

Per. - 1169

A-



TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI

# TOIMETISED

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

561

МИНЕРАЛОГИЯ КОРЕННЫХ  
ПОРОД

ТРУДЫ ПО ГЕОЛОГИИ

IX

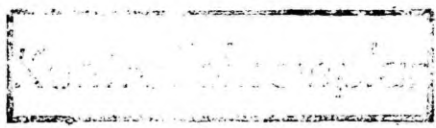
~~NA-9288~~ XVI

№ 1169

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED  
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ  
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS  
ALUSTATUD 1893.a. VIHK 561 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893.г.

# МИНЕРАЛОГИЯ КОРЕННЫХ ПОРОД

ТРУДЫ ПО ГЕОЛОГИИ  
IX



Тарту 1981

Redaktsioonikolleegium:

Prof. A. Rõõmusoks (vastutav toimetaja), A. Loog,  
A. Oraspõld.

Редакционная коллегия:

Проф. А. Рюмусокс (отв. ред.), А. Лоог, А. Ораспыльд.



СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ЩЕЛОЧНОГО ПОЛЕВОГО ШПАТА ИЗ  
ГРАНИТОВ РАПАКИВИ ВЫБОРГСКОГО, САЛМИНСКОГО И  
КОРОСТЕНЬСКОГО ПЛУТОНОВ

К. Э. Кирс

Введение

Формация анортозитов-рапакиви подробно и всесторонне описана на примере "эталонных" плутонов в монографии "Анортозит-рапакивигранитная формация" (Великославинский и др. 1978). За эталонные плутоны приняты плутоны, в которых одновременно присутствуют анортозитовый и гранитный комплексы (Выборгский, Салминский, Коростеньский, Корсунь-Новомиргородский и Рижский плутоны).

В этой статье автор поставил перед собой задачу шире и подробнее рассмотреть результаты исследования структурного состояния щелочного полевого шпата из гранитоидных фаз Выборгского (из советской части), Салминского и Коростеньского плутонов анортозит-рапакивигранитной формации. Отсылая читателей для подробного геолого-петрологического ознакомления с этими породами к упомянутой выше монографии (Великославинский и др. 1978), остановимся здесь лишь на составе и последовательности внедрения гранитоидных фаз рассматриваемых плутонов.

Первая фаза рапакиви во всех плутонах представлена пироксен-роговообманковыми адамеллитами и гранитами (лапеегранитом в Выборгском плутоне, "кварцевым моноцитом" в Салминском и мелкоовоидным гранитом в Коростеньском плутоне). Во вторую фазу объединены роговообманково-биотитовые овоидные граниты и адамеллиты,\* которые часто именуется как выборгиты и питерлиты.

Отметим, что в советской части Выборгского плутона во

---

\* В дальнейшем автор употребляет при названии различных типов рапакиви - гранитов и адамеллитов - термин "гранит" в свободном смысле.

второй фазе выделяется несколько фациальных разновидностей (Великославинский 1953, Великославинский и др. 1978). Это - мелкоовоидный гранит, как прикровлевая фация, овоидный гранит, составляющий основной объем фазы, порфириовидный гранит с крупнозернистой основной массой (основной массы больше 50%) и овоидный гранит краснохолмского типа (в котором больше 40% идиоморфных вкрапленников). Последние два представляют, по-видимому, наиболее длительно кристаллизовавшиеся части объема фазы. Третья фаза рапакиви сложена биотитовыми равнозернистыми гранитами, а четвертая фаза - биотитовыми порфириовидными гранитами (последнее не известно в Коростеньском плутоне).

Во всех фазах рапакиви встречаются аплит-пегматитовые жилы. На Салминском плутоне с биотитовыми гранитами ассоциируются альбитизированные граниты и грейзены. Рапакиви из Коростеньского плутона характерна относительная насыщенность миоароловыми пегматитовыми телами.

#### Щелочной полевой шпат в рапакиви

Щелочной полевой шпат является главным породообразующим минералом гранитоидных фаз анортозит-рапакивигранитных плутонов, слагая около 45-70% объема пород. Минерал образует фенокристаллы и принимает участие в строении основной массы пород. В зависимости от его цвета граниты рапакиви имеют то красную, то темно-зеленую окраску.

Размер зерен щелочного полевого шпата в основной массе пород изменяется от 0,5-2 мм в первой фазе, до 1-4 мм во второй фазе, остается тем же или даже немного укрупняется в третьей и падает до 0,1-0,6 мм в породах четвертой фазы.

В основной массе пород первой и второй фаз минерал образует ксеноморфные зерна. В биотитовых гранитах зерна щелочного полевого шпата и основной массы более идиоморфны (особенно на Выборгском плутоне), образуют карлсбадские двойники роста.

Вкрапленники щелочного полевого шпата могут встречаться во всех гранитоидных фазах, но в массовом количестве они распространены только в породах второй фазы. Длина вкрапленников в породах первой фазы не превышает 2-3 см. В породах второй фазы средняя длина вкрапленников колеблется от 1,4 до 4,3 см в Выборгском плутоне, 1,5 до 2,7 см - в Салминском

плутоне и 1,5 до 2,3 см - в Коростеньском плутоне. В порфириовидном биотитовом граните Выборгского плутона размеры вкрапленников щелочного полевого шпата аналогичны размерам из оводного гранита, а в порфириовидном биотитовом граните Салминского плутона они мелкие, длиной около 0,5-1 см.

По своей форме вкрапленники щелочного полевого шпата могут быть как идиоморфными (таблитчатыми), так и округлыми (овоидальными). В породах второй фазы\* вокруг овоидального ядра щелочного полевого шпата часто развивается плагиоклазовая (Al<sub>20-36</sub>) оболочка ("структура рапакиви"). Толщина оболочки 1-5 мм, внешний контур то идиоморфный, то округлый. В овоидных гранитах Выборгского плутона процент вкрапленников с плагиоклазовыми оболочками чаще всего колеблется между 15-45% (в среднем 32%). В овоидных гранитах Салминского плутона вкрапленников с плагиоклазовыми оболочками не более 20% (в среднем их 11%), а в Коростеньском плутоне (по немногочисленным подсчетам) количество их в рапакиви такое же, как в Выборгском плутоне.

Под микроскопом щелочной полевой шпат вкрапленников (в меньшей мере и основной массы) имеет пертитовое строение, причем в первой фазе преобладает пленочный (шириной 0,5-2μ), во второй - жильный (шириной 8-60μ), в третьей - пятнистый (размерами около 80x100μ до 200x300μ) типы пертита. Во вкрапленниках гранитов четвертой фазы распространен тонкий жильный (Выборгский плутон) и более грубый жильно-пятнистый (Салминский плутон) типы пертита.

Микроклиновая решетка в вкрапленниках исследованных пород проявляется участками, иногда вдоль жильных вростков пертита. Чаще эта двойниковая структура наблюдается в зернах щелочного полевого шпата из основной массы. Как правило, частота встречаемости микроклиновой решетки повышается в сторону последних фаз.

#### Методика определения структурного состояния калиевой фазы микропертита

Структурное состояние калишпатовой фазы микропертита вкрапленников и основной массы рапакиви Выборгского, Салминского и Коростеньского плутонов изучалось автором порошковым

\* Плагиоклазовые оболочки реже встречаются и в других фазах.

дифрактометрическим методом. Съемка препарата производилась на рентгеновском дифрактометре УРС-50-ИМ по разработанной нами методике (Кирс, Утсал, 1980). Условия съемки на отфильтрованном железном излучении следующие: напряжение 22 кв, сила тока 11 ма, щели 0,5:1, 0:0,5, постоянная времени 10 с, скорость вращения счетчика  $0,5^{\circ}$  в мин, скорость движения ленты 1 см/мин.

Как известно, структурное состояние или упорядоченность щелочного полевого шпата определяется вероятностью ( $t$ ) распределения атомов алюминия между четырьмя возможными типами позиций ( $T_{10}$ ;  $T_{1m}$ ;  $T_{20}$ ;  $T_{2m}$ ) (Laves, 1950, Märoy, 1964). Наименее упорядоченный щелочной полевой шпат, высокий санидин, имеет степень упорядоченности, равную  $t_{10} = t_{1m} = t_{2m} = t_{20} = 0,25$ , наиболее упорядоченный, максимальный микроклин, соответственно  $t_{10} = 1,0$ ;  $t_{1m} = t_{20} = t_{2m} = 0$ . Так как в щелочных полевых шпатах всегда выполняется условие  $t_{20} = t_{2m}$ , то их структурное состояние может быть либо моноклинное (при условии  $t_{10} = t_{1m}$ ), либо триклинное (когда в результате неравенства  $t_{10} \neq t_{1m}$  возникает триклинная симметрия структуры). Условие  $t_{10} = t_{1m}$  на уровне доменов выполняется и тонким сбалансированным двойникованием уже триклинных по своей симметрии элементарных ячеек, что и наблюдается в ортоклазе (Laves, 1950). Таким образом, зная сумму ( $t_{10} + t_{1m}$ ) и разницу ( $t_{10} - t_{1m}$ ) вероятностей, можно однозначно (с оговоркой в случае ортоклазов) вычислить или графически изобразить упорядоченность щелочного полевого шпата (Stewart and Ribbe, 1969).

Используя порошковые рентгеновские методы, наиболее точно упорядоченность щелочных полевых шпатов можно найти, если исходить из параметров элементарной ячейки, при этом параметры "b" и "c" определяют величину ( $t_{10} + t_{1m}$ ), а параметры обратной решетки, " $\alpha^*$ " и " $\gamma^*$ " - ( $t_{10} - t_{1m}$ ) (Stewart and Ribbe, 1969). Т.Л. Райтом и Д.Б. Стюартом (Wright and Stewart, 1974) предложены уточненные диаграммы для графического вывода величины ( $t_{10} + t_{1m}$ ) как  $\Delta(bc)$  и ( $t_{10} - t_{1m}$ ) как  $\Delta(\alpha^* \gamma^*)$  из значений параметров элементарной ячейки щелочного полевого шпата.

В рапакиви в большинстве случаев калишпатовая фаза микропертита представлена смесью разноупорядоченных участков (Vorma, 1971, Великославинский и др. 1978) и по причине наложения дифракционных рефлексов друг на друга вычислить па-

параметры элементарной ячейки для выяснения ее структурного состояния затруднительно, а часто даже невозможно. Поэтому здесь автор использовал упрощенный вариант оценки упорядоченности - методику "трех пиков" (Wright, 1968, Wright and Stewart, 1974) с определением рентгеновской триклинности ( $\Delta\rho$ ) калиевой фазы микропертита по формуле  $\Delta\rho = 12,5 (d_{131} - d_{\bar{1}\bar{3}\bar{1}})$  (Goldschmidt and Laves, 1954). Наиболее чувствительными величинами параметров "b" и "c" (по которым можно рассчитать сумму ( $t_{10} + t_{1m}$ ) являются углы отражения рефлексов  $/\bar{2}04/$  и  $/060/$  (Wright, 1968). Таким же образом связаны с параметрами  $\alpha^*$  и  $\gamma^*$  (по которым рассчитывают разницу  $t_{10} - t_{1m}$ ) углы отражения рефлексов  $/131/$  и  $/\bar{1}\bar{3}\bar{1}/$  (Stewart, Ribbe, 1969), по которым определяется рентгеновская триклинность ( $\Delta\rho$ ). Величину ( $t_{10} + t_{1m}$ ), полученную графически на диаграмме с координатами  $2\theta_{\bar{2}04} - 2\theta_{060}$ , обозначим здесь как  $\Delta / \bar{2}04; 060/$ . Величина ( $t_{10} - t_{1m}$ ) в случае калишпатов равна триклинности ( $\Delta\rho$ ).

Ясно, что ввиду неоднородности структурного состояния калиевой фазы микропертита точки на диаграммах с координатами  $\Delta / \bar{2}04; 060/ - \Delta\rho$  представляют из себя усредненные, преобладающие величины упорядоченности. По этой же причине автор был вынужден выражать степень рентгеновской триклинности не в числах, а в виде эмпирически выявленных групп, приведенных в таблице I.

Т а б л и ц а I

Группы триклинности калиевой фазы микропертита

Группа	Соотношения разноупорядоченных фаз по рефлексам $131$ и $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$
I :	2
I	Практически присутствует только высокий ( $\Delta\rho = 0; 0,8 > \Delta / \bar{2}04; 060/ \geq 0,7$ ) или промежуточный ортоклаз ( $\Delta\rho = 0; 0,9 > \Delta / \bar{2}04; 060/ \geq 0,8$ )*
II	Промежуточный ортоклаз преобладает над высоким микроклином ( $0,35 > \Delta\rho > 0$ )

\* Принятая автором номенклатура калишпатов (Великославинский и др., 1978) основывается на схемах Д.В. Стюарта и Т.Л. Райта (Stewart and Wright, 1974) и Э.Э. Сендерова и Г.М. Аськина (1976).



I :	2
III	Примерно в равных количествах присутствуют промежуточный ортоклаз и различные фазы промежуточного микроклина ( $0,95 > \Delta p \geq 0,35$ )
IV	Фазы промежуточного микроклина преобладают над промежуточным ортоклазом
V	Практически присутствуют только промежуточные микроклин с триклинностью $0,75-0,85$
VI	Практически присутствует только максимальный микроклин ( $i \geq \Delta p > 0,95$ )

Полученные и обработанные таким образом данные по структурному состоянию щелочных полевых шпатов из гранитоидных фаз Выборгского, Салминского и Коростеньского плутонов изображены на рис. 1, 2, 3.

#### Результаты определения структурного состояния калиевой фазы микропертита из рапакиви

В калиевой фазе микропертита из всех фаз рапакиви Выборгского и Коростеньского плутонов переход от моноклинного пути упорядоченности к триклинному происходит при значениях  $\Delta$  ( $\bar{204}$ ; 060) около 0,8 (за исключением биотитовых гранитов из Выборгского плутона, где это значение несколько повышается - до 0,85). В породах Салминского плутона (за исключением альбитизированных гранитов) этот переход происходит при несколько меньших значениях  $\Delta$  ( $\bar{204}$ ; 060) - между 0,75-0,8. В порфиroidных гранитах имеет место тенденция перемещения точки перехода (предполагаемый путь упорядочения к более низким значениям, но как правило, не ниже  $\Delta(\bar{204}; 060) = 0,7$ . При этом, чем меньше величина перехода, тем больше триклинность образца (рис. 1, 2, 3).

Щелочной полевой шпат из овоидного гранита и приконтактового гранито-гнейса (Выборгский плутон) дает серию структурных состояний, имеющую в среднем исходную точку триклинной упорядоченности со значением  $\Delta(\bar{204}; 060) = 0,84$  (рис. 1, 3).

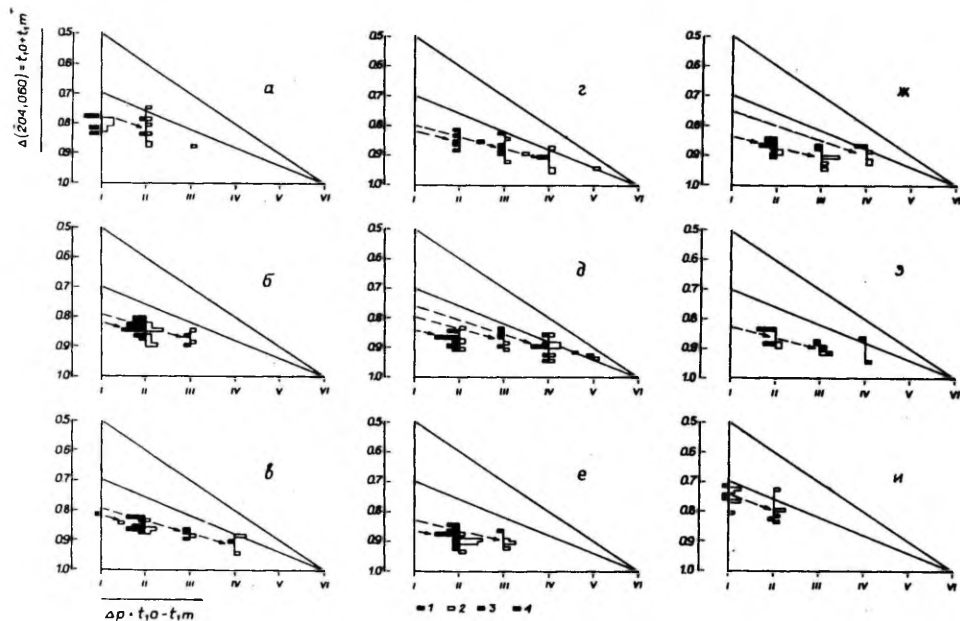


Рис. 1. Структурное состояние кальцевой фазы микропертита из рудавки Выборгского плутона.  
 Породы: а - фаза I, б - мелкоовидный гранат из фазы 2, в - оvoidный гранат из фазы 2, г - порфиroidный оvoidный гранат, д - оvoidный гранат красноохомского типа из фазы 2, е - фаза 3, ж - фаза 4, з - приконтактовый оvoidный гранат, и - гнейсо-гранодiorит из гмб. I - микропертит из крепленияков мелочного полевого шпата, 2 - микропертит из основной массы породы, 3 - микропертит из крепленияков приконтактового гранито-гнейса, 4 - микропертит из основной массы приконтактового гранито-гнейса.

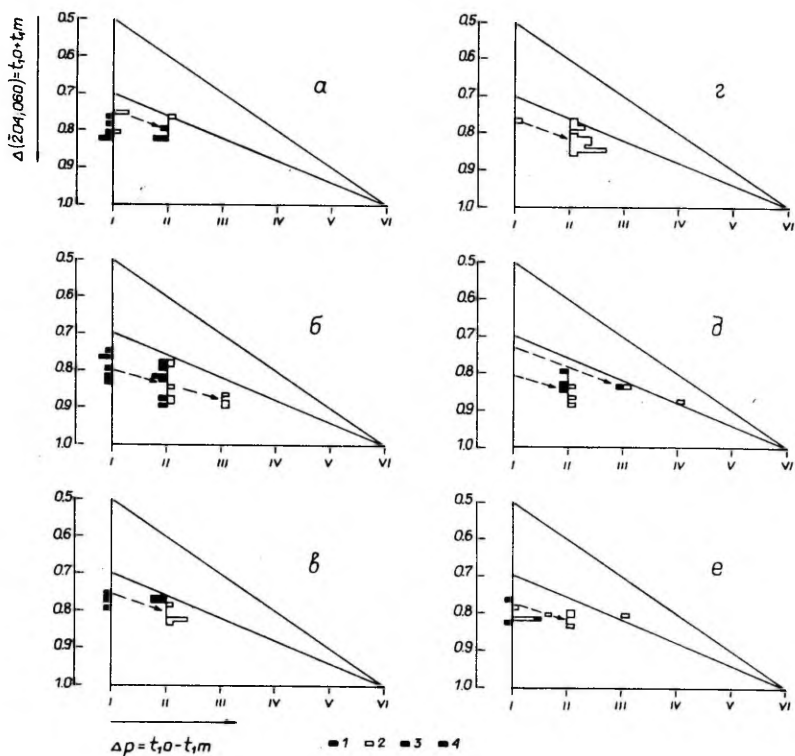


Рис. 2. Структурное состояние калиевой фазы микропертита из рапакиви Салминского плутона. Породы: а - фаза I, б - оvoidный гранит из фазы 2, в - порфиroidный оvoidный гранит из фазы 2, г - фаза 3, д - фаза 4, е - альбитизированный гранит. I - микропертит из вкрапленников щелочного полевого шпата, 2 - микропертит из основной массы породы, 3 - микропертит из штокшайдера, 4 - микропертит из миароловой пустоты.

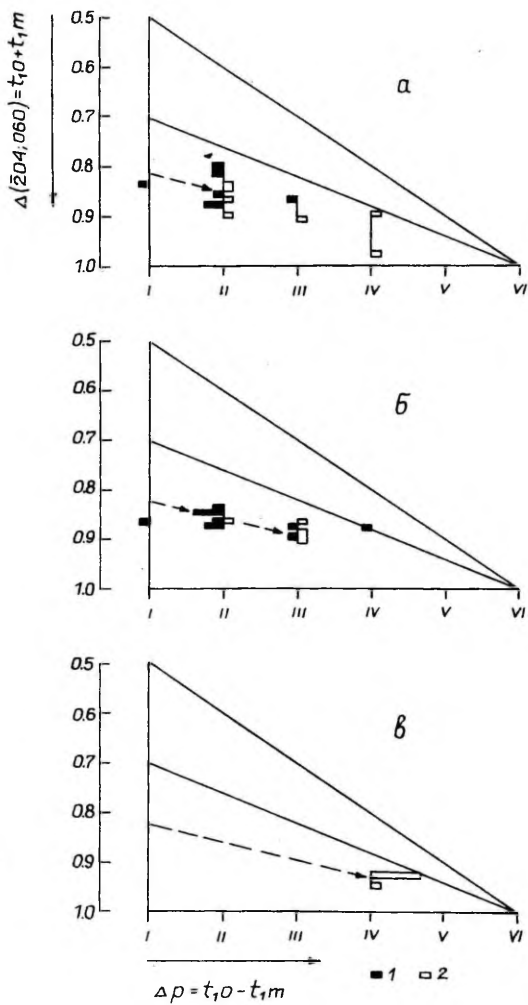


Рис. 3. Структурное состояние калиевой фазы микропертита из рапакиви Коростеньского плутона. Породы: а-фаза 1, б-фаза 2, в-фаза 3; 1 и 2 те же что на рис. 1.

Тот же параметр для калишпатов из гнейсо-гранодиоритовых глыб Выборгского плутона имеет значение 0,75 (рис. 1 м), а для альбитизированных гранитов из Салминского плутона - 0,80 (рис. 2 е).

До сих пор нет однозначных сведений о факторах, влияющих на переход от моноклинной упорядоченности к триклинной. Среди других кинетических факторов отмечается роль водяного давления (см. ниже с. 19), увеличение которого во время и после кристаллизации щелочного полевого шпата, по-видимому, уменьшает значение точки перехода.

Из рис. 1, 2, 3 видим, что структурное состояние калишпатовой фазы микропертита из равнозернистых гранитов (рис. 1а, 1е, 2а, 2г, 3в) колеблется в более узких пределах по сравнению с таковым из порфиридных гранитов. Так, в равнозернистых гранитах значения триклинности варьируются в пределах одной-двух групп, тогда как для оvoidных гранитов интервалы достигают трех-четырех групп.

Та же тенденция в вариации структурного состояния калишпата наблюдается и в породах из разных фациальных разновидностей в пределах второй фазы Выборгского плутона, где по мере расширения интервала значений упорядоченности породы можно поставить в следующий ряд: контактовый оvoidный гранит — мелкооvoidный гранит — оvoidный гранит — порфиридный гранит с крупнозернистой основной массы и оvoidный гранит краснохолмского типа (рис. 1, 3, б, в, г, д).

