ТАRTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ALUSTATUD 1893. .. VIHIK 221 BUITYCK OCHOBAHLI . 1893 F.

TÖID GEOLOOGIA ALALT ТРУДЫ ПО ГЕОЛОГИИ



TAPTY 1968

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
TRANSACTIONS OF THE TARTU STATE UNIVERSITYALUSTATUD 1893. a.VIHIK 221 ВЫПУСКOCHOBAHЫ В 1893 Г.

ТÖID GEOLOOGIA ALALT ТРУДЫ ПО ГЕОЛОГИИ

Тарту 1968

Redaktsioonikolleegium:

T. Kuuspalu (vastutav toimetaja), A. Rõõmusoks ja A. Oraspõld

Редакционная коллегия:

Т. Кууспалу (ответств. редактор), А. Рыымусокс и А. Ораспыльд

труды по геологии

v

На русском языке Резюме на английском языке Тартуский государственный университет ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 18

Ответственный редактор Т. Кууспалу Корректоры М. Салупере и О. Мутт Технический корректор Н. Чикалова

Сдано в набор 31./VII 1968 г. Подписано к печати 1/XI 1968 г. Бумага фабрики «Кохила», типографская № 2, 60 × 90. Печ. листов 5,0. Учетн.-издат. листов 4,9. Тираж 500 экз. МВ-09425. Заказ № 4576.

Типография им. Ханса Хейдеманна, ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 17/19. II

Цена 33 коп.

О РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ СРЕДНЕДЕВОНСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЭСТОНИИ

К. Утсал

Введение

К настоящему времени минералогия песчаников и алевролитов (фр. > 0,01 мм) среднедевонского возраста Эстонии изучена относительно хорошо [2, 3, 9, 12, 13, 19], но по глинистым минералам данные почти отсутствуют. В обзорных статьях и сводках по геологии Эстонии и смежных районов [6, 10, 11, 12] имеются лишь упоминания о том, что глинистые минералы в девонских глинах представлены гидрослюдой, каолинитом и монтмориллонитом. Но и эти скудные сведения касаются немногих месторождений глин (Йоозу, Сянна и др.), разрабатываемых промышленностью для производства кирпича. Диагностика глинистых минералов современными методами и выяснение их регионального и стратиграфического распространения представляет значительный практический интерес.

В 1962—1967 гг. автором собран и рентгеновским и др. методами проработан богатый материал по минералогии глин и глинистой фракции пород среднего девона Эстонии. Границы подразделений среднего девона в разрезах, рассматриваемых в настоящей работе, проводились по Х. Вийдингу и К. Каяку во время полевых работ.

Методика изучения глинистых минералов

В среднедевонских отложениях Эстонии преобладают песчаники, алевролиты и домериты (доломитовые мергели). Поэтому для выяснения характера глинистых минералов и их распространения были изучены не только образцы глин, но и других пород. Почти из всех образцов выделялись фракции > 0,01 мм, 0,01—

0,001 мм и < 0,001 мм. Детально изучена рентгеновским методом фракция < 0,001 мм, реже фракции 0,01—0,001 мм и > 0,01 мм. При исследовании морфологических особенностей частиц глин, имеющих большое значение для выяснения генезиса глинистых минералов, был использован метод электронной микроскопии.



Рис. 1. Выходы среднедевонских отложений во Эстонии. Треугольниками обозначены обнажения, кружками — буровые скважины, сплошной линией — северная граница выходов среднего девона, а пунктиром — северная граница выходов верхнего девона. 1 — Каагвере; 2 — Пстсери; 3 — Валга; 4 — Карула; 5 — Кнома; 6 — Мяра; 7 — Отепя; 8 — Эльва, 9 — Выру; 10 — Ахиярве; 11 — Тори; 12 — Солувески; 13 — Йоозу; 14 — Сювахавва; 15 — Прибалтийская электростанция.

Автором был исследован главным образом керновый материал, любезно предоставленный для изучения сотрудником Управления геологии СМ ЭССР К. Каяком. Кроме того были обработаны образцы из обнажений, собранные самим автором.

Для детального исследования были выбраны керны скважин Каагвере, Петсери, Мяра, Киома, Карула, Валга. Менее детально изучены разрезы буровых скважин Отепя, Эльва, Выру и Ахиярве. Кроме того детально были изучены глинистые породы среднедевонского возраста, вскрытые некоторыми карьерами и обнажениями (рис. 1). Общее количество изученных образцов достигает 1500. Для всех образцов сняты порошковые рентгенограммы и большинство из них дополнительно изучено дифрактометрическим методом. Первые рентгенографические определения глин по методу порошка выполнены автором в конце 1963 года при кафедре экспериментальной физики ТГУ под руководством А. Хаава. Съемка проводилась главным образом в камерах РКД-57,3 мм, реже РКУ-114 мм, в которых стандартные коллиматоры и ловушки были заменены новыми (см. статью в этом же сборнике).

Источником рентгеновских лучей была рентгеновская трубка БСВ-1 с железным анодом, работающим в режиме I = 10 mA и U = 25 kV. Мы пытались работать и с рентгеновской трубкой БСВ-1 с медным анодом, однако это не дало требуемых результатов, так как среднедевонские глины богаты окислами железа, которые повышают общий фон рентгенограмм вследствие флуоресцентного излучения. Медное излучение имеет также более короткую длину волн и дает поэтому на рентгенограмме дифракционные линии с большим сгущением, чем железное, снижая тем самым точность измерения 2l.

Массовые рентгенограммы снимались без фильтра с целью сокращения времени экспозиции. Только несколько десятков порошкограмм и рентгенограмм ориентированных препаратов снимались с Мп фильтром, чтобы устранить влияние β-линий.

В зависимости от использованного рентгеновского фотоматериала (PM-1, PT-1, Diavidox, Normal F3), время экспозиции для камер РКД-57,3 мм при диаметре столбика образца 0,4 мм колебалось в пределах 2—4 часов.

Так как количество проб, предусмотренных для рентгеновского анализа, было большое, возникла необходимость создать рентгенустановку, производительность которой была бы как можно больше и которая по техническим данным не уступала бы заводским.

Рентгенографические определения, сделанные после 1964 года, проводились уже при кафедре геологии ТГУ на рентгенустановке ЕМ-1-2-1964, сконструированной и смонтированной автором (рис. 2).*

Для диагностики глинистых и неглинистых минералов во всех фракциях использовался главным образом метод порошка. Общее количество рентгенограмм составляло примерно 2000. Из раствора целлулойда в амилацетате изготовлялись тонкостенные трубочки с внутренним диаметром 0,4 мм, которые наполнялись исследуемым веществом. «Трубочки» хранились в специальной коробке, чтобы можно было в любое время повторять определения.

Когда при диагностике глинистых минералов возникли сомнения, применялся метод ориентированных препаратов [17, 18]. Метод оправдывал себя при определении количества каолинита

^{*} О конструкции рентгенустановки доложено на III Всесоюзном совещании по рентгенографии минерального сырья в Ереване в ноябре 1965 г.



Рис. 2. Общий вид рентгенустановки EM-1-2-1964 (название дано в память бывшего заведующего кафедрой минералогии доцента Эвальда Мельса).

из смеси с гидрослюдой, если количество каолинита было незначительным. На порошкограмме такого образца каолинит давал едва заметную дифракционную линию d₍₀₀₁₎ около 7,0 Å (многие образцы пород арукюлаского подгоризонта).

Для более детального количественного определения каолинита и гидрослюды во фракции < 0,001 мм из образцов девонских отложений была выработана специальная методика их определения. Сущность последней заключается в следующем. Из имеющихся образцов были выбраны два и из них методом отмучивания выделены фракции < 0,001 мм. Рентгенографические исследования порошковым и дифрактометрическим методом показали, что тонкая фракция первого образца из скв. Мяра (М-1) представляет собой чистую диоктаэдрическую гидрослюду. В тонкой фракции второго образца, также из скважины Мяра (М-30), глинистые минералы представлены каолинитом и диоктаэдрической гидрослюдой. На порошкограмме тонкой фракции образца М-30 наблюдались три пары по интенсивности почти равных рефлексов — каолинита (001) и гидрослюды (001), каолинита (002) и гидрослюды (003), и каолинита (060) и гидрослюды (060).

Мы предполагали, что в образце М-30 количество гидрослюды и каолинита приблизительно равно. В пользу такого предположения говорит и химический анализ тонкой фракции <0,001 мм.

Образцы М-1 и М-30 принимались за эталоны и исследовались неоднократно порошковым и дифрактометрическим методом. Чтобы убедиться в том, что эти образцы не содержат других глинистых и неглинистых минералов, был дополнительно применен метод электронной микроскопии.

Из указанных выше образцов были приготовлены 9 искусственных смесей с интервалом через 10%. Таким образом были получены 11 стандартных эталонов с известными количественными соотношениями каолинита и гидрослюды. Методом осаждения из эталонов были изготовлены ориентированные препараты на стекле для дифрактометра УРС-50 ИМ. Для проверки стабильности показаний дифрактометра все 11 ориентированных препаратов снимались 5 раз в области Θ от 1 до 20 градусов (при медном излучении). Расхождение в интенсивностях пиков при одном и том же режиме дифрактометра в редких случаях достигало 4%, обычно же составляло значительно меньшую величину. Условия эксперимента: скорость счетчика 2 градуса в минуту, постоянная времени интенсиметра 8 секунд, диапазон чувствительности прибора 200 импульсов в секунду, напряжение на трубке 20 kV и сила тока 6 mA, отфильтрованное излучение, диафрагмы 0,5 мм. Для уменьшения фона и более четкой фиксации рефлексов при малых углах были пристроены дополнительный коллиматор перед образцом и специальная ловушка перед счетчиком.

На полученных дифрактограммах измерялись высоты пиков и вычиталось отношение интенсивности $\frac{I_{K_{001}}}{I_{\Gamma C_{001}}}$. Найденные отношения изменялись в пределах от 0 до 1,25. По этим отношениям составлялся график, на котором на ординату наносилось отношение интенсивности $\frac{I_{K_{001}}}{I_{\Gamma C_{001}}}$ от 0 до 1,25, а на абс-

7

циссу процентное количество каолинита от 0 до 50%, через 5%. Полученная на графике кривая показывает, что линейная зависимость между количеством каолинита и отношениями интен-

сивности $\frac{I_{K_{001}}}{I_{1C_{001}}}$ отсутствует.

Так как исследованные образцы почти всегда содержали каолинита меньше, чем гидрослюды, то приведенная методика дала довольно объективное представление об изменчивости количества каолинита во фракциях < 0,001 мм в разрезах среднего девона Эстонии.

Влияние размеров частиц К и ГС на интенсивность рефлексов остается постоянным, так как по данным электронной микроскопии размеры частиц каолинита всегда больше, чем гидрослюды. С другой стороны, судя по порошкограммам, степень совершенства кристаллической структуры у обоих глинистых минералов в отложениях среднего девона Эстонии также всегда несовершенная.

Когда рефлекс хлорита 14 Å на рентгенограмме отсутствовал или был слабоват, что характерно для хлоритов, богатых железом, для различения каолинита от хлорита в смеси с гидрослюдой применялась термическая обработка. С этой целью глинистая фракция была прокалена в электрической печке в течение нескольких часов при разных температурах до 800° С.* Каждый раз после прокаливания при определенных температурах из образца сразу снималась рентгенограмма и изучалось изменение интенсивности рефлексов с d = 14 Å, 7 Å, 1,54 Å и 1,50 Å.

Поскольку образцы содержали диоктаэдрическую гидрослюду, то при наличии малого количества каолинита его рефлекс (060) сливался с рефлексом гидрослюды (060) в одну широкую дифракционную линию, у которой край со стороны больших углов был слабым (диффузным).

Для выяснения степени магнезиальности хлорита или присутствия каолинита применялась также обработка образца соляной кислотой. Она проводилась при различных концентрациях кислоты и при разных температурах.

В случае появления на порошкограмме рефлекса около 14 Å, образец пропитывался глицерином, чтобы выявить наличие монтмориллонита. Никаких заметных изменений в положении рефлексов 14 Å на рентгенограмме обычно не наблюдалось. Такие пробы для контроля подвергались дифрактометрическому определению на рентгенустановке УРС-50 ИМ.

Выделение фракций < 0,001 мм, 0,001—0,01 мм, 0,01—0,1 мм и > 0,1 мм проводилось автором по методике, предложенной М. Ф. Викуловой [14], с некоторыми изменениями и дополнения-

^{*} При 860° С хлорит разрушается.

ми. Для рентгеновского исследования брались образцы весом 10-20 г в зависимости от степени песчанистости пород и раздроблялись механически сухим способом в специальной металлической ступке. Измельченный материал просеивался через сито с отверстиями 0,1 мм на небольшой универсальной ситовой машинке (конструкция автора). Материал, прошедший через сито, насыпался в стеклянную колбу, емкостью 300 см³ и наливалось 150 см³ дистиллированной воды. После размокания, длившегося от 2 до 24 часов, колба с образцом монтировалась на универсальную ситовую машинку и взбалтывалась в течение 15-20 минут. Затем полученная суспензия переливалась в стеклянный стакан (высотой около 12 см, емкостью 250 см³), куда доливали дистиллированной воды до отметки 10 см. Суспензия взбалтывалась стеклянной палочкой, и через 24 часа сифоном сливались верхние 7 см, которые содержали частицы размером < 0,001 мм. Операцию повторяли через 24 часа до 10 раз, чтобы получить несколько грамм фракции < 0,001 мм. В случае оседания суспензии через 24 часа, вследствие присутствия электролитов, слой воды с электролитами над осевшей глиной сливался в фарфоровую чашку и выпаривался в сушильном шкафу при температуре около 85° С или при комнатной температуре. В составе выпаренных водных вытяжек рентгенографическим методом были обнаружены гипс, реже кальцит, доломит, NaCl и KCl. По мнению автора, выяснение природы электролита в глине и глинистых породах имеет при изучении условий образования и формирования глинистых пород большое значение.

С целью экономии времени выпаривание фракций проводилось при более высокой температуре (около 85° C), чем это предусмотрено в специальных руководствах [14, 18]. Для контроля несколько десятков образцов выпаривались одновременно при комнатной температуре и при температуре около 85° C. Никаких заметных различий на рентгенограммах тонкой фракции < 0,001 мм из этих образцов в составе глинистого вещества обнаружено не было. Только на рентгенограммах глинистых фракции, содержавших кроме глинистых минералов еще гипс, выпаривание при температуре около 100° C вызывало дифракционные линии, характерные для полугидрата гипса (CaSO₄ · 1/2 H₂O). Это и понятно, поскольку молекулярная вода гипса начинает удаляться из решетки при температуре выше 40° C [1].

Так как сильно разбухающий глинистый минерал монтмориллонит в среднедевонских отложениях Эстонии совершенно отсутствует, то выпаривание суспензии при повышенной температуре оправдывает себя полностью. В структурах гидрослюды, каолинита и хлорита повышение температуры до 100° С не вызывает никаких изменений.

Выделение фракции < 0,001 мм было неполным и поэтому во

9

фракциях 0,001—0,01 мм и >0,01 мм попадались частицы <0,001 мм. Это отражалось на рентгенограммах фракций 0,001—0,01 мм и 0,01—0,1 мм, в которых присутствовали слабые дифракционные линии гидрослюды, каолинита и хлорита.

Интересно отметить, что количество каолинита во фракции 0,001-0,01 мм, учитывая интенсивности соответствующих рефлексов, нередко было больше, чем во фракции < 0,001 мм того же образца. Это явление можно объяснить двояко. Во-первых, диспергация образца в процессе выделения фракций могла быть недостаточной (автор не располагал возможностью пользоваться при дезагрегации образца ультразвуком, как это рекомендуется [14]). Поэтому агрегаты каолинита могли остаться по размеру большими, чем агрегаты гидрослюды и чаще попадать во фракции 0,001-0,01 мм и >0,01 мм. Во-вторых, возможно, что неравномерное распределение по фракциям вызвано большими размерами истинных пластинок каолинита по сравнению с гидрослюдой. Электронно-микроскопические снимки таких образцов показывают, что размеры частиц гидрослюды составляют около 0,1-0,3 и, в то время как размеры пластинок каолинита достигают нескольких микронов.

В разрезах скважин Каагвере (67 обр.), Петсери (135 обр.), Мяра (90 обр.), Киома (100 обр.), Карула (125 обр.) и Валга (138 обр.) порошковым методом изучались фракции < 0,001 мм и 0,01—0,001 мм. Фракция > 0,01 мм исследовалась рентгеновским методом только в скважине Каагвере, так как она дает мало информации о глинистых минералах. На порошкограммах этой фракции были видны линии кварца, доломита, кальцита, полевого шпата, гематита и очень слабые линии глинистых минералов. Такие рентгенограммы лишь помогают уточнить тип породы изученного образца.

Исходя из данных, полученных порошковым методом, мы выделяли минеральные типы глин и минералы-примеси. Такие типы глин из разных скважин и разных горизонтов в дальнейшем исследовались комплексом методов, включавшим дифрактометрический метод, электронографию, электронную микроскопию, термический, оптический и химический анализы. При определении цвета глинистых пород пользовались спектрофотометрическим методом, разработанным автором [20].

Исследование разновидностей глин проводилось комбинированным методом, сущность которого излагается ниже. Отмучиванием из образца выделялась фракция <0,001 мм. Из полученной суспензии изготовлялся довольно тонкий ориентированный препарат на покровном стекле. Препарат исследовался на дифрактометре УРС-50 ИМ, 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 глин и по интеснивности соответствующих рефлексов приблизительно оценивается количество одного или другого глинистого минерала, то по ширине и форме рефлекса можно судить о размерах и степени совершенства структур глинистых частиц. Электронная микроскопия (реплика) дает нам с этой же поверхности точное представление о форме, размерах и ориентации глинистых частиц на покровном стекле, а — косвенным путем — и дифрактограммы. Если ориентация глинистых частиц на стекле хорошая, то на дифрактограмме проявляются только базальные рефлексы глинистых минералов, а небазальные рефлексы отсутствуют полностью.

