

Э. М. ПУККОНЕН

## МАКРОЭЛЕМЕНТЫ И МАЛЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ГРАПТОЛИТОВОМ АРГИЛЛИТЕ ЭСТОНИИ

В северной части Эстонии, от о. Хийумаа до г. Нарва, распространена толща тремадокских темно-коричневых граптолитовых аргиллитов (диктионемовых сланцев) тюрисалусской свиты. В пределах материковой части территории ее мощность постепенно уменьшается с запада на восток от 7 до 1 м. К западу, на островах, мощность сокращается более резко: на о. Хийумаа она в основном не превышает 1 м (рис. 1).

Изучение химического состава граптолитовых аргиллитов началось в середине прошлого столетия. А. Купфер охарактеризовал содержание макрокомпонентов в образцах из обнажения Онтика и обнажения близ Таллинна [1]. Позже в ряде работ был описан макрокомпонент-

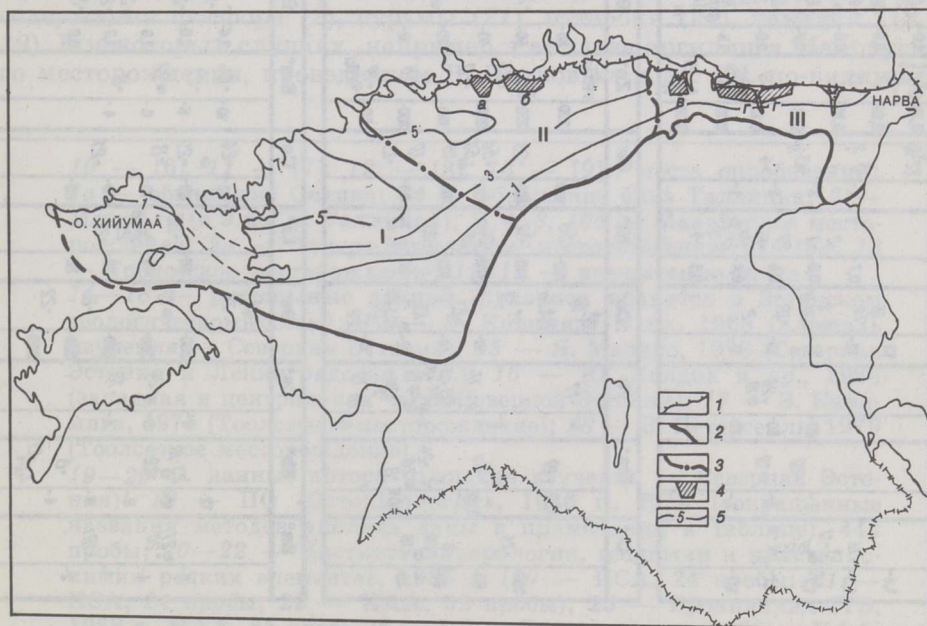


Рис. 1  
Схема распространения граптолитовых аргиллитов Эстонии: 1 — глинт, 2 — линия выклинивания тюрисалусской свиты, 3 — границы геохимических зон (зоны: I — западная, II — центральная, III — восточная), 4 — месторождения фосфоритов (а — Маардуское, б — Тситре-Валклаское, в — Тоолеское, г — Азериское), 5 — изобахиты, м

H <sub>exp</sub>	Be°	B°	C <sub>exp</sub>	N <sub>exp</sub>	O <sub>exp</sub>	Na	Mg	Al	Si	P	S <sub>1</sub>	S <sub>exp</sub>	K	Ca	Sc°	Tl	V°
1,4			13		72	0,20	1,0	8	25	0,14	6	0,8	7	2,7	16	0,6	
1,3	15		12		72	0,18	0,9	10	15	0,13	7	0,7	16	1,4	-8	-9	1200
1,2	20		11	0,7	71	0,16	0,8	4	10	0,12	5	0,6	10	0,24	0,5	0,14	1000
1,1	10	20	10	0,5	71	0,14	0,7	2	5	0,11	4	0,5	10	0,19	0,4	0,16	800
1,0	2	70	9	0,3	71	0,12	0,6	6	16	0,10	3	0,4	10	0,23	0,4	0,19	600
				0,3	71	0,10	0,5	5	22	0,09	2	0,3	10	0,16	0,3	0,19	400
				0,3	71	0,08	0,4	5	112	0,08	1	0,2	10	0,16	0,3	0,19	20
				0,3	71	0,06	0,3	5	112	0,08	1	0,2	10	0,16	0,3	0,19	13