Такая связь между вариациями структурного состояния калишпата и типами пород, содержащих его, позволяет предполагать, что разнородный спектр упорядоченности в противоположность однородному структурному состоянию калишпата отражает и более сложные, многоэтапные процессы кристаллизации содержащих его пород.

Как было уже показано (Vogna, 1971, Великославинский и др., 1978), степень упорядоченности калиевой фазы микропертита в гранитах рапакиви возрастает от ранних фаз к поздним (т.е. по мере возрастания степени дифференциации).

При сравнении структурного состояния калиевой фазы микропертита вкрапленников и основной массы выявляется, что вкрапленники менее упорядочены, чем зерна основной массы (рис. 1, 2, 3), которая преимущественно образовалась в конечной стадии кристаллизации пород.

Совместное исследование морфологии и структурного сос-

тояния калишпата вкрапленников из пород второй гранитоидной фазы Выборгского и Салминского плутонов показало, что статистически наименее упорядоченным является калишпат из оvoidов с плаггиоклазовой оболочкой (рис. 4). Несколько более упорядочены оvoidы без плаггиоклазовой оболочки, еще более - идиоморфные вкрапленники без плаггиоклазовой оболочки (рис. 4). Показательно, что степень упорядоченности вкрап-

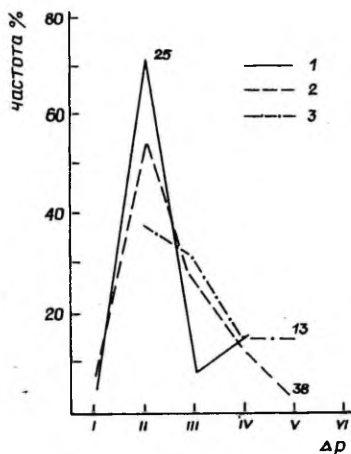


Рис. 4. Частота встречаемости групп триклинности в вкрапленниках щелочного полевого шпата из второй гранитной фазы Выборгского плутона. Числа у частотных кривых означают количество измеренных проб. 1-оvoidы с плаггиоклазовой оболочкой; 2-оvoidы без плаггиоклазовой оболочки; 3-идиоморфные вкрапленники без плаггиоклазовой оболочки.

ленников в оvoidных гранитах увеличивается с повышением в них процента идиоморфных вкрапленников (рис. 5). Так, по подсчетам в рапакиви из Выборгского плутона в мелкооvoidном граните среди фенокристаллов щелочного полевого шпата около 9% (11 выборки по 100 кристаллов в каждой) идиоморфных вкрапленников, в оvoidном граните - 33% (17 выборки), в порфирированном граните с крупнозернистой основной массой они составляют 49% (11 выборки) и в оvoidном рапакиви краснохолмского типа - 52% (15 выборки).

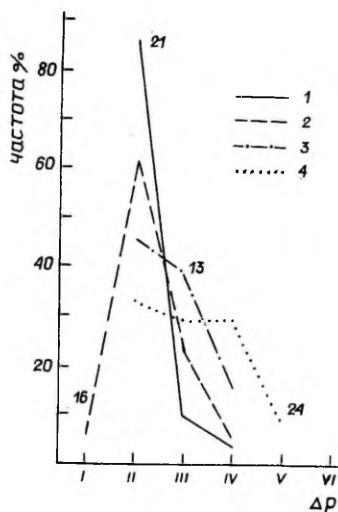


Рис. 5. Частота встречаемости групп триклинности в вкрапленниках щелочного полевого шпата из пород разных фаций внутри второй гранитной фазы Выборгского плутона. Числа у частотных кривых означают количество измеренных проб. I - вкрапленники из мелкоовоидного гранита; 2 - вкрапленники из овоидного гранита; 3 - вкрапленники из порфиroidного гранита с крупнозернистой основной массой; 4 - вкрапленники из овоидного гранита краснохолмского типа.

Размеры микропертитовых вкрапленников с плагиоклазовой оболочкой и без нее одинаковы (за исключением выборгского биотитового порфиroidного гранита, где первые имеют статистически несколько более крупные размеры). Однако на рис. 6 видно, что на графике, составленном для овоидного рапакиви, частотная кривая размерности вкрапленников без плагиоклазовой оболочки в случае выборгского овоидного гранита в области более крупных длин несколько поднимается над кривой для вкрапленников с плагиоклазовой оболочкой. Так как эта особенность кривой создается именно овоидами, можно предполагать, что такая картина говорит о несколько более интенсив-

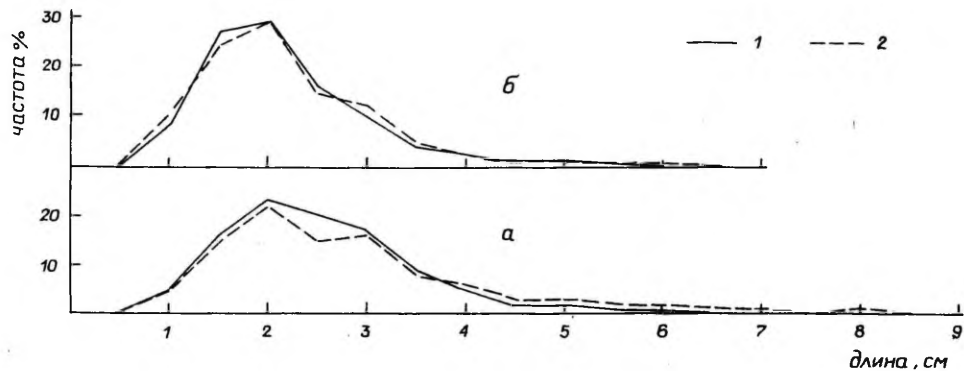


Рис. 6. Частота встречаемости длин вкрапленников щелочного полевого шпата с плагиоклазовой оболочкой и без нее.  
 а - частотные кривые для рапакиви фазы 2 Выборгского плутона (данные по 8000 замерам длин), б - частотные кривые для рапакиви фазы 2 Салминского плутона (данные по 4300 замерам длин). 1 - вкрапленники с плагиоклазовой оболочкой, 2 - вкрапленники без плагиоклазовой оболочки.



ном растворении плагиоклаза вокруг крупных вкрапленников в таких породах, чего не наблюдается в Салминском оvoidном рапакиви. Графики иллюстрируют также более длительный рост вкрапленников в Выборгском оvoidном рапакиви по сравнению с салминскими гранитами.

Внутри вкрапленников - при наличии плагиоклазовой оболочки - в центре и на границе с оболочкой калишпат имеет одинаковое структурное состояние, а во вкрапленниках без плагиоклазовой оболочки калишпат в краевой зоне является более упорядоченным, чем в центральной части фенокристалла (рис. 7).

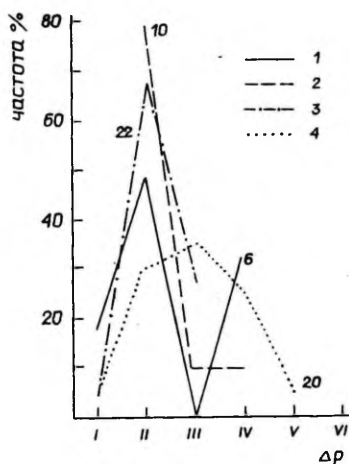


Рис. 7. Частота встречаемости групп триклинности в вкрапленниках щелочного полевого шпата из второй гранитной фазы Выборгского плутона. Числа у частотных кривых - количество измеренных проб. I - центр вкрапленников с плагиоклазовой оболочкой; 2 - край тех же вкрапленников (против оболочки); 3 - центр вкрапленников без плагиоклазовой оболочки; 4 - край тех же вкрапленников.

Альбитовый компонент в микропертите  
и в калиевой фазе

Исходя из отношения интенсивности рентгеновских рефлексов  $\sqrt{201}$  калиевой и натриевой фаз микропертита можно оценить валовое содержание альбитового (плюс анортитового) компонента в пертите (Kueller, 1959, 1960). В табл. 2 приведены полученные автором этим методом (Кирс, Утсал 1980) данные по микропертитам из рапакиви Выборгского, Салминского и Коростеньского плутонов. Сравнивая рентгеновски определенные средние содержания альбитового (плюс анортитового) компонента с таковыми, вычисленными из химических анализов (табл. 2), выясняется, что полученные рентгеновские арифметические средние отличаются систематически повышенными, не менее 2-5%, значениями. Причиной, по-видимому, является эффект ориентации кристалликов полевого шпата в порошковом препарате. Несмотря на невысокую точность этого метода (допускаемая ошибка метода Кюльмера до  $\pm 10$  вес %), тенденций изменения состава микропертита, выявленные этим методом, совпадают с таковыми, определенными при помощи химического анализа (табл. 2).

Четких закономерностей в содержании альбитового компонента в микропертитах из гранитоидных фаз (от ранних фаз к поздним) не наблюдается (табл. 2). Наибольшие содержания альбитового компонента регистрируются в микропертите из рапакиви Коростеньского, наименьшие - из рапакиви Выборгского плутона.

Суммарное содержание альбитового (плюс анортитового) компонента в щелочном полевоом шпате из основной массы рапакиви систематически несколько ниже (1-4 вес %), чем в вкрапленниках (табл. 2).

По величине угла отражения рефлекса  $\sqrt{201}$  можно рентгеновски оценить содержание натрия в гомогенном щелочном полевоом шпате в виде альбитового компонента (Bowen and Tuttle, 1950). В случае пертитов определяется такое содержание для каждой из фаз пертита. Автор оценил таким образом состав калиевой фазы микропертита исходя из данных, приведенных в работе Т.Л. Райта (Wright, 1968). Как показали Т.Л. Райт и Д.В. Стюарт (Wright and Stewart, 1968; Stewart and Wright, 1974) при наличии заметных напряжений в пертитах, определение состава пертитовых фаз по углу отражения рефлекса  $\sqrt{201}$

Т а б л и ц а 2

Суммарное содержание альбитового (Ab) и анортитового (An) компонента (в % вес) в пертитовом щелочном полевом шпате

Гранитные фазы	Место отбора проб	Выборгский плутон								Салминский плутон								Короostenьский плутон							
		Рентг. анализ				Хим. анализ				Рентг. анализ				Хим. анализ				Рентг. анализ				Хим. анализ			
		П	Х	от	до	П	Х	от	до	П	Х	от	до	П	Х	от	до	П	Х	от	до	П	Х	от	до
I	Порода в целом	11	29	25	33	3	23.I	16.6	27.0	12	25	19	34	I	26.8	17	43	38	48	3	41.5	39.0	44.4		
	о.м.	6	29	26	33					3	25	19	34			7	43	38	45						
	вкр.	5	29	25	33					9	25	19	34			7	43	38	48						
II	Порода в целом	86	34	24	39	15	32.7	25.0	42.2	17	40	31	46	5	38.6	37.0	43.8	15	42	37	46				
	о.м.	28	33	24	39	2	29.7	26.6	32.8	8	37	31	45			5	41	37	44						
	вкр.	58	34	25	39	13	33.I	25.0	42.2	9	43	39	46			10	43	40	46						
	центр. вкр.	22	34	28	39											4	43	40	44						
	край вкр.	24	33	25	39											4	43	40	46						
III	Порода в целом	17	29	23	33	2**	17.0	14.6	19.3																
	о.м.	9	29	26	32					5	42	40	44	2	44.4	39.0	49.9	5	49	45	51				
	вкр.	8	29	23	33																				
	центр вкр.	3	29	29	30																				
	край вкр.	4	28	23	31																				
IV	Порода в целом	17	27	19	33	2	22.0	19.6	24.3	9	43	39	46												
	о.м.	8	25	19	32					4	42	39	44												
	вкр.	9	29	24	33					5	44	39	46												

\*\* Борна (1971, табл. 4) приводит еще 2 химических анализа щелочного полевого шпата из равнозернистого биотитового гранита, содержащего Ab (+ An) компонента 32,2 и 32,7%.  
 П - число проб в выборке; Х - арифметическое среднее содержание альбитового компонента в щелочных полевых шпатах выборки; до - максимальное содержание альбитового компонента в выборке;  
 от - минимальное содержание альбитового компонента в выборке; + - сумма (Ab + An) вычислена в виде нормативного состава; о.м. - основная масса; вкр. - вкрапления.

может привести к неверным результатам. Разница между измеренными и полученными графически, по методу трех пиков, углами отражения рефлексов  $2\theta$ , большая чем  $0.16^\circ$  для железного излучения, служит признаком напряженного состояния пертита.

Как оказалось, состояние микропертита во всех гранитах рапакиви является заметно напряженным, что указывает на их генезис в результате распада твердых растворов. Учитывая это, надо осторожно относиться к результатам определения натрия из калиевой фазы таких пертитов. По нашим данным, содержание альбитового компонента калиевой фазы микропертита по 320 пробам Выборгского, Салминского и Коростеньского плутонов не превышает 10 вес %, причем в калиевой фазе микропертитовых вкрапленников натрия несколько больше, чем в основной массе. Исследование центральных и краевых частей вкрапленников из второй гранитоидной фазы Выборгского плутона показало, что содержание натрия в твердом растворе калишпата из вкрапленников с плагиоклазовыми оболочками центральной и краевой части одинаковое, но вкрапленники без оболочек в центральной части статистически обогащены натрием. Эти данные хорошо согласуются с вышеприведенными вариациями структурного состояния калиевой фазы микропертита.

### Обсуждение результатов

Прежде чем приступить к обсуждению результатов по рентгеновскому исследованию структурного состояния калиевой фазы микропертита из рапакиви, необходимо остановиться на некоторых основных вопросах природы и условиях протекания самого процесса упорядочения щелочных полевых шпатов.

Среди многих факторов, влияющих на кинетику процессов упорядочения в щелочных полевых шпатах из магматических пород, главная роль принадлежит режиму водного флюида и температуре во время кристаллизации полевых шпатов и после нее. Как указывает Р.Ф. Мартин (Martin, 1974), без участия водного флюида явления упорядочения в полевых шпатах вообще не происходит, причем если водный флюид имеет щелочной характер, он катализирует процессы упорядочения и, наоборот, обогащенные алюминием водные флюиды тормозят их. В своих опытах Э.Э. Сендеров, Г.М. Лыкин (1976) показали, что каталитическое действие щелочей на скорость упорядочения щелочных полевых шпатов отмечалось до температуры  $450^\circ\text{C}$ . При темпера-

турах 550° и 650° воздействие щелочного раствора и водного флюида на скорость упорядочения щелочного полевого шпата оказалось одинаковым. Степень упорядоченности щелочных полевых шпатов в породах во многом зависит от того, была ли перекристаллизация минерала достаточно быстрой для возникновения термодинамически равновесного состояния с окружающей средой. В соответствии с экспериментальными и природными данными (Stewart and Ribbe, 1969; Martin, 1974) скорость перекристаллизации натриевых щелочных полевых шпатов более высокая, чем калиевых - поэтому природный альбит присутствует преимущественно в виде низкого альбита, а калиевый полевой шпат имеет разные промежуточные структурные состояния.

Известно, что после кристаллизации гомогенный щелочной полевой шпат распадается на две фазы в области сольвуса, что приводит к образованию пертитов.\* Положение линии равновесного сольвуса зависит, по экспериментальным данным, от химического состава среды (Luth et al, 1964), давления (Bachinski, Müller, 1971), структурного состояния щелочного полевого шпата (Челищев, 1973), а также от когеренции пертитовых фаз (Sipling, Yund, 1976). Эксперименты (Bachinski, Müller, 1971) показывают, что наиболее упорядоченные калишпаты образуются тогда, когда гомогенный щелочной полевой шпат уравнивается (начинает распадаться) в близосolidусных температурах (порядка 700-800°C), что возможно только при достаточно большом давлении воды в окружающей среде. В условиях низких давлений воды распад щелочного полевого шпата начинается при более низких температурах (порядка 550-650°C). В первом случае изменение состава и структурного состояния щелочного полевого шпата представляют линии сольвуса типа низкий альбит-максимальный микроклин, во втором - линии сольвуса высокий альбит - высокий санидин.

Проблема разграничения полей стабильности калиевых полиморфных модификаций щелочного полевого шпата до сих пор не решена. В альбитах переход от моноклинного к триклинному состоянию происходит в виде сдвигового процесса (Barth, 1969) при температурах близких к 1000°C. При температурах около 680° неупорядоченный альбит посредством перераспределения алюминия в структуре переходит в упорядоченную форму (Raase, 1971).

---

\* При кристаллизации субсольвусных гранитов (Tuttle and Bowen, 1958) вместо гомогенного щелочного полевого шпата из расплава кристаллизуются раздельно калишпат и альбитовый плагиоклаз.

В калишпатах моноклинно-триклинный переход (инверсия) происходит, по-видимому, в виде диффузного (второго рода) процесса при температурах около  $500^{\circ}\text{C}$  (Martin, 1974, Сендеров, Яськин, 1976). Как показывают опыты этих авторов, в калишпатах при отмеченных температурах происходит резкое торможение процессов упорядочивания, то есть миграция алюминия. В ходе моноклинно-триклинной инверсии в структуре калишпата изменяется и тип его упорядочения - от моноклинного к триклинному.

Как показывают природные данные, такой переход типа упорядочения происходит при разной величине моноклинной упорядоченности, измеряемой суммой  $(t_{I0} + t_{Im})$ . Д.Б.Стewart и Т.Л. Райт в своей работе (Stewart and Wright, 1974) поднимают вопрос о том, не является ли распространенный в природных калишпатах триклинный путь упорядочения с точкой перехода от моноклинного пути около  $(t_{I0} + t_{Im}) = 0,8$  показателем равновесного процесса упорядочения промежуточного микроклина. Но они показывают также, что в условиях повышенного содержания воды точка перехода имеет более низкое значение. С другой стороны, в калишпатах из чарнокитов (Crosby, 1971) и гранулитов (Martin, 1974, неопубликованные данные автора) эта инверсия регистрируется на более высоких значениях суммы  $(t_{I0} + t_{Im})$ , близких к 0.9.

Таким образом, природные данные свидетельствуют о влиянии водяного давления на величину суммы  $(t_{I0} + t_{Im})$  точки перехода.

Примечательно, что в большинстве природных калишпатов моноклинное упорядочение переходит на триклинное при значениях  $(t_{I0} + t_{Im})$ , превышающих 0.7.\* Исследуя упорядочение калишпата оптическим путем, А.С.Марфунин (1962) обнаружил аналогичную точку перехода с минимальным значением  $2\gamma_{\text{пр}}$ , равным  $44^{\circ}$ .

Пока не известны истинно моноклинные (не сдвойникованные) калишпаты с упорядоченностью, превышающей величину  $(t_{I0} + t_{Im}) = 0,72$ ; упорядоченность образца "Spencer" Stewart and Wright, 1974). Неясно, идет ли истинно моноклинное упорядочение до максимального, теоретического значения  $(t_{I0} + t_{Im}) = 1,0$  или эффект  $t_{I0} = t_{Im}$  при значениях, пре-

\* Такой переход при значениях  $(t_{I0} + t_{Im}) < 0.7$  может встречаться в адулярах в результате низкотемпературной (ниже  $500^{\circ}\text{C}$ ) сильно неравновесной кристаллизации и упорядочения (Barth, 1969).

вышедших величину  $(t_{I-o} + t_{I-m}) = 0,7$ , является только результатом очень тонкого сбалансированного двойникования уже триклинных по своей симметрии элементарных ячеек (такова природа ортоклазов по Ф.Лавесу, Laves, 1950). Учитывая, что такие высокие значения моноклинной упорядоченности калишпатов известны именно из медленно остывших пород при достаточно сухих условиях (гранулиты и т.п.), существует большая вероятность, что мы имеем дело с торможением роста (перекристаллизации) мелких сдвойникованных доменов, возникших в условиях моноклинно-триклинной инверсии. Поэтому автор статьи рассматривает величину  $(t_{I-o} + t_{I-m})$  точки перехода от моноклинного упорядочения в калишпатах как показатель большего или меньшего развития двойникования и последующего доменного роста.

Если калишпат распадается вдоль сольвуса низкого альбита-максимального микроклина, он достигает точки инверсии при температурах близких к  $500^{\circ}\text{C}$  или несколько выше, в условиях, когда возникновение и доменный рост триклинных, первоначально тонко сдвойникованных элементарных ячеек происходит сравнительно легко, при относительно низких значениях энергии активации. Наоборот, если калишпат распадается вдоль или близ сольвуса высокого альбито-высокого санидина, он достигает точки инверсии при температурах ниже  $500^{\circ}$ , в условиях, когда зарождение триклинных элементарных ячеек и рост доменов, поддающихся регистрации рентгеновскими методами, идет гораздо более затруднительно (рис. 8).

Многие авторы (Luth and Tuttle, 1966; Parsons and Boyd, 1971) подчеркивают, что условия магматической кристаллизации (температурно-флюидный режим, состав водного флюида, расплава и т.д.) в значительной мере предопределяют и кинетику процессов распада и упорядочения полевых шпатов в постмагматическую стадию. Известно, что в гипабиссальных условиях процессы упорядочения и распад полевошпатовых твердых растворов заканчивается на стадии образования микропертитовых структур, валовый состав которых близок в первичномагматическому (Tuttle and Bowen, 1958).

И. Парсонс и Р. Бойд (Parsons and Boyd, 1971) исследовали развитие микроклина за счет ортоклаза в породах из разных сиенит-гранитовых плутонов. Основной вывод их, имеющий отношение и к гранитам рапакиви, заключается в том, что при приближении точек нормативного состава пород на диаграммах

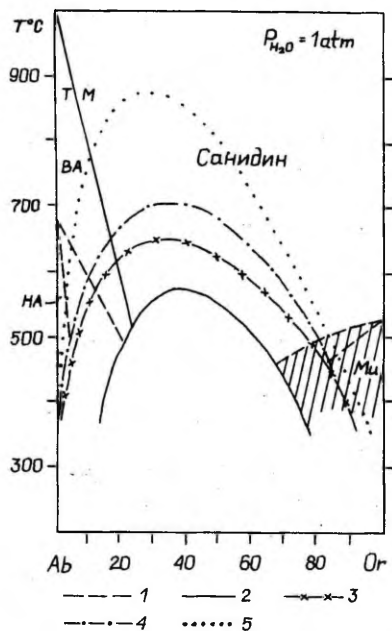


Рис. 8. Предполагаемые подсолидусные фазовые соотношения в щелочном полевоом шпате. 1 - предполагаемое расположение переходов высокого альбита на низкий альбит и санидина на микроклин исходя из данных Э.Э. Сендерова, Г.М. Пьскина /1976/, П. Раазе /Raaze, 1971/ и Р.Ф. Мартина /Martin, 1974/. Сольвусные кривые по П.И. Сайплингу и Р.А. Янда /Sippling and Yund 1978/; 2 - когерентный сольвус высокого альбита - высокого санидина, 3 - равновесный (свободный от напряжений) сольвус высокого альбита - высокого санидида, 4 - когерентный сольвус низкого альбита - максимального микроклина, 5 - равновесный сольвус низкого альбита - максимального микроклина. Заштрихованное поле - область интенсивного двоиникования структуры калишпата (равновесного существования ортоклаза). Сокращения: Ми - микроклин, HA - низкий альбит, BA - высокий альбит, Т/М - незакаливающийся моноклинно-триклинный переход в натриевом щелочном полевоом шпате.



