

RAKVERE MAARDLA FOSFORIIDI HAPNIKU, SÜSINIKU JA VÄÄVLI ISOTOOPSEST KOOSTISEST

Valter Petersell, Aadu Loog

Põhja-Eesti alamordovjitsiumi Pakerordi lademe liivakivis ja aleuoliidis on lukuta brahhiopoodide karbipoolmeid või nende tükke (detriiti). Fosfaatsete karbipoolmete või nende tükgede massilise leiu alad on tuntud Balti fosforiidibasseini fosforiidimaardlatena. Tänapäevase uurituse poolest on nende hulgas kahtlemata suurim Rakvere maardla, kuhu on koondunud üle 80% kogu basseini potentsiaalsetest tööstuslikest fosforiidivarudest.

Pakerordi lademe liivakive ja aleuoliite on enamik geolooge vaadelnud tüüpilise normaalsoolsusega madalmeres moodustisena.

Viimastel aastatel on kogunenud üha uut faktilist andmestikku, mis eeldab nende F-, P-, U-, Sr- ja Ln-rikaste, oma põhiolemuselt biogeensete fosforiidide kujunemises ka endogeensete protsesside ja materjali osalust. Mõningat lisateavet aitavad tuua käesolevas artiklis vaadeldavad fosfaatsete karbipoolmete CO₂, hapniku, fosforiidi karbonaatse tsemendi süsiniku ja sulfiidse väävli isotoopkoostis.

Hapniku isotoopmäärangud tehti mass-spektromeetri MI-1201B-ga Nõukogude-Poola ühissettevõttes Balto-Tervas 1989. a. rahvusvahelise standardi SMOW suhtes. Määrangute täpsus on +0,3%. Süsiniku ja väävli isotoopkoostise määrangud tegi Ukraina TA IGFM laboratoorium rahvusvahelise standardi PDB ja troiiliidi suhtes täpsusega vastavalt +0,4% ja +0,1% (Zukov, Lesnoi, 1982).

Fosfaatsetes karbipoolmetes leiduva isomorfse CO₂ hapniku isotoopkoostis selgitati Rakvere maardla keskse osa dolomitiseerumata läbiõikes. Saadud andmed näitavad (tabel 1, jn. 1), et fosfaatsetes karbipoolmetes on $\delta^{18}\text{O}$ sisaldus oluliselt suurem kui ookeanivees ja märgatavalt suurem kui kaasaja mereloomade fosfaatsetes karpides (Teis, Naidin, 1973). Fosforiidilasundi läbilõikes kõiguvad $\delta^{18}\text{O}$ arvulised väärtused fosfaatsete karpide kodades +12,6 kuni +16,6‰ piirides ja on küllalt selgelt jälgitavas seoses P₂O₅ sisalduse muutusega lasundis. Fosforiidilasundi lantanoidide spektri ja Ln/P₂O₅ analüüs kinnitas, et pärast fosfaatse mater-

jali settimist pole see märkimisväärses ulatuses ümber paigutunud või ümber jaotunud (Petersell jt., 1986). Just sellega on seletatav $\delta^{18}\text{O}$ seaduspärane muutus fosforiidilasundi läbilõikes ja ta seos P_2O_5 -ga. Ühemõtteliselt on jälgitav, et koos P_2O_5 sisalduse suurenemisega suureneb $\delta^{18}\text{O}$ väärtus fosforiidilasundi alumises osas +12.6-st +14,5‰-ni. Seejärel läbilõikes alt ülesse P_2O_5 sisalduste vähenemisel $\delta^{18}\text{O}$ väärtused suurenevad. Võib eeldada, et $\delta^{18}\text{O}$ seaduspärased muutused on tingitud paleobasseini vee temperatuuri kõikumisest. Fosforiidide kujunemine algas paleobasseini kõrgendatud temperatuuril, mis omakorda oli oluliselt kõrgem karbonaatsete setete kujunemise temperatuurist.