Если ориентация глинистых частиц на стекле плохая, как это нередко бывает у гидрослюды среднего девона, где размеры частиц маленькие ($< 1 \mu$) и присутствуют примеси карбоната и кварца, то базальные рефлексы на дифрактограмме становятся широкими и появляется серия небазальных рефлексов глинистых минералов.

Минералогия глин среднедевонских отложений

Среднедевонские отложения Эстонии залегают несогласно на сильно размытой поверхности ордовикских и силурийских пород. В Южной Эстонии узкой полосой распространяются отложения возможно нижнего девона, а среднедевонский разрез начинается с виеситской свиты эйфельского яруса [9]. В нашей статье соответствующие слои рассматриваются совместно с пярнуским горизонтом. Мы исследовали глинистые минералы из пород следующих горизонтов: пяр нуского, наровского и тартуского. Во всех указанных горизонтах преобладающими типами пород являются песчаники и алевролиты, реже домериты и глины. Судя по литологическим данным [3, 24], соответствующие отложения образовались в прибрежноморских, лагунных и континентальных условиях.

Максимальная мощность среднедевонских отложений достигает 344 м (скв. Мяра). Терригенный материал поступал в основном со стороны Балтийского щита и, возможно, с каледонских горных сооружений Западной Скандинавии [3, 11, 23].

Пярнуский горизонт (D₂pr). Мощность пярнуского горизонта колеблется в пределах 22—70 м. Минимальная мощность отмечена в скважине Каагвере и максимальная в скважинах Валга, Киома и Мяра, находящихся в южной части исследуемого района (рис. 3).

Пярнуский горизонт сложен главным образом белыми и красноцветными более или менее сцементированными песчаниками. Редко встречаются прослои домерита серого цвета. Более рыхлые песчаники и алевролиты сцементированы глинистым материалом гидрослюдистого состава, а крепкие песчаники и алевролиты — карбонатами (доломит). Редкие глинистые прослойки и линзы мало распространены и не имеют стратиграфического значения. Выход керна рыхлых пород пярнуского горизонта в скважинах обычно незначительный, поэтому образцы для исследования глинистых минералов взяты только из крепко сцементированных песчаников, алевролитов и домеритов. Общее количество исследованных образцов около 100.

Доминирующим глинистым минералом в отложениях пярнуского горизонта является диоктаэдрическая гидрослюда, которая определяется на рентгенограммах и дифрактограммах по сильным базальным рефлексам (001) с d = 10,0 Å; (002) с d = = 4,95 Å; (003) с d = 3,32 Å и по рефлексу (060) с d = 1,497— 1,500 Å. Первое базальное отражение не изменяет своего положения при обработке образцов глицерином и при прокаливании до 600° С.

По форме рефлекса (001) можно заключить, что гидрослюда очень тонкодисперсная (пики широкие), и что в небольшом количестве может присутствовать смешанно-слойный монтмориллонит-гидрослюда (М-ГС), гак как на дифрактограмме наклон пика в сторону больших межплоскостных расстояний нередко довольно пологий, а в сторону меньших межплоскостных раєстояний — крутой.

Другим глинистым минералом в пярнуском горизонте является каолинит. Обычно его количество ничтожно. На порошкограмме интенсивность рефлекса каолинита (001) с d = 7,12 Å, редко превышает 3 (по десятибалльной системе). Образцы с небольшим количеством каолинита дополнительно исследовались дифрактометрическим методом. На дифрактограммах ориентированных препаратов таких образцов рефлекс 7,12 Å немного увеличивается, так как на порошкограмме видны все рефлексы, а на дифрактограмме ориентированных препаратов проявляются только базальные рефлексы.

В пярнуском горизонте каолинит не приурочен к определенным участкам разреза и поэтому не имеет стратиграфического значения. Повышенные концентрации каолинита не связаны и с определенными типами пород.

Третьим глинистым минералом в пярнуском горизонте, обнаруженным дифрактометрическим методом только в керне скважины Карула (обр. 122), является хлорит. Возможно, что хлорит присутствует в образце вместе с каолинитом, и судя по интенсивности рефлексов хлорита (001), (002), (003), (004) и гидрослюды (001), (002), (003), количество хлорита (вместе с каолинитом) не превышает 20%. В пользу того, что в породе (обр. 122) присутствует каолинит, говорит тот факт, что пик каолинита (001) имеет значение 7,16 Å, в то время как рефлекс хлорита 002 дает обычно несколько меньшее межплоскостное расстояние [21].

Из неглинистых минералов, обнаруженных порошковым методом во фракции < 0,001 мм, присутствуют гематит, кварц, доломит, кальцит, реже гипс. Тонкодисперсный гематит, придающий породам красный цвет разных оттенков, находится в песчаниках и алевролитах в виде цемента.

Наровский горизонт (D₂nr). Отложения наровского горизонта имеют мощность от 62 до 90 м, минимальна она в скважине Каагвере, а максимальна — в скважине Карула (рис. 3).

Наровский горизонт представлен, главным образом, серыми и пестрыми домеритами, красными, бурыми, серыми и пестрыми глинистыми алевролитами, реже красными и серыми тонкозернистыми песчаниками. Глинистые отложения наровского горизонта встречаются в виде линз и прослоек. В нижней части наровского горизонта редко встречаются прослойки гипса. Наличие последних указывает на седиментацию в лагунно-морских условиях.

Во всех разрезах скважин в пределах наровского горизонта можно отметить общую закономерность, заключающуюся в том, что основание горизонта сложено карбонатными отложениями, переходящими в верхах горизонта в терригенные [4]. Этот переход не был постепенным, а произошел лутем неоднократных изменений условий образования осадков [23, 24]. На это указывает чередование домеритов и алевролитов, в частности, в нимей части наровского горизонта. В конце наровского времени отложения образовались уже в прибрежноморских и континентальных условиях.

В разрезе почти каждой скважины в нижней части наровского горизонта наблюдаются прослойки (1—3) брекчии, состоящей из обломков известняков и мергелей. Прослойки имеют в Южной Эстонии определенное стратиграфическое значение. Размеры обломков брекчии до 5 см и мощность отдельных прослоек до 20 см.

Из пород наровского горизонта собрано автором около 800 образцов. Доминирующим глинистым минералом в отложениях наровского горизонта является диоктаэдрическая гидрослюда. Структура и форма частиц ее изучены более детально чем в образцах, происходящих из пярнуского горизонта. В чистом виде она встречается сравнительно редко — только в нескольких десятках образцов. Обычно на порошкограмме, кроме сильных линий гидрослюды, наблюдаются еще слабые линии каолинита.

Чистая гидрослюда дает относительно хорошую порошкограмму, но при сравнении этих рентгенограмм с рентгенограм-

Таблица 1

D2trar D₂nr D2trar Dotrar Datrbr D-trbr D₂nr Dotrar Валга 128 Петсери 24 Киома 59 Валга 31 Карула 52 Мяра 30 Каагвере 53 Валга 63 $\Gamma C > X \Gamma C > K +$ ГС $K \approx \Gamma C$ $\Gamma C > X > K$ ГС + Гем ΓC $\Gamma C > K$ -M > K+ Гет 10 d(A) d(A) d(Å) d(Å) $d(\mathbf{A})$ d(Å) d(Å) 1 d(Å) I L L Ł 15 1 13 16 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 14 1 14,2 14.2 8ш 8 10ш 10.1 8ш 10,1 10.1 10.1 10,1 8ш 10.1 8ш 8 10.1 8 10.1 8ш 8 7.12 9 7.12 7 7.12 2 7.03 2 7.03 3 4,93 4,95 4,95 4.93 6 4.93 4.93 4,93 5 4 6 6 6 5 4.97 6 10 10 4,46 4.46 10 10 10 10 10 10 4.46 4,46 4,46 4,46 4,46 4.46 4,18 2 3,87 2 3,90 5 3,67 4 3.52 2 5 3,52 5 3,52 4 3,32 3.32 3.32 3,32 5 3,32 3.32 3,33 4 4 8 6 3.33 4 8 2 3,02 3.16 4 2 6 3.03 3,03 2 3,03 3.03 4 2,83 5 2,83 3 2,82 2.83 5 2,84 4 2.83 5 2,84 3 2,86 5 3 2,69 2,69 3 6 2.57 10 2,58 10 2,57 2.57 2.56 10 2.57 2,57 10 10 2,58 10 10 10 2,51 10 2,45 2.41 Зш 2.40 3ш 2.35 2.37 4ш 2,40 4ш 2.41 3ш 2,41 3 4m 4ш 2,37 2ш 2,25 2,26 2 2.26 3 2,23 2 2 2,19 5 2.205 2 2.11 2 2,08 2 2,12 2 2.12 2 1,990 1.990 1,990 3111 1.990 3 1.989 4 1.990 3111 3ш 1.990 2ш 1.988 3ш 3ш 3 1.910 3 1.873 2 1,814 6 1,838 2 1,697 3 1,695 2 1.696 2 1,695 1.698 6 1.692 3 1,721 2 4ш 1.656 3 1.657 4ш 1.657 4ш 1.656 3 1,657 3ш 1,654 4 1.656

Рентгеновские порошковые данные (фракция < 0,001 мм) среднедевонских отложений Эст. ССР

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
				1		Sun in				1.1.1		4	1,597	12	1,607 1,564
8	1,500	8	1,500	8	1,498	8	1.498	7	1,533	7 8	1,536 1.500	8	1.503	8	1.500
				8	1,487	5	1.487		11			78	1, 48 3 1, 4 55	5	1,492
				Can be		2	1,430	2	1,430						
3	1,298	3	1,298	3111	1,298	4	1,296	3	1,296	5	1,298	4 ш	1,298	3ш	1,298
2	1,250	2	1,249	3	1,250	3	1,248	2	1,249	2	1,248	3ш	1,258	2ш	1,249
ГС — гидрослюда; К — каолинит; Х — хлорит; Х-М — хлорит-монтмориллонит; Гем — гематит; Гет — гетит; ш — широкий рефлекс.															

-

мами мусковита или с хорошо кристаллизованными каолинитами из коры выветривания кристаллического фундамента Эстонии, можно сказать, что степень совершенства кристаллической структуры неполная. На порошкограмме гидрослюды линии с межплоскостными расстояниями меньше 1,24 Å отсутствуют (см. табл. 1). По порошковым данным гидрослюда относится к политипу 1 Md. Дифракционные линии всегда довольно широкие и часто очень слабые, что указывает на небольшой размер частиц. Самыми сильными линиями на порошкограмме являются базальные отражения (001) с d = 9,9-10.1 Å, (003) с d = 3,33 Å



Рис. 3. Вертикальное распространение глинистых минералов в разрезах скважин. 1 — место отбора образца; 2 — хлорит и смешанно-слойный монтмориллонит-хлорит; 3 — каолинит; 4 — гидрослюда. D₂pr — пярнуский горизонт; D₂nr — наровский горизонт; D₂ar — арукюлаский подгоризонт тартуского горизонта; D₂br — буртниекский подгоризонт тартуского горизонта. Цифрами слева от колонки обозначена глубина от устья скважины.

и небазальные — с d = 4,46 Å, с d = 2,56 Å и линия (060) с d = = 1,496-1,503 Å.

Общее количество дифракционных линий на рентгенограмме диоктаэдрической гидрослюды не превышает 20. Базальная линия (001) гидрослюды особенно широка и край в сторону малых углов более диффузный, чем в сторону больших углов. Эта особенность отражается на дифрактограммах гидрослюды, где линия отфильтрована.



Рис. 4. Электронномикроскопический снимок методом реплика с поверхности ориентированного препарата (обр. Мяра 79). Преобладают высокодисперсные частицы гидрослюды размером 0,2—0,4 µ. но встречаются и отдельные более крупные пластинки. Частицы имеют форму изометричных пластинок, большей частью с недостаточно четкими линиями ограничения.

По Р. Е. Гриму, В. Ф. Брэдли и Г. Брауну [17] диффузность линий с межплоскостными расстояниями 10 кХ может указывать на присутствие переслоенных структур и на вариации состава межслоевых катионов. После нагревания исследованных нами образцов гидрослюды до 500° С заметного увеличения четкости линии в области 10 Å не наблюдалось. Это говорит о том, что гидрослюда содержит очень мало гидратированных слоев. Рефлекс гидрослюды 10 Å не меняет своего положения после обработки образца органическими жидкостями и слабыми кислотами. Вероятно, диффузность линий на рентгенограмме больше всего обусловлена небольшими размерами частиц гидрослюды. Это мнение подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями методом реплик и суспензии, проведенными автором при содействии старшего инженера И. Тигане на элек-

2 Труды по геологии

тронном микроскопе ЭМ-5 на кафедре экспериментальной физики ТГУ.

Электронно-микроскопические исследования гидрослюды из пород наровского горизонта показали, что частицы обычно имеют размеры в пределах 0,2-0,4 и. Они имеют изометрические очертания и очень расплывчатые края (рис. 4). По М. А. Ратееву [16] такая форма свидетельствует об адлотигенном генезисе глинистых частиц. По М. Ф. Викуловой (личное сообщение) такая форма гидрослюды может указывать на длинный путь транспортировки, в результате чего частицы гидрослюды могли изменить свою форму.

Таблица 9

			and the second second				a second second		1
№ образ- ца	1	2	3	4	5	6	7	8	
Горизонт	D ₂ tr ^{br}	D ₂ nr	D ₂ tr ^{ar}	D ₂ nr	D2trbr	D ₂ nr	D ₂ tr ^{br}	D ₂ nr	
SiO_2	47,37	48,24	46,13	45,44	47,91	44,39	39,53	44,02	
TiO	30.89	20.51	28,47	20.54	29,58	20,28	24,95	20,40	
Fe ₂ O ₃	3,26	5,33	9,15	3,40	3,28	3,82	17,91	4,95	
FeO	0,60	2,13	0,80	2,83	1,22	3,00	0,99	1,92	
CaO	0,56	2,32	0,94	1,90	0,90	2,05	0,70	2,50	
MgO	1,30	5,82	3,96	9,20	i,60	9,68	1,90	10,70	
Na ₂ O	0,79	0,36	0,39	0,84	0,84	0,72	0,38	0,81	
K ₂ Ō	4,75	6,24	6,77	5,11	4,66	5,44	3,70	4,30	
П. п. п.	11,24	9,21	3,75	11,07	10,62	11,24	10,93	11,09	
Сумма	100,76	100,16	100,36	100,33	100,61	100,62	100,99	100,69	
H_2O^-	2,14	1,68	2,56	2,21	3,03	3,64	2,08	2,42	
CO ₂	0,32	3,30	0,43	6,75	1,08	6,95	0,78	5,64	

Химический состав глин (фракция < 0,001 мм) среднедевонских отложений Эстонской ССР.

К — каолинит, ГС — гидрослюда, Х — хлорит, М-Х — монтмориллонит-хло-

рит, П. п. — потери при прокаливании. 1 — Мяра 30, К \approx ГС; 2 — Мяра 79, ГС; 3 — Карула 52, ГС; 4 — Кааг-вере 53, ГС < X < K; 5 — Валга 31, ГС < K; 6 — Валга 128, ГС < М — — Х < K; 7 — Петсери 24, ГС < К + Гет; 8 — Петсери 122, ГС < М — Х < К. Химические анализы проводились в лаборатории Института геологии АН Эстонской ССР.

Химические анализы образцов гидрослюдистого состава (фракции < 0,001 мм) выявили весьма высокое содержание К₂О (см. табл. 2). Например, содержание К2О образца М-79 равнялось 6,24%, что по Р. Е. Гриму [5] характерно для нормальных иллитов. Так как породами, в которых найдены чистые гидрослюды, были серые домериты, то во фракции < 0,001 мм попали также частицы тонкодисперсного доломита (обнаружены на дифрактограмме). Вследствие этого количество MgO и CaO в

18

химическом анализе немного превышает содержание, характерное для гидрослюды. Количественное содержание Fe₂O₃ и FeO в гидрослюде тоже довольно высокое. Данные химического анализа указывают на небольшое выщелачивание или, по мнению М. Ф. Викуловой (личное сообщение), на аградацию ранее существовавших слюдистых минералов.

Характерным глинистым минералом пород наровского горизонта является хлорит, количество которого варьирует в образцах в больших пределах (иногда оно достигает 40% от глинистого материала). На порошкограммах хлорит обнаруживается по базальному отражению (001) с d около 14,0 Å и по рефлексу (060) с d = 1,53 Å (см. табл. 1). Рефлексы хлорита (002) с d = = 7,0 Å и (004) с d 3,50 Å почти совпадают с рефлексами каолинита и поэтому не могут являться критериями при определении хлорита. Слабый базальный рефлекс (003) хлорита с d = 4,74 Å обнаруживается на порошкограмме с трудом, вследствие частичного совпадения этого отражения с рефлексом гидрослюды (002). Судя по рефлексу (060), можно предположить, что эти хлориты являются триоктаэдрическими. При определении хлорита по рефлексу (060) с d 1,53-1,54 Å особое внимание уделяли присутствию кварца в порошковом препарате. Если кварц присутствует в смеси в относительно большом количестве (более 5%), то его можно обнаружить по рефлексам с d = 3.34 Å, d == 1,812 Å, d = 1,539 Å и по дублету d = 1,372 Å и d = 1,380 Å.