Ab-Or-Q и Ab-Or-An к термальному минимуму, доля микроклина по отношению к ортоклазу в калишпате возрастает. Таким образом, авторы приходят к выводу, что отношение микроклин - ортоклаз отражает положение породы в процессе фракционирования магмы. Как известно (Tuttle and Bowen, 1958), в ходе нормального фракционирования гранитной магмы в ней возрастает количество щелочного водного флюида, который влияет на структуру полевых шпатов во время их кристаллизации из расплава и на постмагматической стадии остывания плутонов. Учитывая геологические факты (сохранение структурного состояния первичных калиевых щелочных полевых шпатов в ксенолитах) и экспериментальные данные, И. Парсонс и Р. Бойд (Parsons and Boyd, 1971) утверждают, что состав расплава во время кристаллизации калиевого щелочного полевого шпата определяет детали его структуры и возможности его перехода в микроклин. По этим авторам, расплав определяет либо равновесное-неравновесное структурное состояние во время кристаллизации калиевого щелочного полевого шпата, либо контролирует форму и размеры упорядоченных доменов, которые могут существовать при высоких температурах и которые в процессе остывания увеличиваются, проявляясь в конечном счете в виде микроклинового решетчатого двойникования.

Таким образом, степень упорядоченности калишпатов в магматических породах определяется как режимом остывания, так и условиями кристаллизации (водяное давление, скорость кристаллизации, состав среды и др.). По-видимому, при достаточном давлении воды щелочной полевой шпат кристаллизуется в виде равновесной с окружающей средой фазы и начинает сразу распадаться при субсолидусных условиях, вдоль или близ когерентного сольвуса, низкий альбит-максимальный микроклин. При относительно низком давлении воды происходит его неравновесная кристаллизация из расплава. Такое неравновесное состояние структуры сохраняется на более широком интервале субсолидусного остывания, пока щелочной полевой шпат не начнет распадаться, вдоль или близ когерентного сольвуса, типа высокий альбит-высокий санидин.

Повышение скорости остывания пород и удаление флюидов существенно тормозят процессы упорядочения - вплоть до образования закаленных состояний в структуре щелочного полевого шпата, особенно калиевого.

Если исходить из изложенных представлений, то наблюдае-

ные в рапакиви тонкие вариации структурного состояния калиевой фазы микропертита в сопряженных системах - вкрапленники - основная масса, центр - край вкрапленников, разные типы вкрапленников - лучше всего объясняются разными условиями образования структуры щелочного полевого шпата. Трудно представить себе столь избирательный режим остывания породы, способный к созданию такого разнообразия структурных мотивов в щелочном полевоом шпате.

Таким образом, приведенные выше данные по упорядоченности калиевой фазы микропертита из рапакиви сходятся с представлением о том, что подавляющее число вкрапленников щелочного полевого шпата в порфириовидных гранитах, в противоположность зернам основной массы, начали кристаллизоваться из магмы уже на ранних этапах образования пород, при несколько меньшем водяном давлении по сравнению с более поздними этапами кристаллизации.

Гранитоидные фазы с последовательным повышением степени упорядоченности калиевой фазы микропертита возникают в процессе фракционирования магмы, а образование фациальных разновидностей пород обусловлено изменением термально-флюидного режима во время кристаллизации определенной фазы. Например, возрастание доли идиоморфных вкрапленников щелочного полевого шпата в овоидном граните с крупнозернистой основной массой и в овоидном граните краснохолмского типа из Выборгского плутона отражает более длительную кристаллизацию этих пород в условиях конечного возрастающего давления воды. Такая ситуация как будто бы противоречит представлению о резком падении давления воды во время кристаллизации плагиоклазовых оболочек вокруг овоидальных вкрапленников щелочного полевого шпата (Великославинский и др., 1978, Cherry, Trembath, 1978, Abbott, 1978). Но кажущееся противоречие исчезает, если иметь в виду, что идиоморфный габитус щелочного полевого шпата формировался после образования плагиоклазовых оболочек, когда в условиях возрастания водяного давления в остаточной магме, изменяющей свой состав уже по низкотемпературному трогу, идет перитектический процесс (плагиоклаз + расплав  $\rightarrow$  щелочной полевоый шпат Abbott, 1978). Овоидальная форма вкрапленников, не имеющих плагиоклазовой оболочки, возникает благодаря резорбции щелочного полевого шпата в начале и во время кристаллизации плагиоклазовых оболочек, а у вкрапленников с плагиоклазовой оболочкой овоидальная форма внеш-

ней поверхности оболочки возникает во время резорбции плагиоклаза в условиях перитектической кристаллизации щелочного полевого шпата.

Сравнение общей степени упорядочения калиевой фазы микрореперита из рапакиви Выборгского, Салминского и Коростеньского плутонов указывает на более высокотемпературное структурное состояние калишпата из салминских пород (рис. 1, 2, 3), что, по-видимому, отражает кристаллизацию щелочного полевого шпата в условиях несколько меньших давлений воды. Этому как будто бы противоречат более низкие значения суммы ( $t_{10} + t_{1\mu}$ ) точки перехода от моноклинной упорядоченности в калишпатах Салминского плутона по сравнению с полевыми шпатами из Выборгского и Коростеньского плутонов (рис. 1, 2, 3). Это может быть объяснено более быстрым (близповерхностным?) остыванием салминских пород, в результате чего двойникование структуры щелочного полевого шпата во время моноклинно-триклинной инверсии было заторможено, что обусловило более низкие значения суммы ( $t_{10} + t_{1\mu}$ ) точки перехода.

#### Литература

1. Великославинский Д.А. Петрология Выборгского массива рапакиви. М.-Л., 1953. 142 с. Тр. ЛАГЕД АН СССР, вып. 3.
2. Великославинский Д.А. и др. Анортозит-рапакивигранитная формация. Л., 1978. 293 с.
3. Кирс Ю.Э., Утсал К.Р. Методика массового рентгеновского исследования полевых шпатов методом порошка. - Уч. зап. Тартуского ун-та, 1980, вып. 527. Труды по геологии, VIII, с. 100-115.
4. Марфунин А.С. Полевые шпаты - фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение. - Тр. ИГЕМ, 1962, вып. 78. 272 с.
5. Могоу Э.Д. Порядок и беспорядок в полевых шпатах. I. - В кн.: Физика минералов. М., 1964, с. 39-57.
6. Сендеров Э.Э., Яськин Г.М. О стабильности моноклинных калиевых полевых шпатов. - Геохимия, 1976, № 7, с. 1038-1054.
7. Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства минералов. М., 1973. 203 с.

8. Abbott, R.N.Jr. Peritectic reactions in the system An-Ab-Or-Qr-H<sub>2</sub>O. - *Can. Miner.*, 1978, vol. 16, N<sup>o</sup> 2, p. 245-256.
9. Bachinski, S.W. and Müller, G. Experimental determination of the microcline-low albite solvus. - *J. Petrol.*, 1971, vol. 12, N<sup>o</sup> 2, p. 329-356.
10. Barth, T.F.W. *Feldspars*. New York and London, Wiley Interscience. 1969. 261 p.
11. Bowen, N.L. and Tuttle, C.F. The system NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - H<sub>2</sub>O. - *J. Geol.*, 1950, vol. 58, N<sup>o</sup> 5, p. 489-511.
12. Cherry, M.E. and Trembath, L.T. The pressure quench formation of rapakivi texture. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1978, vol. 68, N<sup>o</sup> 1, p. 1-6.
13. Crosby, P. Composition and structural state of alkali feldspars from charnockitic rocks on Witeface Mountain, New York. - *Amer. Miner.*, 1971, vol. 56, N<sup>o</sup> 9-10, p. 1788-1811.
14. Goldsmith, J.R. and Laves, F. The microcline-sanidine stability relations. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1954, vol. 5, p. 1-19.
15. Kuellmer, F.I. X-ray intensity measurements on perthitic materials. I. Theoretical considerations. - *J. Geol.*, 1959, vol. 67, N<sup>o</sup> 6, p. 648-660.
16. Kuellmer, F.I. X-ray intensity measurements on perthitic materials. II. Data from natural alkali feldspars. - *J. Geol.* 1960, vol. 68, N<sup>o</sup> 3, p. 307-323.
17. Laves, F. The lattice and twinning of microcline and other potash feldspars. - *J. Geol.*, 1950, vol. 58, N<sup>o</sup> 5, p. 548-571.
18. Luth, W.C., Jahns, R.H., Tuttle, C.F. The granite system at pressures of 4 to 10 kilobars. - *J. Geophys. Res.*, 1964, vol. 69, p. 759-773.
19. Luth, W.C. and Tuttle, C.F. The alkali feldspar solvus in the system Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. - *Amer. Miner.*, 1966, vol. 51, N<sup>o</sup> 9-10, p. 1359-1373.
20. Martin, R.F. Controls of ordering and subsolidus phase relations in the alkali feldspars. In: *Feldspars*. Proc. NATO Adv. Study Inst., Manchester, 1972. Manchester Univ. Press 1974, p. 313-336.
21. Martin, R.F. The alkali feldspar solvus: the case for a

- firstorder break on the K-limb. - Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr., 1974, vol. 97, N<sup>o</sup> 2-5, p. 346-355.
22. Parsons, I. and Boyd, R. Distribution of potassium feldspar polymorphs in intrusive squenses. - Mineral. Mag., 1971, vol. 38, p. 295-311.
  23. Raase, P. Zur Synthese und Stabilitat der Albit-modifikationen. Tschermaks Mineralog. Petrogr. Mitt., 1971, Bd. 16, s. 136-155.
  24. Sipling, P.I. and Yund, R.A. Experimental determination of the coherent solvus for sanidine-high albite. - Amer. Miner., 1976, vol. 61, p. 897-906.
  25. Stewart, D.B. and Ribbe, P.A. Structural explanation for variations in cell parameters of alkali feldspar with Al/Si ordering. - Amer. J. Sci., 1969, vol. 267-A, p. 444-462.
  26. Stewart, D.B. and Wright, T.L. Al/Si order and symmetry of natural alkali feldspars and the relationship of strained parameters to bulk composition. - Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr., 1974, vol. 97, p. 356-377.
  27. Tuttle, O.F. and Bowen, N.L. Origin of granite in the light of experimental studies in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . - Mem. Geol. Soc. Amer., 1958, vol. 74, p. 1-153.
  28. Vorms, A. Alkali feldspars of the Wiborg rapakivi massif in south-eastern Finland. - Bull. Comiss. Geol. Finlande, 1971, N<sup>o</sup> 246. 72 p.
  29. Wright, T.L. X-ray and optical study of alkali feldspar. II An X-ray method for determining the composition and structural state from measurement of  $2\theta$  values for three reflections. - Amer. Miner., 1968, vol. 53, N<sup>o</sup> 1-2, p. 88-104.
  30. Wright, T.L. and Stewart, D.B. X-ray and optical study of alkali feldspar. I. Determination of composition and structural state from unit-cell parameters and  $2V$  - Amer. Miner., 1968, vol. 53, N<sup>o</sup> 1-2, p. 38-87.

STRUCTURAL STATE OF ALKALI FELDSPAR IN RAPAKIVI GRANITES  
FROM THE WIBORG, SALMI AND KOROSTEN PLUTONS

J. Kirs

S u m m a r y

Problems of X-ray powder determination and geological interpretation of potassium feldspar structural state from rapakivi granites are discussed.

Potassium phase of microperthite have ordered monoclinically to state  $(t_{10} + t_{1m}) = 0,8$  and then, more or less, followed to triclinic ordering scheme (fig. 1, 2, 3). As a rule, the structural state of potassium feldspar from rapakivi granites varies in the way that monoclinic and triclinic (ordered to several degrees) phases are existing simultaneously in a probe.

Potassium feldspar from salmi rapakivi has a little lower ordering state as compared with this from wiborg and korosten granites. The ordering of potassium feldspar from all plutons increases in the same way - from the first granitic phase to the last i.e. in direction of fractional crystallization.

Variation of ordering state is more extensive in feldspar from porphyritic than even-grained rocks. The phenocrysts have statistically slightly higher thermal state, than the ground mass grains. No essential difference exists in an ordering state of potassium feldspar from different places of plagioclase mantled alkali feldspar phenocrysts. But the ones, without plagioclase mantles, have a slightly more disordered state in central parts as compared with their outer zones.

Variation of potassium feldspar structural state from rapakivi granites reflects the factors (water pressure, rate of crystallization and cooling, chemical composition of medium etc.) affecting the feldspar structure at the time of initial crystal growth from a magma and on subsequent cooling of rocks.

## О МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ ОБОЛОВЫХ ПЕСЧАНИКОВ И ДИКТИОНЕМОВЫХ СЛАНЦЕВ СЕВЕРНОЙ ЭСТОНИИ

В. Петерсаль, Д. Минеев, А. Лоог

На северо-западном краю Восточно-Европейской платформы, на территории Северной Эстонии распространяются оболочные песчаники и залегающие на них диктионемовые сланцы (Геология ..., 1960; Бауков, 1968; Фосфатносные ..., 1979).

Эти отложения входят в состав пакерортского горизонта ( $O_{1рк}$ ), а диктионемовые сланцы востока Северной Эстонии в цератопигевый горизонт. Рассматриваемые породы образуют базальные слои ордовика и залегают субгоризонтально (падение 3 м/км на юг) на размытой поверхности кварцевых песчаников и алевритов кембрия. Верхняя граница представлена также древней поверхностью выравнивания, на ее размытой поверхности залегают глауконитовые и известково-глауконитовые песчаники латорпского горизонта ( $O_{1лт}$ ).

Для оболочных песчаников характерно высокое содержание фосфатных створок беззамковых брахиопод, а для диктионемовых сланцев - органики, пирита и широкой гаммы малых элементов. Эти полезные компоненты, в первую очередь фосфатные створки, представляют большую народнохозяйственную ценность в настоящее время и в ближайшем будущем. Этим объясняется растущий интерес исследователей к геологии этих образований.

В литературе уже имеются сведения о минеральном составе, содержаниях и основных закономерностях распределения малых элементов в фосфоритах и в диктионемовых сланцах (Лоог, 1962а, 1962б, 1968; Пальме, 1969; Минеев, 1974; Мальдре, 1976; Лоог и др., 1978; Фосфатносные ..., 1979).

Подчеркивается положительная корреляционная связь в фосфоритах между содержанием  $P_2O_5$  и лантаноидами, стронцием и свинцом (Лоог, 1968 и др.). Также приводятся обстоятельные сведения о содержании в диктионемовых сланцах органики и серы пиритной (Вингисаар и др. 1977).

В последние годы в ходе геолого-поисковых, геохимических, геолого-экономических и др. работ совместными исследованиями Управления геологии ЭССР, Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР и Тартуского государственного университета накоплен новый богатый фактический материал, который позволяет уточнить содержание ведущих малых элементов в оболочках песчаниках и в диактине-мовых сланцах, расширить их круг и существенно дополнить сведения о закономерностях распределения.

Пробы отбирались по методу бороздowego опробования. Длина секции зависела от литологической неоднородности разреза (пробы были отобраны из всех разновидностей пород), но не превышала одного метра. Для определения малых элементов использовался в основном количественный спектральный анализ, а также рентгеноспектральный и химический анализ.

#### Малые элементы в оболочках песчаниках

Оболочные (фосфоритоносные) песчаники распространены преимущественно в Северной Эстонии. Они представлены горизонтально- и косослоистыми мелкозернистыми разновидностями с переходами в средне- до крупнозернистых, реже - в песчанистые алевролиты (фосфатноносные ..., 1979). В них наблюдаются темные, нередко коричневатые или почти черные, светло-серые, светло-желтые и др. фосфатные створки или их обломки (детрит) беззамковых брахиопод (оболид). Количество их крайне невыдержанное, от нескольких до 60-70%. На отдельных участках площадью до десятков квадратных километров количество оболочек превышает 15-20%, а в прослоях или в крупных линзах мощностью до 0,5-1,0 м и более иногда превышает 50% объема породы, образуя так называемый брахиоподовый (оболочный) конгломерат (- Геология, 1960). К таким площадям приурочены все известные месторождения фосфоритов Эстонской ССР - Маарду, Тситре-Валкла, Тоолсе, Азери-Сака и Нарва, а также крупный перспективный Раквереский фосфоритоносный район. Мощность оболочек песчаников на площадях промышленных месторождений фосфоритов и их окрестностей колеблется преимущественно в пределах 2-5 м, а на площади Раквереского фосфоритоносного района достигает 10-12 м.

Оболочные песчаники сложены в основном кварцем (до 90% и более) и полевыми шпатами (калиевые полевые шпаты и плагиоклазы) - до 10%. В легкой фракции встречается еще глауконит



(~ 1%) и единичные листочки слюд (мусковит). Весовое содержание тяжелой фракции составляет до 1%, редко больше (не включая обломков фосфатных створок оболид). Из прозрачных аллотригенных минералов встречаются циркон, турмалин, гранаты, эпидот, рутил и единичные зерна титанита, анатаза, андалузита, брукита, глауконита, биотита, хлорита, апатита, монацита, ксенотима. Содержание ильменита, магнетита и лейкоксена в тяжелой фракции местами довольно высокое. Редко встречаются галенит, сфалерит и сфен.

В песчаниках часто встречаются постседиментационные минеральные новообразования (фосфатные, карбонатные, сульфидные минералы и конкреции), а также диагенетический полевой шпат.

Кроме Р и F, в оболочках песчаниках в повышенных против кларка содержаниях сконцентрированы Sr, Ln, Y, Mo, Re, Hg, Sb, As, Sc и некоторые др. элементы. Первые из них - Sr, Ln и Y, также F, входят изоморфно в кристаллическую решетку фосфатного минерала створок оболид. Поэтому они концентрируются совместно с  $P_2O_5$  в фосконцентрате и представляют наибольший интерес.

Концентрирующиеся в фосконцентрате Sr и F могут переходить в удобрения, в почву и растения и накапливаться во вредных для жизнедеятельности концентрациях. Поэтому вопрос максимального извлечения их в процессе переработки фосконцентрата в удобрения представляет также актуальную природоохранную проблему.

Поведение других перечисленных малых элементов в процессе обогащения фосфоритов еще недостаточно изучено. Имеющиеся скудные данные говорят в пользу того, что они существенно в фосконцентрат не концентрируются. Положительная корреляционная связь части этих элементов (Mo, As, Ag и др.) в оболочках песчаниках с Fe позволяет предполагать их генетическую связь с пиритом или его окисленными разновидностями.

СТРОНЦИЙ (Sr) замещает изоморфно кальций в минеральной структуре створок оболид. Поэтому его коэффициент концентрации в фосфоритах находится в прямой зависимости от соединения  $P_2O_5$  (рис. 1). На площадях месторождений фосфоритов Тоолсе и Азери-Сака, а также на северной половине Раквереского фосфоритоносного района распределение Sr в латеральном направлении относительно выдержанное. Его коэффициент концентрации колеблется от 1,1 до 3,2 (табл. 1). Благодаря бо-

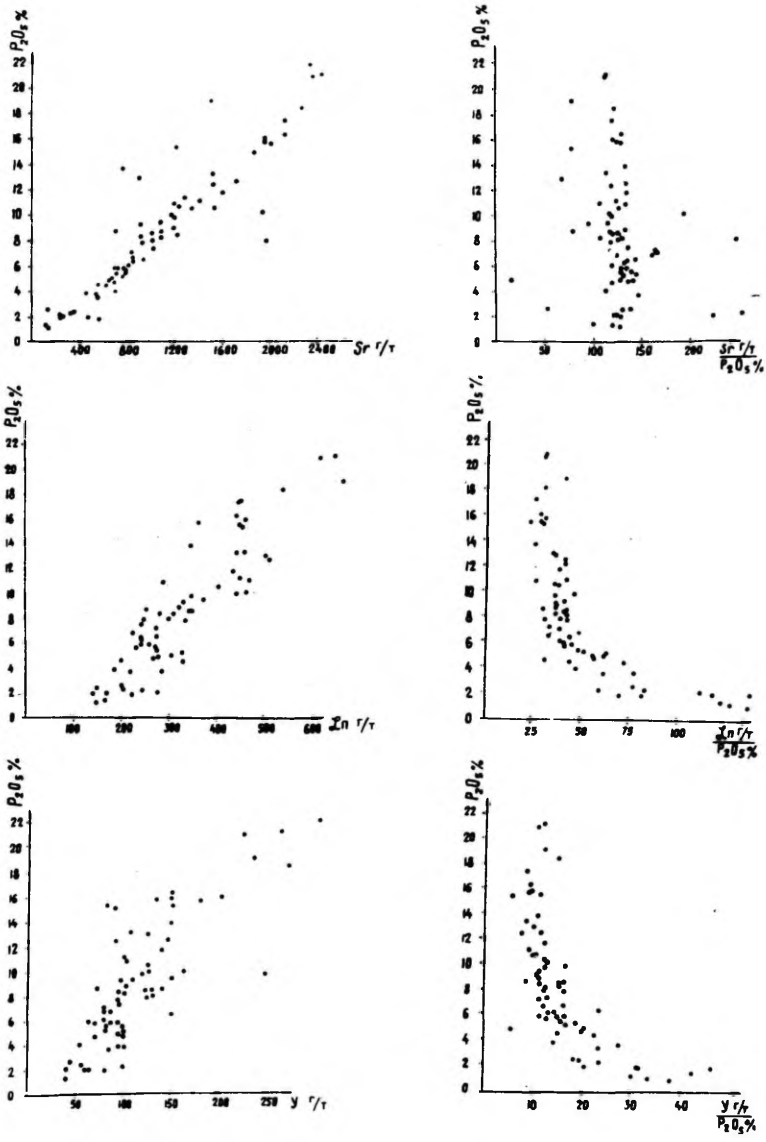


Рис. I. Зависимость содержания Sr, Ln и Y и отношения  $Sr/P_2O_5$ ,  $Ln/P_2O_5$  и  $Y/P_2O_5$  от содержания  $P_2O_5$  в фосфоритах.

лее резкой дифференциации содержания  $P_2O_5$  по вертикальному разрезу оболочек песчаников коэффициент концентрации  $St$  по вертикали колеблется значительно больше - от 0,3 до 5,4.

Об относительной обогащенности оболочек песчаников  $St$  дает представление график  $P_2O_5 - St/P_2O_5$  (рис. 1). Анализ его свидетельствует, что относительное содержание  $St$  к  $P_2O_5$  на рассматриваемой площади выдержанное.