Cr°	Mn°	Fe	Co°	Ni°	Cu°	Zn°	Ga°	As°	Se°	Br°	Rb°	Sr°	Y°	Zr°	Nb°	Mo°	Ag°
100	0,03	17	30	160	160	300	80	90			200		50	380		406	
80	0,02	24	24	140	140	250	60	80			130		40	330		17	17
60	0,01	14	21	120	120	200	40	80			120		30	170		38	21
40		10	21	100	100	150	20	70			110		20	160		20	19
		10	21	80	80	100	0	60			100		10	150		10	19
		10	21	50	50	50		60			100		10	140		8	24
		10	21	50	50	50		60			100		10	130		8	24

Sn°	Sb°	Ce°	Ba°	La°	Ce°	Sm°	Eu°	Tb°	Yb°	Lu°	Hf°	Ta°	W°	Pb°	Th°	FeS <sub>2</sub>
5	12	8	530	50	80	10	2,4	1,4			5	1,0	5	200		78
4	10	5	300	40	80	8	2,0	1,2			4	0,8	4	180		13
3	8	4	300	30	70	6	1,6	1,0			3	0,6	3	160		28
2	6	4	340	30	60	4	1,2	0,8			2	0,4	2	140		17
	4	4	320	20	50		0,8	0,6			1	0,4	1	120		3
	4	4	300	20	50		0,8	0,6			0	0,2	0	100		10

Рис. 2

Средние содержания химических элементов по данным исследований, проведенных в различных лабораториях (большая точка соответствует вероятному среднему содержанию,\* —  $\times 10^{-4}$ ), %. 1—13 — опубликованные данные (1 — [1], 2 — [2], 3 — [3], 4 — [4], 5 — [10], 6 — [13], 7 — [5], 8 — [11], 9 — [12],

ный состав аргиллита, а также элементный состав его органического вещества [2—9]. Малые элементы рассматривались меньше, причем в основном при изучении аргиллита различных месторождений фосфоритов [9—12], а не для всей площади распространения аргиллитов в Северной Эстонии [13]. Кроме того, в Эстонском геологическом фонде хранится ряд рукописных отчетов, в которых приводится химический состав граптолитовых аргиллитов (рис. 2, 14—18).

В ходе изучения металлоносности граптолитовых аргиллитов Эстонии в Таллиннской геологической партии (ПО «Эстонгеология») в течение последних пяти лет накопилось много новых данных о химическом составе этих пород (рис. 2, 19—29).

Использование всех перечисленных выше материалов дало возможность определить (вероятный) средний состав макроэлементов и малых элементов в граптолитовом аргиллите Эстонии. На рис. 2 приведены как опубликованные данные, так и рассчитанные (определенные как среднее арифметическое) значения содержания химических элементов, полученные при обработке фактического материала из рукописных отчетов и данных анализов из коллекции автора. Видно, что значения средних содержаний варьируют, причем часто в больших пределах. Безусловно, в какой-то мере это следствие неравномерного распределения элементов по площади. Однако нет сомнения и в том, что имеют место систематические ошибки в некоторых анализах. Например, завышено содержание органического кислорода и занижено — кальция в данных, приведенных А. Купфером (рис. 2, точки 1а и 1б), завышено содержание натрия в пробах О. Киррета и др. (точки 3 и 4), кобальта — в определениях Института химии АН Эстонской ССР (5а, 5б и 16), рублия — по данным нейтронно-активационного анализа (8), циркония (20, 24), тория (23), марганца (19), занижены содержания фосфора (2), сурьмы (21), иттербия (24), ванадия (13 и 19). В некоторых случаях, например в анализе аргиллита Маардуского месторождения, проведенном В. Ивановым и др. [6], по-видимому,

---

10 — [6], 11 — [7], 12 — [8], 13 — [9]; места опробований: 1а — обнажение Онтика; 1б — обнажение близ Таллинна; 2 — Мяэюла (в 9 км от Таллинна); 3, 4, 8, 10б — Маардуское месторождение; 5а — Тситре-Валклаское месторождение; 5б, 10а, 13 — Тоолсеское месторождение; 11, 12 — неизвестные места.