Так как образцы всегда содержат гидрослюду, у которой дифракционная линия (003) почти совпадает с линией кварца 3.34 Å, то эта линия при исследовании кварца в хлоритсодержащих образцах не учитывалась. Другие указанные выше рефлексы кварца на порошкограмме имеют одинаковые интенсивности. Поэтому линия с межплоскостным расстоянием 1,53-1,54 Å считалась принадлежащей хлориту, если на рентгенограмме отсутствовали дифракционные линии с d = 1,812 Å и дублеты с d 1,372 Å и 1,380 Å. Первый базальный рефлекс (001) хлорита с d 14,0 Å нередко был сильным, указывая на хлориты, богатые магнием. Это хорошо согласуется с данными химического анализа соответствующих образцов пород наровского горизонта (Валга — 128, Каагвере — 53 и Петсери — 122) (см. табл. 2). Породы, в которых обнаружены хлоритовые минералы, представлены обычно домеритами, реже глинами. Может быть поэтому количество MgO в образцах Валга — 128, Каагвере — 53 и Петсери — 122 немного увеличено, что связано с тонкодисперсным доломитом, попадавшим во фракцию < 0,001 мм. На это указывает также высокое содержание СО₂ (до 6,95%) в химических анализах и слабый рефлекс доломита с d = 2,88 Å на дифрактограмме.

Более детальные контрольные определения на дифрактометре

УРС-50 ИМ показали, что в тех образцах, где порошковым методом было обнаружено кроме гидрослюды много хлорита, последний оказался нечистым магнезиальным хлоритом. При этом в некоторых был установлен смешанно-слойный глинистый минерал типа монтмориллонит-хлорита, с небольшим количеством монтмориллонитовых слоев.

Этот смешанно-слойный минерал дал на дифрактограмме сильный базальный рефлекс с d == 13,84—14,4 Å. Особенностью минерала является неупорядоченное чередование 14 Å хлоритовых слоев и приблизительно 15 Å монтмориллонитовых слоев. Рефлекс с межплоскостным расстоянием d около 29Å, характерный для упорядоченных хлорит-монтмориллонитов, был намн фиксирован редко. Обработка путем нагревания при температуре около 600° С вызывает сжатие монтмориллонитового слоя, и межплоскостное расстояние становится равным 12,5 Å. Интенсивность рефлексов высших порядков при этом слабеет или исчезает. Обработка образцов разбавленной соляной кислотой при температуре около 80° С в течение нескольких часов заметно ослабляет интенсивность рефлексов монтмориллонит-хлорита. Это указывает на то, что в процессе обработки кислотой часть монтмориллонит-хлорита растворяется.

Самым большим затруднением при исследовании обрацов с монтмориллонит-хлоритом является то, что они находятся во фракции в смеси с гидрослюдой и небольшим количеством каолинита. Количество гидрослюды обычно намного превышает количество монтмориллонит-хлорита. Кроме того, во фракции нередко присутствует карбонат в виде доломита. Последний минерал сильно увеличивает фон на дифрактограмме при малых углах, где находятся первые базальные рефлексы хлорита, гидрослюды и каолинита, и таким образом затрудняет их точное определение. Удаление карбоната теплой разбавленной соляной кислотой, как рекомендуется в специальных руководствах [14, 17, 18], приводит к частичному или полному растворению смешанно-слойных минералов типа монтмориллонит-хлорита. Точное структурное изучение и разработка соответствующей методики исследования монтмориллонит-хлоритов является делом будущего. Сейчас можно только сказать, что этот неупорядоченный смешанно-слойный минерал относится к триокгаэдрическому типу, о чем свидетельствует значение d (060) 1,53-1,54 Å.

Монтмориллонит-хлорит имеет определенное стратиграфическое значение, присутствуя всегда только в нижней части наровского горизонта. По Е. Уиверу [25, 26] исследование смешаннослойных глинистых минералов в осадочных породах имеет большое и нередко основное значение для корреляции разрезов. Он и показал, что нередко только смешанно-слойные минералы имеют определенное стратиграфическое значение. Электронно-микроскопические исследования поверхностей ориентированных препаратов для дифрактометра УРС-50 ИМ не дали окончательного ответа на вопрос о форме и размерах монтмориллонит-хлорита, так как количество образцов для исследования (5 шт.) было недостаточное. Можно лишь предполагать, что на снимках монтмориллонит-хлорит имеет изометрическую форму частиц с размерами около 0,5—0,8 μ в поперечнике (см. рис. 5 и 6). По-видимому, пластинки минерала с одним, реже с двумя хорошо выраженными ребрами являются каолинитом. По размерам они больше других частиц, встречающихся в исследованных фракциях.

Из неглинистых минералов в наровском горизонте во фракциях < 0,001 мм и 0,001—0,01 мм на порошкограмме обнаружены дифракционные линии кварца, доломита, кальцита, гетита, каменной соли, сильвина и гипса.

Арукюлаский подгоризонт тартуского горизонта (D_2tr^{ar}) . В скважине Каагвере этот подгоризонт представлен неполной мощностью (65 + м). В других скважинах мощность колеблется от 83 до 105 м. Интересно отметить, что в скважинах Петсери и Мяра, расстояние между которыми всего около 20 км, мощность изменяется от 83 м (Петсери) до 105 м (Мяра) (рис. 3).

Арукюлаский подгоризонт представлен красными, серыми и пестроцветными алевролитами и песчаниками, реже серыми и пестроцветными доломитовыми мергелями. Глины встречаются в керне линзами и прослойками, не имеющими стратиграфического значения.

Единственным глинистым минералом, имеющим в арукюласком подгоризонте широкое распространение, является диоктаэдрическая гидрослюда. По порошкограммам и дифрактограммам ее характер почти таков же, как у гидрослюды в наровском горизонте. Электронно-микроскопические исследования показали также совершенную идентичность с гидрослюдами наровского горизонта.

Каолинит встречается в арукюласком подгоризонте спорадически и в очень небольшом количестве. Обычно каолинит связан с песчаниками и глинистыми алевролитами. реже с карбонатными породами. Часто его количество настолько низкое (ниже 5%), что он обнаруживается в тонкой фракции < 0,001 мм только дифрактометрическим методом при использовании ориентированных препаратов. После нагрева до 600° С слабый рефлекс каолинита около 7,0 Å исчезает, что указывает на присутствие каолинита в тонкой фракции.

Изредка и в небольших количествах хлорит встречается в породах арукюлаского подгоризонта. Его можно обнаружить на дифрактограмме по слабому рефлексу (001) с d = 13,85—14,2 Å, который немного усиливается после нагревания до 600° С



Рис. 5. Электронномикроскопический снимок с поверхности ориентированного препарата (обр. Валга 128). Ассоциация: монтмориллонит-хлорит и гидрослюда изометрично-пластинчатая высокодисперсная.



Рис. 6. Электронномикроскопический снимок с поверхности ориентированного препарата (обр. Валга 128). Ассоциация: монтмориллонит-хлорит и высокодисперсная гидрослюда с небольшой примесью доломита. в течение 2 часов. Обработка глицерином не вызывает никакнх изменений пиков на дифрактограмме, что характерно для хлорита. Его количество в тонкой фракции менее 10%, и он связан, главным образом, с более карбонатными породами.

Из неглинистых минералов во фракцин < 0,001 мм главную роль играет гематит, встречающийся в красноцветных песчаниках и алевролитах в качестве цементирующего вещества. Он обнаруживается на порошкограммах по дифракционным линиям с d 2,69; 2,51; 1,838; 1,692 и 1,483 Å (см. табл. 1). Интенсивность линии гематита в некоторых образцах (во фракциях < 0,001 мм) превышает интенсивность рефлексов гидрослюды. Это говорит о различном, порою значительном количественном содержании его. Заметная примесь гематита придает породе кирпично-красный цвет.

Химический анализ тонкой фракции < 0,001 мм красноцветных алевролитов, в которых рентгенографическим методом определены гидрослюда и следы гематита, свидетельствует уже о повышенном количестве (до 10%) Fe₂O₃. Часть Fe₂O₃ связана с гидрослюдой, а остальная часть присутствует в породе в виде гематита.

В серых глинах гидрослюдистого состава Fe_2O_3 редко превышает 5% и рефлекс (060) имеет значение d = 1,497 Å. Но в красноцветных породах количество Fe_2O_3 в тонкой фракции достигает 10% и более. По-видимому, часть трехвалентного Аl^{···} в октаэдрической сетке гидрослюды заменена частично Fe^{···} и, может быть, Mg^{··}, ионные радиусы последних больше, из-за чего происходит также увеличение межплоскостного расстояния рефлекса (060) с d до 1,503 Å. Если количество Fe_2O_3 больше 10%, то на рентгенограмме фракции < 0,001 мм обычно обнаруживается самостоятельная фаза в виде гематита.

Значительно реже гематита встречается в тонкой фракции гетит. В таком случае на порошкограмме проявляются характерные для гетита дифракционные линии с d 4,18; 2,45; 1,721 Å. Довольно сильная линия с d = 2,69 Å в данном случае не является характерной для гетита, ибо такое же значение имеет и гематит. Присутствие гетита в породе обнаруживается обычно по желтой и оранжевой окраске. Но, по сравнению с гематитом, он является нехарактерным неглинистым минералом для арукюлаского подгоризонта.

Во фракицях < 0,001 мм кварц, доломит, кальцит присутствуют редко. А во фракциях 0,01—0,001 мм доминирующим неглинистым минералом является кварц, реже доломит.

Буртниекский подгоризонт тартуского горизонта (D₂tr^{br}). Среднедевонские отложения в Эстонии завершаются буртниекским подгоризонтом, распространяющимся только в южной части изученного района. Полная мощность (87 м) буртниекского подгоризонта установлена только в скважинах Петсери и Мяра (рис. 1).

Буртниекский подпоризонт представлен в основном светлосерыми, зеленовато- и желтовато-серыми, оранжевыми, розовыми и фиолетовыми песчаниками, а также красными и желтыми алевролитами. Фиолетовые, серые и желтые глинистые породы встречаются в этом подгоризонте в виде линз и гнезд, реже прослоев, которые обычно быстро выклиниваются. В единичных местах линзы глин имеют довольно большие размеры. Например, в карьере Йоозу мощность глинистых пород превышает 8 м.

Глинистые минералы буртниекского подгоризонта представлены диоктаэдрической гидрослюдой и каолинитом. В то время как гидрослюда обнаруживается в каждом образце, каолинит встречается только на определенных уровнях и поэтому может иметь стратиграфическое значение. В разрезах скважин нередко имеются 2 максимума развития каолинита, которые хорошо коррелируются между собой. Лучше всего это видно в разрезах скважин Мяра и Петсери (рис. 3). В связи с широким распространением каолинита количество его в отдельных образцах тонкой фракцин < 0,001 мм и 0,001—0,01 мм было определено по возможности более точно.

Ориентировочные данные о количестве каолинита были получены по порошкограммам. Максимумы и минимумы развития каолинита уточнялись дифрактометрическим методом, с использованием главным образом ориентированных препаратов. Если на порошкограмме из образцов с максимальным развитием каолинита интенсивность первого базального рефлекса каолинита редко превышала интенсивность первого базального рефлекса гидрослюды, то на дифрактограмме интенсивность первого базального рефлекса каолинита сильно превышала интенсивность соответствующего рефлекса гидрослюды (по высоте пика до полутора раз). Это явление объясняется тем, что в порошковом препарате частицы гидрослюды и каолинита распределяются в капилляре беспорядочно, и поэтому на порошкограмме проявляются также базальные и небазальные рефлексы. Следует отметить, что на порошкограмме таких образцов хорошо фиксируются базальные и небазальные рефлексы гидрослюды, но о присутствии каолинита свидетельствует только сильный базальный рефлекс (001), менее сильный рефлекс (002) и заметный рефлекс 060 (см. табл. 1).

Характерные для хорошо кристаллизованного каолинита «дублеты» и «триплеты» на порошкограмме не обнаруживались или сливались с дифракционными линиями гидрослюды. На препаратах, используемых для дифрактометрического и электронно-микроскопического исследований, пластинки гидрослюды и каолинита осаждались параллельно друг другу, что соз-



Рис. 7. Дифрактометрические кривые ориентированного препарата (обр. Мяра 30): а) природный; б) после термической обработки при темп. 500° в течение 2 часов.

дает условия для получения усиленных базальных рефлексов. Судя по ширине рефлексов на дифрактограмме (рис. 7), пластинки каолинита имеют более крупные размеры, чем пластинки гидрослюды.

Это предположение подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями поверхностей ориентированных препаратов, ранее использованных для дифрактометрического определения, и репликами глинистых пород. Пластинки гидрослюды имеют изометрическую форму и их края очень разрушены. Размеры частиц редко превышают 0,3 μ . Пластинки каолинита в таких образцах имели более крупные размеры — до нескольких μ . Их поверхности были гладкие и ребра редко образовывали углы от 105° до 140° (см. рис. 8). Вероятно, пластинки каолинита подвергались при транспортировке с области сноса в седиментационный бассейн частичному разрушению и изменению. Небольшое количество дифракционных линий каолинита на порошкограммах фракции < 0,001 мм и 0,001—0,01 мм свидетельствует



Рис. 8. Электронномикроскопический синмок с поверхности ориентированного препарата (обр. Мяра 30). Ассоциация: пластинки каолинита и высокодисперсная гидрослюда.

об относительно плохой степени совершенства кристаллической структуры минерала.

Несовершенства структур каолинита и неодинаковые размеры частиц гидрослюды и каолинита затрудняют точное количественное определение гидрослюды и каолинита. Описанная Ю. С. Дьяконовым [7, 8] методика количественного определения каолинита в смеси с гидрослюдой не дала положительных результатов, так как размеры частиц и степень совершенства кристаллической структуры гидрослюды и каолинита обыли неодинаковыми, кроме того, рефлекс (060) каолинита оказался слабым. Методика иностранных авторов [22] также не применима, так как имеющийся во фракции < 0,001 мм кварц мешает сравнению рефлексов (003) гидрослюды и (002) каолинита.

Используя для определения количества каолинита методику, изложенную выше, мы можем установить изменяемость количества каолинита в породах буртниекского подгоризонта, что вероятно дает возможность в будущем уточнить расположение границ между подгоризонтами тартуского горизонта, а также границу между последним и гауйским горизонтом. Кроме того, можно, по-видимому, дать и более дробное расчленечие буртниекских слоев.

Из неглинистых минералов в буртниекском подгоризонте рентгеновскими методами обнаружены кварц, кальцит, гематит и гетит. Особенно характерно присутствие гетита, придающего породе желтый и оранжевый цвета. Он легко обнаруживается



Рис. 9. Электронномикроскопический снимок с поверхности естественного скола глины (обр. Петсери 24). Видны агрегаты и звездочки гетита.



Рис. 10. Электронномикроскопический снимок с поверхности естественного скола глины (обр. Петсери 24). Видны звездочки гетита.

на порошкограмме и дифрактограмме по рефлексу с d = 4,18 Å.

Химический анализ образца Петсери-24 (табл. 2) указывает на повышенное содержание Fe₂O₃ (17,91%), что связано с присутствием в тонкой фракции < 0,001 мм гетита в виде самостоятельной фазы. В редких случаях в тонкой фракции гематит и гетит встречаются совместно.

Хорошее представление о форме нахождения и о размерах гетита в глинистых породах дали электронно-микроскопические исследования пород методом реплик (см. рис. 9 и 10).

Выволы

Рентгенографические и другие методы исследования среднедевонских отложений показали следующее.

1. Господствующим глинистым минералом во всех типах пород является диоктаэдрическая гидрослюда. В пярнуском горизонте и арукюласком подгоризонте тартуского горизонта она является почти всегда единственным глинистым минералом.

2. Диоктаэдрическая гидрослюда в породах среднего девона Эстонии более тонкодисперсная, чем каолинит и хлорит. Довольно высокое содержание К2О указывает на относительно малое вышелачивание гидрослюды или аградацию.

3. В нижней части наровского горизонта обнаружены хлорит и неупорядоченно смешанно-слойный глинистый минерал монтмориллонит-хлорит, имеющий стратиграфическое значение.

4. В породах буртниекского подгоризонта тартуского горизонта наблюдается два максимума развития каолинита на определенных уровнях, имеющих стратиграфическое значение.

5. Из неглинистых минералов во фракции < 0,001 мм встречается гематит, придающий породам красный и фиолетово-красный цвет. Оранжевые и желтые тона указывают на присутствие гетита.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Бетехтин А. Г. Минералогия. 1950.
- В и й динг Х. А. Некоторые данные о минералогическом составе песчаников среднего девона Эстонии. Геология палеозоя. Труды Инст. геол. АН Эст. ССР, Х, 1962.
 В и й динг Х. А. О литологии и минералогии песчано-алевритовых отло-
- жений девона в Эстонской ССР. Вопросы стратиграфии и палеогеогра-фии девона Прибалтики. Инст. геол., Вильнюс, 1964. 4. Геккер Р. Ф. К палеогеографии девона Русской платформы. Известия
- гос. геогр. о-ва, 66, 1934. 5. Грим Р. Е. Минералогия глин. Изд. Ин. лит., 1956.