ЛАНТАНОИДЫ ( $Ln$ ) и ИТРИЙ ( $Y$ ). Содержание  $Ln$  и  $Y$  зависит также от содержания  $P_2O_5$  в оболочках песчаниках (рис. 1). Их коэффициенты концентрации в латеральном направлении колеблются соответственно от 1,5 до 4,0 и 0,76 до 5,3 (таблица 1). Коэффициенты концентрации  $Ln$  и  $Y$  по вертикальному разрезу песчаников в связи с неоднородным распределением  $P_2O_5$  по вертикальному разрезу менее выдержанные (соответственно от 0,4 до 6,4 и 0,4 до 9,3). Графики зависимости содержания  $Ln$  и  $Y$  от  $P_2O_5$  (рис. 1) и отношений  $Ln/P_2O_5$  и  $Y/P_2O_5$  от  $P_2O_5$  (рис. 1) однотипные. Первые из них почти прямолинейные со слабой выпуклостью в сторону оси  $P_2O_5$ . Вторые графики напоминают гиперболу.

Анализ этих графиков свидетельствует, что так же, как и при  $St$ , относительная обогащенность оболочек  $Ln$  и  $Y$  достаточно выдержанная, она на большой площади однотипная. В то же время относительно к  $P_2O_5$  содержание  $Ln$  и  $Y$  в более обогащенных  $P_2O_5$  оболочках песчаниках (оболочках конгломератах) незначительно уменьшается. В песчаниках, содержащих  $P_2O_5$  4-6% и ниже в сторону уменьшения  $P_2O_5$  в породе, эти отношения быстро растут. Это объясняется более быстрым сближением содержания  $P_2O_5$  к кларку по сравнению с  $Ln$  и  $Y$ . Не исключена возможность, что этому способствует также наличие в песчаниках аксессуарных минералов - монацита и ксенотима.

Элементный состав  $Ln$  на рассматриваемой площади выдержанный и колеблется в незначительных пределах. Коэффициент концентрации их, однако, отличается. Они несколько больше обогащены некоторыми промежуточными ( $Eu$ ,  $Dy$ ) и тяжелыми ( $Tu$ ) членами ряда, так же, как и  $Y$  (рис. 2).

#### Малые элементы в диктионемовых сланцах

На оболочках песчаников залегают диктионемовые сланцы, мощность которых увеличивается в западном направлении и достигает 8 м (рис. 3). В окрестности Вийтна-Раквере маломощ-

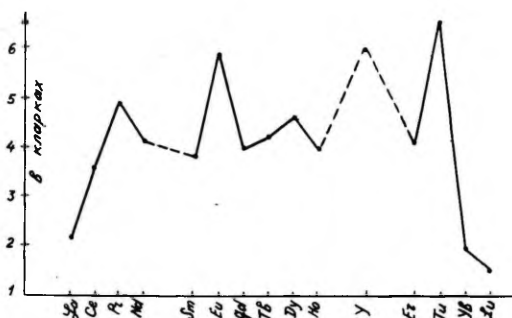


Рис. 2. Элементный состав лантаноидов в фосфоритах (в кларках осадочных пород А.П. Виноградова, 1962).

ные прослойки сланцев (до 1-3 см) прослеживаются также в подстилающих оболочках песчаниках. На контакте сланцев с оболочковыми песчаниками, между пос. Вихтерпалу-Вийтна на севере и Мярмяа на юге, залегает обогащенный пиритом песчаник, так называемый пиритовый слой мощностью до 30 см (Eesti riigilüüsi ..., 1938; Luha, 1946).

Диктиономовые сланцы - темно-коричневые микрослоистые аргиллиты с высоким содержанием малых элементов и их потенциальных носителей и концентраторов - органики и пирита. Сложены аргиллиты в основном глинистыми минералами (гидрослюда, разбухающая гидрослюда, мусковит и хлорит), которые составляют около 30% от веса породы. Довольно много в аргиллите частиц ортоклаза и кварца пелитовой и алевритовой размерности - соответственно 20 и 15%, аморфного вещества - 20% и органического вещества (керогена) до 20%. Встречаются еще единичные акцессорные минералы (циркон, турмалин, рутил и др.) и тонкодисперсный пирит. Кроме породообразующих минералов, встречаются аутигенные кремневые, сульфидные, карбонатные и фосфатные минералы, которые представлены в виде отдельных кристаллов, конкреций и цемента.

Распределение органики равномерное. Линии изопродуктивности его согласуются с изопахитами сланцев (рис. 3). Но с увеличением мощности сланцев содержание органики уверенно возрастает (рис. 4). Исследованиями И.Ф. Юсупова (1978) установлено, что органическое вещество пропитывает глинистую

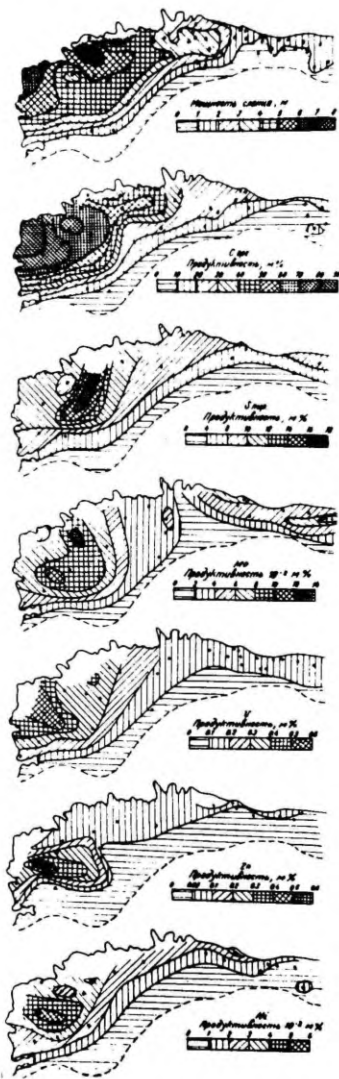


Рис. 3. Продуктивность С орг., S пир., Mo, V, Zn и Ni в диакриномовых сланцах.

Т а б л и ц а I

## Содержание малых элементов в фосфоритах

Элементы	Количество анализов	Фосфориты			Коэффициент концентрации	Фосконцентрат		Коэффициент обогатимости
		содержание (%)				Содержание (%)	Коэффи- циент кон- центрации	
		от	до	средн.				
I	: 2	: 3	: 4	: 5	: 6	: 7	: 8	: 9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	92	1,10	21,78	7,61	42,7	28,0	159,8	3,74
Sr	92	0,0134	0,2436	0,0965	2,14	0,329	7,31	3,42
Ln	92	0,0061	0,0930	0,0356	2,56	0,106	7,31	2,86
Y	92	0,0011	0,0236	0,0094	3,13	0,035	11,7	3,74
F	64	0,18	1,92	0,74	14,8	2,66	53,2	3,59

основу сланца и представлено двумя микрокомпонентами - коллоальгинитом и остатками граптолитов.

В диктионемовых сланцах часто наблюдаются тонкие прослои светло-серого песчанистого алеврита. В сторону выклинивания сланцев, особенно в Восточной Эстонии, количество прослоев возрастает, мощность их увеличивается и нередко превышает 2 см. Эти прослои алеврита почти повсеместно содержат пирит до 3-5%. Участками количество пирита достигает 30-40% и более от объема прослоев. Повсеместно в диктионемовых сланцах наблюдаются пиритовые конкреции, рассеянный тонкокристаллический пирит, а также единичные идиоморфные кристаллы или их скопления, редко прожилки секущего характера.

Судя по пиритной сере, количество пирита в сланцах невыдержанное. Нередко линии его изопродуктивности секут изопакиты сланцев (рис. 3). В противоположность органике содержание пирита незначительно уменьшается в сторону увеличения мощности сланцев (рис. 4).

Химическими, количественными и приближенно-количественными спектральными и др. анализами уточнен круг малых элементов, среднее содержание которых в пластосечениях сланцев превышает кларк от 1,5 до 100 и более раз. Это элементы Re, Mo, Ag, Tl, As, Zn, Pb, Se, Nb, V, Sc, Ge, Cu, Ni и некоторые другие. Из этих перечисленных элементов лучше изучены Mo, V, Zn, Ni, Cu, Pb.

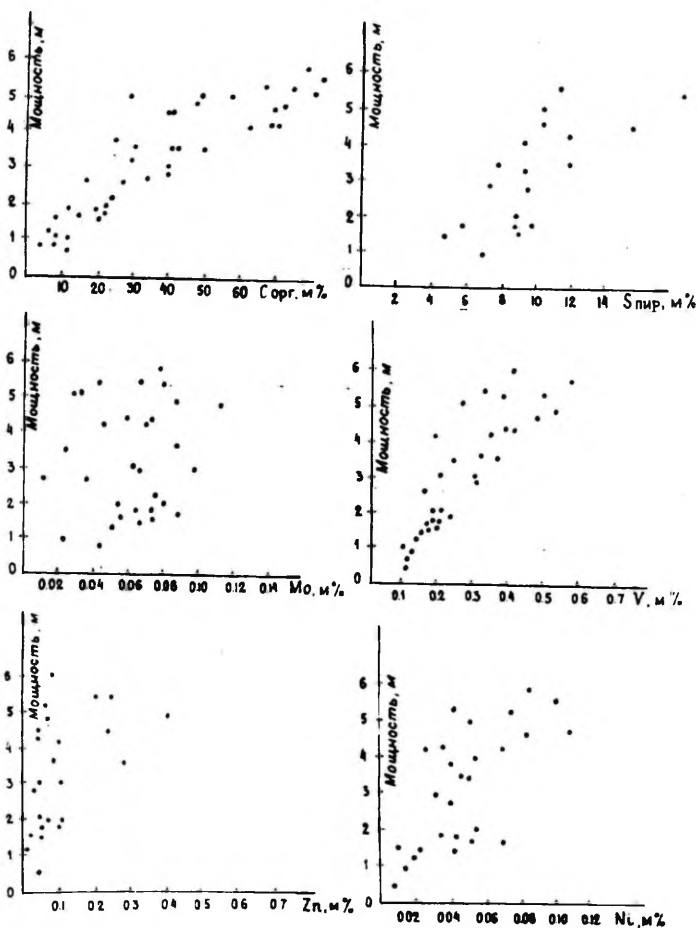


Рис. 4. Зависимость продуктивности  $C_{орг.}$ ,  $S_{пир.}$ ,  $Mo$ ,  $V$ ,  $Zn$  и  $Ni$  от мощности диктионемовых сланцев.

**МОЛИБДЕН (Mo).** Содержание Mo в диктионемовых сланцах весьма высокое, распределение по площади и вертикали крайне неравномерное. Коэффициент концентрации Mo по разрезу достигает 450. Среднее по скважине содержание его колеблется от 40 до 900 г/т, то есть отличается более чем в 22 раза. Наиболее высокое содержание Mo (до 900 г/т) наблюдается в Севе-

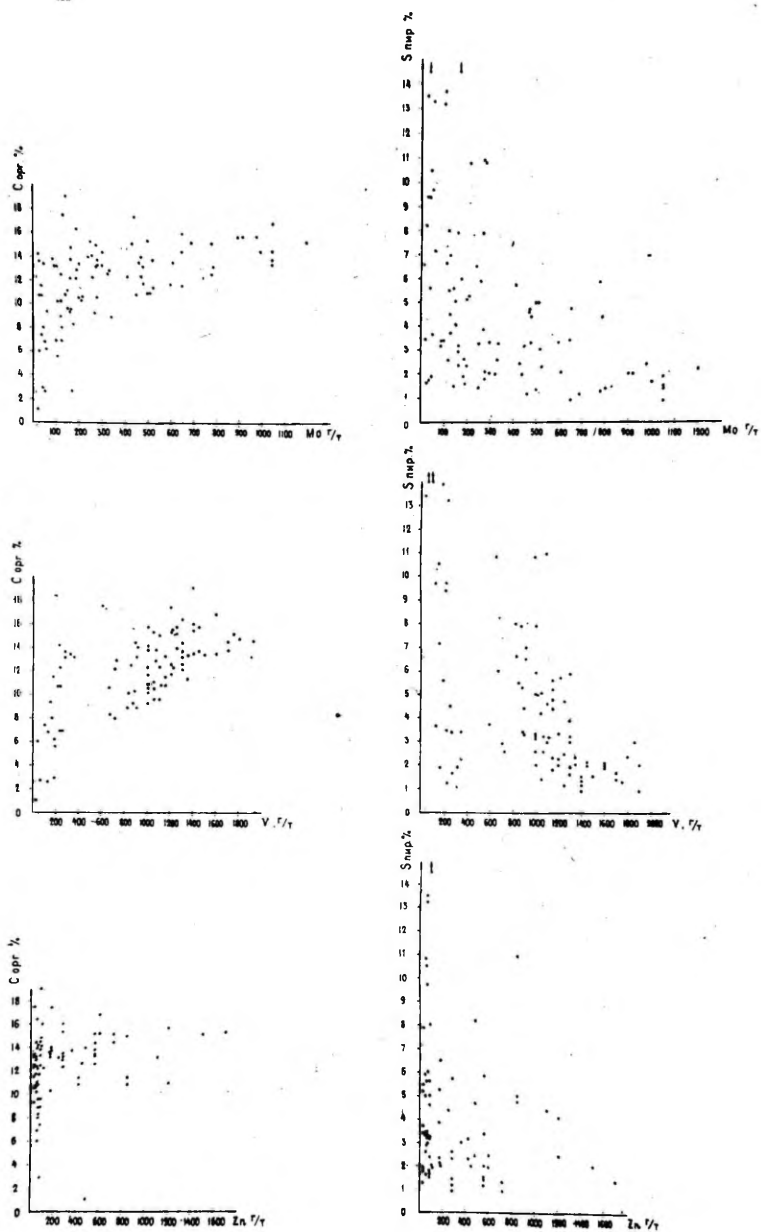


Рис. 5. Зависимость содержания Mo, V и Zn от содержания органики и серы пиритной в диктионемовых сланцах Восточной Эстонии.



ро-Восточной Эстонии, где мощность сланцев в основном составляет 0,3-2,0 м. В направлении на запад среднее содержание Мо уменьшается и в районе Маарду-Валкла составляет только 40-70 г/т. Далее на запад содержание его возрастает и достигает 508 г/т. По вертикальному разрезу наиболее высокое содержание Мо отмечается в нижней и средней частях. В редких маломощных прослоях содержание Мо иногда превышает кларк более 1000 раз и достигает 1200 г/т.

Между содержанием органики и Мо существует положительная корреляционная зависимость (рис. 5, 6, табл. 2). Однако не всегда высокому содержанию органики сопутствует высокое содержание Мо (Лоог, Петерсель, 1978). Между содержанием пиритной серы и Мо существует расплывчатая, но заметная отрицательная корреляционная связь. Эта связь хорошо заметна для Северо-Востока Эстонии и слабо - в Западной Эстонии (рис. 5, 6, табл. 2). Объясняется это, по-видимому, преобладанием в сланцах Западной Эстонии тонкорассеянного пирита, в то время как в сланцах Северо-Восточной Эстонии пирит концентрируется больше в алевритистых прослойках.

Благодаря неравномерному площадному распределению Мо, линии его изопродуктивности нередко секут изопакиты сланцев. Однако эти линии в общих чертах повторяют линии изопродуктивности пирита (рис. 3). Продуктивность Мо по пластосечениям ведет себя инертно по отношению к мощности пласта (рис. 4).

ВАНАДИЙ (V). Содержание V в диктионемовых сланцах повышенное. Коэффициент концентрации его по разрезу колеблется от 2,5 до 13,1, что соответствует содержанию от 320 г/т до 1200 г/т.

В Северо-Восточной и Западной Эстонии преобладают в сланцах содержания V 800-1200 г/т, в районе Маарду-Валкла только 300-700 г/т. По вертикали максимальное содержание V достигает 1600-2300 г/т. Оно приурочено к нижней и средней и лишь в отдельных случаях - к верхней части разреза. В пирит-содержащих прослоях алевритов содержание V находится в пределах 100-200 г/т.

Корреляционная связь V с органикой и серой пиритной в диктионемовых сланцах повторяет закономерности распределения Мо, только в более контрастном виде (рис. 5, 6). В отличие от Мо между продуктивностью V и мощностью сланцев наблюдается в Западной Эстонии однозначная, почти прямолинейная, по-

Т а б л и ц а 2

Матрицы значений коэффициентов парной линейной корреляции между содержаниями элементов в диктиономовых сланцах и мономинеральном пирите

## Диктиономовые сланцы площади Восточной Эстонии

	С орг.	в пар.	Mo	V	Cu	Zn	Ni	Pb	As
С орг.	1,000	-0,623	0,507	0,715	-0,172	0,346	-0,479	-0,293	-0,339
в пар.		1,000	-0,401	-0,605	-0,003	-0,249	0,614	0,336	0,478
Mo			1,000	0,739	-0,023	0,615	-0,219	-0,123	-0,240
V				1,000	-0,091	0,487	0,321	-0,201	-0,364
Cu	при n = 81				1,000	0,015	0,336	0,360	0,188
Zn	доверительная граница					1,000	-0,187	0,010	-0,180
Ni	r 5% ± 0,217						1,000	0,452	0,570
Pb	r 10% ± 0,183							1,000	0,311
As									1,000
			С орг. - V-Mo-Zn						
			в пар. - Ni-As-Pb						

## Диктиономовые сланцы Западной Эстонии

	С орг.	в пар.	Mo	V	Cu	Zn	Ni	Pb	
С орг.	1,000	-0,495	+0,203	0,475	-0,155	0,086	0,172	0,092	
в пар.		1,000	-0,124	-0,124	0,130	-0,035	0,422	0,542	
Mo			1,000	0,185	-0,177	0,042	0,075	-0,022	
V				1,000	0,041	0,106	0,578	0,151	
Cu	при n = 44				1,000	0,015	0,180	0,500	
Zn	доверительная граница					1,000	0,070	0,164	
Ni	r 5% ± 0,287						1,000	0,497	
Pb	r 10% ± 0,342							1,000	
			С орг. - V-(Mo)						
			в пар. - Ni-Pb						

## Мономинеральный пирит из диктиономовых сланцев Эстонии

	V	Ni	Cu	Pb	Zn	Mo	Ag	Cd	Tl	As	Bi
V	1,000	0,010	-0,083	-0,143	0,104	-0,310	-0,096	0,121	0,111	-0,364	-0,091
Ni		1,000	0,003	0,021	-0,080	-0,435	0,351	0,125	0,258	-0,143	0,272
Cu			1,000	0,234	0,224	-0,064	0,111	0,002	0,083	-0,027	0,311
Pb				1,000	-0,004	-0,220	0,326	-0,069	0,201	-0,015	0,162
Zn					1,000	0,026	0,121	0,758	0,420	0,002	0,165
Mo	при n = 28					1,000	0,002	0,018	-0,050	0,274	-0,363
Ag	доверительная граница						1,000	0,096	0,608	0,491	0,298
Cd	r 5% = ± 0,363							1,000	0,256	0,003	0,005
Tl	r 10% = ± 0,304								1,000	0,207	0,266
As			Ag-Tl-As-Ni-Pb-(Bi)								
Bi			Zn-Cd-Tl-(Cu)								
			Cu-Bi								

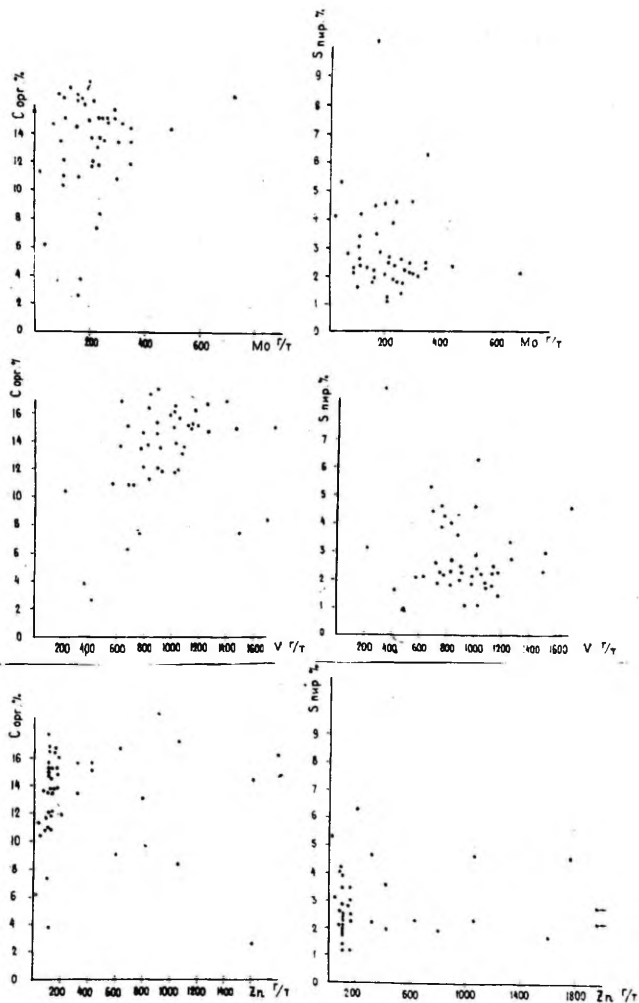


Рис. 6. Зависимость содержания Mo, V и Zn от содержания органики и серы пиритной в диктионемовых сланцах Западной Эстонии

ложительная корреляционная связь (рис. 4). Она свидетельствует о том, что наиболее высокое содержание V тяготеет к наиболее мощным площадям сланца. Такая же связь наблюдается

и в Восточной Эстонии. Линии изопродуктивности  $\gamma$  повторяют конфигурацию изопахитов сланцев и только в районе Маарду-Валкля плавно секут последние (рис. 4).

**ЦИНК (Zn).** Содержание Zn в диктионемовых сланцах высокое и крайне неравномерное. Коэффициент концентрации его по разрезу колеблется от 0,38 до 13,5, содержание Zn - от 40 до 1080 г/т, или отличается в 22 раза. В отличие от Mo и  $\gamma$  наиболее высокие содержания Zn наблюдаются в Западной Эстонии, в наиболее мощных разрезах сланцев. В отдельных маломощных пластах (до 2-4 см) здесь содержание Zn достигает 2-3%. В этих случаях оно обусловлено концентрацией сфалерита совместно с пиритом в алевритистых прослойках. Наиболее высокие содержания Zn приурочены к нижней части разреза.

Корреляционная связь Zn с органикой в Восточной Эстонии положительная (рис. 5). Но максимальное содержание Zn не коррелируется с максимальным содержанием органики, а устанавливается в интервале содержания органики II-16%. В Западной Эстонии между фоновым содержанием Zn и органики наблюдается также положительная корреляционная связь. Высокие содержания Zn по отношению к органике ведут себя инертно (рис. 6). В отношении серы пиритной Zn ведет себя также инертно.