14—18 — рукописные данные (рукописи хранятся в Эстонском геологическом фонде): 14 — Э. Кивимяги и др., 1968 (площадь изучения — Северная Эстония); 15 — Я. Малдре, 1978 (Северная Эстония и Ленинградская обл.); 16 — Ю. Халдна и др., 1984 (западная и центральная часть Северной Эстонии); 17 — Э. Кивимяги, 1975 (Тоолсеское месторождение); 18 — В. Петерсель, 1979 (Тоолсеское месторождение).

19—29 — данные автора (площадь изучения — Северная Эстония): 19 — ПО «Эстонгеология», 1986 г., ПСА (сокращенные названия методов анализа даны в примечании к таблице), 444 пробы; 20—22 — Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, 1985 г. (20 — ПСА, 24 пробы; 21 — КСА, 24 пробы; 22 — НАА, 32 пробы); 23 — Бронницкая ГГЭ, 1988 г., НАА, 65 проб; 24 — ПГО «Латвгеология», 1988 г., НАА, 19 проб; 25 — ПГО «Севукргеология», 1987 г., АА, 72 пробы; 26 — ПГО «Невское» (Ленинград), РСА (26а — 1987 г., 67 проб, 26б — 1984 г., 122 пробы); 27, 28 — ПО «Эстонгеология», 1987 г. (27 — РСА, 229 проб, 28 — Х, АА: сера общая — 108 проб, фосфор — 135 проб, фтор — 99 проб, калий — 127 проб, железо общее — 99 проб, железо сульфидное — 63 пробы, цинк — 145 проб, марганец — 15 проб); 29 — Институт химии АН ЭССР, 1986, X, 37 проб

имеет место малая представительность пробы, поскольку приведенные содержания алюминия, кремнезема и титана маловероятны, а в то же самое время аналогичные сведения для тоолесского аргиллита не вызывают сомнений. Среднее содержание кальция по данным разных авторов варьирует в широких пределах. Однако по результатам количественного спектрального анализа содержание кальция в аргиллите довольно выдержанное и составляет в среднем 0,5 %. Столь же низкие содержания кальция (0,7 %) определены в квасцовых сланцах Швеции в районе Биллингена [14]. Предлагаемое среднее содержание цинка — 45 г/т (рис. 2, точка 28a) — вычислялось по медиане,

Состав макроэлементов и малых элементов в тремадокском граптолитовом аргиллите Эстонии (\* —  $\times 10^{-4}$ )

Элемент	Кларк в сланцах [17], %	Среднее содержание по данным из коллекции автора	Метод анализа	Число исследований в различных лабораториях	Содержание, %		Коэффициент концентрации	Особенности распределения по зонам		
					Пределы колебания	Вероятное среднее		I	II	III
H <sub>орг</sub>	0,40	1,16	X	7	0,4—1,6	1,2	3,0		+	—
Li	66*	<20*	ПСА	2	(10—27)*	17*	0,26			
Be	3,0*	2,8*	ПСА	2	(1,0—6,0)*	2,8*	0,93			
B	100*	75*	ПСА	2	(30—150)*	75*	0,75			
C <sub>орг</sub>	1,2	10,9	X	7	5,6—14,1	10,9	9,08	+		—
N <sub>орг</sub>	0,0545	0,5	X	7	0,3—0,6	0,4	7,34			
O <sub>орг</sub>	—	—	—	6	1,8—3,8	2,7	—			
F	0,074	0,144	X	1	0,064—0,460	0,144	1,95		—	+
Na	0,98	0,13	ПСА	10	0,04—0,28	0,11	0,11			
Mg	1,50	0,6	ПСА	11	0,3—7,7	0,8	0,53			
Al	8,65	5,3	ПСА	11	4,2—9,5	6,4	0,74		+	—
Si	27,5	—	—	9	19,0—28,0	23,8	0,87			
P	0,07	0,13	X	6	0,02—0,86	0,13	1,86		—	+
S <sub>t</sub>	0,24	3,2	X	6	1,4—6,3	3,2	13,33		—	+
S <sub>орг</sub>	—	—	—	5	0,2—0,8	0,5	—			
Cl	180*	—	—	1	—	280*	1,56			
K	2,70	6,2	X	12	2,4—8,0	6,2	2,30			—
Ca	2,00	0,5	ПСА	10	0,2—14,4	0,5	0,25			+
Sc	13*	10,9*	НАА	6	(3—15)*	11*	0,85			
Ti	0,35	0,41	ПСА	9	0,17—0,69	0,41	1,17			
V	130*	930*	X	8	(210—1910)*	910*	7,00		—	+
Cr	90*	50*	ПСА	4	(27—89)*	50*	0,56			
Mn	0,08	0,014	АА, НАА	6	0,0084— 0,0230	0,0140	0,18			
Fe	4,80	4,0	X	13	2,2—9,3	4,1	0,85		—	+
Co	19*	12*	ПСА, НАА	8	(4,1—49)*	12*	0,63			
Ni	68*	85*	ПСА	5	(24—300)*	120	1,76		—	+
Cu	45*	88*	ПСА	4	(15—290)*	110*	2,44			
Zn	95*	45*	X	4	(<25—7100)	45*	0,47			
Ga	19*	15*	ПСА	2	(7—25)*	15*	0,79		+	—
Ge	1,6*	1,5*	КАСА	1	(<1,5—2,4)*	1,5*	0,94			
As	13*	70*	ПСА	2	(10—350)*	70*	5,38		—	+
Se	0,5*	2,6*	ПСА	2	(1,5—8,0)*	2,6*	5,20			
Br	4,0*	3,4*	НАА	2	(1,1—7,3)*	3,4*	0,85			
Rb	140*	110*	ПСА	5	(42—137)*	110*	0,79			—
Sr	300*	70*	ПСА	4	(39—192)*	70*	0,23			+
Y	26*	37*	ПСА	4	(11—119)*	37*	1,42			+
Zr	160*	170*	ПСА, ПСА	5	(123—373)*	170*	1,06			+
Nb	11*	24*	ПСА	2	(5—44)*	24*	2,18			—
Mo	2,6*	180*	ПСА	8	(3—1990)*	180*	69,2		—	+