Rakvere, Toolse, Kingissepa ja teiste Balti fosforiidibasseini maardlate fosforiit on paljudes kohtades dolomitiseerunud. Hulk geolooge rõhutab dolomitisatsiooni seost tektooniliste rikkevöönditega. On ka levinud arvamus, et fosforiidil lasuva karbonaatse veekompleksi vesi infiltreerub Pakerordi lademe liivakivisse, kust temast välja langev karbonaat tsementeerib fosforiidi (Geoloogia..., 1980). Probleemi olemust selgitati Rakvere fosforiidimaardla keskest osast tugevasti dolomitiseerunud fosforiidilasundist kogutud proovide analüüsiga (tabel 2, jn. 2). Saadud andmetest selgub, et fosforiidi karbonaatse tsemendi $\delta^{13}\text{C}$ on Rakvere maardla keskses osas kogu dolomitiseerunud läbilõike piires on püsiv ja võrreldes kõrgemal lasuvate karbonaatsete kivimite süsiniku isotoopkoostisega nihkunud kergema isotoobi suunas. Ta on lähedane tüüpilise hüdrotermaalse karbonaadi ja Kovdori apatiidimaardla kaltsiidi, samuti Narva fosforiidimaardla kemogeense fosforiidi $\delta^{13}\text{C}$ -le (tabel 2). Hüdrotermidele omase $\delta^{13}\text{C}$ koostisega karbonaat tsementeerib ka fosforiidi all lasuvaid Tiskre kihistu liivakive, samal ajal kui lasuvate karbonaatsete kivimite $\delta^{13}\text{C}$ (jn. 2) jääb standardseks mereliseks (Petersell, 1991). Seega on alust arvata, et Balti basseini fosforiidide dolomitisatsiooni põhjused on tunduvalt komplitseeritumad ja mitmekesisemad kui varem arvatud. Fosforiidide dolomiitse tsemendi $\delta^{13}\text{C}$ -le lähedus hüdrotermaalse karbonaadi $\delta^{13}\text{C}$ -le vihjab sellele, et dolomitisatsiooni üheks põhjuseks on tõenäoliselt ka süvapäritoluga karbonaatse materjali sissekanne. Sellega on seletatav ka dolomitiseerunud fosforiidide levimine paljudes kohtades tektooniliste rikete vööndites.

Selle seisukoha kasuks räägib samuti dolomitisatsiooniga kaasneva püriitse väävli isotoopkoostis, mis 3 määrangu järgi on stabiilne, kõigudes ainult -2,7‰-st kuni -2,8‰-ni. Kõige suurema tõenäosusega on ta samuti süvapäritolu.

Seega on alust arvata, et nii Balti basseini fosforiitide kujunemise ajal kui ka hiljem, graptoliitargilliidi tekke perioodil (Peterzell jt., 1987) oli kõrgema temperatuuriga, süvapäritolu hüdrotermide sarnastel voolustel settebasseinis küllalt oluline osa.

Table 1. Rakvere maardla fosforiidi hapniku isotoopkoostis

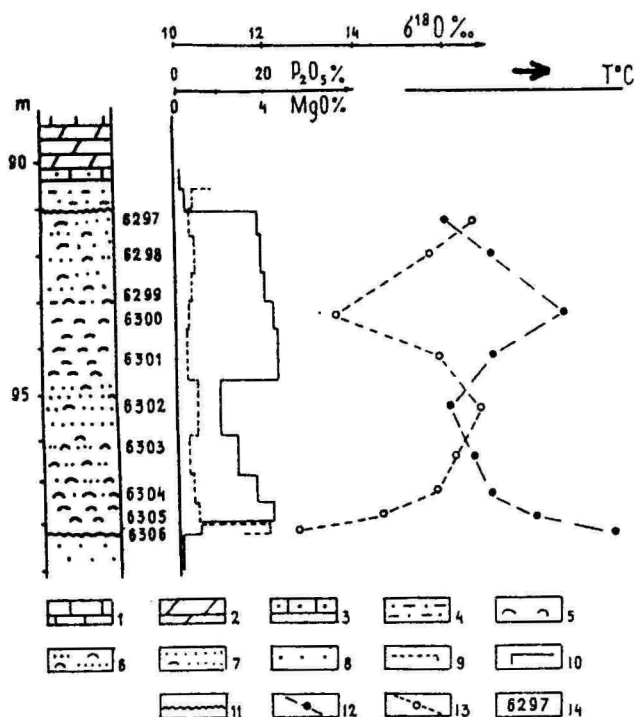
Proovi nr.	Proovimise sügavus		Sisaldus			$\delta^{18}\text{O}$	brahhiopoodide	
			fosforiidiproovis				kaantes	
			P ₂ O ₅	MgO	Fe ₂ O ₃		1	2
			‰		‰			
6297	91,1	91,6	16,99	0,60	2,09	+16,7	+16,4	+16,6
6298	91,6	92,4	17,10	0,77	1,21	+15,6		+15,6
6299	92,4	93,0	19,50	0,68	1,54	ei määratud		
6300	93,0	93,6	21,20	0,51	1,98	+13,9	+13,2	+13,5
6301	93,6	94,7	22,10	0,38	1,11	+15,7		+15,7
6302	94,7	95,9	8,72	0,76	0,45	+16,6		+16,6
6303	95,9	95,9	12,27	0,54	0,48	+15,9	+16,3	+16,1
6304	96,9	97,5	16,90	0,56	0,60	+15,9	+15,5	+15,7
6305	97,5	97,9	21,07	0,70	0,83	+14,7	+14,4	+14,5
6306	97,9	98,2	5,39	4,06	0,88	+12,5	+12,6	+12,6