Линии изопродуктивности Zn однозначно секут изопахиты сланцев (рис. 3), хотя положительная корреляционная связь между продуктивностью цинка и мощностью сланца заметная (рис. 5).

**НИКЕЛЬ (Ni).** Содержание Ni в диктионемовых сланцах повышенное. Коэффициент концентрации его колеблется от 0,33 до 5,2. Повсеместно преобладают фоновые содержания 50-210 г/т. Наиболее высокие содержания наблюдаются в Север-Восточной Эстонии, в некоторых пластосечениях оно достигает 490 г/т.

По вертикали разреза сланцев в концентрации Ni встречаются более существенные колебания. В отдельных пробах его содержание достигает 700-800 г/т и более. В отличие от распределения Mo и  $\gamma$ , более высокое содержание Ni наблюдается во всех частях разреза, в том числе и в верхней.

Корреляционные связи между Ni и органикой и Ni и серой пиритной в сланцах достаточно четкие (табл. 2). В отношении органики Ni ведет себя инертно или образует отрицательную связь, с серой пиритной она однозначно положительная. Корреляционная связь между продуктивностью Ni и мощностью сланцев положительная. Линии изопродуктивности Ni в общих чертах не согласуются с изопахитами сланцев.

**МЕДЬ** (Cu). Содержание Cu в диктионемовых сланцах значительно повышенное. Коэффициент концентрации его колеблется от 0,7 до 4,9. Повсеместно преобладает фоновое содержание 40-150 г/т. Редко максимальное содержание в разрезе достигает 250-280 г/т.

По вертикали разреза сланцев в содержании Cu также существенные колебания отсутствуют, в отдельных пробах ее содержание достигает только 300 г/т.

Корреляционные связи Cu-органика и Cu-сера пиритная нечеткие. Как в отношении органики, так и серы пиритной Cu ведет себя инертно (табл. 2).

**СВИНЕЦ** (Pb). Содержание Pb в диктионемовых сланцах равномерно повышенное. Коэффициент концентрации его колеблется в пределах 2,5-18,0. Повсеместно преобладают содержания 70-250 г/т и только в редких случаях достигают 300-380 г/т. Такие же незначительные колебания содержаний Pb наблюдаются по вертикали разреза, где максимальное содержание достигает 480 г/т.

Корреляционные связи Pb - органика и Pb - сера пиритная четкие (табл. 2). В отношении органики Pb ведет себя инертно или отрицательно. Корреляционная связь между Pb и серой пиритной положительная.

#### О формах нахождения малых элементов в диктионемовом сланце

Данный вопрос неоднократно рассматривался в ряде работ (Лоог, 1962, Лоог и др. 1978, Пальме, 1969; Мальдре, 1976). Решение проблемы имеет большое значение при поисках и разработке принципиальной схемы комплексного использования диктионемового сланца в народном хозяйстве. В настоящей статье рассматриваются некоторые стороны этой сложной проблемы на базе минералогических анализов тяжелой фракции из конкреций или пиритсодержащих песчано-алеверитистых прослоев в сланце, мономинеральных анализов пирита и парного корреляционного анализа.

При исследованиях минерального состава конкреций и пиритсодержащих песчано-алеверитистых прослоев нередко в них обнаруживается сфалерит, реже - галенит. В отдельных прослоях, преимущественно в Западной Эстонии, содержание сфалерита достигает первых процентов. Например, в скв. Элламаа на глу-

бине 142,6 м в классе 0,1-0,05 мм его содержание достигает 13-14% и превышает содержание пирита. Галенит встречается только единичными зернами. Известны проявления сфалерита в пиритовых концентрациях, а также в виде тонких прожилков в диктионемовом сланце в районе Маарду (*Uus fosforidi...*, 1939) и в др. По Я.Я. Мальдре (1976), в диктионемовых сланцах встречаются редкие кристаллы халькопирита. Других собственных минералов рассматриваемых рудных элементов нами не установлено, о находках их не имеется также литературных данных.

В таблице 3 приводится сопоставление среднего содержания малых элементов диктионемовых сланцев и в мономинеральном пирите. Из этой таблицы видим, что содержание V в пирите в 15 раз больше его содержания в сланцах в целом. Содержание Mo в пирите также в 1,5-2 раза ниже. В то же время содержание Cu, Zn, Ni, Pb, As и Ag в пирите в 2,5-5 раз и более превышает содержание этих элементов в диктионемовых сланцах.

Основные закономерности корреляционной связи были приведены уже выше. С органикой образуют положительную корреляционную связь V, Mo и Zn, с пиритом - Ni, Pb, As и, вероятно, Ag. В Западной Эстонии из первой ассоциации элементов в положение нейтрального переходит Zn и, возможно, Mo. Это объясняется большей дисперсией Zn в сланцах и содержанием его в более существенных концентрациях в качестве собственных минералов.

Корреляционные связи малых элементов в мономинеральном пирите менее ясны (табл. 2). Это, по-видимому, объясняется наличием в пирите, отличающимся контрастностью аномалий, Zn, Cu, Pb, Ni, Cd, Ag. Выделяются положительные ассоциации: Zn-Cd-Tl, Ag-Tl-As-Ni-Pb-(Bi) и Cu-Bi. Характерно, что V и Mo ведут себя с остальными малыми элементами в пирите нейтрально или образуют с ними отрицательную корреляционную связь.

Приведенный материал позволяет высказать следующие предположения:

V и Mo тесно связаны с органикой и наибольшая часть их в диктионемовых сланцах находится в виде еще слабоизученных металлоорганических соединений, а также в адсорбированном виде. В принципе к этому выводу впервые пришел уже А. Лоог (Лоог, 1962). Близкая конфигурация линий изопродуктивности Mo и серы пиритной позволяет сослаться на единый источник и близкие условия накопления рассматриваемых элементов в

Т а б л и ц а 3

Сопоставление содержания малых элементов в диатомовых сланцах и мономинеральном пирите

Название породы, показатели	К-во проб, n	Геохимические параметры	Содержание компонентов, в %		Содержание элементов, г/т												
			С орг. в пир.	Mo	V	Cu	Zn	Ni	Pb	As	Ag	Cd	Tl	Bi			
Диатомовые сланцы Восточной Эстонии	61	$\bar{x}_1$	11,7	4,79	333	943	102	282	317	211	167	0,5					
		v	32	89,1	93,8	56	40	129	93	63	214						
Диатомовые сланцы Западной Эстонии	44	$\bar{x}_2$	13,3	2,98	211	930	86	478	180	153	158	0,5					
		v	25,9	56,1	57	30	33	189	44	32							
Мономинеральный пирит из диатомовых сланцев Эстонии	28	$\bar{x}_3$			169	57,2	264	1340	1150	617	721	2,36	5,4	24,9	4,95		
		v			80	101	273	237	92	132	114	120	306,1	163,9	50		
Отношение		$\frac{\bar{x}_3}{\bar{x}_1}$			0,51	0,06	2,59	4,75	3,63	2,92	4,32	5,72					
Отношения		$\frac{\bar{x}_3}{\bar{x}_2}$			0,8	0,06	3,07	2,8	6,39	3,91		5,72					

бассейне осадконакопления. Носителем и концентратом Mo является также пирит. Однако количество Mo, накопленного в пирите, из общего количества его в сланце ничтожное и измеряется только несколькими процентами. Поэтому более вероятно, что Mo в пирите заимствован в процессах его кристаллизации из окружающей среды, где его содержание в 1,5-2 раза выше.

Zn, Pb и реже Cu, вероятно, иногда также Ni и As, образуют в диктионемовых сланцах собственные минералы и входят в качестве изоморфной примеси или микровключений в пирит. Более существенные накопления этих минералов обуславливают контрастные геохимические аномалии.

Некоторое сходство конфигурации линий изопродуктивности Zn и Ni с конфигурацией линий изопродуктивности серы пиритной позволяют высказать мнение о едином источнике этих элементов, так же как и при Mo.

Ni входит в качестве изоморфной примеси (или микровключений собственных минералов) в пирит, Са и Tl в сфалерит и совместно в пирит, а As совместно с Bi и Ag в пирит.

Кроме вышеназванных, все рассмотренные в диктионемовых сланцах металлы находятся в них в адсорбированном состоянии, в качестве изоморфных примесей в породообразующих минералах и в других формах всеобщего рассеяния малых элементов.

#### Л и т е р а т у р а

1. Бауков С.С. Общая характеристика диктионемовых сланцев. - В кн.: Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. М., 1968, с. 145-148.
2. Вингисаар П., Кивимяги Э., Лоог А., Пиррус Э., Судов Б., Кюргенсон Э. Литогеохимические методы изучения осадочных пород Эстонии. - В кн.: Геохимические исследования и поиски полезных ископаемых в Белоруссии и Прибалтике. Минск, 1977, с. 204-231.
3. Геология СССР, т. XXVIII. Эстонская ССР, 1960.
4. Лоог А.Р. О фосфатном материале оболочек фосфоритов. Изв. АН ЭССР. Серия техн. и физ.мат.наук, т. 11, № 3, 1962а, с. 229-236.
5. Лоог А.Р. К геохимии нижнего ордовика Эстонии. Труды ИГ АН. ЭССР, т. 10, 1962б, с. 273-291.



6. Лоог А.Р. Редкие земли в оболочках фосфоритов Эстонии. Изв. АН ЭССР, т. ХУП, Химия. Геология № 4, 1968, с. 433-435.
7. Лоог А.Р., Петерселль В.Х. Геохимические особенности граптолитовых аргиллитов (диктионемовых сланцев) Эстонии. - В кн.: Геохимия горячих сланцев (Тезисы докладов), Таллин, 1978, с. 109-110.
8. Мальдре Я.Я. Молибден в диктионемовых сланцах Северной Эстонии. Литология и полезные ископаемые, № 5, 1976, с. 94-98.
9. Минеев Д.А. Лантанойды в рудах редкоземельных и комплексных месторождений. М., 1974.
10. Пальме Х.О. О микроэлементах в пиритовых и марказитовых кристаллах и конкрециях палеозойских отложений Эстонии. Изв. АН ЭССР, сер. хим., Геология, № 3, 1969, с. 247-254.
11. Фосфатоносные отложения ордовика Прибалтики, 1979.
12. Хейнсалу Х. О влиянии тектоники на ракушечное фосфатонакопление в раннетремадокском бассейне Эстонии. Изв. АН ЭССР. Геология, 28/3, 1979, с. 89-93.
13. Юсупова И.Ф. Геохимическое изучение диктионемовых сланцев. - В кн.: Геохимия горячих сланцев (Тезисы докладов), Таллин, 1978, с. 97-98.
14. Eesti püriidi tootmisvõimalusist. Loodusvaatleja, nr. 4/5, 1938, lk. 150.
15. Luha, A. Eesti NSV Maavarad, Rakendus-geoloogiline kokkuvõtlik ülevaade. Eesti Majanduse Tead. Uurim. Inst.; Tartu Riikl. Ülik. geoloogilised tööd 2; 1946.
16. Uus fosforiidikaevandus. Eesti Loodus nr. 4/5, 1939, lk. 182-183.

ON THE MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY OF THE  
NORTH-ESTONIAN OBOLUS-SANDSTONES AND DICTYONEMA-SHALES

V. Petersell, D. Minejev, A. Loog

S u m m a r y

The obolus-sandstone and dictyonema shale are spreading chiefly in the North-Estonia. The obolus-sandstone is a quartz-sandstone, which contains abundantly phosphatic valves of inarticulate brachiopods. The complexes of latter form the industrial occurrence of phosphorite. The dictyonema shale, consisting up to 20 % of organic matter (fig. 3) is a burning ore with a low heating value.

Various microelements are spreading in both, the obolus-sandstone and dictyonema shale (fig. 3). Sr, Ln, V and F are spreading isomorphically in the lattice of phosphate valves minerals, which is indirectly indicated by dependence of their concentration coefficients on  $P_2O_5$  content in rocks (fig. 1, table 1). In addition to P and F Sr, Ln, Y, Mo, Re, Hg, Sb, As, Sc and others are too concentrating in the obolus-sandstone. The positive correlation of iron with Mo, As, Ag etc. indicates to the connection of these elements with pyrite and its decomposition products.

The content of Re, Mo, Ag, Tl, As, Zn, Pb, Se, Nb, V, Sc, Ge, Cu, Ni and other elements exceeds their clarks up to 100 times. Among these elements the Mo, V, Zn, Ni, Cu and Pb are more investigated. V, Mo and Zn have a positive correlation with an organic matter content and Ni, Pb, As, Ag with a pyrite (fig. 5, 6, table 2).

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОКРАСКИ, ФОРМЫ И  
СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ГЛАУКОНИТА ЭСТОНИИ  
ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 1500°C

К. Утсал, В. Утсал

Давно известно, что глаукониты Эстонии можно использовать в качестве дешевой зеленой краски, которая достаточно стойка к кислотам, щелочам и атмосферным влияниям и лишена ядовитых свойств (Luha, 1946).

До настоящего времени глауконитовый песчаник не нашел широкого применения в народном хозяйстве, хотя установлен ряд возможностей его использования: в качестве зеленого и коричневого пигментов, калийных удобрений и пермутитовых фильтров.

Учитывая необходимость комплексного использования полезных ископаемых и местного минерального сырья, вновь встал вопрос об использовании глауконитов, так как при добыче фосфорита в отвалы попадает много глауконита - на одном Маардуском химкомбинате более 400 000 м<sup>3</sup> в год.

Настоящая работа в основном выполнена нами в ходе хозяйственных работ с Государственным институтом силикатбетона автоклавного твердения (НИПИ СИЛИКАТБЕТОН), перед которым поставлена задача организовать производство цветных автоклавных бетонов на базе глауконитов Эстонии. Такие бетоны необходимы для изготовления цветных строительных материалов.

Целью данного исследования является выявление закономерностей изменения структурных особенностей глауконитов при различных температурах от комнатной до 1500°C. Эти изменения изучались рентгеновскими методами и химическим анализом. Чтобы получить результаты в более наглядном виде, при исследовании структурных особенностей глауконитов, главным образом, использовался дифрактометрический метод. В связи с тем, что глаукониты содержат довольно много железа, то все рентгеновские исследования проводились при железном и кобальто-

вом излучениях. Так как при нагревании глауконитов сильно изменяется их окраска, то для исследования последней использовали спектрофотометрический метод, выработанный нами для карбонатных пород (Утсал, 1962).

Спектрофотометрические исследования проводили на самопишущем спектрофотометре СФ-14. Чтобы оценить окраску препарата более объективно, нами определялась длина волны  $\lambda$ , чистота цвета  $p$  и средний коэффициент отражения  $\tau$ , которые мы определяли по трехцветным координатам при помощи графика (Гуревич, 1950). При вычислении трехцветных координат мы воспользовались вычислительным центром ТГУ.

Все рентгенографические, спектрофотометрические и дериватографические исследования проводились в лаборатории кабинета минералогии Тартуского госуниверситета. Дифрактометрические исследования проводились на дифрактометрах УРС-50 ИМ и ДРОН-1. Порошкограммы снимались рентгеновскими камерами РКД-57,3 мм, специально переоборудованными для исследования глинистых минералов (Утсал, 1968).

Для характеристики морфологических особенностей глауконитовых зерен при разных температурах до 1500°C нами проводились электронномикроскопические исследования методом реплик и суспензий под электронным микроскопом УЭМБ-100 в Центральной медицинской лаборатории ТГУ.

Термические обработки отсепарированного глауконита до температуры 1500°C и химические анализы проводились в лаборатории НИПИ Силикатбетона. Сепарация образцов проводилась в секторе процессов обогащения института химии АН ЭССР.

## 1. 0 минералогии глауконитов

Среди глауконитовой серии след большинство исследователей выделяет три минеральных вида: 1) глауконит, 2) селадонит и 3) сколит. В природе наиболее распространенным является глауконит, значительно реже встречается селадонит и очень редко - сколит.

Главными составными частями глауконита являются:  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $K_2O$  и  $H_2O$ . Второстепенное значение имеют  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $MnO$ ,  $Na_2O$ ,  $Li_2O$  и др. Присутствие  $P_2O_5$  часто связано с механической примесью фосфата кальция.

Многочисленные литературные данные по химическому составу глауконитов показывают сильные колебания в содержании главных и второстепенных составных частей.

Сингония глауконитов моноклиная. Их форма обычно скрытокристаллическая, но иногда встречается также в виде мелких кристалликов, имеющих гексагональное очертание.

В структурном отношении глаукониты принадлежат к группе гидрослюд (Франк-Каменецкий, 1964).

Макроскопически глауконит образует зернистые и землистые агрегаты, а также единичные зерна. Но под электронным микроскопом видно, что глауконит сложен чешуйками неправильной формы (рис. 1). Чаще всего глауконит встречается в виде различных округлых зерен: шаровидных, яцевидных, почковидных. Нередко глауконит образует пленки, покрывающие другие минералы, как зерна кварца.

Неизменный глауконит зеленого цвета разных оттенков. В природе отмечены малахитово-зеленые, ярко-зеленые, оливково-зеленые, голубовато-зеленые, бледно-зеленые, желтовато-зеленые, зеленовато-бурые и черно-зеленые оттенки. Редко встречаются разновидности бесцветного глауконита. Его зеленая окраска обусловлена наличием закисного железа. Желто-бурые окраски указывают на начавшийся процесс выветривания глауконита.

На рисунке 2 приведена дериватограмма изученного глауконита, где на кривой ДТА наблюдается три эндоэффекта с максимумами 1) при 120°C, 2) при 605°C и 3) при 995°C.

Первый из них вызван удалением адсорбированной воды, а второй - конституционной.

Третий термический эффект с максимумом при 995°C связан с образованием новой фазы, что подтвердили и наши рентгеновские исследования.

Экзотермический эффект с максимумом при 365°C обусловлен переходом  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ .

Эндотермические эффекты при температуре 120°C и 605°C сопровождаются изменением веса образца. Это можно установить по кривым ТГ и особенно наглядно по ДТГ.

Общая потеря веса составляет 6,66%. На адсорбированную воду из этого количества идет примерно 2,11%, а на конституционную 4,55%.

Минерал глауконит встречается в Эстонии во многих осадочных породах, но в значительном количестве содержится лишь в глауконитовом песчанике лэатсеского горизонта (до 50% и более).

Соотношение зерен глауконита и кварцевого песка в глау-



Рис. 1. Электронномикроскопический снимок глауконита

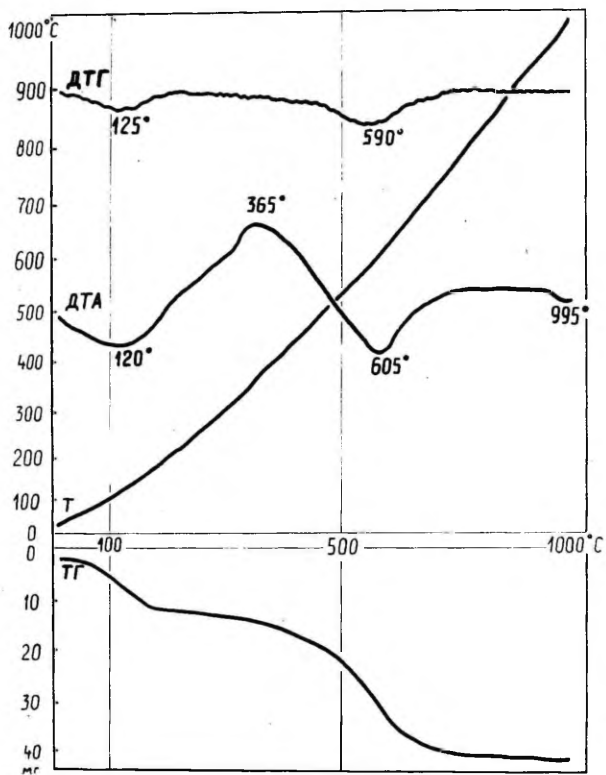


Рис. 2. Дериwатограмма глауконита

конитовом песчанике колеблется и составляет в среднем I:I до 3:I. В связи с этим непостоянен и химический состав глауконитового песчаника.

Имея в виду, что в отвалах Маардуского химкомбината имеются колоссальные запасы глауконита, то более подробные исследования свойств глауконитового песчаника проводились на базе Маардуского карьера.

Результаты определения химического состава природного глауконитового песчаника (М-Ш) и отсепарированного глауконита (S) приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
М-Ш	54,43	8,20	2,90	14,71	1,82	3,56	6,37	0,13	0,81	0,76
	50,60	9,39	3,59	17,29	0,92	3,62	7,54	0,28	0,20	0,35

Анализы различных проб глауконитовых песчаников ЭССР показали, что с увеличением содержания железа усиливается интенсивность зеленой окраски глауконита.

## 2. Об изменении окраски глауконита в зависимости от температуры

При установлении цвета изучаемых глауконитов использовались неориентированные препараты, специально изготовленные для дифрактометрического анализа. В этих препаратах изучаемый материал был представлен в виде тонкодисперсного порошка. Площадь препарата около 20x14 мм и толщина 0,3 мм.

Для определения цвета препарата глауконита нами использовался регистрирующий спектрофотометр СФ-14. Процесс измерения производился автоматически, на одну пробу затрачивалось 9 минут. В результате измерений каждого образца глауконита получена кривая, показывающая отражательную способность  $\tau$  в пределах видимого спектра 400-750 нм. Некоторые спектрофотометрические кривые приведены на рис. 3.

Визуальные наблюдения спектрофотометрических кривых показывают также их закономерные изменения при повышении температуры. На всех спектрофотометрических кривых виден максимум в интервале 534 нм до 598 нм. От комнатной температу-



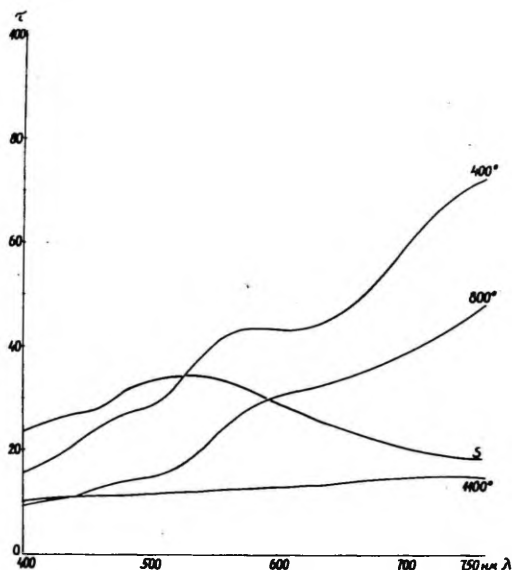


Рис. 3. Спектрофотометрические кривые глауконита, прокаленные при разных температурах в течение I часа.