Состав макроэлементов и малых элементов в тремадокском граптолитовом аргиллите Эстонии (\* —  $\times 10^{-4}$ )

Элемент	Кларк в сланцах [17], %	Среднее содержание по данным из коллекции автора	Метод анализа	Число исследований в различных лабораториях	Содержание, %		Коэффициент концентрации	Особенности распределения по зонам
					Пределы колебания	Вероятное среднее		
Ag	0,07*	0,7*	ПСА	4	(0,11—2,46)*	0,7*	10,0	— +
Cd	0,3*	—	—	1	(1,0—6,2)*	2,9*	9,67	
Jn	0,1*	<1,6*	ПСА	1	—	<1,6*	—	
Sn	6,0*	4,6*	ПСА	3	(2,5—14)*	4,6*	0,77	
Sb	1,5*	10*	НАА	5	(<2—100)*	10*	6,67	
Cs	5,0*	5,0*	НАА	2	(1,7—6,9)*	5,0*	1,00	
Ba	580*	370*	ПСА	4	(150—690)*	370*	0,64	
La	92*	40*	НАА	5	(13—140)*	40*	0,43	
Ce	59*	85*	НАА	4	(53—170)*	85*	1,44	
Nd	24*	8,4*	НАА	1	(<0,5— —18,3)*	8,4*	0,35	
Sm	6,4*	6,8*	НАА	4	(<0,06— —20,8)*	6,8*	1,06	
Eu	1,0*	1,4*	НАА	5	(0,66—5,02)*	1,4*	1,40	
Gd	6,4*	<10*	ПСА	1	(<10—15)*	<10*	—	
Tb	1,0*	1,2*	НАА	4	(0,39—2,80)*	1,2*	1,20	
Dy	4,6*	<6*	ПСА	1	(<6—15)*	<6*	—	
Ho	1,2*	<6*	ПСА	1	(<6—10)*	<6*	—	
Er	2,5*	<4*	ПСА	1	(<4—10)*	<4*	—	
Yb	2,6*	2,7*	НАА	5	(0,9—10)*	2,7*	1,03	
Lu	0,7*	0,7*	НАА	4	(0,3—2,3)*	0,7*	1,00	
Hf	2,8*	3,3*	НАА	3	(2,3—6,1)*	3,3*	1,18	
Ta	0,8*	,8*	НАА	3	(0,5—1,2)*	0,8*	1,0	
W	1,8*	0,9*	НАА	2	?	?	—	
Re	$7 \cdot 10^{-8}$	0,10*	X	1	(<0,02— —1,33)*	0,10*	143	— +
Au	$n \cdot 10^{-7}$	0,03*	НАА	3	(<0,02— —0,25)*	0,03*	10	
Hg	0,66*	—	—	1	(0,72—1,06)*	0,84*	1,27	
Tl	1,4*	15*	КСА	1	(2,8—27,5)*	15*	10,7	
Pb	20*	140*	ПСА	6	(28—1050)*	140*	7,0	
Bi	$9 \cdot 10^{-7}$ **	1,0*	КСА	1	(<1,0—1,1)*	1,0*	111	
Th	12*	12*	ПСА	6	(7—17)*	12*	1,0	
U	$2,5 \times 10^{-4}$ **	98*	ПСА	6	(27—1038)*	98*	39,2	— +
FeS <sub>2</sub>	—	4,8	X	6	2,2—11,1	4,8	—	— +