Proovide asukohad vt. joonisel 1

Table 2. Rakvere maardla fosforiidi süsiniku ja väävli isotoopkoostis

Proovi nr.	Proovimise sügavus m		Sisaldus			C _{karb}	$\delta^{13}\text{C}$ karb	$\delta^{34}\text{S}$ pür		
			fosforiidi proovis						‰	‰
			P ₂ O ₅	MgO	Fe ₂ O ₃					
0931	93,0	93,2				10,33	-0,9			
0948	94,7	94,9				13,44	-1,1			
0960	95,9	96,1	2	1,4		0,26	-10,7			
0962	96,1	97,2	25,25	0,91	1,74	3,22	-6,8			
0986	98,3	98,8	14,33	3,06	1,17	3,20	-6,9			
1008	100,2	101,1	7,58	1,04	0,56	1,57	-6,6			
1022	101,8	102,6	2,82	4,44	0,70	2,76	-8,3			
1041	103,6	104,6	7,38	3,87	0,92	2,74	-7,9			
1049	104,8	105,0	1,0	2,4		0,96	-7,5	-2,8		
0873	87,2	87,4				1,19	-7,9	-2,7		
0877	87,6	87,8				2,84	-8,7	-2,7		
Narva H-6							-11,6			
Kovdor 91-K							-11,5			

Proovide asukohad vt. joonisel 2

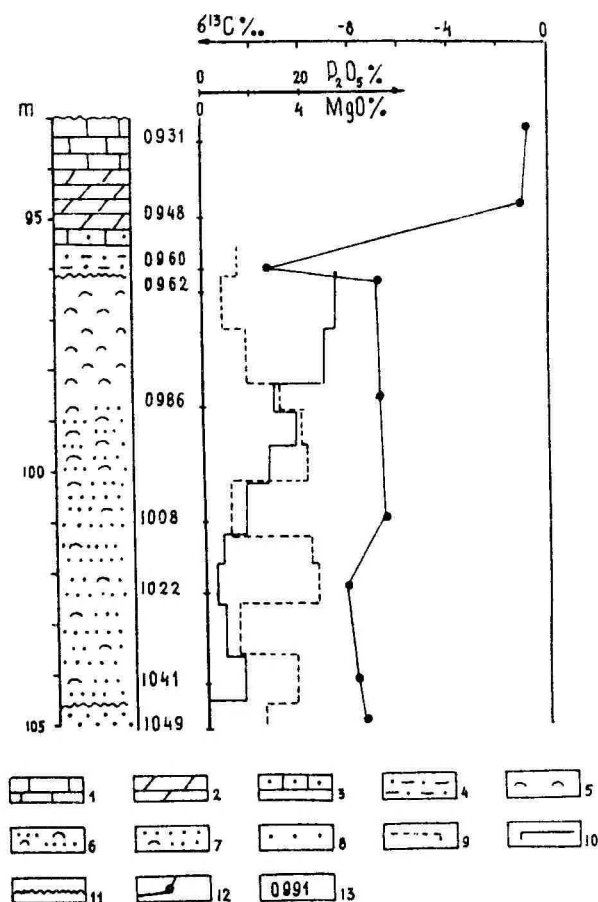


Jn. 1. Rakvere maardla fosforiidi hapniku isotoobid (puurauk 2027):

1 – dolomitiiseerunud hubjakivi; 2 – dolomiit; 3 – glaukoniihubjakivi; 4 – glaukoniiilivakivi; 5–7 – fosforiit: 5 – detriit, 6 – detriitne liivakivi, 7 – detriidikas liivakivi; 8 – liivakivi (Tiskre kihistu); 9 – MgO sisaldus; 10 – P_2O_5 sisaldus; 11 – settelünk; 12 – fosfaatsete karbipoolmetete CO_2 hapniku $\delta^{18}O\text{‰}$; 13 – paleotemperatuuri muutumine; 14 – proovi number.