ры до  $200^{\circ}\text{C}$  этот максимум практически не смещался ( $\lambda = 534\text{--}536$  нм). Резкое изменение происходит при  $300^{\circ}\text{C}$ , когда этот максимум сдвигается до  $562$  нм и постепенно увеличивается до  $598$  нм при температуре  $900^{\circ}\text{C}$ . Также резко изменяется спектрофотометрическая кривая в области красного спектра от  $600\text{--}750$  нм при температуре  $400^{\circ}\text{C}$ . Дальнейшее повышение температуры вызывает постепенное снижение красного спектра. При температуре  $1100^{\circ}\text{C}$  спектрофотометрическая кривая имеет вид почти горизонтальной линии и небольшая высота ее от нижней горизонтальной оси указывает на низкий коэффициент отражений. Вследствие этого окраска препарата также визуально определяется как темно-буровато-черная.

Поскольку на основе полученных кривых невозможно непосредственно определить, каким цветовым тоном  $\lambda$  или какой цветовой чистотой  $\rho$  характеризуется глауконитовый препарат, то эти показатели приходится вычислять по общепринятой в оптике методике (М.М. Гуревич, 1950). Для каждого препарата глауконита были получены:

1. Трехцветные координаты  $X'$ ,  $Y'$  и  $Z'$ , из них  $Y'$  характеризует среднюю отражательную способность препарата глауконита. Числовые значения  $X'$ ,  $Y'$  и  $Z'$  показывают, сколько надо взять трех цветов  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ , чтобы получить цвет, идентичный цвету глауконитового препарата.

2. Сумма трехцветных координат бралась за 100 и вычислялись соответствующие проценты. Полученные числа носят уже название трехцветных коэффициентов и обозначаются буквами  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ .

3. По трехцветным коэффициентам можно графическим путем для каждого препарата найти соответствующий цветовой тон, длину волны  $\lambda$  и чистоту цвета  $\rho$ . Это уже совершенно объективные параметры. Вся методика основана на средней чувствительности человеческого глаза. При вычислении был использован стандартный источник света В, который соответствует рассеянному дневному освещению со световой температурой около  $4800^\circ\text{K}$ . На основе вычисленных параметров мы построили три графика, на которых можно видеть 1) как изменяется длина волны в зависимости от температуры глауконитового препарата (рис. 4); 2) как изменяется чистота цвета от температуры глауконитового препарата (рис. 5) и 3) как изменяется средняя отражательная способность от температуры глауконитового препарата (рис. 6).

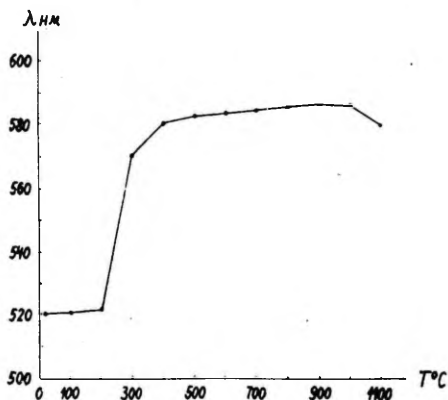


Рис. 4. Изменения длины волн  $\lambda$  в зависимости от температуры глауконитового препарата

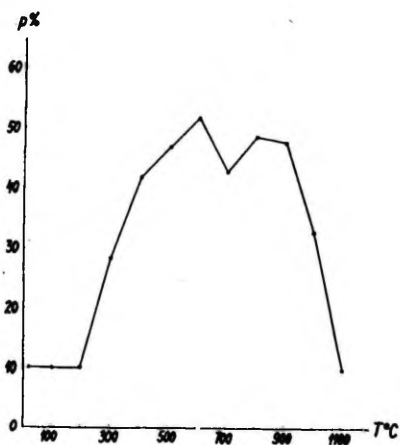


Рис. 5. Изменения чистоты цвета  $\rho$  в зависимости от температуры глауконитового препарата

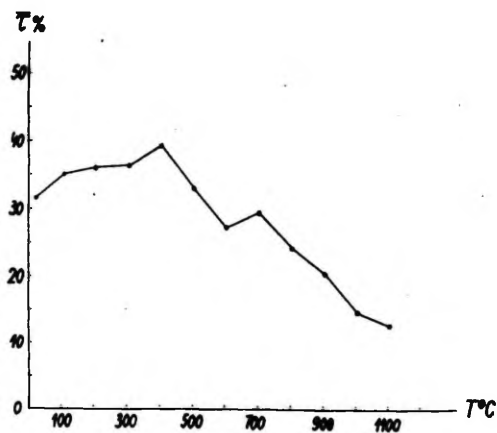


Рис. 6. Изменения средней отражательной способности  $\tau$  в зависимости от температуры глауконитового препарата

На графике рис. 5 видно, что чистота цвета  $\rho$  глауконита практически не изменяется до температуры  $200^{\circ}\text{C}$ . Но при тем-

температуре  $300^{\circ}\text{C}$  чистота цвета резко увеличивается от 10% до 26% и продолжается до  $600^{\circ}\text{C}$ , где чистота цвета  $\rho$  достигает максимального значения 52%. Дальнейшее повышение температуры глауконита вызывает снижение чистоты цвета в обратную сторону до 10% при температуре  $1100^{\circ}\text{C}$ . Сильное падение чистоты цвета от  $900^{\circ}\text{C}$  до  $1100^{\circ}\text{C}$ , по-видимому, объясняется проявлением новой фазы в виде магнезиоферрита -  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .

Относительно крутой подъем чистоты цвета от температуры  $200^{\circ}\text{C}$  до  $600^{\circ}\text{C}$  обусловлен окислением  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ , что сопровождается увеличением чистоты цвета  $\rho$ . Некоторое снижение чистоты цвета при температуре  $700^{\circ}\text{C}$  пока остается непонятным, возможно, что это связано с некоторой перекристаллизацией глауконита, которая существенно не отражается в рентгеноструктурных исследованиях.

Опыт показал, что как чистота цвета  $\rho$ , так и длина волн  $\lambda$  практически не изменяется до температуры  $200^{\circ}\text{C}$ . Но дальнейшее повышение температуры на  $100^{\circ}\text{C}$  резко изменяет цветовой тона  $\lambda$  глауконита от 522 нм до 571 нм (рис. 4). Следующий  $100^{\circ}$ -ный интервал смещает цветовой тона в сторону красного спектра только на 10 нм - это значит до 581 нм. От температуры  $400^{\circ}\text{C}$  до  $900^{\circ}\text{C}$  цветовой тон изменяется в сторону красного спектра незначительно - от 581 нм до 587 нм. Дальнейшее повышение температуры вызывает небольшое снижение длины волн  $\lambda$ . Последнее снижение связано с возникновением новой фазы в виде магнезиоферрита. Значительные изменения цветового тона в температурном интервале от  $200^{\circ}$  до  $400^{\circ}\text{C}$ , несомненно, связаны с переходом  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ . Эти изменения цветового тона легко обнаруживаются и визуально, но более наглядно можно их фиксировать на графике, рис. 4, и на спектрофотометрических кривых (рис. 3). Рис. 6 иллюстрирует зависимость среднего коэффициента отражения  $\bar{\tau}$  глауконитового препарата от его температуры. Небольшое увеличение  $\bar{\tau}$  при температуре  $100^{\circ}\text{C}$ , по-видимому, связано с выделением гидроскопической влаги, а следующие интервалы температуры заметно увеличат средний коэффициент отражения до 39,5%. При температуре  $400^{\circ}\text{C}$  это уже связано с превращением  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ . Повышение среднего коэффициента отражения  $\bar{\tau}$  при температуре  $400^{\circ}\text{C}$  совпадает с экзотермическим эффектом термограммы. Возможно, что незакономерное снижение  $\bar{\tau}$  при  $600^{\circ}\text{C}$  связано с удалением конституционной воды из структуры глауконита. Дальнейшее повышение температуры глауконита до  $1100^{\circ}\text{C}$  снижает средний коэффициент отражения до 12,36%.

Т а б л и ц а 2

Результаты определения цвета глауконитовых препаратов, ранее прокаленных  
при разных температурах

№ п/п	Темп. С°	Трехцветные координаты			Трехцветные коэффициенты			$\bar{\tau}$ %	$\lambda$ нм	$p$ %
		X'	Y'	Z'	X	Y	Z			
I	20	28.93	31.70	24.19	34.11	37.38	28.51	31.7	521	10
2	100	32.31	35.18	27.31	34.08	37.11	28.81	35.2	521	10
3	200	33.23	36.07	27.56	34.31	37.24	28.45	36.1	522	10
4	300	34.56	36.56	22.71	36.83	38.96	24.21	36.6	571	28
5	400	39.91	39.30	19.91	40.27	39.65	20.08	39.3	581	42
6	500	34.82	33.13	15.38	41.79	39.76	18.45	33.1	583	47
7	600	29.55	27.24	11.11	43.52	40.11	16.37	27.2	584	52
8	700	31.69	29.46	14.42	41.94	38.98	19.08	29.46	585	43
9	800	26.42	24.02	10.61	43.28	39.34	17.38	24.0	586	49
10	900	24.07	21.39	9.48	43.81	38.94	17.25	24.1	587	48
11	1000	15.66	14.61	8.27	40.63	37.90	21.47	14.6	586	33
12	1100	12.47	12.36	9.44	36.39	36.39	27.54	12.4	580	10

Обозначения:  $\bar{\tau}$  - средний отражательный коэффициент  
 $\lambda$  нм - цветовые тона  
 $p$  - чистота цвета

Результаты определения цвета глауконитовых препаратов, ранее прокаленных при разных температурах, представлены в таблице 2.

### 3. Изменение структурных особенностей и формы частиц глауконита в зависимости от температуры

Чтобы в структурном смысле характеризовать слюды и глаукониты, необходимо установить их полиморфную модификацию. В природе наиболее распространенными структурными типами слюд являются двухслойная моноклинная полиморфная модификация, которую в литературе принято обозначать через  $2M_I$ , и однослойная моноклинная полиморфная модификация -  $1M$  (I.V. Smith and H.S. Joder, 1954). Для выявления типа полиморфной модификации используются рентгенограммы, на которых следует исследовать участок с межплоскостным расстоянием между 4,4 и 2,6 Å, который в основном содержит отражения 021 и 111. Крупнозернистые мусковиты обычно характеризуются двухслойной структурой -  $2M_I$ , а глауконитовые минералы полностью аналогичны однослойной полиморфной модификации слюд -  $1M$ . Реже встречаются деградированные разновидности глауконитов, которые обозначаются через  $1Ma$ .

Данные порошковой рентгенограммы глауконита из Маарду и сравнение их с глауконитом из Палдиски приведены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Данные порошковых рентгенограмм глауконита из Маарду и сравнение их с глауконитом из Палдиски

Глауконит из Маарду			Глауконит из Палдиски по Е.П. Соколовой, 1961				
I	d(Å)	h, k, l	I	d(Å)			
I :	2	:	3	:	4	:	5
6ш	10,05	001	5р	10,2			
2	4,98	002	4ш	5,00			
6	4,54	110; 020	8	4,54			
3	4,37	111	4	4,35			
1	4,14	021	2р	4,15			
7	3,66	112	8р	3,67			
6	3,33	003; 022	7	3,33			
5	3,09	112	6	3,09			

1	:	2	:	3	:	4	:	5
4	:	2,886	:	11 $\bar{3}$	:	5	:	2,86
2	:	2,680	:	023	:	3	:	2,679
10	:	2,583	:	13 $\bar{1}$	:	10	:	2,586
8	:	2,402	:	13 $\bar{2}$	:	8	:	2,396
3	:	2,263	:	040; 220	:	3	:	2,261
3	:	2,203	:	041; 024	:	2	:	2,203
2	:	2,152	:	221; 114	:	2p	:	2,152
2ш	:	1,995	:	005	:	3p	:	1,995
2	:	1,714	:	310; 312	:	2	:	1,713
4ш	:	1,667	:	151; 060 $\rho$	:	6	:	1,667
3	:	1,646	:	116; 311	:	5	:	1,647
2	:	1,592	:	152	:	2p	:	1,593
1	:	1,537	:	31 $\bar{2}$ ; 224	:	1	:	1,538
10	:	1,512	:	060; 332	:	10	:	1,510
1	:	1,382	:		:	1	:	1,385
1	:	1,347	:		:	1	:	1,342
8ш	:	1,306	:	333; 117	:	8	:	1,307
1	:	1,293	:		:	1	:	1,289
3	:	1,256	:	008	:	3	:	1,257
2ш	:	1,203	:		:	3p	:	1,204
1	:	1,130	:		:	1	:	1,133
1	:	1,078	:		:	1	:	1,075
1ш	:	1,038	:		:	1	:	1,038
3ш	:	0,986	:		:	5	:	0,986

Примечание: ш - широкая линия;  
 p - размытая линия

Изученные глаукониты из Маарду имеют полиморфную модификацию 1М. Это указывает на то, что они образовались при довольно низких температурах, не превышающих 300°C (J.V. Smith and H.S. Joder, 1954).

В связи с тем, что дифракционная картина глауконитов при термической обработке изменяется и особенно заметно при температурах свыше 500°C, нами выбирались 10 более интенсивных интересных рефлексов, межплоскостные расстояния которых исследовались более подробно. Рефлексы были следующие:\*

\* Приведенные индексы (hkl) заимствованы из статьи Е.П.Сokolовой, 1961 (для глауконита из Палдиски).

- |                                    |                                      |
|------------------------------------|--------------------------------------|
| 1. (001) - 10,05 Å ( $\pm 0,05$ Å) | 6. (112) - 3,09 Å ( $\pm 0,005$ Å)   |
| 2. (020) - 4,52 Å ( $\pm 0,01$ Å)  | 7. (131) - 2,579 Å ( $\pm 0,003$ Å)  |
| 3. (111) - 4,36 Å ( $\pm 0,01$ Å)  | 8. (132) - 2,402 Å ( $\pm 0,003$ Å)  |
| 4. (112) - 3,64 Å ( $\pm 0,005$ Å) | 9. (060) - 1,512 Å ( $\pm 0,001$ Å)  |
| 5. (003) - 3,32 Å ( $\pm 0,005$ Å) | 10. (333) - 1,305 Å ( $\pm 0,001$ Å) |

Остальные рефлексы были менее интенсивные и дифракционные пики имели асимметрическую форму за счет наложения некоторых рефлексов от нескольких атомных плоскостей.

Так как все дифрактометрические исследования на дифрактометре ДРОН-I (Со-анодом) проводились в строго одинаковых условиях съемки, то при анализе интенсивности рефлексов мы пользовались абсолютными высотами пиков (в мм-ах).

Анализ значения  $d$  вышеуказанных рефлексов при разных температурах показал, что у некоторых рефлексов это значение при повышении температуры увеличивается, а у других - уменьшается. На основе этого все 10 рефлексов можно разделить на две группы.

К первой группе относятся рефлексы 001; 003; 112; 131 и 132, а ко второй группе - 020; 111; 112; 060 и 333.

Приведенные на графиках 7-9 числовые значения межплоскостных расстояний могут быть немного искаженными, так как глауконит в атмосферных условиях немного гидратизируется. Дело в том, что термическая обработка изученных глауконитов проводилась в лабораториях НИИП Силикатбетона, а образцы изучались нами несколько месяцев позже при комнатной температуре, где влажность воздуха колеблется от 30-60%. Возможно, что при температуре выше 800° частично удаляется катион  $K^+$  из межслоевого пространства в аморфную фазу и после охлаждения образца до комнатной температуры избыток заряда компенсируется молекулами воды. Последняя вызывает разбухание структуры по оси  $c$ . Таким образом можно объяснить увеличение межплоскостных расстояний рефлексов (001) при температуре 900°C (рис. 8).

По сравнению с другими рефлексами по-разному изменяются и интенсивности базальных рефлексов 001 и 003. Их абсолютная интенсивность увеличивается до температуры 600°C и затем резко уменьшается. Для других рефлексов характерно более медленное плавное уменьшение интенсивности при повышении температуры.

Заметные изменения интенсивностей рефлексов глауконита наблюдаются выше 800°C. После нагревания до 900°C интенсив-



ности большинства рефлексов сильно уменьшаются или становятся размытыми, иногда исчезают.

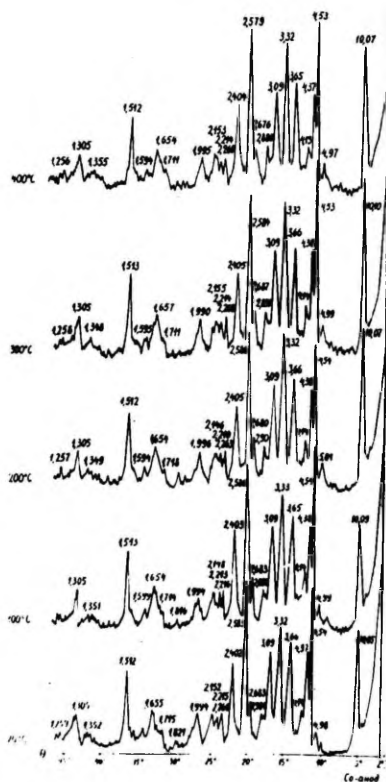


Рис. 7. Диффрактограммы с неориентированных препаратов глауконита, ранее прокалиенных до 400°C.

По рентгенограммам (табл. 3) и по диффрактограммам (рис. 7 и 8) можно установить, что до температуры 500°C хорошо видны все характерные рефлексы для полиморфной модификации IM, а выше этой температуры некоторые рефлексы постепенно становятся слабыми и размытыми. При 800°C сохраняются рефлексы, характерные для полиморфной модификации IMa.

После нагревания до 1000°C не удалось зафиксировать ни одного рефлекса глауконита и вместо него появились характер-

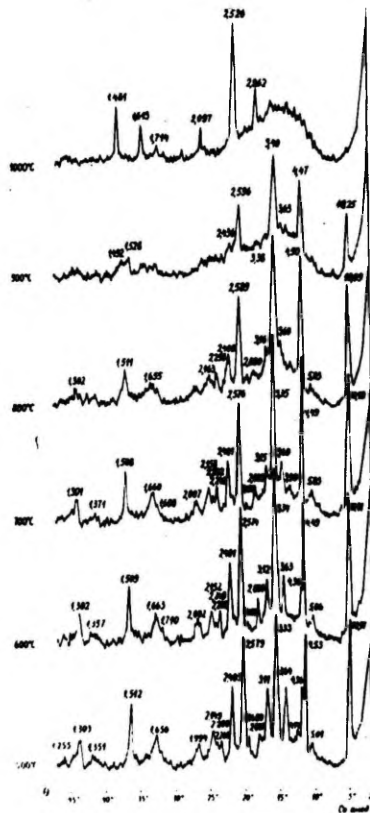


Рис. 8. Дифрактограмма с неориентированных препаратов глауконита, ранее прокаленных от 500-1000°C

ные отражения магнезиоферрита (рис. 9). Дальнейшее повышение температуры до 1300°C заметно улучшает качество дифракционной картины магнезиоферрита (рис. 9). Кроме узких пиков, на дифрактограмме видны характерные для аморфного стекла очень широкие полосы - "бугор" в области  $2\theta$  10-20°. Как видно на рис. 9, приблизительно такой же характер имеет дифрактограмма обычного предметного стекла.

Таким образом, можно предполагать, что полученная при температуре 1000°C и выше аморфная фаза содержит Al, Si, K и Ca, а кристаллическая фаза - Mg, Fe.

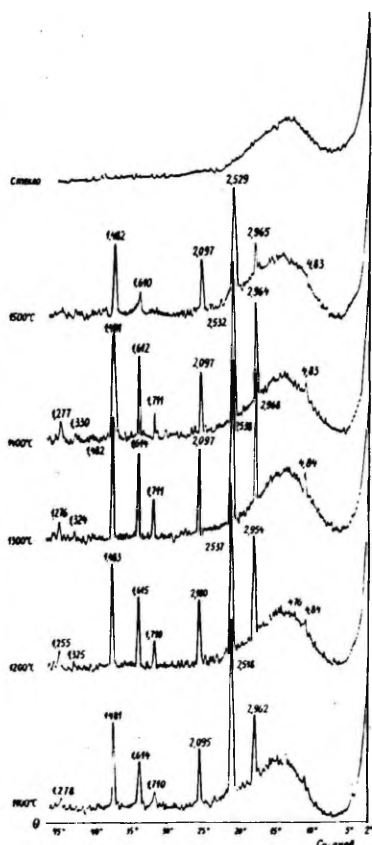


Рис. 9. Дифрактограммы с неориентированных препаратов глауконита, ранее прокаленных при температуре 1100-1500°C, и дифрактограмма с аморфного предметного стекла

Чтобы получить представление о форме частиц глауконита около  $1/\mu$  и меньше в зависимости от температуры, нами использован электронный микроскоп.

Исследование глауконитов, прокаленных до известной температуры, проводилось комбинированным методом (Утсал, 1968<sup>a</sup>). Сущность этого метода состоит в том, что отмучиванием из глауконитового препарата выделялась фракция  $< 0,001$  мм. Из полученной суспензии изготовлялся довольно тонкий ориенти-

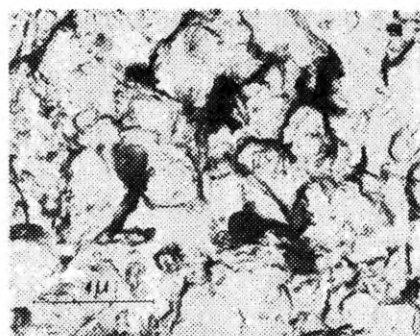
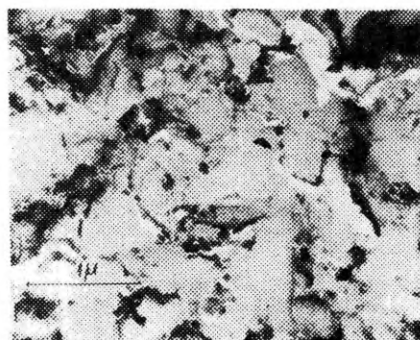


Рис. 10. Электронномикроскопические снимки глауконита, ранее прокаленного до разных температур.