53

- 6. Дилакторский Н. Л. Глины Эстонской ССР, их состав и свойства. IV пленум комиссии по изучению глин. (Информационный бюллетень). 1963.
- Дьяконов Ю. С. Рентгенографический количественный анализ смесей 7. глинистых минералов. Минералогический сборник 2. ВСЕГЕИ, 1961.
- 8. Дьяконов Ю. С. О возможности количественного рентгенографического определения каолинита, гидрослюды и монтмориллонитов. Рентгенография минерального сырья. Сборник З., 1963.
- 9. Клесмент А. Отложения шяшувской и виеситской свит на территории Эстонии. Изв. АН Эст. ССР, сер. физико-матем, и технических наук. № 2. 1966.
- 10. Лейшкалн М. Ж. Минералогический состав коллойдной фракции глин из некоторых разрезов франского яруса центральной части Латвийской ССР. Франские отложения Латвийской ССР. Рига, 1963.
- 11. Лиепиньш П. П. Стратиграфия франских отложений Латвийской ССР. Франские отложения Латвийской ССР. Рига, 1963.
- 12. Марк Э. Ю. и Паасикиви Л. Б. Девонская система. Геология СССР,
- том XXVIII, Эстонская ССР. 1960. 13. Марк Э. Ю. и Тамме А.-Л. Э. О. границе наровского и арукюлаского горизонтов в Эстонской ССР. Вопросы стратиграфии и палеогеографии девона Прибалтики. Инст. геол., Вильнюс, 1964.
- 14. Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин. Под руководством М. Ф. Бикуловой. Труды ВСЕГЕИ, 1957.
- 15. Мустйыги Э. А., Каяк К. Ф. Геологическое строение, Гидрогеология СССР, том XXX, Эстонская ССР. 1966.
- 16. Ратеев М. А. Закономерности размещения и генезис глинистых минералов в современных и древних морских бассейнах. Геол. инст. АН CCCP, 1964.
- 17. Рентгеновские методы определения и кристаллическое строение минералов глин. Сб. статей. Изд. Ин. лит., Москва, 1955.
- 18. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. Под ред. Г. Брауна. Изд. «Мир», Москва, 1965.
- 19. Тамме А. Э. О минералогии наровского горизонта. Геология палеозоя. Труды Инст. геол. АН Эст. ССР, X, 1962.
- 20. Утсал К. Р. О шкале цветов карбонатных пород. Геология палеозоя. Труды Инст. геол. АН Эст. ССР, X, 1962. Biscaye P. E. Distinction between kaolinite and chlorite in recent
- 21. sediments by X-ray diffraction. The American Mineralogist, vol. 49, 9 and 10, 1964.
- John W. D., Grim R. E., Bradley W. F. Quantitative estimations of clay minerals. Journ. Sedim. Petrol., 24, 1954.
 Luha A. Eesti NSV maavarad. Eesti NSV Tartu Riikliku Ülikooli Geoloo-
- gilised Tööd, 2, 1946.
- 24. Orviku K. Narvajõe lademe geoloogiast Eesti NSV-s. Eesti NSV Tartu Riikliku Ülikooli Geoloogilised Tööd, 4, 1948.
- 25. Weaver C. E. The distribution and identification of mixed-layer clays
- in sedimentary rocks. Am Mineral., 41, 3–4, 1956.
 Weaver C. E. The clay petrology of sediments. Clays and clay minerals. Proceedings of the Sixth National Conference on Clays and clay Minerals. Pergamon Press, 1959.

EESTI KESKDEVONI SAVIMINERAALIDE RÖNTGENO-GRAAFILISEST UURIMISEST

K. Utsal

Resümee

Kuni viimase ajani oli Eesti keskdevoni setete savide mineraloogiline koostis peaaegu uurimata. Autori töö eesmärgiks oli mõningate uuemate puuraukude andmeil välja selgitada savimineraalide levik keskdevoni kihtides Lõuna-Eestis.

Välitööperioodil 1962—1967 on puuraukudest ja paljandeist kogutud üle 1500 proovi. Et keskdevonis on valitsevateks kivimitüüpideks liivakivi, aleuroliit ja dolomiitmerglid, mitte savid, siis on proovid võetud ka ülalmainitud kivimeist ja eraldatud neist fraktsioonid < 0,001, 0,001-0,01 ja > 0,01 mm. Pulbrimeetodil on detailselt uuritud kõikide proovide fraktsioon < 0,001 mm. Harvem on kasutatud pulbrimeetodit teiste fraktsioonide röntgenograafilisel uurimisel. Keskdevoni kivimeist on tehtud ca 2000 rõntgenogrammi.

Keskdevonist on leitud järgmised savimineraalid: hüdrovilk, kaoliniit, kloriit ja ebakorrapäraselt segakihiline kloriit-montmorilloniit. Tulemusi on kontrollitud difraktomeetril VPC-50 ИМ (ca 800 proovi) ja elektronmikroskoobiga. Üksikute proovide puhul on kasutatud ka teisi savide uurimismeetodeid, nagu termiline analüüs, optilised meetodid, keemiline analüüs ja kivimi värvuse määramine spektrofotomeetril.

Röntgenograafiline ja elektronmikroskoopiline uurimine on näidanud, et valitsevaks savimineraaliks kogu Eesti keskdevonis on dioktaeedriline hüdrovilk. Leviku poolest järgmiseks on kaoliniit, mis tartu lademe burtnieki vöö kindlail tasemeil esineb märkimisväärsel hulgal ja selle tõttu on stratigraafilise tähtsusega. Teistes lademeis esineb kaoliniit sporaadiliselt ja tal ei ole stratigraafilist tähendust. Narva lademe alumises osas esineb kloriit ja ebakorrapäraselt segakihiline savimineraal kloriit-montmorilloniit, milledel on samuti stratigraafiline väärtus. Teistes lademetes esineb kloriit harva ja vähestes hulkades.

Kogu keskdevonis on hüdrovilk peendisperssem kui kaoliniit, sellele vaatamata on K₂O-sisaldus suhteliselt kõrge (kuni 6,77%).

Röntgenograafiliselt leitud mittesavimineraalidest esineb peenes fraktsioonis < 0,001 mm hematiit ja götiit. Esimene annab kivimile punase ja violetikaspunase värvuse, teine aga oranži ja kollaka tooni.

Varasemate uurijate vaated keskdevoni setete geneesi kohta leiavad autori käsutuses olevate materjalide najal kinnitust. Üldi-

selt on keskdevoni setted alluviaalse tekkega. Erandiks on narva lade ja tartu lademe aruküla vöö alumine osa, kus kontinentaalsed setted vahelduvad laguunsete ja võib-olla isegi rannikulähedaste setetega. Keskdevoni savimineraalid on oma tekkelt allotigeensed. Edasikandmisel veelises keskkonnas on nad osaliselt purustatud ja muutunud.

ABOUT THE X-RAY INVESTIGATION OF THE MIDDLE DEVONIAN CLAY MINERALS IN ESTONIA

K. Utsal

Summary

The mineralogical composition of the Middle Devonian clay minerals in Estonia has not been carefully studied until recently. The object of this work was to ascertain the area of distribution of various clay minerals in the Middle Devonian sediments on the basis of the data of some newest bores (10) in South Estonia (in the outcrop area).

1500 samples were gathered in the period of field works 1962— 1967. Since the dominating rock types in the Middle Devonian sediments are sandstone, siltstone and dolomitic marls but not clays, samples were also taken from the rocks mentioned above and the fractions < 0.001, 0.001-0.1 and > 0.01 were separated. The fraction < 0.001 mm from all samples was investigated in detail with the powder diffraction method. In the X-ray investigation of other fractions this method was used more seldom. The number of diffraction patterns from Middle Devonian rocks was about 2000.

Using the powder diffraction method the following clay minerals were found in the Middle Devonian sediments: hydromica, kaolinite, chlorite and irregular mixed-layer chlorite-montmorillonite. The results were verified with an X-ray diffractometer YPC-50 UM (about 800 samples) and with an electron microscope. Other investigation methods were also used on some individual samples, such as thermal analysis, optical methods, chemical analysis and the spectrophotometrical determining of the colour of rocks.

X-ray and electron microscopic investigation has shown that the dominating clay mineral all over the Middle Devonian is dioctahedral hydromica. The second clay mineral kaolinite was found in a remarkable amount at certain levels of the Burtniek substage of the Tartu stage and therefore has stratigraphic significance. In the other stages kaolinite occurs sporadically and it has no stratigraphic significance. In the lower part of the Narva stage there occur chlorite and irregular mixed-layer clay mineral chlorite-montmorillonite which also have a stratigraphical significance. In the other stages chlorite occurs seldom and in small amounts.

All over the Middle Devonian hydromica is more dispersed than kaolinite, but nevertheless the content of K_2O is relatively high (up to 6,77%).

From the non-clay minerals hematite and goethite were found to be present in the fine fraction < 0.001 mm. The first gives a rock a violet-red colour, but the second an orange and yellowish shade.

The views of earlier investigators about the genesis of Middle Devonian sediments are found to be in accordance with the data at the author's disposal. The origin of Middle Devonian sediments is alluvial in general, except the Narva stage and the lower part of the Aruküla substage of the Tartu stage where continental sediments vary with lagoonal and perhaps with coastal sediments. The Middle Devonian clay minerals have an allothigenic origin. They are partly crushed and changed by transport in an aqueous environment.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТЕЙ СКОЛЬЖЕНИЯ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД СРЕДНЕГО ДЕВОНА ЭСТОНСКОЙ ССР С ПОМОЩЬЮ ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

К. Утсал

На совещании по физическим методам исследования минералов осадочных пород в Москве в ноябре 1964 г. М. Ф. Викуловой, Ю. С. Дьяконовым и В. А. Шитовым было указано на возможность исследования глинистых пород с помощью реплик и пришлифовок [1]. Эти же методы были автором настоящей статьи использованы при изучении глин и глинистых фракций пород девонского возраста Эстонии.

В среднедевонских глинистых породах нередко встречаются плоскости скольжения, особенно в наровском горизонте. Эти плоскости скольжения обычно очень гладкие и их минеральный состав можно определить на дифрактометре УРС-50 ИМ без предварительной подготовки образца. Незначительно выпуклые и вогнутые плоскости скольжения пригодны также для дифрактометрического определения. Но в этом случае углы Вульфа-Брегга немного отличаются от истинных, так как плоскость препарата не совпадает с осью гониометра.

Мы использовали держатели плоских образцов, входящие в комплект дифрактометра. В качестве препаратов выбирались кусочки глинистых пород с плоскостями скольжения размером примерно 15×10 мм. По данным порошкограмм и дифрактометрических определений ориентированных препаратов фракции < 0,001 мм пород было установлено, что в породах среднего девона глинистое вещество представлено, главным образом, гидрослюдой с примесью (или следами) каолинита. На дифрактограммах плоскостей скольжения были получены, кроме рефлексов гидрослюды $d_{(001)} = 10,02$ Å, $d_{(002)} = 4,98$ Å и $d_{(003)} = 3,33$ Å, сильные базальные рефлексы каолинита $d_{(001)} = 7,12$ Å и $d_{(002)} = 3,56$ Å (рис. 1).

3 Труды по геологии

33



Рис. 1. Дифрактометрические кривые с поверхности скольжения (обр. Мяра 40). 1 — естественная поверхность скольжения; 2 — пришлифованная поверхность скольжения.

После пришлифовки плоскостей скольжения глин на ровном вращающемся диске, заранее покрытом тонкой шкуркой, рефлексы каолинита $d_{(001)} = 7,12$ Å и $d_{(002)} = 3,56$ Å уменьшались, а рефлексы гидрослюды $d_{(001)} = 10,02$ Å, $d_{(002)} = 4,98$ Å и $d_{(003)} = 3,33$ Å усиливались. Небазальные рефлексы диоктаэдрической гидрослюды $d_{(020)} = 4,46$ Å и $d_{(060)} = 1,50$ Å также значительно усиливались на дифрактограмме.

Так как гидрослюда (ГС) в среднедевонских глинистых породах почти всегда оказывалась доминирующим глинистым минералом, то интенсивность ее рефлекса (001) на дифрактограмме принималась за единицу и интенсивность рефлекса (001) каолинита (К) выражалась отношением $\frac{K_{(001)}}{\Gamma C_{(001)}}$ где $K_{(001)}$ — высота рефлекса $d_{(001)} = 7,12 \cdot \text{\AA}$, а $\Gamma C_{(001)}$ — высота рефлекса $d_{(001)} = 10,0 \text{\AA}$.

При оценке интенсивности рефлексов гидрослюды и каолинита на дифрактограмме использовались относительные высоты соответствующих базальных рефлексов, так как абсолютная высота пиков зависит от таких факторов как величина высокого напряжения и анодного тока на рентгентрубке, диаметр систем диафрагм, скорость счетчика, постоянная времени интенсиметра, природа препарата и пр.

Если на плоскости скольжения соотношение ляло до ⁴/₅, то на пришлифованной поверхности оно снижалось



Рис. 2. Электронномикроскопический снимок с поверхности скольжения (обр. Карула 116). Видны пластинки каолинита и высокодисперсная гидрослюда.



Рис. 3. Электронномикроскопический снимок с поверхности скольжения (обр. Карула 121). Видны пластинки каолинита и высокодисперсная гидрослюда.

до ¹/₅. Ориентированный препарат, приготовленный из среднего образца, давал отношение около ²/₅. Эти отношения показывают, что исследование пришлифованных поверхностей скольжения дает более правильное представление об относительном количестве глинистых минералов в породах.

3*
Из этого можно сделать вывод, что, во-первых, каолинит сконцентрирован на плоскостях скольжения и, во-вторых, что на этих плоскостях пластинки каолинита очень хорошо ориентированы. Последний вывод подтверждается также снимками плоскостей скольжения, снятыми автором на электронном микроскопе ЭМ-5, методом угольных реплик, оттененных платиной (рис. 2, 3).

На электронномикроскопических снимках видно, что пластинки залегают параллельно в одной плоскости, частично покрывают друг друга и имеют довольно хорошо выраженные очертания. Вероятно пластинки каолинита относятся к новообразованиям, возникшим после образования осадка под влиянием давлений и сдвигов. Пластинки с расплывчатыми краями принадлежат гидрослюде.



Рис. 4. Дифрактометрические кривые с поверхности скольжения (обр. Карула 116). 1 — естественная поверхность скольжения; 2 — пришлифованная поверхность скольжения.

Ориентировкой пластинок каолинита объясняется проявление сильных базальных рефлексов и полное отсутствие небазальных рефлексов каолинита на дифрактограмме.

Таких определений на материале среднедевонских глин автором проведено более 30. На некоторых дифрактограммах, снятых с плоскости скольжения, кроме пиков каолинита и гидрослюды, имеются еще пики хлорита d₍₀₀₁₎ == 14 Å. Рефлексы (001) хлорита по сравнению с рефлексами (001) каолинита, по интенсивности всегда меньше. Но на плоскости скольжения, пришлифованной на тонкой шкурке, первый базальный рефлекс хлорита становится более сильным, чем первый базальный рефлекс каолинита (рис. 4). Относительная интенсивность базальных рефлексов гидрослюды остается постоянной (пики базальных рефлексов гидрослюды были и остались выше, чем пики каолинита и хлорита, но абсолютная интенсивность уменьшается, так как ориентировка частиц гидрослюды после шлифовки плоскости скольжения ухудшается и влияние небазальных рефлексов усиливается.

Учитывая то, что интенсивность рефлексов зависит главным образом от количества соответствующего минерала в смеси, можно сделать еще один вывод. В некоторых образцах наровского горизонта количество каолинита на плоскости скольжения глинистых пород больше, чем количество хлорита. Средний же состав этих образцов характеризуется преобладанием хлорита над каолинитом. Количество гидрослюды остается постоянным как на плоскости скольжения, так и в самой глинистой породе. На порошкограммах и на дифрактограммах ориентированных препаратов таких образцов (фр. < 0,001 мм) проявились и довольно сильные рефлексы хлорита 14 А, которые обычно не изменяли своего положения при пропитывании образца глицерином. Только некоторые образцы, где рефлекс 14 Å был довольно высокий, дали малое смещение пика на дифрактограмме, указывая на присутствие в глине неупорядоченно смешанно-слойного минерала типа монтмориллонит-хлорита (с межплоскостным расстоянием d₍₀₀₁₎ = 15,4 Å).* На дифрактограммах, снятых с плоскости скольжения этих образцов, рефлексы (001) каолинита были сильнее, чем рефлексы (001) монтмориллонит-хлорита. После нагревания образца в течение нескольких часов при температуре около 500°С рефлексы каолинита исчезли. Рефлекс (002) неупорядоченно смешанно-слойного минерала типа монтмориллонит-хлорита при этом сократился до 12,9 Å.

ЛИТЕРАТУРА

Викулова М. Ф., Дьяконов Ю. С. Рентгенографическое исследование поверхностей наслоения, скольжения и сланцеватости глинистых пород. Физические методы исследования минералов осадочных пород. Изд. «Наука», 1966, 206—210.

* Наше определение проверено в лаборатории ВСЕГЕИ Ю. С. Дьяконовым.

EESTI NSV KESKDEVONI SAVIKIVIMITE NIHKEPINDADE MINERALOOGILISE KOOSTISE UURIMINE DIFRAKTOMEETRILISEL MEETODIL

K. Utsal

Resümee

Eesti NSV keskdevonis, eriti narva (D_2nr) lademes on nihkepinnad sagedased nähtused. Nende mineraloogilist koostist saals kergesti määrata difraktomeetril УРС-50ИМ. Difraktomeetrilised uurimised (ca 30 proovi najal) näitasid, et nihkepindadel on kaoliniidisisaldus suurem kui selle lähedal kivimis. Kuna kõigis keskdevoni savikais kivimeis esineb hüdrovilk (ГС), siis tema refleksi (001) intensiivsus võeti ühikuks ning kaoliniidi (K) refleksi (001) intensiivsus väljendati suhtega $\frac{K_{(001)}}{\Gamma C_{(001)}}$ kus $K_{(001)}$ – refleksi d₍₀₀₁₎ = 7,12Å kõrgus difraktogrammil, $\Gamma C_{(001)}$ – refleksi d₍₀₀₁₎ = 10,0Å kõrgus difraktogrammil. Niisugused suhted määrati rea proovide juures nihkepindade, orienteeritud preparaatide ja peene liivapaberiga ärakulutatud nihkepindade kohta.