Fig. 1. The oxygen isotopic content in the phosphorite from the Rakvere deposit (drill core 2027).

1 – dolomitized limestone; 2 – dolomite; 3 – glauconitic limestone; 4 – glauconitic sandstone; 5–7 – phosphorite: 5 – bioclasts, 6 – bioclastic sandstone, 7 – bioclasts containing sandstone; 8 – sandstone (Tiskre Member); 9 – MgO content; 10 – P_2O_5 Content; 11 – sedimentation gap; 12 – $\delta^{18}O$ values from the phosphoritic shell valves (in ‰); 13 – the variation curve at paleotemperature; 14 – sample number



Jn. 2. Süsiniku isotoobid Rakvere maardla fosforiidis (puurauk 2145).

1 - dolomitiseerunud lubjakivi; 2 - dolomiit; 3 - glaukonüütlubjakivi; 4 - glaukonüütlivakivi; 5-7 - fosforiit; 5 - detriit, 6 - detriitne liivakivi, 7 - detriidikas liivakivi; 8 - liivakivi (Tiskre kihistu); 9 - MgO sisaldus; 10 - P_2O_5 sisaldus; 11 - settelünk; 12 - karbonaatse tsemendi süsiniku $\delta^{13}C$ ‰; 13 - proovi number

Fig. 2. The carbon isotopic content in the phosphorite from the Rakvere deposit (drill core 2145).

1 - dolomitized limestone; 2 - dolomite; 3 - glauconitic limestone; 4 - glauconitic sandstone; 5-7 - phosphorite; 5 - bioclasts, 6 - bioclastic sandstone, 7 - bioclasts containing sandstone; 8 - sandstone (Tiskre Member); 9 - MgO content; 10 - P_2O_5 Content; 11 - sedimentation gap; 12 - the $\delta^{13}C$ content in carbonate content (in ‰); 13 - sample number.

Kirjandus

- Geoloogia – Геология месторождений фосфоритов. 1980. Методика их прогнозирования и поисков. - М.: Недра. - 243 с.
- Petersell jt.; 1987 – Петерсэль В.Х., Жуков Ф.И., Лоог А.Р., Фомин Ю.А., 1987. Происхождение тремадокских керогенсодержащих алевролитов и аргиллитов Северной Эстонии. Горюче сланцы, 4/1, с. 8-13.
- Petersell jt., 1986 – Петерсэль В.Х., Лоог А.Р., Минеев В.А., Петришина О.И. 1986. Фтор, стронций и редкие земли в фосфоритах Раквереского фосфоритоносного района. Уч. зап. Тартуского ун-та, вып. 759. Труды по геологии. Т.Х. с. 27-55.
- Petersell, 1991. Geochemistry of F, Sr, TR and U in phosphrites of the East Baltic phosphorite basin. Exploration geochemistry. Proceedings of the Third International Joint Symposium of the IAGC and the AEG. Prague. p. 278–290.
- Zukov, Lesnoi, 1982 – Жуков Ф.И., Лесной Д.А., 1982. Изотопы серы и углерода в стратиформных месторождениях складчатых областей. Киев. „Наукова Думка“. 160 с.

ON THE PHOSPHORITE OXYGEN, CARBON AND SULPHUR ISOTOPIC COMPOSITION IN RAKVERE DEPOSIT

Valter Petersell, Aadu Loog

S u m m a r y

In the Lower Ordovician Pakerort Stage these are complexes of the inarticulate brachiopod shells, which form in places the industrial deposits, the greatest of them is the Rakvere Phosphorite Deposit. The phosphorites here have biogenic nature, containing great concentrations of P, F, U, Sr and La. A lot of data refer to the endogeneses processes as a source for many elements.

In this article the data about the isotopic composition of oxygen, carbon and sulphur from the materials of the shell valves, carbonate cement and sulphides accordingly are presented. The values of $\delta^{18}\text{O}$ from the brachiopod shell valves vary between the +12 and 16.6‰. The correlation between the $\delta^{18}\text{O}$ and P_2O_5 content is distinct

(Table 1, Fig. 1). The $\delta^{13}\text{C}$ values from the carbonate cement in the dolomitineds section of Rakvere phosphorite deposit is quite constant and close to ones for carbonates of typical hydrothermal origin (Table 2, Fig. 2). This gives the basic to the ideas that the dolomitization of phosphorites has been a complicated process with the influx of deep carbonate material. This view point is corroborated also by the pyritic sulphur isotopic composition which varies between the values of -2.7 to -2.8‰ .

The results presented here are of preliminary ones and need more complementary investigation.