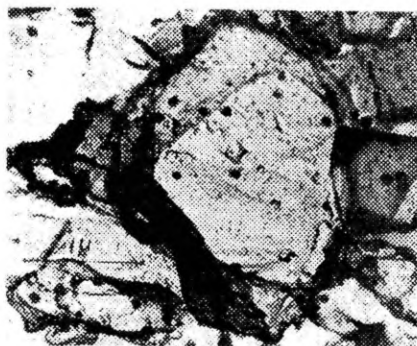
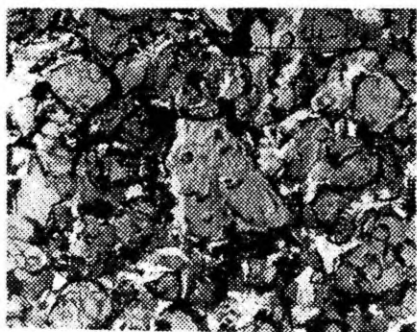
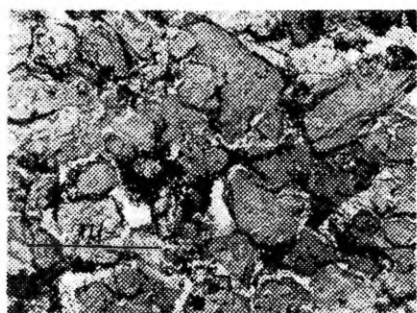
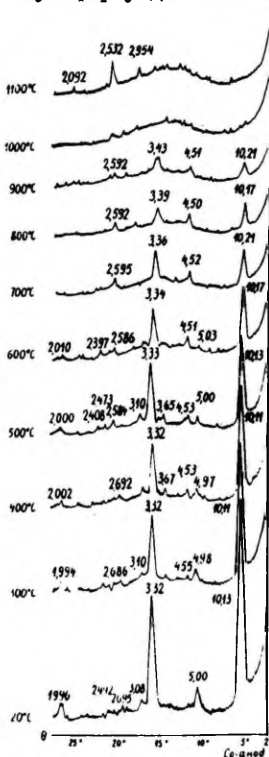


Рис. II. Электронномикроскопические снимки глауконита, ранее прокаленного до разных температур.

рованный препарат на покровном стекле. Препарат исследовался на дифрактометре ДРОН-I, а потом с этой же поверхности снималась реплика для электронной микроскопии. Преимуществом описанного приема является то, что создаются совершенно идентичные условия приготовления образца для двух методов. В данном случае один метод непосредственно дополняет и проверяет другой. Если на дифрактограмме по расположению пиков определяется минеральный состав препарата, то по ширине и форме рефлекса можно судить о размерах и степени совершенства структур глауконитовых частиц. Электронная микроскопия (реплика) дает с этой же поверхности точное представление о форме, размерах и ориентации глауконитовых частиц на покровном стекле.

Электронномикроскопические исследования ориентированных препаратов показали, что частицы глауконита сохраняют пластинчатую форму до 500°C (рис. 10 и 11). Выше этой температуры и до температуры 900°C формы частиц глауконита изменяются. Частицы становятся более крупными и не виден их пластинчатый характер. При температуре 1100°C от глауконита остались комочки магнетитоферрита неопределенной формы (рис. 11).



Дифрактограммы с этих поверхностей, используемые для электронномикроскопических исследований, приведены на рис. 12. По этим дифрактограммам видно, что при повышении температуры интенсивность базальных рефлексов глауконита уменьшается и появляются отражения небазальные, так как пластинчатый глауконит становится более зернистым и ухудшается ориентировка частиц, особенно после 600-700°C, когда из структуры глауконита выделяется конституционная вода.

Рис. 12. Дифрактограммы с поверхностей, используемых для электронномикроскопических исследований

## Литература

1. Гуревич М.М. Цвет и его изменение. М.-Л., 1950, 250.
2. Соколова Е.П. Некоторые структурные и кристаллохимические особенности минералов группы глауконита. Минер. сб. ВСЕГЕИ, № 2, 1961, 185-205.
3. Утсал К.Р. О шкале цветов карбонатных пород. Труды Инст. геол. АН Эст. ССР, X, 1962, Таллин, 243-250.
4. Утсал К. О рентгенографическом исследовании глинистых минералов среднедевонских отложений Эстонии. - Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 221. Труды по геологии У. Тарту, 1968<sup>a</sup>, 3-32.
5. Утсал К. Переоборудование стандартной рентгеновской камеры РКД-57,3 мм для изучения глинистых минералов. - Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 221. Труды по геологии У. Тарту, 1968<sup>o</sup>, 45-48.
6. Утсал К. О технике и методике исследования глинистых минералов рентгеновскими методами. - Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 286. Труды по геологии У. Тарту, 1971<sup>a</sup>, 1-51.
7. Утсал К.Р. О подготовке образцов глин для дифрактометрического анализа. Рентгенография минерального сырья. Сб. № 8, "Недра", Москва, 1971<sup>o</sup>, 107-111.
8. Утсал К.Р., Утсал В.И. Рентгенографические исследования глауконита Эстонии при разных температурах до 1500<sup>o</sup>C. У Межведомственное совещание по рентгенографии минерального сырья. Тезисы докладов. Киев, 1972, 93-94.
9. Франк-Каменецкий В.А. Природа структурных примесей в минералах. Изд. ЛГУ, 1964.
10. Luha, A. Eesti NSV maavarad. Eesti NSV Tartu Riikliku Ülikooli Geoloogilised Tööd 2. 1946. 176.
11. Smith, I.V. and Yoder, H.S. Theoretical and X-ray Study of the mica polymorphism. Amer. Min., v. 39, 1954. 209-234.

THE COLOUR, FORM OF THE PARTICLES AND  
STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF THE ESTONIAN GLAUCONITE  
AT DIFFERENT TEMPERATURES BELOW 1500 °C

K. Utsal and V. Utsal

S u m m a r y

When heating glauconite at the temperature of about 300 °C a change of colour from green to yellow can be observed. This marks the beginning of the oxidation of bivalent iron. At <sup>higher</sup> (more high) temperatures glauconite becomes brown and at 1000 °C - dark brown. The dominating tone of colour, the purity of colour and an average value of the reflection coefficient was determined when heating a sample at different temperatures.

The shape of particles in the fraction with an average grain size of about 0,001 mm was investigated electronmicroscopically. It was established that the lamellar habitus of glauconite was preserved after heating at the temperatures up to 500 °C. At <sup>higher</sup> (more high) temperatures the formation of new aggregates was established and at about 1000 °C a phase transformation took place.

X-ray investigation of glauconite samples from the deposit of Maardu showed that structural alterations take place at the temperatures higher than 500 °C. As <sup>to</sup> investigate these alterations the intensities and lattice spacings corresponding to the 10 strongest reflections of glauconite were measured by means of a X-ray diffractometer. The characteristic reflections of glauconite were preserved after heating the samples at the temperatures up to 900 °C. At about 1000 °C glauconite transforms into magnesioferrite.

The results of this work may be of some value for the industry of coloured building materials.



О ВОЗМОЖНОСТЯХ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОТЫ ЛИНИИ ФОНА НА  
ДИФРАКТОГРАММЕ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  В СМЕСЯХ С КАРБОНАТНЫМИ МИНЕРАЛАМИ

К. Утсал

Введение

Более чем десятилетние опыты исследования глин, бокситов и карбонатов показали, что красные по окраске образцы давали увеличенный фон на дифрактограмме. По химическим анализам и местоположению рефлексов на дифрактограмме нетрудно было установить, что красная окраска обусловлена присутствием тонкодисперсного гематита в образцах (Утсал, 1968).

Общетеоретически известно, что повышенный фон возникает в том случае, если исследовать образцы медным излучением. Причина заключается в том, что длина волны медного излучения находится ниже края  $K_{\alpha}$  абсорбции для железа и, следовательно, в соединениях железа и их смесях с карбонатами, глинистыми или бокситовыми минералами возникает сильная вторичная рентгеновская флуоресценция, вызывающая высокий фон на дифрактограмме. Более трудно теоретически обосновать этот эффект при исследовании железосодержащих минералов и пород с железным  $K_{\alpha}$ -излучением.

При проведении эксперимента на современных дифрактометрах (ДРОН-05; ДРОН-1 или ДРОН-2) можно "отрезать" увеличенный фон при помощи дискриминатора или выбором подходящего режима дифрактометра. Но в данной работе именно вышеуказанный эффект используется для количественного определения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в искусственных смесях с разными карбонатами, чтобы выяснить общие закономерности изменения высоты линии фона на дифрактограмме в зависимости от количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в препарате.

### Объект и методика исследования

Если наши ранние исследования высоты линии фона (ВЛФ) проводились на минералах, которые имели близкие значения массового коэффициента поглощения  $\mu^*$  для  $Fe_{K\alpha}$ -излучения (гематит-58,5; кварц-68,4; корунд-61,0; бемит-55,2; гиббсит-47,6 и др.), то в этой работе выбрали карбонатные минералы, заметно отличающиеся по массовым коэффициентам поглощений от  $Fe_2O_3$ -гематита.

Минералы были следующие:

Наименование минерала	Химическая формула	$cm^2/g$ для $Fe_{K\alpha}$
1. Магнезит	$MgCO_3$	37,7
2. Доломит	$CaMg CO_3$ 2	93,4
3. Кальцит	$CaCO_3$	140,3
4. Витерит	$BaCO_3$	424

Из них готовили искусственные смеси с химически чистым  $Fe_2O_3$ . Так как чистый  $BaCO_3$  дал также относительно высокий ВЛФ на дифрактограмме, то дополнительно исследовались еще система  $BaCO_3-MgCO_3$ , или, другими словами, карбонаты с самыми большими и маленькими значениями  $\mu^*$ .

Исследования проводились на дифрактометре ДРОН-05,  $Fe_{K\alpha}$ -излучение с марганцевым фильтром. Напряжение на трубке БСВ-6 $_{Fe}$  27 кВ и сила анодного тока 10 мА. Все диафрагмы 0,5 мм. При этом использовались неориентированные порошковые препараты, приготовленные по принятой нами методике (Утсал, 1971).

### Экспериментальные исследования

Для исследования выбрали компоненты, химический состав которых был известен. Из них готовили, взвешивая на аналитических весах ВЛА-200 (с точностью  $\pm 0,1$  мг), следующие искусственные смеси в соотношениях 1:1; 1:3; и 3:1.

1.  $MgCO_3$  (хим. чистый) -  $Fe_2O_3$  (хим. чистый)
2. Доломит (природный) -  $Fe_2O_3$  -"
3. Кальцит (Гаррара мрамор) -  $Fe_2O_3$  -"
4.  $BaCO_3$  (хим. чистый) -  $Fe_2O_3$  -"
5.  $MgCO_3$  (хим. чистый) -  $BaCO_3$  -"

Так как последние две системы дали более сложные градуировочные кривые, то из них готовили еще дополнительные искусственные смеси в соотношениях 1:7 и 7:1, чтобы более точно вписать градуировочный график.

Из каждой смеси готовили два неориентированных препарата и снимали на дифрактометре несколько раз, чтобы уменьшить случайные ошибки, обусловленные приготовлением препаратов и нестабильностью дифрактометра.

Высоту линии фона (ВЛФ) на дифрактограмме измеряли при угле  $\theta$  около  $45^\circ$ . Теоретически и практически известно, что при таком угле ВЛФ имеет минимальное значение. Использовать для этой цели области малых углов нецелесообразно, так как при малых углах  $\theta$  1-5° ВЛФ сильно зависит от ширины препарата, а в области  $\theta$  5-20° можно встретиться с диффузными максимумами, обусловленными аморфной фазой.

Если диаграммная лента имеет 100-балльную шкалу, то эти деления можно использовать для измерения при угле  $\theta$  около  $45^\circ$  (если при этом угле нет пиков кристаллических фаз).

Для измерения ВЛФ можно применять также импульсную технику. Для этого необходимо при угле  $\theta$  около  $45^\circ$  сосчитать количество импульсов в определенном промежутке времени. Чтобы получить точность измерения ВЛФ ниже 1%, необходимо сосчитать не менее 10000 импульсов.

Результаты экспериментальных данных усреднили и изображали в виде графика в координатах: на ординат - ВЛФ и на абсциссе количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в процентах (см. рис. 1). Так как одним из компонентов был  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , имеющий в чистом виде высшую ВЛФ на дифрактограмме, то в дальнейшем ее ВЛФ принимали за единицу.

#### Сглаживание экспериментальных данных при помощи математических функций

Если соединить отдельные экспериментальные точки конкретных систем искусственных смесей более менее плавной кривой, то можно заметить, что они не линейные, а кривые. Поэтому было интересно выяснить характер отдельных кривых и при этом разрешить следующие вопросы:

1. Являются ли эти кривые близкими или они совпадают с общеизвестными в математике кривыми.

2. Можно ли использовать одну установленную функцию для всех других кривых, вычисляя только новые коэффициенты, определяющие конкретную форму кривой.

3. Как использовать установленную закономерность в практике для повышения качества и эффективности дифрактометрических исследований.

Благодаря тому, что в распоряжении автора были ЭВМ типа "Электроника С-50" с программным управлением и многократно проверенные экспериментальные исследования по ВЛФ для вышеуказанных серий искусственных смесей, оказалось возможным сглаживать экспериментальные данные по методу наименьших квадратов.

Для этих целей нами составлены рабочие программы для линейной функции, экспонента, гиперболы, параболы и др., чтобы установить характер кривых, приведенных на рис. 1.

После проверки разных функций для некоторых серий искусственных смесей выяснилось, что лучше всего экспериментальные данные совпадают с рассчитанными кривыми по параболе.

Все программы составлены с таким расчетом, что в начале вводятся в ЭВМ исходные экспериментальные данные, например для системы кальцит -  $Fe_2O_3$  ВЛФ принимается как функция  $y$ , а содержание  $Fe_2O_3$  в смеси как аргумент  $x$ . В данном случае количество исходных данных 5 пар, как видно на рис. 1. Далее по программе методом наименьших квадратов для функции параболы  $y = cx^2 + vx + a$  вычисляются соответствующие коэффициенты  $c$ ,  $v$  и  $a$ . Эти коэффициенты записываются в регистры памяти ЭВМ.

Теперь набором аргумента  $x$  от 0 до 100%  $Fe_2O_3$ , через 1% или 5% на ЭВМ определяются соответствующие значения  $y$  для составления кривой № 3, приведенной на рис. 1.

На этом рисунке экспериментальные данные обозначены кружками с точками в середине, а сплошная линия (например для кривой 3) рассчитана по формуле

$$y = 0,00304x^2 + 0,329x + 5,68.$$

Аналогичным способом сглаживали и другие системы искусственных смесей. Если учесть, что ВЛФ при угле  $\theta$  около  $45^\circ$  определяется с точностью  $\pm 1$  деления диаграммной ленты, то практически все экспериментальные точки совпадают с кривой, рассчитанной по функции параболы.

Как видно из приведенных данных, практическое значение применения математических методов состоит в том, что, зная функцию кривых регрессии, можно заметно сократить трудоемкие экспериментальные исследования искусственных смесей, чтобы получить достоверные градуировочные графики для определения количества конкретных компонентов с высокой ВЛФ на дифрактограмме.

Кроме того, при соединении отдельных точек эксперимента на калибровочном графике отпадает субъективный момент.

### Обоснование экспериментально установленных закономерностей

Как видно на рис. 1., градуировочные кривые являются не линейными, а их форма зависит от химического состава карбоната. Если на рис. 1 применяемые карбонаты в чистом виде имеют почти одинаковые ВЛФ ( $MgCO_3$  - 2,5 деления, доломит - 4,5 и кальцит - 5,5 дел.), то их смеси с  $Fe_2O_3$  дают заметно разные градуировочные кривые. Наибольшие расхождения видны при соотношении компонентов 1:1. Поэтому ниже попытаемся объяснить форму градуировочных кривых именно при этом соотношении.

При исследовании разных железосодержащих минералов, руд и пород, а также таких органических химических соединений, как Fe-тарترات и Fe-оксалат и высушенных коллоидных растворов железа, экспериментально установили закономерность, что в общем высота линии фона зависит от количества атомов железа в образце (в препарате). На основе объяснения описанного эффекта принят экспериментально установленный факт, что если на относительно тяжелый элемент железа падает  $Fe_{K\alpha}$ -излучение, то кроме дифракции, по закону Вульфа-Брегга, возникает секундарное рассеянное рентгеновское излучение, которое на дифрактограмме регистрируется в виде увеличенного фона.

Для более убедительного подтверждения этого нами исследованы некоторые кусочки мягкого металлического  $\alpha$ -железа размерами 20x26x3 мм, которые дали ВЛФ примерно на 15% выше, чем  $Fe_2O_3$ -гематит.

При интерпретации форму градуировочных кривых на рис. 1 принимали за факт, что гематит, магнезит, доломит и кальцит имеют заметно различные массовые коэффициенты поглощения  $\mu^*$ , и вследствие этого глубина и пространство препарата, захватываемые рентгеновскими лучами, будут различными для чистого  $Fe_2O_3$ ,  $MgCO_3$ , доломита и кальцита. Также будут различными глубины и пространства (объемы) препаратов, захватываемые рентгеновскими лучами при исследовании указанных карбонатов в искусственных смесях с  $Fe_2O_3$ .

Если препарат состоит только из частиц  $Fe_2O_3$ , то рентгеновские лучи проникают через поверхности препарата до глубины AC или BE, как видно на рис. 2. Но счетчик регистрирует

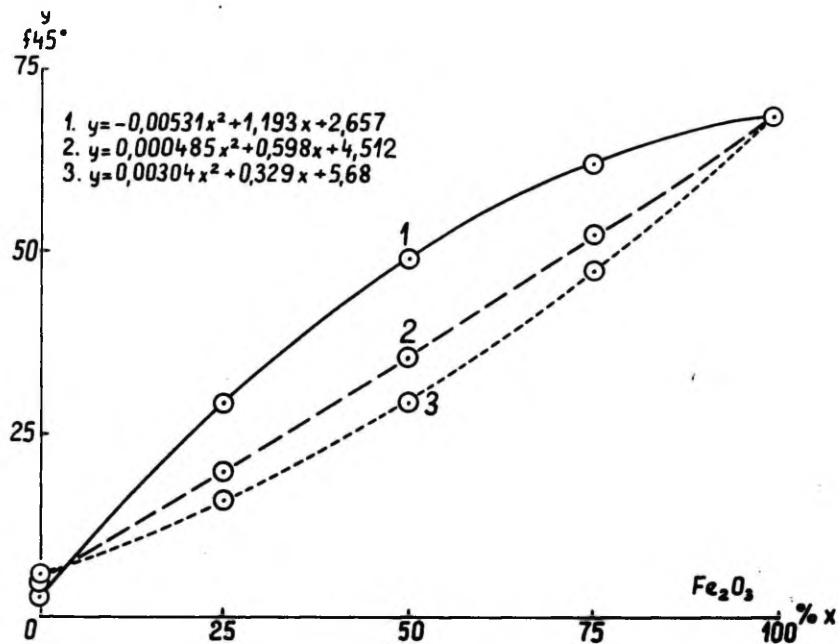


Рис. I. Градуировочный график определения количества  $Fe_2O_3$  по высоте линии фона на дифрактограмме в смеси с некоторыми минералами. 1. Магnezит- $Fe_2O_3$ ; 2. Доломит- $Fe_2O_3$ ; 3. Кальцит- $Fe_2O_3$ .

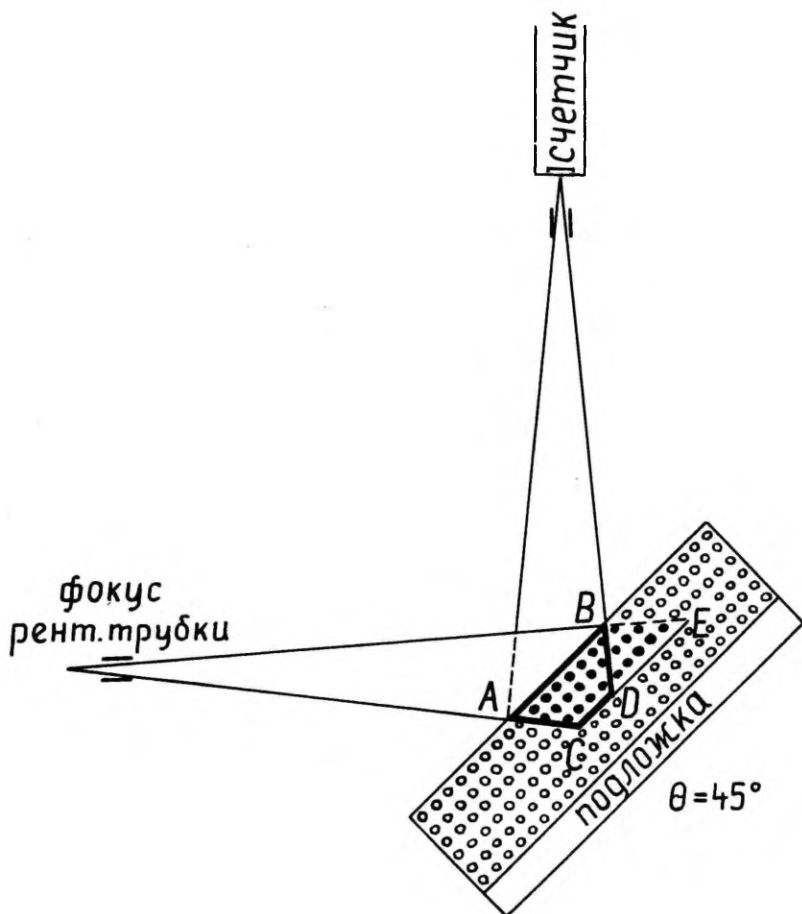


Рис. 2. Схема поглощения и рассеивания рентгеновских лучей в препарате  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

- - частицы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , на которые падают рентгеновские лучи
- - частицы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , на которые не падают рентгеновские лучи
- ▭ - контуры порошкового препарата, от которого происходит рассеивание

интенсивность вторичного рассеянного рентгеновского излучения от пространства, которое изображено площадью АВДС, а высота трапеции определяется высотой держателя образца (П-4) и высотой целей перед счетчиком. Так как последние всегда остаются во время эксперимента постоянными, то интенсивность вторичного рассеянного рентгеновского излучения, вызывающая фон на дифрактограмме, зависит главным образом от химического состава препарата и почти не зависит от степени ориентации частиц на поверхности препарата. Для подтверждения этого препараты приготавливали матовым и глянцевым стеклом.

Но если препарат состоит из смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  (по весу в отношении 1:1), то рентгеновские лучи проникают в препарат глубже ( $\mu^*$   $\text{MgCO}_3$  меньше, чем  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и, как видно на рис. 3, отрезки АС и ВЕ больше, чем при исследовании чистого  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Также больше пространство, которое принимает участие в рассеянии рентгеновских лучей. Но в этом случае количество частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  будет больше половины тех, которые охватывали рентгеновские лучи при исследовании чистого  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Вследствие этого ВЛФ заметно выше (кривая I) и градуировочная кривая имеет выпуклый вид.

Аналогичным способом можно объяснить заниженную ВЛФ при исследовании смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и кальцита при отношении 1:1, так как в этом случае рентгеновские лучи проникают в препарат заметно меньше ( $\mu^*$  кальцита заметно больше, чем для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и, как видно на рис. 4, отрезки АС и ВЕ меньше, чем при исследовании чистого  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . На рис. 4 нетрудно заметить, что в данном случае также меньше пространство, которое принимает участие в рассеивании рентгеновских лучей. Но если объем препарата, охватываемый рентгеновскими лучами меньше, чем объем при исследовании чистого  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , то в смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и кальцита в отношении 1:1 количество частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , участвовавших в рассеивании рентгеновских лучей, меньше половины числа частиц, участвовавших при исследовании чистого  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Вследствие этого градуировочная кривая  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -кальцит имеет вогнутый вид.

