text{S}$ , ‰.

Несмотря на то, что пробы для анализа мономинерального пирита и пробы для определения валового содержания пирита и ОВ отобраны по разным методикам и в различных интервалах керна и оттого, строго говоря, не сопоставимы, можно выявить некоторые общие закономерности. Изотопный состав пиритной серы в нижних частях разреза пачки керогенсодержащих алевролитов и аргиллитов достаточно близок к метеорному стандарту. В этой части разреза отмечено также наибольшее содержание превращенного в монтмориллонит-гидрослюда тонкого вулканического пепла [5]. Выше по разрезу наблюдается тенденция к обогащению легким изотопом серы более богатых ОВ и более бедных пиритом слоев алевролитов и аргиллитов. При этом значения  $\delta^{34}\text{S}$ , близкие к метеорному стандарту, отмечаются и для верхней половины разреза пачки керогенсодержащих алевролитов и аргиллитов. Исключением является самая верхняя по разрезу проба из скв. F-25. Она отобрана в непосредственной близости от послетремадокской поверхности перерыва в осадконакоплении, где, возможно, на изотопный состав серы повлияла морская вода в более поздних процессах литогенеза.

Проведенные в работе 19 определений изотопного состава пиритной серы дают достаточно широкие пределы вариации  $\delta^{34}\text{S}$  — от +2,9



до  $-16,1$  ‰. Однако распределение значений этого показателя носит явно дискретный характер.

$\delta^{34}\text{S}$ , ‰	Количество проб	Процент проб
$-16,1 \dots -14,6$	2	10,5
$-8,8 \dots -6,1$	6	31,6
$-3,8 \dots +2,9$	11	57,9

Около 58 % проб характеризуется близким к метеорному стандарту изотопным составом  $\delta^{34}\text{S}$  ( $+2,9 \dots -3,8$  ‰). Не оспаривая общего вывода об участии в процессе рудообразования биогенной осадочной сульфидной серы и серы восстановленных морских сульфатов, мы предполагаем также возможность достаточно интенсивного привноса глубинной серы поствулканическими растворами. Эти глубинные растворы были и основным источником привноса в бассейн осадконакопления тяжелых металлов и других малых элементов. Предполагается, что глубинная сера служила главным источником пиритной серы, а также сульфидов тяжелых металлов. За счет гидротерм и вулканизма температура в бассейне была повышенной, и там сформировалась специфическая обогащенная микроэлементами и другими компонентами среда, что благоприятствовало созданию оптимальных условий для бурного развития микро-, а частично и макроорганизмов, а также накоплению сапропелевой составляющей в керогенсодержащих алевролитах и аргиллитах.

Повышенная вариабельность изотопного состава серы сульфидов, и в частности тенденция к его облегчению до  $-16,1$  ‰, обусловлена и некоторыми особенностями вещественного состава изученных проб, которые способны влиять на значение валового  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов. Это: 1. Переменное содержание сульфидов с невыясненным изотопным составом серы. В участка замещения их более поздними сульфидами в виде секущего оруденения [3] образуются минералы со смещенным соотношением изотопов  $^{32}\text{S}$  и  $^{34}\text{S}$ . Как показали микроскопические исследования, явления наложенной сульфидной минерализации в диктионемовых сланцах нередки (рис. 3).

а

б

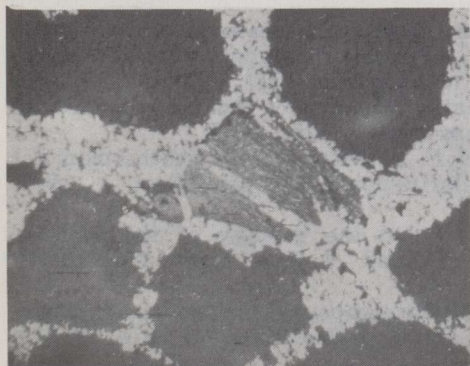


Рис. 3

Прослой сульфидизированного алевролитистого песчаника в тремадоских керогенсодержащих алевролитах и аргиллитах Западной Эстонии: а — сульфидизация песчаника (отраженный свет, увеличение  $\times 40$ ), б — развитие марказита по ранним сульфидам (отраженный свет, увеличение  $\times 90$ )

2. Сложный полиметаллический состав сульфидов в некоторых случаях [3], которые могут различаться по величине  $\delta^{34}\text{S}$ . Например, согласно данным [7], фракционирование изотопов серы в системе пирит—сфалерит—галенит при температуре  $100-150$  °C может при-



вести к обогащению изотопом  $^{32}\text{S}$  галенита относительно пирита на 6—7 %.