Примечание. \*\* — кларк литосферы по А. П. Виноградову (1962).

X — химический анализ, ПСА — полуколичественный спектральный анализ, КСА — количественный спектральный анализ, НАА — нейтронно-активационный анализ, ПСА — рентген-спектральный анализ; «+» — среднее значение по разрезу выше среднего вероятного содержания по региону, «—» — среднее значение по разрезу ниже среднего вероятного содержания по региону.

так как в некоторых разрезах (на о. Хийумаа, в центральной и восточной части Северной Эстонии) он часто присутствует в ураганных концентрациях (до 7100 г/т). Арифметическое среднее содержание цинка составляет 245 г/т (точка 286).

При определении (вероятных) средних содержаний таких элементов, как F, P, S, K, Sc, V, Cr, Mn, Zn, Ge, As, Se, Br, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, La, Sb, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Re, Au, Tl, Pb, Bi, Th и U, а также FeS<sub>2</sub> были использованы результаты количественных анализов из коллекции автора. По данным полуколичественного спектрального анализа (ПСА) определены средние содержания следующих элементов: Be, B, Ca, Ti, Co, Ga, Ag, In, Ba, Gd, Dy, Ho, Er.

Отметим, что ПСА проводили в лаборатории Таллиннской геологической партии, где помимо заводских эталонов (по которым построены градуировочные графики) использовались системы так называемых внутрилабораторных естественных стандартных образцов [15]. Все пробы были подвергнуты одновременному анализу методом сжигания пробы из канала угольного электрода (метод «канал») и анализу методом «просыпки». При определении среднего содержания третьей группы элементов —  $N_{орг}$ ,  $N_{орг}$ ,  $O_{орг}$ , Na, Mg, Al, Si,  $S_{орг}$ , Fe, Ni, Cu, Cs, Sr — был использован весь имеющийся материал (в том числе и литературный) с учетом закономерностей распространения макроэлементов и малых элементов по площади. Данные о содержании хлора взяты из статьи Л. Пелекиса и др. [11], ртути — из работы О. Киррета и др. [10], кадмия и лития — из материалов В. Петерселля и др. (рис. 2, 18).

Пока что противоречивы сведения о содержании вольфрама. Результаты, полученные методом нейтронно-активационного анализа (24), намного отличаются от содержаний, предложенных О. Кирретом и др. (5). В сведениях, которыми мы располагаем на сегодняшний день, не наблюдается изменчивости содержания вольфрама в аргиллите различных площадей.

Несомненно, предлагаемые на данном этапе средние содержания макроэлементов и малых элементов в дальнейшем, в ходе развития аналитических методов и накопления новых данных, будут изменяться. Возможно, что средние содержания мышьяка, селена и золота, приведенные в таблице, могут оказаться меньшими, а содержание бария, например, — более высоким. На такой вывод наталкивает сравнение граптолитовых аргиллитов Эстонии с аналогичными породами Швеции [14] и Норвегии [16].

Как уже было сказано, характер распространения многих химических элементов по площади изменяется. Детальная характеристика этих закономерностей не входит в задачи публикуемой статьи, однако на общей картине следует остановиться, поскольку это может помочь в прогнозировании химического состава аргиллита того или иного места опробования.

На площади распространения граптолитовых аргиллитов в Северной Эстонии химический состав интересующих нас пород изучен по пробам из примерно 240 скважин, расположенных более или менее равномерно. По литологическим и геохимическим признакам тюрисалускую свиту можно разделить на три зоны (площади) (рис. 1).