Leiti, et arvuliselt kõige kõrgem on suhe (kuni $\frac{4}{5}$) nihkepindadel, kunstlikult tasandatud kivimi pinnal aga kõige väiksem ($\frac{1}{5}$).

Kivimeis, kus peale ΓC ja K esineb veel kloriit või ebakorrapäraselt sega-kihiline kloriit-montmorilloniit, on nihkepinnal nende sisaldus alati suhteliselt väiksem kui kunstlikult tasandatud kivimi pinnal.

THE DIFFRACTOMETRIC INVESTIGATION OF THE MINE-RALOGICAL COMPOSITION OF SLIDING SURFACES OF THE MIDDLE DEVONIAN ARGILLACEOUS ROCKS IN THE ESTONIAN S.S.R.

K. Utsal

Summary

The sliding surfaces are frequent phenomena in the Middle Devonian of the Estonian S.S.R., particularly in the Narva stage (D_2nr). One can identify their mineralogic composition easily with an X-ray diffractometer *YPC-50 HM*. Diffractometric investigations (about 30 samples were examined) have shown that the content of kaolinite is higher on the sliding surfaces than in the rock nearby. As in all Middle Devonian argillaceous rocks hydromica (Γ C) is present, the intensity of its reflection (001) was taken as a unit and the intensity of the reflection (001) of kaolinite (K)

was expressed as the relation

of the reflection $d_{(001)} = 7.12$ Å on a diffractogram and $\Gamma C_{(001)}$ is the height of the reflection $d_{(001)} = 10.0$ Å on a diffractogram. Such relations were determined for sliding surfaces, for orientated preparations and for the sliding surfaces that were made even with fine sandpaper.

K(001)

where K₍₀₀₁₎ is the height

It was found that the numerical relation was the highest (up to $\frac{4}{5}$ on the sliding surfaces; for the artificially even made rocks this relation was the smallest $\binom{1}{5}$.

In the rocks where in addition to ΓC and K there occurs chlorite or irregularly mixed-layer chlorite-montmorillonite, the content of these minerals on a sliding surfaces in always relatively smaller than on the surface of a rock that was artificially made even.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСЛОИСТОСТИ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

К. Утсал

При выяснении генезиса глинистых пород важное значение имеет изучение их микротекстур. Под микротекстурой мы понимаем параллельную к наслоению ориентировку глинистых минералов в породе. Как известно, большинство глинистых минералов имеет пластинчатую форму. Если пластинки глинистых минералов залегают параллельно друг другу, то и возникает ориентированная текстура — микрослоистость. Срезы пород параллельно наслоению дают на дифрактограмме сильные базальные рефлексы глинистых минералов. Но если изготовить препарат перпендикулярно слоистости, влияние базальных рефлексов уменьшается до минимума, а небазальные рефлексы усиливаются.

Исходя из этого нами был проведен ряд определений микрослоистости глинистых пород на дифрактометре УРС-50 ИМ. Материалом для исследования являлись главным образом глины и алевритовые глинистые породы среднедевонского возраста из Южной Эстонии; для сравнения использовались некоторые образцы глин из коллекции М. Ф. Викуловой.

Из образцов глинистых пород были вырезаны кубики с произвольной ориентировкой, размерами около $15 \times 15 \times 15$ мм. Дифрактограммы снимались с поверхностей кубика в трех перпендикулярных направлениях. Предварительно эти плоскости шлифовались на тонкой песчаной бумаге; пыль удалялась кисточкой и сдуванием.

Все определения проводились при постоянном режиме рентгеновской установки. Источником рентгеновских лучей являлась трубка БСВ-6 с железным анодом. Излучение, падающее на образец, было отфильтрировано Мп-фильтром для исключения влияния К*β*-лучей. Была изготовлена дополнительная система диафрагм, чтобы уменьшить фон на дифрактограмме при малых углах отражения, вследствие рассеяния рентгеновских лучей в воздухе. Благодаря дополнительной системе диафрагм оказалось возможным фиксировать рефлексы под углом Θ около 1 градуса, что необходимо для обнаружения рефлексов смешаннослойного глинистого минерала с d₀₀₁ порядка 50 Å.



Рис. 1. Дифрактометрические кривые глин, снятые с пришлифованных поверхностей (обр. Йоозу 6). 1 — параллельно к слоистости; 2 — перпендикулярно к слоистости.

Образец глины из буртниекского подгоризонта тартуского горизонта из обнажения Йоозу имел макроскопически едва заметную слоистость. Поэтому кубик вырезали так, что две плоскости его проходили параллельно плоскости наслоения, остальные — перпендикулярно. На дифрактограмме, снятой с поверхности параллельной слоистости, очень хорошо видны базальные отражения каолинита и гидрослюды первого и второго порядка (см. рис. 1). Кроме рефлексов глинистых минералов, на дифрактограмме появляются и типовые рефлексы кварца (d = 3,34 Å, d = 1,83 Å и d = 1,539 Å) и кальцита (d = 3,03 Å). Небазальные рефлексы каолинита и гидрослюды отсутствовали, как мы и предполагали. На дифрактограммах этого же образца, снятых перпендикулярно поверхности слоистости, интенсивность базальных рефлексов каолинита и гидрослюды уменьшалась, а в то же время проявлялись небазальные рефлексы гидрослюды с межплоскостными расстояниями d = 4,46 Å, d = 2,56 Å и $d_{060} =$ = 1,500 Å. Небазальные рефлексы каолинита в общем слабы или сливаются с рефлексами гидрослюды. Рефлексы кварца остаются по-прежнему довольно сильными, свидетельствуя о том, что кварц не имеет преимущественной ориентировки.

На дифрактограммах образца из Йоозу видно, что в разрезе параллельно слоистости базальное отражение первого порядка каолинита выше гидрослюды, а по ширине рефлекс каолинита более узкий. В образце с плоскостью, перпендикулярной к слоистости, рефлексы обоих глинистых минералов в общем небольшие и имеют почти одинаковую высоту. Это позволяет сделать вывод, что пластинки каолинита имеют на плоскости слоистости бо́льшие размеры, чем пластинки гидрослюды. Этот вывод подтверждают электронно-микроскопические реплики этих поверхностей.



Рис. 2. Дифрактометрические кривые с поверхности каолинитового образца (обр. 37 из коллекции М. Ф. Викуловой), вырезанные в трех перпендикулярных направлениях.

Исследование показало, что в большинстве образцов глин и глинистых пород среднего девона Эстонии пластинки глинистых минералов располагаются в породе параллельно к слоистости, что указывает на их отложение в малоподвижной среде.

Исключением являются доломитовые мергели наровского горизонта, в которых преимущественной ориентировки глинистых частиц не наблюдалось. Кубики, вырезанные из доломитовых мергелей, дали почти одинаковые дифрактограммы в трех перпендикулярных направлениях.

Нужно отметить, что последний тип пород дает неполнокачественные дифрактограммы, особенно в том случае, когда содержание карбонатного компонента в породе большое.

Общее представление о количестве карбонатов в породе дают рефлексы с межплоскостным расстоянием d = 2,88 Å для доломита и d == 3,03 Å для кальцита. Богатые карбонатами породы дают на дифрактограмме широкий рефлекс в интервале 14-8 Å, за счет белого излучения рефлекса 3,03 Å и 2,88 Å, что мешает определению пиков глинистых минералов.

Хорошие дифрактограммы с высокими и довольно узкими рефлексами дал каолинит 37 (гор. Турбов, УССР, переотложенная кора выветривания) из коллекции М. Ф. Викуловой. Плоскости кубика, вырезанные из этого каолинита в трех перпендикулярных направлениях, дали совершенно одинаковые дифрактограммы (см. рис. 2), указывая тем самым, что в породе преимущественная ориентировка глинистых частиц отсутствует.

Резюмируя изложенное, можно сказать, что дифрактометрическое исследование участков глинистых пород кубической или призматической формы с неориентированными гранями позволяет 1) определить глинистые минералы и примерные их содержания; 2) установить присутствие доминирующих неглинистых минералов, 3) изучить ориентировку и относительные размеры глинистых частиц в породе, а также степень их окристаллизованности.

SAVIKIVIMITE MIKROKIHILISUSE UURIMISEST DIFRAKTOMEETRILISEL MEETODIL

K. Utsal

Resümee

Meetodi aluseks on nähtus, et savimineraalid (kaoliniit, hüdrovilk jt.) esinevad kivimis plaadikeste kujul. Kui savimineraalide plaadikesed paiknevad kivimis teineteise suhtes paralleelselt, siis tekkib orienteeritud tekstuur — mikrokihilisus.

Paralleelselt kihilisusega tehtud lõiked annavad difraktogrammil tugevaid savimineraalide basaalpeegeldusi. Kui aga valmistada preparaat risti kihilisusega, siis basaalpeegelduste intensiivsus difraktogrammil väheneb ja mittebasaalpeegeldused muutuvad valitsevaks. Juhul kui savimineraalide plaadikesed on kivimis ebakorrapäraselt paigutatud, saadakse ükskõik missuguses lõikes ühesugused difraktgrammid, kus on nähtavad nii basaal- kui ka teised peegeldused.

Soovitatakse kivimist lõigata kuubikud $15 \times 15 \times 15$ mm ja neid mõõta difraktomeetril kolmes risti olevas tasapinnas. Vastav metoodika on illustreeritud konkreetsete näidetga ENSV keskdevoni kivimeist.

Meetodi eeliseks on see, et savimineraalide diagnoosimisel ei ole vaja eraldada kivimist fraktsiooni < 0,001 mm, nagu seda

nõuavad teised meetodid, ja on võimalik poolkvantitatiivselt määrata savimineraalide ja mittesavimineraalide hulk kivimis. Erinevate savimineraalide reflekside suhteliste laiuste järgi saab kaudselt otsustada osakeste suuruse ja kristallstruktuuri täiuslikkuse astme üle.

ABOUT THE INVESTIGATION OF MICROLAMINATION OF ARGILLACEOUS ROCKS WITH THE DIFFRACTOMETRIC METHOD

K. Utsal

Summary

The basis of this method is the phenomenon that the clay minerals (kaolinite, hydromica and the others) occur in a rock in the form of little plates. When the plates of clay minerals in rocks are orientated parallel with regard to one another, then an orientated texture arises — microlamination.

The cuts made parallel to the lamination give strong basal reflections of clay minerals on a diffractogram. When however the cuts are made across the lamination, then the intensity of basal reflections on a diffractogram decreases and the non-basal reflections become dominant. When the plates of clay minerals in the rock are irregularly orientated, the diffractograms obtained are identical (i. e. basal and the other reflections are present), no matter what kind of cut has been used;

It is recommended that cubes $15 \times 15 \times 15$ mm should be cut from a rock and measured with a diffractometer in three planes that are perpendicular with regard to one another. The corresponding methods are illustrated with concrete examples from the Middle Devonian of the Estonian S.S.R.

In diagnosing clay minerals the advantage of this method is that there is no need to separate the fraction < 0.001 mm from a rock as is required in the case of other methods.

With this method one can determine the amount of clay minerals and non-clay minerals in a rock semi-quantitatively. From the relative wideness of reflections of different clay minerals one can indirectly judge of the size of particles and the degree of perfection of the crystal structure.

ПЕРЕОБОРУДОВАНИЕ СТАНДАРТНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ КАМЕРЫ РКД-57,3 ММ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

К. Утсал

Для глинистых минералов наиболее характерно базальное отражение первого порядка (001). Межплоскостное расстояние d₍₀₀₁₎ каолинита = 7,1 Å, гидрослюды — 10 Å, хлорита и вермикулита 14 Å и монтмориллонита — 10—18 Å (в зависимости от внешних условий и обработки химическими реактивами).

Стандартной рентгеновской камерой РКД-57,3 мм, используя FeK*a*-излучение, можно определить только наличие каолинита. Базальные отражения (001) гидрослюды и других глинистых минералов (хлорита, монтмориллонита и вермикулита) остаются в тени ловушки или определяются не точно (гидрослюда).

В. А. Франк-Каменецким [1] приведены данные о переоборудовании рентгеновской камеры ВРС-3 для излучения глинистых минералов. Он советует вместо круглого коллиматора и ловушки пользоваться щелевым коллиматором и ловушкой. Однако, при изготовлении таких коллиматоров и ловушек в небольших мастерских обычно возникают технические трудности, связанные с центрировкой первичного пучка рентгеновских лучей. Бесспорным преимуществом этой системы коллиматоров является то, что заметно сокращается время экспозиции, что особенно важно при пользовании рентгеновскими камерами большого диаметра.

К сожалению, в массовом производстве рентгеновских камер, пригодных для определения глинистых минералов с необходимой точностью, до сих пор нет. Автор данной статьи в своих исследованиях пользовался рентгеновской камерой РКД-57,3 мм. Последняя находится в массовом производстве и по стоимости доступна каждой рентгеновской лаборатории. Кроме того, она более экономична во времени и стоимости, чем рентгеновская камера с большим диаметром.

На возможность применения рентгеновской камеры РКД-57,3 для изучения глинистых минералов в литературе ссылки имеют-

ся [2, 3], но к сожалению не приводятся точные технические данные коллиматора и ловушки.

Переоборудование стандартной рентгеновской камеры РКД-57,3 мм проведено путем несложной технической перестройки. Изготовлены новый коллиматор и ловушка таких размеров, что другие детали рентгеновской камеры, в частности, гнезда стандартного коллиматора и ловушки остались неизменными. На рис. 1 приведены технические данные для нашего коллиматора и ловушки.



Рис. 1. Технические данные нового коллиматора и ловушки. Цифры приведены в мм-ах. 1 — коллиматор, 2 — ловушка.

Материалом для коллиматора и ловушки послужила латунь, которая хорошо обрабатывается и имеет подходящую твердость. Наш коллиматор и ловушка длиннее коллиматора и ловушки, входящих в комплект рентгеновской камеры. Это необходимо для того, чтобы расстояние пути рентгеновских лучей до образца и после прохождения образца было бы по возможности коротким [4]. Иначе вследствие рассеивания рентгеновских лучей в воздухе на рентгенограмме возникает лишний фон. Слишком длинный коллиматор вызывает на рентгенограмме большую тень коллиматора в области больших углов и затрудняет центрировку образца.

Переоборудованной таким образом камерой автору удалось регистрировать рефлекс 17,8 Å монтмориллонита, обработанного глицерином. Максимальное возможное значение d, регистрируемое при FeK-излучении, достигает 30 Å ($\Theta = 1.5 - 2^{\circ}$). Применяя рентгеновскую трубку $5CB_{Fe} - 1$ (I = 10 mA, U = 25 kV), при диаметре образца около 0.4 мм, время экспозиции приблизительно З часа *

ЛИТЕРАТУРА

- 1. В. А. Франк-Каменецкий и Р. Г. Гребенщиков. Щелевой коллиматор рентгеновской камеры ВРС-3 для регистрации дифракционных отражений под малыми углами. Рентгенография минерального сырья. Сборник З. Госгеолтехиздат, 1963.
- 2. В. А. Франк-Каменецкий. Природа структурных примесей и включений в минералах, 1964. 3. М. Ж. Лейшкалн. Минералогический состав коллондной фракции глин
- из некоторых разрезов франского яруса центральной части Латвийской ССР. Франские отложения Латвийской ССР. Рига, 1963. 4. Рентгеновские методы определения минералов глин. Изд. Ин. лит., 1955.

STANDARDSE RÖNTGENKAAMERA РКД-57,3 ММ KOHANDAMISEST SAVIMINERAALIDE UURIMISEKS

K. Utsal

Resümee

Artiklis esitatakse Nõukogude Liidus toodetava röntgenkaamera РКЛ-57.3 mm ümberkohandamise võimalus savimineraalide uurimiseks. See on teostatud minimaalsete tehniliste ümberehitustega, mis seisneb kollimaatori ja püüdja asendamises uutega. Kui standardne röntgenkaamera PKJ-57,3 mm võimaldas Fe_{Ka} kiirguse puhul registreerida peegeldusi maksimaalse pindadevahelise kaugusega kuni 10 Å, siis pärast kollimaatori ja püüdja asendamist uutega osutus võimalikuks registreerida sama kiirguse puhul d väärtusi kuni 30 Å, mis on küllaldane enamiku savimineraalide määramiseks.

^{*} Содержание статьи доложено на III Всесюзн, совещании по рентгенографии минерального сырья в Ереване в ноябре 1965 г.

ON THE ADAPTION OF THE STANDARD X-RAY CHAMBER PKД-57.3 MM FOR THE INVESTIGATION OF CLAY MINERALS

K. Utsal

Summary

In this article a reconstruction possibility is proposed of the X-ray chamber РКД-57.3 mm, made in the U.S.S.R., for the investigation of clay minerals. This is possible with minimum technical reconstructions, which

This is possible with minimum technical reconstructions, which consist in replacing the collimator and exit tube with new ones. Using the $Fe_{K\alpha}$ radiation the standard X-ray chamber PK \square -57.3 mm enables one to record the reflections as far as 10 Å maximal interplanar spacings. After replacing the collimator and exit tube with new ones it is possible to record the d values as far as 30 Å, using the same radiation, which is sufficient for identification of most clay minerals.