3. Признаки переотложения сульфидов. В условиях деятельности поверхностных кислородных вод, способных растворять часть серы в виде сульфид-иона с утяжеленным изотопным составом, в переотложенных сульфидах произойдут относительные увеличения доли  $^{32}\text{S}$ .

Наличие площадей или зон палеовулканической деятельности в до- и тремадокское время однозначно пока не доказано. На наш взгляд, из известных в настоящее время палеовулкаников такими являются Кярдлаская кольцевая структура в начальных стадиях развития [7], а также приблизительно сходная с ней кольцевая структура кембрийского возраста в Западной Финляндии [8]. Признаки вулканической деятельности, правда более молодого девонского возраста, установлены также в пределах Мишиногорской структуры на западе Ленинградской области [9]. Несомненно, обнаружение этих предполагаемых палеовулкаников, погребенных под мощными послетремадокскими отложениями или в пределах акватории Балтийского моря, — крайне сложная задача, для решения которой требуются специальные многосторонние исследования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gee D. G., Karis L., Kumpulainen R., Thelander T. A summary of Caledonian front stratigraphy, northern Jämtland, southern Västerbotten, central Swedish Caledonides // GFF. — 1974. N 96. P. 389—397.
2. Лоог А. Р. К геохимии нижнего ордовика Эстонии // Тр. / Ин-т геол. АН ЭССР. — Таллин, 1962. Вып. 10. С. 273—289.
3. Петерселль В., Минеев Д., Лоог А. О минералогии и геохимии оболочковых песчаников и диктионемовых сланцев Северной Эстонии // Уч. зап. Тартуского гос. университета. — Тарту, 1981. Вып. 561; Тр. по геологии, IX. С. 30—48.
4. Кивимяги Э. К., Лоог А. Р. Основные типы текстур граптолитовых аргиллитов месторождения Тоолсе // Изв. АН ЭССР. Хим., Геол. — 1972. Т. 21. № 2. С. 143—147.
5. Утсал К., Кивимяги Э., Утсал В. О методике исследования и минералогии граптолитового аргиллита Эстонии // Уч. зап. Тартуского гос. университета. — Тарту, 1982. Вып. 527; Тр. по геологии, VIII. С. 116—138.
6. Устинов В. И., Гриненко В. А. Прецизионный масс-спектрометрический метод определения изотопного состава серы. — М., 1965.
7. Smith J. W., Doolan S., McFarlane E. F. A sulfur isotope geothermometer for the trisulfide system galena-sphalerite-pyrite // Chem. Geol. — 1977. Т. 83. N 19.
8. Lauren L., Lehtovaara F., Boström R. On the geology of the circular depression at Söderfjärden, western Finland // Geol. Surv. Finland. — 1978. N 297. P. 5—38.
9. Шмаенок А. И., Тихомиров С. Н. Мишиногорская взрывчатая структура в районе Чудского озера // Докл. АН СССР. — 1974. Т. 219. С. 701—703.

Представил А. В. Раукас

Управление геологии Эстонской ССР  
г. Таллин

Поступила в редакцию  
27.05.1986

Тартуский государственный университет

**ORIGIN OF TREMADOC KEROGEN-BEARING SILTSTONES  
AND ARGILLITES OF NORTH ESTONIA**

Kerogen-bearing siltstones and argillites (dictyonema shale) are of sedimentary origin. They are characterized by a high content of sapropelic organic matter, K and S as well as by an extremely heterogeneous distribution of rare and radioactive elements.

19 determinations of isotope composition of sulfur showed a relatively wide range of  $\delta^{34}\text{S}$  (+2.9...-16.1 ‰). However, the distribution of this indicator seems to be of a discrete character. About 58 % of the samples have isotope composition similar to meteoric standard ( $\delta^{34}\text{S}$  +2.9...-3.8 ‰). On the basis of a generally accepted standpoint about the participation of biogenic sedimentary sulfide sulfur and the sulfur of restored marine sulfates in ore formation, we do not exclude the potential significant flux of abyssal sulfur by postvolcanic solutions. The abyssal solutions serve as the main source of heavy metals influx into the sedimentary basin.

*Board of Geology of the Estonian SSR  
Tallinn*

*Tartu State University*