**Первая зона** выделяется в западной части Северной Эстонии и характеризуется аргиллитом тонкослоистой текстуры с наиболее темной окраской, массовым скоплением остатков граптолитов в верхней части разреза, а также наивысшим содержанием органического вещества. В верхней части разреза часто встречается прослой антраконита (диагенетического карбоната) мощностью до 20 см. Однако надо отметить, что граптолитовый аргиллит западной зоны вблизи линии выклинивания по текстурам, структурам и химическому составу аналогичен аргиллиту восточной части Северной Эстонии.

**Вторая зона**, центральная, условно ограничивается Палдиско-Псковской зоной разломов с запада и Раквереским нарушением с востока. Граптолитовый аргиллит этой площади имеет более массивную текстуру, особенно в верхней части разреза. Цвет породы более светлый. В нижней части разреза, а на востоке и в средней его части появляются прослой песчаника. Реже, чем в аргиллите западной части, обнаруживаются остатки граптолитов. Граптолитовый аргиллит описываемой зоны отличается наименьшими содержаниями по-

лезных малых элементов (ванадия, молибдена, урана), фосфора и фтора, а также элементов сульфидной ассоциации: серы (общей), железа, серебра, мышьяка, никеля (см. таблицу). Несколько повышено содержание органического водорода, алюминия и галлия. С уменьшением мощности пласта тюрисалуской свиты в южном направлении отмечается рост содержания первых двух групп элементов и понижение содержания группы элементов, перечисленных последними ( $H_{\text{орг}}$ , Al, Ga). К данной зоне относятся месторождения фосфоритов в Маарду и Тситре-Валкла, обнажения близ Таллинна (в том числе обнажение Раннамыйза).

**Третья зона**, восточная, характеризуется чередованием аргиллита и многочисленных прослоев песчаника (алевролита). Отмечается также присутствие конкреций антраконита (диаметром до 6—7 см) и аморфного кремнистого материала. Остатков граптолитов мало. Граптолитовые аргиллиты восточной части Северной Эстонии отличаются наивысшими содержаниями полезных малых элементов, элементов сульфидной и фосфатной ассоциации. Относительно среднего наблюдается пониженное содержание калия, рубидия, ниобия, органического углерода, а также элементов, которые во второй зоне имеют повышенные концентрации (Al, Ga,  $H_{\text{орг}}$ ). К данной зоне приурочены месторождения фосфоритов в Тоолсе, Азери, Кабала, Нарва, а также обнажение Онтика.

В таблице приведены также коэффициенты концентрации относительно кларка сланцев по Беусу и Григоряну [17]. В граптолитовом аргиллите Эстонии наивысшими коэффициентами отличаются (в направлении убывания) Re, Bi, Mo и U.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Kupffer A.* Über Dictyonemaschiefer // Archiv für Naturkunde des Livlands, Estlands und Kurlands. Bd. 1, Serie 1—5. Dorpat, 1870. S. 69—194.
2. *Rügo N.* Beiträge zur Kenntnis des Estländischen dictyonemaschiefers // Acta commentat. Univ. Tartuensis. 1928. A-XIII.
3. *Kirret O. Г., Поликарпов Н. К., Луцковская Н. Л. и др.* О составе и свойствах диктионемового сланца месторождения Маарду ЭССР // Изв. АН ЭССР. Сер. техн. и физ.-мат. н. 1957. Т. 6, № 2. С. 170—183.
4. *Kirret O., Koch R., Ründal L.* Maardu leiukoha diktüoneemakilda ja temas sisalduva kerogeeni keemilisest koostisest // Ibid. 1959. К. 8, N 4. Lk. 243—254.
5. *Стрельковская А. Г., Копачинский К. Ф.* К исследованию диктионемовых сланцев Эстонии // Геология и геохимия горючих ископаемых. 1987. Вып. 68. С. 76—82.
6. *Иванов В. В., Поплавко Е. М., Тимофеева О. С.* Особенности распределения элементов-примесей в углеродистых сланцах Эстонии // Геохимия. 1984. № 6. С. 903—912.
7. *Сидорович Я. И.* К вопросу о взаимодействии керогена и минерального вещества горючих сланцев // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 2. С. 171—174.
8. *Клесмент И., Уров К.* Природа серы в горючих сланцах // Там же. 1985. Т. 2, № 2. С. 139—149.
9. *Kirret O., Koch R., Ründal L.* Villandi-Laheküla leiukohtade diktüoneemakilda omadustest ja keemilisest koostisest // Eesti NSV TA Toim. Keemia. 1987. К. 36, N 2. Lk. 89—92.
10. *Kirret O., Koch R., Ründal L. et al.* Valkla-Tsitre ja Toolse leiukohtade diktüoneemakilda omadustest ja keemilisest koostisest // Ibid. 1986. К. 35, N 4. Lk. 237—244.