О ЛИТОЛОГИИ ПЕСЧАНО-АЛЕВРОЛИТОВОЙ ТОЛЩИ ПАКЕРОРТСКОГО ГОРИЗОНТА НА ПОЛОСЕ ВЫХОДА

А. Лоог

Породы пакерортского горизонта представлены песчаниками, алевролитами, глинами и аргиллитами. Автором (Loog, 1964) выделен в пакерортском горизонте ряд пачек (рис. 1). На полосе выхода в нижней части горизонта развиты алевролиты с тонкими прослоями глины и единичными фосфатными створками беззамковых брахиопод — юльгазеская пачка (A_{II}Ü). На них залегают преимущественно мелкозернистые песчаники с тонкими прослоями аргиллита (диктионемового сланца) и с линзовидными скоплениями створок беззамковых брахиопод (брахиоподовый «конгломерат»), в ее подошве — маардуская пачка (АпМ). Еще выше лежат в основном среднезернистые песчаники с большим содержанием обломков створок беззамковых брахиопод — суурйы эская пачка (A₁₁S). В восточной части выхода песчаники вверх по разрезу переходят в переслаивающиеся алевролиты и аргиллиты — орасояская пачка (A₁₁O). Разрез пакерортского горизонта венчается аргиллита-ми — тюрисалуская пачка (A₁₁T) и местами сланцеватыми глинами — варангуская пачка (A_{II}V).

Ниже дается литологическая характеристика только песчаноалевролитовой толщи пакерортского горизонта на полосе выхода по материалам автора.

Юльгазеская пачка

Пачка сложена в основном желтовато-серыми крупными песчанистыми алевролитами, но встречаются и песчаные алевролиты (рис. 1). В верхней части пачки местами (в районе Маарду) встречаются мелкозернистые алевритистые песчаники. В средней и верхней частях этих алевролитов и песчаников встре-

4 Труды по геологии



Рис. 1. Схематический разрез пакерортского горизонта от мыса Пакри (Пакерорт) до Нарвы.

песчаник среднезернистый; 2) песчаник мелкозернистый; 3) алевролит;
аргиллит; 5) глина; 6) глина сланцеватая; 7) прослой аргиллита; 8) кембрийские песчаники и алевролиты; 9) гальки базального конгломерата;
фосфатные створки беззамковых брахиопод, скопления которых (ракушники) являются оболовыми фосфоритами; 11) обломки фосфатных створок беззамковых брахиопод; 12) мелкокристаллический пирит; 13) граница пачек; 14) поверхность перерыва.

чаются отдельные тонкие (до несколько мм) выклинивающие прослойки коричневато-серого пелитового алеврита. В нижней части пачки, как правило, наблюдаются прослойки пластичной зеленовато-серой глины мощностью до 15 см.

В алевролитах пачки преобладает (>60%) фракция 0,1— 0,05 мм (средний размер обломочных зерен в образцах ~0,09 мм.). Содержание пелитовой фракции незначительно до 3%, а песчаных зерен (диаметром >0,1 мм) от 6 до 40% (рис. 2).



Рис. 2. Поле сосредоточения нарастающих кривых алевролитов юльгазеской пачки.

В песчаниках пачки кроме основной фракции (0,25—0,1 мм), содержащей более 50% обломочного материала встречается еще 20—45% алевритовых частиц и до 2% пелитовых частиц. Содержание более грубого материала — до 1% (рис. 3). Обломочный материал мелкопесчаной фракции алевролитов и песчаников юльгазеской пачки среднеокатан. 60% зерен имеют степень окатанности 1,4—1,8 (рис. 4).

Поверхность зерен кварца в основном гладкая. Зерна в большей части полупрозрачные, но встречаются и прозрачные и непрозрачные (матовые) зерна.

Обломочный материал в алевролитах и песчаниках хорошо отсортирован. Коэффициент сортировки S₀ 1,2—1,5. Более 60% образцов имеют коэффициент сортировки 1,2 (рис. 5).

Минералогический состав алевролитов и песчаников юльгазеской пачки во всех изученных нами разрезах сравнительно однообразен. Здесь встречаются кварцевые алевролиты и песчаники, в которых кроме кварца (95—99%) обнаруживаются еще и полевые шпаты (в основном ортоклаз) от 0,3 до 4,8%, мусковит от 0,4 до 1,0% и местами отдельные зерна глауконита. Тяжелая фракция составляет только 0,02—0,03% от обломочного мате-

4*



Рис. 3. Диаграмма гранулометрического состава алевролитов и песчаников юльгазеской, маардуской, суурйыэской, и орасояской пачек. (▲ образцы юльгазеской пачки; ■ образцы маардуской пачки; + образцы суурйыэской лачки; ○ образцы орасояской пачки).

риала крупноалевритовой фракции. В некоторых пробах встречаются в тяжелой фракции окислы и гидроокислы железа (гематит и лимонит). Содержание их достигает 11% от веса тяжелой фракции. Поскольку они имеют аутигенное происхождение, то при вычислении процентного содержания отдельных минералов тяжелой фракции, они исключаются. Магнетит и ильменит составляют от 14 до 34%, а лейкоксен от 2,5 до 40% из тяжелой фракции (не считая окислов и гидроокислов железа). Из прозрачных аллотигенных минералов преобладают циркон (25—35%) и турмалин (3—15%). Встречается также рутил (до 1%), гранаты (до 2,5%) и отдельные зерна амфиболов, анатаза, апатита и хлорита. Из аутигенных минералов можно найти еще пирит и доломит. Кроме обломочного материала встречаются фосфатные створки беззамковых брахиопод и их обломки, которые не-









равномерно рассеяны по всей пачке. Наблюдается увеличение обломков и целых створок в подошве и особенно в кровле пачки. Обычно створки ориентированы параллельно к плоскостям напластования. Содержание их колеблется в значительных пределах — от десятых долей процента до 4—5% от веса всей породы. Содержание P₂O₅ составляет 0,5-2,8% (среднее 1,2-1,5%). Такая незначительная концентрация не представляет промышленного интереса.

На однородность минералогического состава алевритов указывают и химические анализы. Основным компонентом в алевролитах является SiO₂. Содержание других компонентов незначительное (таблица).

Таблица

Образці	ы								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ком-				17290		1.1			
поненты	1	1	<u> </u>		1	1			-
SiO ₂	94,89	53,7	57,8	95,34	21,39	23,54	59,0	77,52	23,96
$Al_2 \tilde{O}_3$	0,21	19,8	20,4	2,04	0,57	0,36	13,1	1,57	0,60
TiO ₂	0,04	1,22	2,08	0,22	0,03	0,03	2,03		0,15
Fe ₂ O ₃	0,37	1,74	3,38	0,24	2,24	1,46	0,89	0,28	1,82
FeO		1,98	0,61	_	0,50	0,42	1,40	_	0,43
MnO	0,04	-		0,01	0,16	0,12	_	0,09	0,12
CaO	0,91	1,58	1,17	0,93	40,39	38,64	2,50	10,68	37,27
MgO	0,17	1,74	1,39	0,11	0,17	0,35	0,52	0,30	0,35
Na ₂ O	1,69	1,01	1,02	1,77	1,94	1.90	1,17		2,00
K ₂ O	0,44	8,80	7,28	0,38	0,32	0,14	8,78	-	0,19
P_2O_5	0,87	0,17	0,13	0,54	24,51	26,21	0,18	7,27	27,59
CO_2	0,15	0,13	2,14	0,15	5,49	2,84	1,50	0,81	2,64
F	0,04			0,07	3,23	2,89	-	0,59	3,10
H_2O^-	0,06	0,12	0,18	0,20	0,36	0,72	0,28	-	0,97
H_2U^{+}	0.00	8,20	3,01				8,15		
U COOTB. F	0,02	0.40	= 00	-0,03	-1,36	-1,22	-	0,25	-1,31
11. II. II.	0,56	8,42	5,22	0,51	5,85	4,52	10,1		5,26
SU3 Source		0,122	0,11		0,82	1,42	0,21	-	0,33
S сульфидн.				_	1,94	0,94			0,18
O COOTE S	1 - 2 -		-		0.07	0.47		0,14	
CVMM2	100.21	100.97	100 50	100.07	-0,97				0,09
Cymma	100,21	100,27	100,59	102,07	101,73	101,25	99,88	99,62	101,95

Химический состав пород пакерортского горизонта, %

1 — обн. Юльгазе, крупный алевролит, АнО

2 — обн. Юльгазе, глина АнО

3 — обн. Юльгазе, пелитовый алеврит, AIIU

4 — обн. Юльгазе, песчаник, Ал М

5 — обн. Маарду, оболовый фосфорит, АнМ

6 - обн. Маарду, оболовый фосфорит, АнМ

7 — обн. Юльгазе, аргиллит, А₁₁М 8 — обн. Нарва, песчаник, А₁₁S

9 — обн. Пуртсе, оболовый фосфорит, AIIS

Алевролиты и песчаники юльгазеской пачки обычно слабо сцементированы. Встречаются и рыхлые прослои алеврита.

Цемент в основном глинистый, но встречается и карбонатный; реже обнаруживается кремневый цемент. В шлифах наблюдается микрослоистая текстура, обусловленная чередованием разного количества цемента (коркового и базального) в разных микрослоях. Местами зерна кварца покрыты тонкой (~0,01 мм) пленкой фосфата.



Рис. 6. Термограмма глины юльгазеской пачки.

Алевролиты и песчаники в основном горизонтальнослоистые, в верхней части пачки встречаются иногда и косослоистые песчаники. Слоистость обычно слабо выражена и проявляется чередованием пород разного цвета, разного гранулометрического состава и скоплением створок беззамковых брахиопод и их обломков на плоскостях напластования.

В нижней части пачки встречаются горизонтальные прослои зеленовато-серой алевритистой крупнопелитовой глины. Мощность этих прослоев достигает 20 см. Гранулометрический состав глины следующий: >0,05 мм — 6,2%; 0,05—0,01 мм — 23,3%; 0,01—0,05 мм — 19,2%; 0,05—0,002 мм — 15,6%; 0,002—0,001 мм — 10,3% и < 0,001 — 25,4% (обр. 1227, обн. Юльгазе).

Дифференциальный термический анализ фракции < 0,001 мм показывал три четко выраженных эндотермических эффекта (рис. 6), характерных как для минералов гидрослюдистой так и монтмориллонитовой группы. Однако, показатели преломления ориентированных агрегатов явно указывают на гидрослюдистый состав фракции: Ng = 1,579, Np = 1,557, Ng - Np = = 0,022. Экзотермический подъем кривой в интервале 250-400° С соответствует процессам окисления. Трудно сказать, происходит ли это за счет органических примесей или других соединений. Возможно, что максимум кривой при 370° С связан с окислением пирита, столь богато встречающегося в более крупнозернистых фракциях породы. Другие примеси на термограмме не обнаруживаются. Химический состав глин и коричнево-серого пелитового алеврита приведен в таблице.

Нижняя граница юльгазеской пачки обнажается только в Юльгазе, где она хорошо выделяется. В буровых скважинах эту границу провести труднее. В Юльгазе на размытой, но сравнительно ровной поверхности светло-серых алевролитов тискреской свиты залегают желтовато-серые алевролиты юльгазеской пачки, которые содержат створки беззамковых брахиопод и их обломки, а местами и ожелезненные ходы илоедов. Иногда встречается базальный конгломерат, то есть единичные гальки из алевролита подстилающей тискреской свиты диаметром до 20 см, и плоские хорошо окатанные черные фосфоритные гальки. Последние найдены и выше нижней границы. В слоях алевролита, залегающего непосредственно на нижней границе, встречается сравнительно много створок беззамковых брахиопод и их обломков.

Верхняя граница пачки проводится по подошве первого брахиоподового «конгломерата» маардуской пачки или по поверхности перерыва. В обнажениях эта граница обычно четкая. На неровной поверхности алевролитов или песчаников юльгазеской пачки залегает более крупнозернистый песчаник, обильно содержащий створки беззамковых брахиопод и их обломки, а также прослойки аргиллита. Если брахиоподовый «конгломерат» отсутствует, тогда в буровых скважинах эту границу труднее заметить.

Маардуская пачка

Литологический состав маардуской пачки неоднородный (рис. 1). В маардуской пачке встречаются в основном светлосерые, желтовато-серые и даже желтовато-бурые мелкозернистые алевритовые и алевритистые песчаники и редко крупные песчаные и песчанистые алевролиты, с единичными горизонтальными и волнистыми выклинивающимися прослоями темно-коричневого аргиллита мощностью до 10 см.

В песчаниках пачки преобладает (52—87,5%) мелкопесчаная фракция (0,1—0,25 мм). Встречаются также крупные алевритовые частицы от 5 до 45%, мелкие алевритовые частицы от 0,15 до 10% и пелитовые частицы от 0 до 3%. Содержание фракции 0,25—0,5 мм не превышает 32%, обычно от 0 до 6% (рис. 3).

Алевролиты пачки незначительно отличаются от песчаников, в них преобладают крупные алевритовые частицы (50—78%). Содержание фракции 0,1—0,25 мм составляет 6—43%, фрак-



Рис. 7. Поле сосредоточения нарастающих кривых алевролитов маардуской пачки.

ции 0,01—0,05 мм от 1—20% и пелитовых частиц ог 0—7%. Средний диаметр обломочных зерен в образцах алевролитов и песчаников маардуской пачки колеблется в узких пределах от 0,07 мм до 0,19 мм (средний 0,11 мм).

Обломочные зерна крупноалевритовой фракции песчаников и алевролитов слабо окатаны. Материал мелкопесчаной фракции (0,1—0,25 мм) среднеокатан (степень окатанности 1,3—2,6; средний 1,7). В верхней части пачки этот обломочный материал местами окатан лучше. Интересно отметить, что и в прослоях брахиоподового «конгломерата» обломочный материал обычно хорошо окатан. Распределение коэффициента окатанности (Ма) обломочного материала маардуской пачки проведено на рис. 4.

Песчаники и алевролиты пачки хорошо отсортированы. Коэффициент сортировки колеблется от 1,2 до 1,9 (средний 1,5). Распределение коэффициента сортировки приведено на рис. 5 и поле нарастающих кривых на рис. 7.

Минералогически маардуская пачка представлена кварцевыми песчаниками и алевролитами. Содержание кварца в легкой фракции колеблется от 95 до 100% и полевых шпатов от 0 до 5%. Встречаются также единичные листочки мусковита. Наблюдаются разные зерна кварца: прозрачные, полупрозрачные, непрозрачные (матовые) и с точечными включениями. Весовое содержание тяжелой фракции составляет 0,08—0,57%. Из прозрачных аллотигенных минералов встречаются циркон 14— 71%, турмалин 6—14%, гранаты 0,5—1%, рутил 1—3,4% и единичные зерна титанита, андалузита, брукита, глауконита, биотита, хлорита и апатита. Содержание ильменита и магнетита 11—56%, лейкоксена 2—20% и пирита 0—68%. Окислы и гидроокислы железа (гематит, лимонит) составляют 0,7—83% от веса тяжелой фракции.

Кроме терригенного обломочного материала встречаются также фосфатные створки беззамковых брахиопод. Количество створок и их обломков колеблется в широких пределах (от 0 до 80% от веса всей породы). Створки и их обломки обычно неравномерно распределены как по простиранию так и по разрезу пачки.

В западной части выхода (от Пакерорта до Раннамыйза) содержание створок незначительно. Встречаются только единичные створки в алевролитах и песчаниках. Небольшое количество створок наблюдается между гальками базального конгломерата (Пакерорт). В обнажении Раннамыйза (Тискре), в карманообразных углублениях поверхности подстилающих алевролитов тискреской свиты можно наблюдать скопления створок с отдельными фосфоритными гальками (брахиоподовый «конгломерат») мощностью до 5 см.

Восточнее г. Таллина песчаники, насыщенные створками беззамковых брахиопод образуют линзовидные тела, мощность которых колеблется от нескольких сантиметров до двух метров, а протяженность их достигает иногда нескольких километров. Местами встречается 2—3 прослоя «конгломерата» (в Юльгазе, Ягала, Валкла, Тситре и в буровых скважинах восточнее реки Ягала). Промышленные запасы фосфоритов выяснены у Иру, Маарду, Юльгазе, Валкла и Тситре.

Для характеристики пород маардуской пачки нами приведены химические анализы (таблица). По их данным песчаники и брахиоподовые «конгломераты» маардуской пачки состоят в основном из следующих компонентов: SiO₂, P₂O₅, CaO, CO₂ и F. Очевидно, что преобладают компоненты, входящие в состав фосфатного минерала створок беззамковых брахиопод. Содержание SiO₂ в песчаниках маардуской пачки достигает 95%, что подтверждается и данными минералогического анализа. Содержание SiO₂ уменьшается при пропорциональном увеличении содержания P₂O₅, CaO, CO₂ и F. Это вполне естественно, так как при увеличении содержания створок беззамковых брахиопод уменьшается количество терригенного обломочного материала. Содержание других компонентов небольшое. Так полуторные окиси составляют от 0,75 до 5,57% (среднее 2—3%), а MgO от 0,68 до 1%. Цементация пород маардуской пачки весьма прихотливая и изменяется как в вертикальном, так и в горизонтальном разрезе. В основном алевролиты и песчаники слабо сцементированы, но встречаются хорошо сцементированные разности. Цемента обычно мало и он встречается только в местах наибольшего сближения обломочных зерен (цемент типа соприкосновения) и реже в виде тонкой пленки вокруг зерен (корковый или пленочный цемент). Цементирующим веществом являются в основном глинистые минералы, карбонаты, а также пирит и фосфатный материал. Иногда цементирующее вещество пропитано окислами и гидроокислами железа. Реже встречается поровый карбонатный цемент, который заполняет все имеющиеся пространства между обломочными зернами в породе.