Аналогичным способом нетрудно объяснить факт, почему градуировочная кривая (№ 2)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -доломит занимает промежуточное положение между кривыми 1 и 3.

Так как для приготовления искусственных смесей  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -доломит использовались разные доломиты Эстонии (ордовикского и силурийского возраста), для которых в распоряжении автора были и результаты полного силикатного химического анализа,



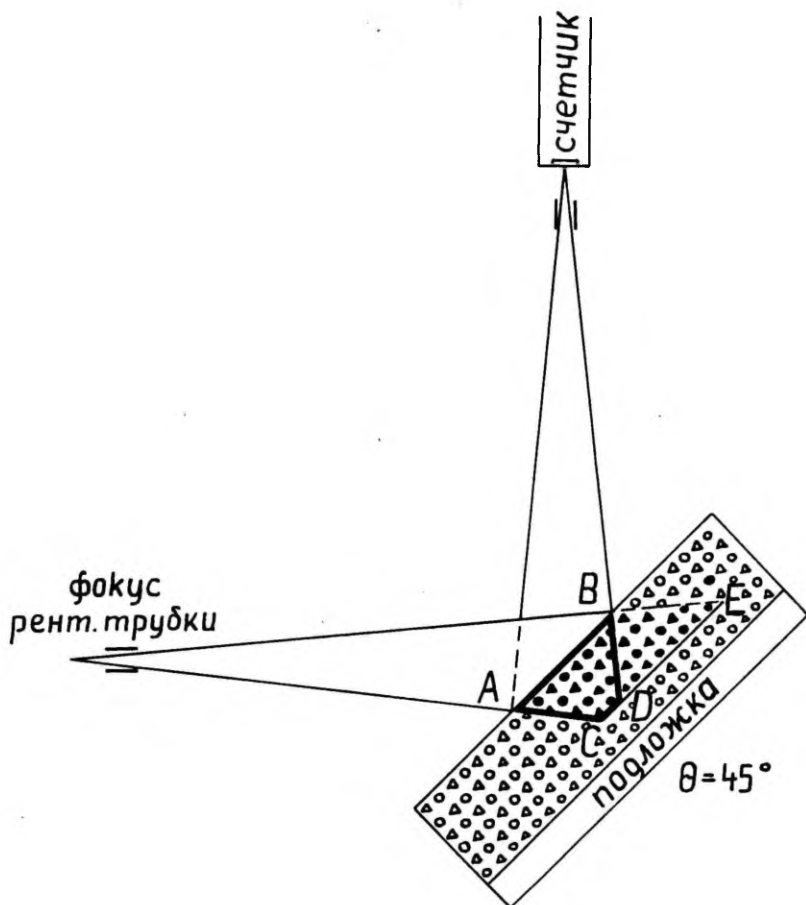


Рис. 3. Схема поглощения и рассеивания рентгеновских лучей при искусственной смеси магнетит- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в отношениях 1:1

- - частицы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , на которые падают рентгеновские лучи
- - частицы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , на которые не падают рентгеновские лучи
- ▲ - частицы магнетита, на которые падают рентгеновские лучи
- △ - частицы магнетита, на которые не падают рентгеновские лучи

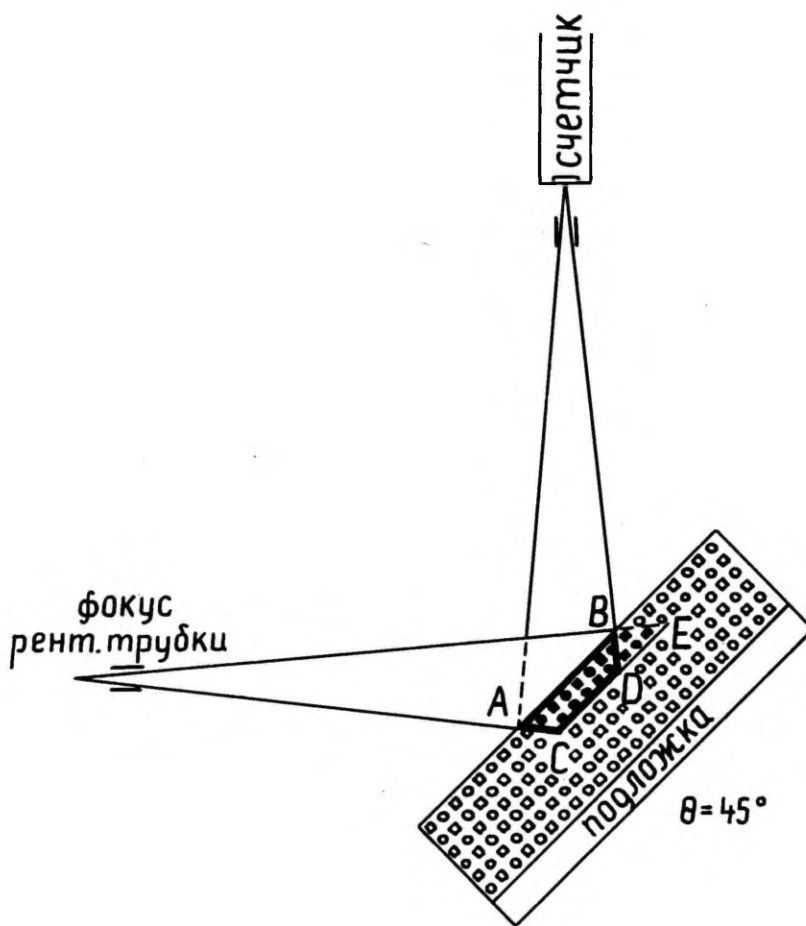


Рис. 4. Схема поглощения и рассеивания рентгеновских лучей при искусственной смеси кальцит-  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в отношениях 1:1

- - частицы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , на которые падают рентгеновские лучи
- - частицы кальцита, на которые падают рентгеновские лучи
- - частицы кальцита, на которые не падают рентгеновские лучи

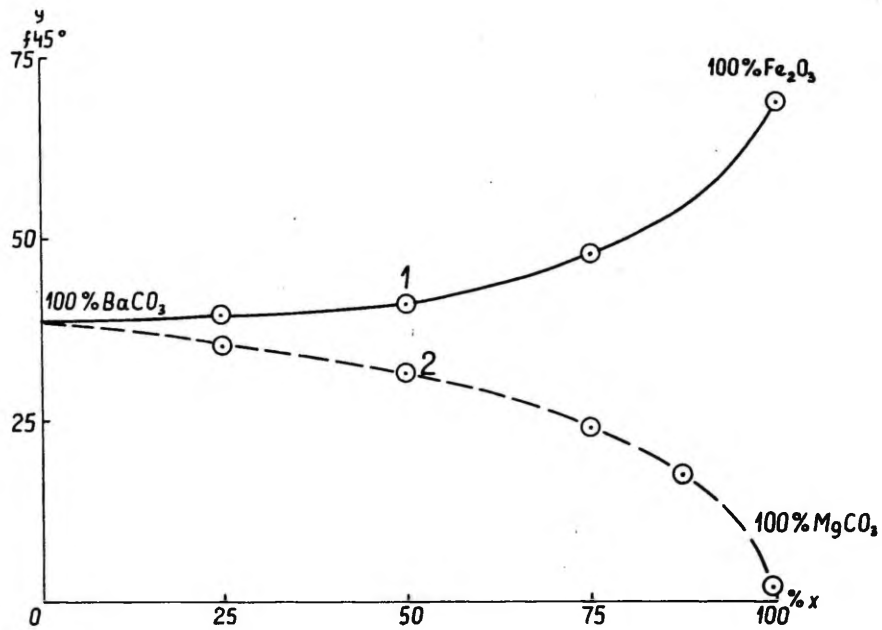


Рис. 5. Градуировочный график для количественного определения  $Fe_2O_3$  и  $MgCO_3$  в искусственных смесях  $BaCO_3-Fe_2O_3$  и  $BaCO_3-MgCO_3$  по высоте линии фона на дифрактограмме

то по ВЛФ выяснился еще интересный факт, подтверждающий правильность интерпретации кривых на рис. 1.

Именно при исследовании более нескольких сот карбонатных пород силура и ордовика Эстонии отметили, что межплоскостное расстояние  $d$  характерного рефлекса 104 доломита изменяется в пределах 2,886-2,903 Å (с точностью  $\pm 0,02$  Å). Таким образом на первый взгляд кажется, что большие значения  $d$  относятся к анкеритам. Но химические анализы не подтверждают этот вывод, так как количество железа, перечисленное на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , не превышало 3-4%.

В то же время по химическим анализам количества  $\text{CaO}$  заметно больше, чем это необходимо для нормальных доломитов. Но если приготовляли искусственную смесь  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и "доломит" с  $d$  2,903 Å, в отношении 1:1, то по ВЛФ точки падали ниже кривой нормального доломита- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , так как массовый коэффициент поглощения элемента  $\text{Ca}$  равен 317, а для  $\text{Mg}$  - только 75,7. Можно предположить, что если изготовить искусственную смесь  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и настоящий анкерит, то точки падают выше градуировочной кривой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - нормальный доломит (кривая № 2).

Но совершенно своеобразную форму имеют калибровочные кривые для серии искусственных смесей  $\text{BaCO}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ , как видно на рис. 5. Это обусловлено, во-первых, тем, что витерит состоит из тяжелого элемента (атома)  $\text{Ba}$ , который также вызывает увеличенный фон на дифрактограмме за счет вторичного рассеянного рентгеновского излучения. Как видно на рис. 5, ВЛФ чистого  $\text{BaCO}_3$  почти в половину меньше (38 делений), чем у чистого  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (69 делений). Во-вторых,  $\text{BaCO}_3$  имеет очень сильно увеличенный массовый коэффициент поглощения и поэтому, если в искусственных смесях количество  $\text{BaCO}_3$  100 до 50%, то ВЛФ изменяется незначительно (только до 5 делений), а при количествах 50 до 0%  $\text{BaCO}_3$  ВЛФ изменяется заметно (около 30 делений), как это наглядно видно на рис. 5.

#### Научное и практическое значение работы

На базе экспериментальных данных показаны возможности использования ВЛФ на дифрактограмме для определения количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в некоторых смесях карбонатов. Ранними исследованиями было установлено, что изложенную методику можно с успехом использовать при исследовании минералов, руд и пород, содержащих окислы железа больше нескольких процентов. Кроме того, для вышеописанного метода неважно, присутствуют окислы

железа в образце в виде кристаллических, аморфных или коллоидных фаз. Если по интенсивностям рефлексов железосодержащих минералов определяется количество  $Fe_2O_3$  в кристаллической фазе, то по ВЛФ определяется общее количество  $Fe_2O_3$  в образце, а по разности можно найти количество аморфной фазы. Знание последнего в технических процессах обогащения разных руд очень важно.

Данной работой показана также возможность исследования изоморфных замещений в структуре карбонатов (Ca, Mg, Fe) по ВЛФ.

Автор полагает, что с помощью изложенного метода представлена возможность использования приборов рентгенструктурного анализа (дифрактометра) для проведения рентгенспектрального анализа на железе, а также на других элементах, как Ca, Mg и Ba.

#### Литература

1. Утсал К.Р. О рентгенографическом исследовании глинистых минералов среднедевонских отложений Эстонии. - Уч. зап. ТГУ вып. 221. Труды по геологии У, Тарту, 1968, стр. 1-32.
2. Утсал К.Р. О технике и методике исследования глинистых минералов рентгеновскими методами. - Уч. зап. ТГУ, вып. 286. Труды по геологии У1, Тарту, 1971, стр. 3-51.

ABOUT USING A PHON LINE HEIGHT ON POWDER PATTERN FOR  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  QUANTITATIVE DETERMINATION IN MIXTURE  
WITH CARBONATE MINERALS

K. Utsal

S u m m a r y

X-ray powder investigation of artificial and natural mixtures has shown that iron in minerals will cause a rise in powder pattern's phon if the samples are irradiated with a  $\text{Fe}_{K\alpha}$  radiation using Mn filter.

Examples are given to use this effect for determination of iron (formally as  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in carbonate rocks with representing calibration curves and regression equations for mixtures such as magnesite- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , calcite- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dolomite- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and others. It is postulated that the figure of calibration curve depends upon a carbonate mineral's mass absorption coefficient.

This investigation demonstrates the possibilities of using the diffractometer above X-ray structural analysis also as a tool for X-ray spectral analysis.

Оглавление - Contents

<u>Ю. Кирс.</u> Структурное состояние щелочного полевого шпата из гранитов рапакиви Выборгского, Салминского и Коростеньского плутонов .....	3
<u>J. Kirs.</u> Structural state of alkali feldspar in rapakivi granites from Wiborg, Salmi and Korosten plutons. Summary .....	29
<u>В. Петерселль, Д. Минеев, А. Лоог.</u> О минералогии и геохимии оболочных песчаников и диктионемовых сланцев Северной Эстонии .....	30
<u>V. Petersell, D. Minejev, A. Loog.</u> On the mineralogy and geochemistry of the North-Estonian obolus-sandstone and dictyonema shales. Summary .....	49
<u>К. Утсал, В. Утсал.</u> Исследование изменения окраски, формы и структурных особенностей глауконита Эстонии при разных температурах до 1500°С ..	50
<u>K. Utsal, V. Utsal.</u> The colour, form of the particles and structural characteristics of the Estonian glauconite at different temperatures below 1500° C. Summary .....	71
<u>К. Утсал.</u> О возможностях применения высоты линии фона на дифрактограмме для количественного определения Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в смесях с карбонатными минералами .....	72
<u>K. Utsal.</u> About using a phon line height on powder pattern for Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> quantitative determination in mixture with carbonate minerals. Summary .....	85

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ  
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ТРУДЫ ПО ГЕОЛОГИИ

I. (Уч. зап. ТГУ № 75). А. Р ы н м у с о к с. Академик Ф.Б. Шмидт - основатель геологии Эстонии. - А. Р ы н м у с о к с. Strophomenoidea ордовика и силура Эстонии I. Род Sowerbyella Jones. - А. О р а с п ы л ь д. Некоторые представители надсемейства Orthacea из верхнего ордовика Эстонии. - Р. М я н н и л ь. Новые представители рода Norpscripus из среднего ордовика Эстонии. - Х. Т е д е р. О термолюминесценции карбонатных пород верхнего ордовика Эстонии. - Э. Л ь о к е н е. Геоморфология северной части Сакаласской возвышенности. - К. К а я к. Геология долины реки Вяйке-Эмайги.

II. (Уч. зап. ТГУ № 153). А. Р ы н м у с о к с. Некоторые брахиоподы из ордовика Эстонии. - А. О р а с п ы л ь д. О некоторых текстурах карбонатных пород харьвской серии (верхний ордовик) в Эстонии.

III. (Уч. зап. ТГУ № 168). Х. В и й д и н г. Некоторые методические вопросы литолого-минералогического анализа песчано-алевритовых пород Прибалтики. - Э. Л а у е н к р а п ч а. К вопросу о методике исследования терригенной части каменноугольных отложений в пределах северо-западной части Польско-Литовской впадины. - В. В а с и л ь у с к а с. К вопросу выявления минералогического состава швентойской и тартуской свит девона Литвы. - Ю. П а а п. Колебания литолого-минералогического состава песчаников девона Эстонии на фоне косослоистой текстуры. - А. Т а м м е. О некоторых диа- и эпигенетических явлениях среднедевонских отложений Эстонии. - А. Р а у к а с. Опыт применения минералогического анализа при исследовании четвертичных отложений Эстонии. - В. Р я с и н а - К а ж д а н. Зависимость минералогического состава и закономерности его распределения от гранулометрии и фациального типа современных аллювиальных отложений (на примере р. Волги). - Резолюция первого семинара минералогов Прибалтики.



IV. (Уч. зап. ТГУ № 213). E. L õ o k e n e. Alliklubja levik ja iseloom Naanja kõrgustikul. - E. L õ o k e n e. Allikasetete levik ja iseloom Otepää kõrgustikul.

V. (Уч. зап. ТГУ № 221). К. У т с а л. О рентгенографическом исследовании глинистых минералов среднедевонских отложений Эстонии. - К. У т с а л. Исследование минерального состава поверхностей скольжения глинистых пород среднего девона Эстонской ССР с помощью дифрактометрического анализа. - К. У т с а л. Исследование микрослоистости глинистых пород дифрактометрическим методом. - К. У т с а л. Переоборудование стандартной рентгеновской камеры РКД-57,3 мм для изучения глинистых минералов. - А. Л о о г. О литологии песчано-алевроитовой толщи пакерортского горизонта на полосе выхода.

VI. (Уч. зап. ТГУ № 286). К. У т с а л. О технике и методике исследования глинистых минералов рентгеновскими методами. - Т. К у у с п а л у, В. В а н а м б, К. У т с а л. О минералогии коры выветривания кристаллического фундамента Эстонии. - Э. Л ь о к е н е, К. У т с а л. О минеральном составе и возрасте голоценовых пресноводных карбонатных пород в Южной Эстонии.

VII. (Уч. зап. ТГУ № 359). А. Р ы н ь у с о к с, А. Л о о г, Э. К и в и м я г и. О геологии и фауне юлгазеской пачки нижний тремадок Северной Эстонии. А. О р а с п ы л ь д. Литологическая характеристика пиргуского горизонта в Южной Эстонии. - А. О р а с п ы л ь д. Литология поркуниского горизонта в Эстонии. - Т. К у у с п а л у. Граниты рапакиви кристаллического фундамента Эстонии. - Т. К у у с п а л у, В. В а н а м б. К минералогии полиметаллической минерализации в валунах из карьера Лаэва.

VIII. (Уч. зап. ТГУ № ). Литостратиграфия и минералогия коренных пород. А. R õ õ ш u s o k s. Eesti kohanimed stratigraafilises nomenklatuuris. А. Л о о г. К геохимии постседиментационного минералообразования в граптолитовых аргиллитах тремадока Северной Эстонии. А. О р а с п ы л ь д, Э. К а л а. Литология вормисского горизонта на территории Эстонии. А. О р а с п ы л ь д. Литологическая характеристика пограничных слоев вормисского и пиргуского горизонтов в средней части Эстонии. А. О р а с п ы л ь д. О литологии поркуниского горизонта в Центральной Латвии. К. К и р с, К. У т с а л. Методика рентгеновского исследования полевых шпатов методом порошка. К. У т с а л, Э. К и в и м я г и,

В. У т с а л. О методике исследования и минералогии грапто-  
литового аргиллита Эстонии. К. У т с а л, В. У т с а л. Ко-  
личественное распределение каолинита и гидрослюда и их  
структурные особенности в разных фракциях в карьере глин  
Йоозу. В. В а н а м б, Т. К у у с п а л у, К. У т с а л. О  
минералогической зональности коры выветривания кристалличе-  
ского фундамента Эстонии.

Ученые записки Тартуского государственного университета.

Выпуск 561.

МИНЕРАЛОГИЯ КОРЕННЫХ ПОРОД.

Труды по геологии IX.

На русском языке.

Резюме на английском языке.

Тартуский государственный университет.

ЭССР, 202 400, г.Тарту, ул.Ойяксооли, 18.

Ответственный редактор А. Рымусокс.

Корректоры В. Логинова, И. Пауска, О. Мутт.

Подписано к печати 29.04.1981. -

ИВ 03844.

Бумага печатная № I.

Формат 30x45/4.

Машинопись. Ротапринт.

Учетно-издательских листов 5,38.

Печатных листов 6,0.

Тираж 300.

Заказ № 518.

Цена 80 коп.

Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Лялсона, 14.

УДК 549.651.11; 548.73; 552.322

СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ЩЕЛОЧНОГО ПОЛЕВОГО ШПАТА ИЗ ГРАНИТОВ РАПАКИВИ ВЫБОРГСКОГО, САЛМИНСКОГО И КОРОСТЕНЬСКОГО ПЛУТОНОВ. Ю.Э. Кирс. - Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 561. Тарту, 1981, стр. 3-29.

Рентгеновским порошковым методом проанализирован щелочный полевой шпат из гранитов рапакиви. Приведены данные по его упорядоченности, которые рассматриваются как показатель условий магматической кристаллизации и остывания этого минерала.

Рис. - 9, табл. - 2, библиогр. - 29 наименований.

УДК 552.513.1; 552.521; 551.733.1 (474.2)

О МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ ОБОЛОВЫХ ПЕСЧАНИКОВ И ДИКТИОНЕМОВЫХ СЛАНЦЕВ СЕВЕРНОЙ ЭСТОНИИ.

В. Петерселль, Л. Минеев, А. Лоог - Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 561. Тарту, 1981, стр. 30-49.

Приведен минералогический состав и распределение малых элементов в оболочках песчаников и диктионемовых сланцах. На основе корреляционного анализа выяснена зависимость содержания малых элементов от содержания  $P_2O_5$ ,  $C_{орг}$ ,  $S_{пир}$ .

Рис. - 6, табл. - 3, библиогр. - 16 наименований.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОКРАСКИ, ФОРМЫ И СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ГЛАУКОНИТА ЭСТОНИИ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 1500°C. К.Утсал, В.Утсал. - Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 561. Тарту, 1981, стр. 50-71.

Установлено, что характерные рефлексы глауконита сохраняются до температуры 900°C, а при температуре около 1000°C образуется новая фаза - магнезиоферрит. Электронномикроскопические исследования показали, что пластинчатый характер глауконита сохраняется до температуры 500°C. При более высоких температурах образуются новые комковатые агрегаты. Зеленая окраска глауконита при 300°C превращается в желтую, затем коричневую и при 1000°C темно-коричневую.

Рис. - 12, табл. - 3, библиограф. - II наимен.

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОТЫ ЛИНИИ ФОНА НА ДИФРАКТОГРАММЕ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ  $Fe_2O_3$  В СМЕСЯХ С КАРБОНАТНЫМИ МИНЕРАЛАМИ. К.Утсал. - Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 561. Тарту, 1981, стр. 72-85.

На основе исследования искусственных смесей магнезит- $Fe_2O_3$ , кальцит- $e_2O_3$ , доломит- $Fe_2O_3$  и др. показано, что высота линии фона на дифрактограмме при угле  $\theta$  около 45° является дополнительным признаком, который применяли для установления количества  $Fe_2O_3$ . Приводятся градуировочные графики и уравнения регрессии для определения количества  $Fe_2O_3$  в смеси с карбонатными минералами. Установлено, что форма градуировочных кривых зависит от массового коэффициента  $\mu$  карбонатных минералов.

Рис. - 5, библиограф. - 2 наимен.

XVI  
N A-9

80 коп.

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00290107 4