11. Пелекис Л., Пелекис З., Тауре И. и др. Инструментальный нейтронно-активационный анализ диктионемового сланца Маардуского месторождения // Там же. 1985. Т. 34, № 3. С. 161—163.
12. Халдна Ю., Ильмоя К., Йоханнес И. и др. Ртуть в диктионемовых сланцах Эстонской ССР // Горючие сланцы. 1986. Т. 3, № 3. С. 290—292.
13. Петерселль В., Минеев Д., Лоог А. О минералогии и геохимии оболовых песчаников и диктионемовых сланцев Северной Эстонии // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. Вып. 561. Тр. по геол. IX. 1981. С. 30—49.
14. Andersson A., Dahlman B., Gee G. D., Snäll S. The Scandinavian alum shales. Sveriges Geologiska Undersökning. 1985. Ca 56.
15. Кивисилла Я. Я., Петерселль В. Х., Варес В. И., Орлова К. Б. Достоверность массовой геохимической информации при глубинном геологическом картировании кристаллического фундамента Эстонии // Опыт и методика геохимических исследований и поисков месторождений полезных ископаемых в кристаллическом фундаменте Белоруссии и Прибалтики: Тез. докл. Минск, 1975. С. 61—64.
16. Berry W. B. N., Wilde P., Hunt Q., Orth C. J. Trace element signatures in Dictyonema shales and their geochemical and stratigraphic significance // Norsk Geologisk Tidsskrift. 1986. V. 66. P. 45—51.
17. Беус А. А., Григорян С. В. Геохимические методы поисков и разведки месторождений твердых полезных ископаемых. — М., 1975.

Представил Д. Л. Кальо

Поступила в редакцию  
5.07.1988

Управление геологии  
Эстонской ССР  
г. Таллинн

Производственное объединение  
«Эстонгеология»  
г. Таллинн

E. M. PUKKONEN

## MAJOR AND MINOR ELEMENTS IN ESTONIAN GRAPTOLITE ARGILLITE

In northern Estonia, Tremadoc graptolite argillites (dictyonema shale) with a bed thickness of up to 7 m are deposited. Based on the published and recent data on minor and major elements contents obtained by the author by using emission spectroscopy, X-ray, neutron activation, atomic absorption and other analyses (Fig. 2), the probable average composition and range of concentrations of 68 elements found in the graptolite argillite of North Estonia could be determined. Among minor elements, the highest concentration coefficient have: Re (143, the mean arithmetic content 0.10 ppm), Bi (111, 1.0 ppm), Mo (69.2, 180 ppm), Ti (10.7, 15 ppm), Ag (10.0, 0.7 ppm), Au (10, 0.03 ppm), Cd (9.7, 2.9 ppm), V (7.0, 910 ppm); among major elements: S<sub>i</sub> (13, 3.32%), C<sub>org</sub> (9.1, 10.9%), N<sub>org</sub> (7.3, 0.4%), K (2.3, 6.2%), F (1.95, 0.144%), P (1.86, 0.13%) (see the Table).

Regularities of the distribution of major and minor elements horizontally are also observed, allowing differentiation of three geochemical zones. The first, western zone is distinguished by high bed thickness (Fig. 1) and organic content (C<sub>org</sub>). In the second, middle zone the bed thickness and content of C<sub>org</sub>, V, Mo, U, P, F and other elements decrease, while H<sub>org</sub>, Al and Ga are abundant. In the third, eastern zone, where in the Türisalu Formation the proportion of sandstone and siltstone interlayers increases, Mo, U, V, P, F and other elements show a maximum concentration, Al, Ga, H<sub>org</sub>, etc., the lowest (see the Table). It should be noted, however, that the graptolite argillite of the western zone deposited near the feathering-out line in the south is similar in structure and chemical composition to the argillite of northeastern Estonia.

Board of Geology of the Estonian SSR  
Tallinn

Production Association 'Estongeologija'  
Tallinn