Песчаники и алевролиты маардуской пачки горизонтальнослоистые и косослоистые. Косая слоистость типа слоистости морских мелководных осадков встречается в основном в нижней части пачки в районе распространения брахиоподовых «конгломератов». Сами они тоже косослонстые. При этом интересно, что косая слоистость их выражена расположением створок и их обломков на плоскостях наслоения. Прослойки темно-коричневого аргиллита имеют горизонтальнослоистую микротекстуру. Аргиллиты сложены в основном пелитовыми частицами, средний диаметр которых не превышает 0,005 мм. Минеральные частицы представлены гидрослюдами. В качестве примесей в тонкодисперсной фракции присутствуют кварц, каолинит и органическое вещество. Содержание органического вещества в сланце колеблется от 10 до 20%. В алевритовой фракции аргиллита встречается кварц, калиевые полевые шпаты, плагиоклаз и различные слюды. В тяжелой фракции этой же размерности установлены турмалин, циркон, апатит, гранат. В виде единичных зерен встречаются ставролит, эпидот, дистен, анатаз, амфиболы и пироксены, окислы и гидроокислы железа. Химический состав аргил-лита приведен в таблице.

Песчаники и алевролиты маардуской пачки залегают на размытой поверхности подстилающих тискреских алевролитов, а в районе Таллин — Валгейыги на алевролитах юльгазеской пачки.

Маардуская пачка начинается обычно трансгрессивным базальным конгломератом. Местами базальный конгломерат протягивается на нескольких десятках метров по горизонтали (Пакерорт и Тюрисалу), но в других местах он выклинивается, и здесь на неровной поверхности светло-серых алевролитов тискреской свиты залегают желтовато-серые песчаники маардуской пачки или алевролиты, содержащие створки беззамковых брахиопод и их обломки. Изредка, непосредственно на нижней границе маардуской пачки, встречается тонкая выклинивающаяся прослойка (мощностью до 1 см) темного аргиллита (Пакерорт, Тюрисалу и Раннамыйза). В районе распространения подстилающей юльгазеской пачки насыщенные створками песчаники (брахиоподовые «конгломераты») заполняют карманообразные углубления подстилающих алевролитов.

В базальном конгломерате маардуской пачки можно выделить разные литологические типы галек (многие из них выделены К. Мююрисеппом (1958) при характеристике нижней границы пакерортского горизонта):

1) Преобладают гальки (глыбы) из светло-серого слабо сцементированного (глинистым материалом) кварцевого алевролита подстилающей тискреской свиты. Этот тип, размером от нескольких миллиметров до 1,5 метра, наиболее широко распространен в разрезе и это указывает на то, что породы тискреской свиты были значительно разрушены деятельностью трансгрессирующего раннетремадокского моря. Крупные глыбы обычно плохо окатаны и могут быть даже неотторгнуты от материнской нороды (обнажение Пакерорт).

По Б. Некрасову (1938) они представляют тип штормовых отдельностей, которые образовались в самой краевой зоне прибрежной полосы моря. Мелкие гальки обычно лучше окатаны. Эти гальки можно обнаружить в обнажениях Пакерорт, Тюрисалу, Тискре, Калласте, Маарду и Юльгазе.

2) Гальки из плотного кварцевого алевролита различной конфигурации. Они состоят из мелких малоокатанных зерен кварца, которые сцементированы вторичным кварцем. Эти гальки, размером от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров, образовались из разрушенных слоев кембрийских пород.

3) Редко встречаются гальки, состоящие из мелких слабоокатанных зерен кварца, сцементированных пиритом. Такие пиритные гальки, размером до нескольких сантиметров, содержат и обломки беззамковых брахиопод. Их можно найти в обнажениях Тюрисалу. Раннамыйза, Ягала-Иоа, Маарду и Вихула.

4) Единичные гальки брахиоподового «конгломерата». Найдены в базальном конгломерате в Тюрисалу и Раннамыйза.

5) Гальки из аргиллита; найдены только в обнажении Пакерорт.

6) Гальки из известковистого песчаника, который состоит из мелких зерен кварца сцементированных кальцитом. Встречаются в Тюрисалу и Раннамыйза.

7) В средней части выхода маардуской пачки в базальном конгломерате встречаются гальки из алевролита с единичными створками беззамковых брахиопод. В этих гальках мелкие обломочные зерна сцементированы глинистым материалом. Эти образования встречаются в обнажениях Тюрисалу, Тискре и Маарду. Размеры их колеблются от нескольких мм до 20 см. Эти гальки образовались, вероятно, из алевролита юльгазеской пачки.

8) В базальном конгломерате встречены фосфоритные гальки (Пакерорт, Ягала-Иоа, Раннамыйза, Иру, Маарду и Юльгазе), размеры которых достигают иногда 64 см.

Характер размыва подстилающих пород (трещины, карманообразные углубления) и облик галек базального конгломерата пакерортского горизонта (маардуской пачки) указывает на то, что формирование поверхности до отложения осадков пакерортских слоев вначале происходило в континентальных условиях, а в дальнейшем поверхность подвергалась действию трансгрессирующего раннетремадокского моря. При этом волны разрушали уже сформировавшиеся сцементированные породы. Сравнительно небольшие размеры и хорошая окатанность галек типа 3—8 указывает на значительное движение водных масс и на более длительную транспортировку их по сравнению с первыми типами галек.

Верхняя граница маардуской пачки четкая. На неровной размытой с карманообразными углублениями поверхности мелкозернистых, желтовато-серых горизонгальнослоистых песчаников, содержащих отдельные створки беззамковых брахиопод, залегают среднезернистые буро-серые косослоистые песчаники, в обилии содержащие обломки тонкостенных створок беззамковых брахиопод. В восточной части выхода на песчаниках маардуской пачки залегают среднезернистые косослоистые песчаники суурйыэской пачки, насыщенные более крупными обломками и даже целыми створками беззамковых брахиопод, а в районе Тоолсе, Азери-Сака и западнее Нарвы — брахиоподовый «конгломерат».

Суурйыэская пачка

В западной части выхода от полуострова Пакри до реки Валгейыги она представлена в основном средне- и разнозернистыми песчаниками, в которых часто встречаются мелкие обломки тонкостенных створок беззамковых брахиопод, а также отдельные целые створки. Это так называемый детритовый слой (рис. 1). В восточной части выхода (восточнее реки Валгейыги) встречаются средне- и мелкозернистые песчаники, содержащие створки беззамковых, брахиопод и их обломки. Скопление их образует брахиоподовый «конгломерат», который прослеживается в подошве пачки от Тоолсе до Онтика и восточнее (Валасте, Пяйте). В песчаниках обнаруживаются отдельные тонкие горизонтальные волнистые прослойки коричневого аргиллита.

Так как в сууримыэской пачке в основном встречаются средне-и разнозернистые песчаники и лишь в подчиненном количе-





стве попадаются мелко- и среднезернистые пелитистые и алевритистые песчаники, то преобладающими являются песчаные фракции. Крупнозернистая песчаная фракция (0,5—1,0 мм) составляет до 28% от веса всей породы, среднезернистая фракция (0,25—0,5 мм) от 0,2 до 79,5% и мелкозернистая фракция (0,1—0,25 мм) от 3,9 до 75,0%. Содержание крупноалевритовых частиц колеблется от 0,2 до 37,1%, мелкоалевритовых частиц от 0,2 до 8,9% и пелитовых частиц до 8,8% (рис. 3 и 8).

В образцах средний диаметр зерен, вычисленный по методу квартиллей, колеблется от 0,09 до 0,28 мм.

Зерна мелкопесчаной фракции несчаников суурйыэской пачки обычно средне- и хорошо окатаны. Коэффициент окатанности колеблется от 1,5 до 2,6 (средний 2,0). Распределение коэффициента окатанности зерен мелкопесчаной фракции песчаников суурйыэской пачки приведено на рис. 4.

Слагающий песчаники обломочный материал хорошо отсортирован. Коэффициент сортировки колеблется от 1,2 до 2,2 (рис. 5). Средний коэффициент сортировки 1,6.

Суурйыэская пачка сложена кварцевыми песчаниками. Кварц составляет от всей породы 92—100%, ортоклаз до 4,5%, микроклин 0,5% и мусковит до 2,8%. Содержание минералов тяжелой фракции незначительно. Они составляют лишь 0,07-1,17% от веса крупноалевритовой фракции породы. Во всех образцах встречаются окислы и гидроокислы железа (гематит и лимонит), содержание которых достигает до 84% от веса тяжелой фракции. Поскольку они имеют аутигенное происхождение, то при вычислении процентного содержания отдельных минералов тяжелой фракции они исключаются. В тяжелой фракции из рудных минералов встречаются также ильменит и магнетит; их содержание составляет от 5,3 до 64,2%. Кроме того, встречают. ся лейкоксен (0,8-25,5%) и в переменных количествах пирит. При этом в некоторых частях пачки содержание мелкокристаллического пирита может достигать до 20 процентов. Главными прозрачными аллотигенными минералами являются циркон и турмалин. В песчаниках суурйыэской пачки, как и в других породах пакерортского горизонта, преобладает циркон, который составляет 15,6 до 57,4% от веса тяжелой фракции. Содержание турмалина колеблется от 3,8 до 23,2%. В тяжелой фракции встречается еще рутил (0,5—3,0%), гранаты (0,1—19,8%), ам-фиболы (1,9—6,1%), апатит (0,6—5,2%) и единичные зерна анатаза, ставролита, андалузита, титанита, цоизита, клиноцоизита, дистена, барита, хлорита, глауконита, биотита и доломита.

Как видно из вышеизложенного, в песчаниках суурйыэской пачки встречается больше различных минералов тяжелой фракции, чем в подстилающих породах.

Если в западной части выхода от Пакерорта до Ныммевески в косослоистом детритовом песчанике встречаются в основном мелкие обломки створок, размеры которых редко превышают 0,5 мм, то уже в обнажении Ныммевески в нижней части детритового слоя (суурйыэской пачки) появляются и целые створки беззамковых брахиопод. Дальше на восток в месторождениях Тоолсе и Азери распространен брахиоподовый «конгломерат». В нем преобладающими являются мелкие и сильно раздробленные обломки створок, но наряду с ними встречаются и целые створки. Промышленный интерес представляет детритовый слой в районе Иру и Маарду, а промышленные запасы фосфорита выявлены у Тоолсе, Азери, Сака и Нарьы.

Химический состав детритовых песчаников и брахиоподового «конгломерата» приведен в таблице, из которой явствует, что основную часть породы составляют SiO₂ и компоненты, входящие в состав фосфатных створок оболид (P₂O₅, CaO, CO₂, F). На долю остальных компонентов приходится от 2 до 11%. Из них полуторные окиси составляют до 9% (обычно около 2—3%).

Песчаники суурйыэской пачки слабо сцементированы глинистым материалом, но местами встречаются и крепкосцементированные разности с карбонатным и железистым (пирит, гидроокислы и окислы железа) цементом (Нарва), а также тонкие пленки из фосфатного вещества. Цемента обычно мало и по типу он является контактовым (соприкосновения), корковым и поровым. Верхние слои суурйыэской пачки в западной части выхода сцементированы мелкокристаллическим марказитом и пиритом.

По всей вероятности, образование пиритового прослоя произошло во время раннего диагенеза песков, когда на них уже отлагались пелитовые илы, как это предполагала Е. Тихомирова (1960). Разложение органического вещества вызвало релукцию реакционноспособного железа. Последнее реагировало с ионом S²- образованием моносульфида. Миграция исходных продуктов первичных образований пирита, по аналогии с современными осадками, происходила, по-видимому, в форме коллоидной смеси гидротроилита и мельниковита. В верхней части песков существовала восстановительная среда и благоприятные условия для кристаллизации сульфидов железа в виде марказита и пирита. При этом сульфиды железа образовали цемент, энергично замещающий обломочные зерна (корродирование зерен кварца). Как правило, количество пиритового цемента увеличивается в сторону вышезалегающего аргиллита. Пиритный прослой имеет очень невыдержанное пространственное распространение. Мощность этого прослоя очень изменчива и колеблется от 0 до 30 см.

Текстура песчаников суурйыэской пачки в основном косослоистая и косоволнослоистая. Косая слоистость встречается как в западной части выхода, где распространяются детритовые песчаники, так и в восточной части выхода в брахиоподовых «конгломератах» и детритовых песчаниках. Местами слоистость неясно выражена, а в восточной части выхода в верхней части пачки встречается даже горизонтальная слоистость. Слоистость проявляется скоплением и ориентировкой створок беззамковых брахиопод и их обломков на плоскостях наслоения.

Нижняя граница пачки всегда резкая. В западной части выхода детритовый слой залегает на размытой поверхности мелкозернистых песчаников маардуской пачки. В обнажении Ныммевески в подошве суурйыэской пачки уже появляется брахиоподовый «конгломерат», который встречается и дальше на восток. У Тоолсе и Кальви брахиоподовый «конгломерат» залегает на размытой поверхности алевролитов тискреской свиты, а южнее и в районе Азери--Пуртсе-Сака на размытой поверхности подстилающих мелкозернистых песчаников маардуской пачки. Восточнее Сака песчаники, и местами тонкие линзы брахиоподового «конгломерата» залегают на неровной, с трещинами и карманообразными углублениями, поверхности алевролитов тискреской свиты. На поверхности тискреєкой свиты встречаются гальки с различным составом: 1) Гальки из подстилающих тискреских алевролитов (Орасоя).

2) Гальки из мелкозернистого песчаника с обломками створок беззамковых брахиопод (Нарва, Утрия). Эти гальки представляют собой окатанные обломки песчаников, образовавшихся, по всей вероятности, в маардуское время.

3) В Валасте и Сака найдены гальки брахиоподового «конгломерата», которые состоят из зерен кварца и толстостенных створок беззамковых брахиопод.

4) Часто можно найти хорошо окатанные гальки из песчаника суурйыэской пачки (Орасоя, Ору).

5) Фосфоритные гальки. Они встречаются только в тех местах, где распространяется брахиоподовый «конгломерат». Эти гальки образовались в результате разрушения и окатывания обломков песчаников суурйыэской пачки под воздействием волн.

6) Редко встречаются гальки из зерен кварца мелкопесчаной размерности, в которых цементом является мелкокристаллический пирит (Пяйте) или карбонаты (Валасте).

Верхняя граница суурйыэской пачки в западной части выхода резкая. На косослоистых детритовых среднезернистых песчаниках, верхняя часть которых сцементирована пиритом и на поверхности которых встречаются знаки ряби, залегают компактные аргиллиты. Начиная с обнажения Ныммевески, верхняя граница не так резко выражена. На песчаниках с обломками и целыми створками беззамковых брахиопод залегает помплекс чередующихся в разрезе алевролитов и аргиллитов, в которых иногда можно обнаружить створки беззамковых брахиопод. Поверхность перерыва наблюдается только в обнажении Орасоя. В буровых скважинах эту границу выделить труднее.

Нижняя граница сравнительно легко различается по отличию в литологическом составе пород суурйыэской и нижележащей пачки или свиты. Проведение верхней границы в западной части выхода также не представляет трудности. Но в восточной части выхода пачки эту границу можно определить лишь условно.

Орасояская пачка

Распространяется она только в восточной части выхода от р. Валгейыги (Ныммевески) до Орасоя (рис. 1).

Характерным для пачки является чередование прослоев алевролитов и аргиллитов. В разрезе преобладают желтоватосерые крупные песчанистые алевролиты. Местами встречаются также алевролиты, песчаные алевролиты и мелкозернистые алевритовые песчаники.

В алевролитах пачки крупноалевритовая фракция (0,1-0,05 мм) составляет от 47,3 до 87,4%, мелкоалевритовая фрак-

5 Труды по геологии



Рис. 9. Поле сосредоточения нарастающих кривых орасояской пачки.

ция (0,05—0,01 мм) от 1,5 до 21,4% и пелитовые частицы до 7%. Песчаных зерен встречается от 4 до 40% от всей массы породы (рис. 3). Средний диаметр зерен в образцах алевролитов и песчаников орасояской пачки колеблется незначительно от 0,07 до 0,11 мм, что указывает на однородность гранулометрического состава пород (рис. 9). Средний диаметр зерен алевролитов пачки равен 0,08 мм.

В песчаниках пачки преобладает мелкопесчаная фракция (0,1—0,25 мм), которая составляет 51—62% от веса всей породы, более крупных песчаных зерен встречается до 3,5%. Содержание крупноалевритовой фракции колеблется от 30 до 43% и мелкоалевритовой фракции от 2 до 4%. Пелитовых частиц встречается только до 1,5%.

Зерна в песчаных фракциях в алевролитах и песчаниках хорошо и средне окатаны, при этом трудно выявить какиенибудь закономерности. Коэффициент окатанности колеблется от 1,3 до 2,6 (средний 1,8). Распределение коэффициента окатанности зерен мелкопесчаной фракции алевролитов и песчаников орасояской пачки приведен на рис. 4.

Обломочный материал, слагающий алевролиты и песчаники,

хорошо отсортирован. Коэффициент сортировки колеблется от 1,2 до 1,9 (рис. 5). Средний коэффициент сортировки 1,4,

В орасояской пачке встречаются кварцевые и кварцевополевошпатовые алевролиты и песчаники. Содержание кварца 73-99%, полевых шпатов 0,2-26%. В легкой фракции кроме названных минералов встречается слюда (мусковит). Весовое содержание тяжелой фракции — 0,04—0,12% от крупноалевритовой фракции. В обнажении Ныммевески в одном образце из нижней части пачки содержание тяжелой фракции составляет 17% за счет мелкокристаллического пирита. Гематит и лимонит составляют 11-76% от тяжелой фракции. Из рудных минералов встречаются ильменит и магнетит. Содержание их 3-54% от тяжелой фракции, не считая окислов и гидроокислов железа. Прозрачные аллотигенные минералы представлены цирконом (4-40%), турмалином (17-30%), рутилом (3-6%), гранатами (0,5-2,5%). Встречаются еще единичные зерна амфиболов, пироксенов, силлиманита, хлорита, апатита, анатаза, ставролита, барита и биотита.

В алевролитах орасояской пачки спорадически встречаются отдельные фосфатные тонкостенные створки беззамковых брахиопод и их обломки. Содержание их незначительное и не представляет промышленного интереса.

Химические анализы алевролитов орасояской пачки характеризуются большим содержанием SiO₂, малым содержанием P₂O₅ и полуторных окислов (таблица).

Алевролиты слабо сцементированы глинистым материалом. Цемент типа соприкосновения. Местами в виде гнезд встречается мелкокристаллический пиритный цемент и шаровидные конкреции пирита.

Слоистость алевролитов слабо выражена. Горизонтальная слоистость пород пачки выражается чередованием горизонтальных прослоев алевролитов и аргиллитов.

Нижняя граница орасояской пачки неясна. На детритовых косослоистых песчаниках суурйыэской пачки залегают алевролиты, которые чередуются с прослоями аргиллита. Только в обнажении Орасоя можно наблюдать резкую поверхность перерыва со следами размыва, на которой залегают раздробленные куски прослоя аргиллита. Верхнюю границу пачки принято проводить по подошве компактных аргиллитов.

Об условиях накопления отложений пакерортского горизонта

На основе вышеизложенных данных и карты фаций пакерортского времени (Мянниль, 1966) можно сделать некоторые выводы об условиях образования осадков в раннетремадокском Балтийском бассейне.

5*



Рис. 10. Распределение среднего гранулометрического состава пород тискреской свиты и юльгазеской, маардуской, суурйыэской и орасояской пачек. (ххх тискреская свита; — . — . юльгазеская пачка; — — суурйыэская пачка; маардуская начка; — орасояская пачка).

Разный литологический состав пород отдельных частей Северо-Эстонского разреза, наличие нескольких поверхностей размыва и базального конгломерата позволяют выделить три стадии (этапа) в развигии морского бассейна пакерортского времени. На это обратили внимание уже Т. Давыдова и Ц. Гольдштейн (1960).

Как свидетельствуют сохранившиеся осадки, которые мы объединяем в юльгазескую пачку, в первой стадии развития бассейн был мелководный с довольно спокойным гидродинамическим режимом. Берега этого бассейна были сложены нижнекембрийскими осадочными породами (в основном песчаниками, алевролитами и глинами). При трансгрессии раннетремадокского моря эти породы разрушались, смывались и переотлагались. В береговой зоне образовался местами базальный конгломерат, единичные гальки и глыбы которого при продвижении береговой линии были захоронены в осадках. Отлагались в основном горизонтальнослоистые и местами косослоистые кварце-



Рис. 11. Генетическая диаграмма Л. Рухина (qMa — средний размер зерен; qo — коэффициент сортировки).

 поле песков, отложенных при поступательном движении воды (течения); II — поле песков, отложенных при сильных колебательных движениях воды; III — поле песков, накапливающихся на дне морей при слабых колебательных движениях воды; IV — эоловые пески; V — поле недостоверности.

(● образцы тискреской свиты; ▲ образцы юльгазеской пачки; ■ образцы маардуской пачки; + образцы суурйыэской пачки; ○ образцы орасояской пачки).

вые алевриты. На образование отложений юльгазеской пачки из материала подстилающих алевролитов тискреской свиты указывает однородность их среднего гранулометрического состава (рис. 10). При этом в алевролитах юльгазеской пачки содержание пелитовых частиц меньше, чем в алевролитах тискреской свиты. Это вполне естественно, так как при переотложении тонкоотмученные частицы выносились. Этим объясняется и лучшая сортированность алевролитов юльгазеской пачки (рис. 5) по сравнению с породами тискреской свиты (Лоог, 1964). Обломочный материал юльгазеской пачки и тискреской свиты имеет почги одинаковый минералогический состав, а также и степень окатанности (рис. 4).

На генетической диаграмме Л. Рухина (рис. 11) точки, соответствующие изученным образцам юльгазеской пачки, рас-

полагаются в основном в поле пород, которые накапливаются на дне морей при слабых колебательных движениях воды. Образцы, взятые из слоев с неясновыраженной косослоистостью, падают в поле пород, которые накапливаются в условиях сильных колебательных движений воды.

В конце первой стадии развития бассейна произошло кратковременное поднятие и отложения раннетремадокского моря были частично денудированы.

В Северной Эстонии отложения второй стадии развития раннетремадокского моря залегают трансгрессивно на алевролитах тискреской свиты или на алевролитах юльгазеской пачки (рис. 1). В тех местах, где песчаники маардуской пачки залегают на сцементированных алевролитах тискреской свиты, в прибрежной зоне образовался базальный конгломерат. Гальки конгломерата состоят в основном из материала подстилающей тискреской свиты. Встречаются еще отдельные гальки из материала юльгазеской и маардуской пачки. Отложения этого цикла осадконакопления более грубозернисты, чем отложения первого цикла (рис. 11) и хуже отсортированы (рис. 5). Это указывает на то, что в бассейн был в малом количестве занесен и новый обломочный материал. Это подтверждает и минералогический состав пород. В песчаниках, кроме обломочного материала, который является характерным для подстилающих пород, встречаются зерна кварца с точечными включениями, а также больше минералов тяжелой фракции.

На неоднократное переотложение обломочного материала указывает и лучшая окатанность обломочных зерен мелкопесчаной фракции отложений второй стадии по сравнению с окатанностью обломочного материала той же фракции подстилающих пород (рис. 4).

Как выясняется с рисунка 11 на генетической диаграмме Л. Рухина, точки, отмечающие образцы песчаников маардуской пачки, падают в основном в поле пород, которые накапливаются на дне морей при слабых колебательных движениях воды. Только часть точек, соответствующих образцам из косослоистых серий насыщенных створками беззамковых брахиопод (брахиоподовые «конгломераты») располагается в поле пород, которые накапливаются в условиях сильных колебательных движений воды.

Из всего вышеизложенного выясняется, что маардуская пачка (вторая стадия осадконакопления) образовалась в мелководном бассейне с относительно спокойным гидродинамическим режимом; здесь осаждались алевриты и пески, а местами также пелитовые илы. В этом мелководном бассейне обитали беззамковые брахноподы, которые строили свои створки из фосфатов кальция.

Накопления створок беззамковых брахиопод не представляют прижизненных сообществ. На это указывает и то, что брюшные и спинные створки распределены неравномерно и рядом встречаются отдельные створки разных видов беззамковых брахиопод. В пользу предположения, что мелководный раннетремадокский бассейн был густо населен брахиоподами, говорит и довольно большое пространственное распространение брахиоподовых «конгломератов» — ракушников. Они всегда косослоисты (слоистость незаметна только в тех местах, где в породе преобладают уже створки). Так как косая слоистость связана со значительными движениями воды и чаще всего с небольшими глубинами, то накопление створок происходило в прибрежной зоне мелководного бассейна, где на перераспределение и транспорт обломочного материала влияло также и волнение. На подвижный характер среды осадконакопления указывает как то, что часто створки отсортированы и расположены на плоскостях слоистости, причем большей частью выпуклостью вверх, так и наличие в породе плоских фосфоритных галек.

Скопления створок представляют таким образом танатоценоз. Этим объясняется и залегание брахиоподовых «конгломератов» всегда на размытой поверхности подстилающих пород.

Верхняя граница брахиоподового «конгломерата» часто переходная. Мощность конгломерата (фосфоритного пласта) зависит от микрорельефа дна, поскольку во впадинах мог накопляться относительно более мощный слой. Мошность линз «конгломерата» и их пространственное распространение зависит и от других причин. Вероятно, не все участки дна бассейна прогибались с одинаковой интенсивностью и одновременно. Также не во всех частях бассейна были оптимальные условия для обильного распространения беззамковых брахиопод.

В конце второй стадии осадконакопления происходило кратковременное поднятие морского дна в районе нынешнего североэстонского глинта. Образовавшиеся осадки были частично уничтожены. Осадки следующей, третьей стадии развития бассейна залегают на размытой неровной поверхности подстилающих пород (рис. 1). В районах, где осадки третьей стадии развития залегают на слабосцементированных песчаниках маардуской пачки (т. е. на осадках второй стадии), базальный конгломерат не встречается. В местах, где породы следующей стадии залегают на алевролитах тискреской свиты, встречаются отдельные гальки из алевролитов тискреской свиты и гальки из песчаников уничтоженной маардуской пачки.

В начале третьей стадии развития раннетремадокского моря отлагались в основном косослоистые среднезернистые, а местами и разнозернистые и мелкозернистые пески, содержащие створки беззамковых брахиопод (суурйыэская пачка). Накоп-
ление этих осадков происходило в прибрежной части мелководного бассейна, где важным фактором являлось действие волн и течения (рис. 11). При этом более мелкие частицы разрушаємой подстилающей породы были отнесены дальше от берега, в более отдаленные части мелководного бассейна. На переотложение обломочного материала указывает и лучшая окатанность обломочных зерен мелкопесчаной размерности по сравнению с зернами подстилающих пород (рис. 4). При этом обломочный материал суурйыэской пачки более грубозернистый (рис. 10 и 11). Это указывает и на поступление нового более грубозернистого обломочного материала, чем объясняется и то, что в тяжелой фракции песчаников суурйыэской пачки преобладают устойчивые минералы, но встречаются и отдельные зерна андалузита, дистена, ставролита, титанита и апатита. Присутствие последних свидетельствует о том, что в области материнских пород были распространены и метаморфические породы. В легкой фракции почти отсутствуют неустойчивые минералы: полевые шпаты, слюда и карбонаты.

Как указано выше, в начале третьей стадии развития раннетремадокского моря в западной части выхода отлагались косослоистые среднезернистые или разнозернистые пески. Накопление этих песков в прибрежной части моря подтверждается, кроме косой слоистости, насыщенностью их окатанными обломками створок. Кроме того, на поверхности детритового песчаника встречаются волноприбойные знаки, которые образуются чаще всего в глубинах от 0 до 10—15 метров.

В восточной части выхода песчаники суурйыэской пачки переходят в толщу переслаивания алевролитов и аргиллитов (орасояская пачка).

На накопление обломочного материала алевролитов орасояской пачки в отдаленных от берега частях бассейна при слабых колебательных движениях воды указывает средний гранулометрический состав алевролитов. Последний значительно меньше, чем у песчаников суурйыэской пачки (рис. 11), которые отлагались в прибежной части моря. Обломочный материал орасояской пачки лучше окатан, чем обломочный материал подстилающих пород (рис. 4), а также и хорошо отсортирован (рис. 5).

Вышеприведенные данные и минералогический состав алевролитов указывает на то, что они образовались от материала раннеотложенных осадков, но одновременно происходил и привнос нового обломочного материала с Балтийского щита.

Если во время этой стадии развития бассейна ближе к берегу отлагались пески и алевриты, то в более отдаленных от берега частях мелководного бассейна и в других местах, где господствовал спокойный гидродинамический режим, накоплялись пелитовые илы.

ЛИТЕРАТУРА

- Давыдова Т. Н., Гольдштейн Ц. Л., Генезис осадков и палеогеография начала ордовика северной части Советской Прибалтики. Междун. геол. конгресс, XXI сессия. Докл. сов. геологов. Проблема 12. Региональная палеогеография. М., 1960.
- Лоог А. Р., О литологии тискреской свиты. В сб. Литология палеозойских отложений Эстонии. Таллин, 1964.
- Мююрисепп К. К., Характеристика нижней границы пакерортского горизонта от мыса Пакерорт до реки Сясь. Тр. Ин-та геол. АН Эст. ССР, 3. 1958.
- Мянниль Р. М., История развития Балтийского бассейна в ордовике. Изд. Валгус, Таллин, 1966. Некрасов Б. А., Эофитоновый, ижорский (фукоидный) и оболовый песча-
- ники Ленинградской области Бюл. Моск. о-ва испыт, природы. Отд.
- геол., т. XVI, (2), 1938. Тихомирова Е. С., К вопросу о геохимической подвижности элементов при образовании сульфидных конкреций в сланценосных отложениях Волжского и Прибалтийского бассейнов. Докл. АН СССР. т. 135. № 6. 1960.

Loog, A. Pakerordi lademe litostratigraafilisest liigestusest avamusel. VII Eesti Loodusuurijate päeva ettekannete teesid. Tartu, 1964.

PAKERORDI LADEME LIIVA-ALEUROLIIDI KIHTKONNA LITOLOOGIAST AVAMUSEL

A. Loog

Resümee

Pakerordi lademes esineb liivakive, aleuroliite, savisid ja argilliite. Ülgase $(A_{II}U)$, maardu $(A_{II}M)$, suurjõe $(A_{II}S)$ ja orasoja $(A_{II}O)$ kihistikud koosnevad liivakividest ja aleuroliitidest (joon. 1).

Ülgase kihistikus esinevad peamiselt horisontaalkihilised jämedad aleuroliidid (joon. 2 ja 3). Neil lasuvad maardu kihistiku horisontaal- ja kallakkihilised peeneteralised liivakivid (joon. 7), milles on rohkesti puudulukuliste käsijalgsete fosfaatseid kaasi. Suurjõe kihistik koosneb kallakkihilistest keskmise- ja segateralistest liivakividest (joon. 8), milles esineb käsijalgsete kaante murdosi. Orasoja kihistikus on valdavad horisontaalkihilised jämedad aleuroliidid (joon. 9).

Pakerordi lademe aleuroliitide ja liivakivide mineraloogiline koostis on üsna ühtlane. Esinevad peamiselt kvartsaleuroliidid ja -liivakivid, millede peenliiva fraktsiooni terad on keskmiselt ja hästi ümardatud (joon. 4). Aleuroliidid ja liivakivid on hästi sorteeritud (joon. 5) ja enamikus nõrgalt tsementeerunud. Tsemendi moodustavad savimineraalid ja ka karbonaadid, püriit ning fosfaatne material.

Puudulukuliste käsijalgsete fosfaatsete kaante kuhjatised moo-

dustavad maardu ja suurjõe kihistikus tööstuslikke fosforiidimaardlaid.

Pakerordi lademe aleuroliidid ja liivakivid kujunesid madalveelises basseinis varemkujunenud setete korduva ümbersettimise tulemusel (joon. 10 ja 11), kuid basseini kanti ka uut purdmaterjali. Basseini arengus võib eristada kolme staadiumi.

ON THE LITHOLOGY OF THE SAND-ALEUROLITES STRATA OF THE PAKERORT STAGE AT THE OUTCROP

A. Loog

Summary

The Ulgase member $(A_{II}U)$ chiefly consists of horizontally laminated coarse-grained aleurolites, the Maardu member $(A_{II}M)$ — of horizontally and obliquely laminated fine-grained sandstones, the Suurjõe member $(A_{II}S)$ — of obliquely laminated medium- and inequigranular sandstones, the Orasoja member $(A_{II}O)$ — of horizontally laminated coarse-grained aleurolites. The mineralogical composition of the aleurolites and sandstones of the Pakerort stage is uniform and they chiefly consist of quartz aleurolites and standstones. The quartz grains are well- and medium-rounded. The aleurolites and sandstones are well sorted and dominantly slightly cemented with clay-minerals, carbonates, pyrite and calcium phosphate.

In the sandstones and aleurolites of the Pakerort stage there are phosphatic valves and fragments of brachiopods. The lenticular accumulations of phosphatic valves and fragments of brachiopods, the so-called brachiopod conglomerates, constitute the industrial occurrence of phosphorite.

The aleurolites and sandstones of the investigated members were formed in the shallow sea basin as products of redeposition of previously deposited sandstones. The clastic material was carried into the basin from the Baltic shield.

One may distinguish three cycles of sedimentation in the development of the basin.

оглавление

среднедевонских отложений Эстонии K. Utsal. Eesti keskdevoni savimineraalide röntgenograafilisest uurimi- sest. Resümee	3 30 31
K. Utsai. Eesti keskdevoni savimineraalide rontgenograafilisest uurimi- sest. Resümee	30 31
sest. Resumee	31
K lite al About the X-ray Investigation of the Middle Devonian Clay	31
Minerals in Estonia Summary	
К. Утсал. Исследование минерального состава поверхностей скольжения	
глинистых пород среднего девона Эстонской ССР с помощью ди-	
фрактометрического анализа, ,	33
K. Utsal. Eesti NSV keskdevoni savikivimite nihkepindade mineraloogilise	
koostise uurimine difraktomeetrilisel meetodil. Resümee	38
K. Utsal. The Diffractometric Investigation of the Mineralogical Composi-	
the ESSP Summary	38
К Утсал Исследование микрослоистости глинистых пород лифракто-	00
метрическим методом	40
K. Utsal. Savikivimite mikrokihilisuse uurimisest difraktomeetrilisel meeto-	
dil. Resümee	43
K. Utsal. About the Investigation of Microlamination of Argillaceous Rocks	
with Diffractometric Method. Summary	44
К. УТСАЛ. Переоборудование стандартной рентгеновской камеры РКП-572 ми вля измония стандартной рентгеновской камеры	45
K Ults al Standardeo röntgenkaamera DK 1.573 mm kohandamisest savi-	40
mineraalide uurimiseks Resümee	47
K. Utsal, On the Adaption of the Standard X-ray Chamber PKA-57,3 mm	
for the Investigation of Clay Minerals. Summary	48
А. Лоог. О литологии песчано-алевролитовой толщи пакерортского го-	1
ризонта на полосе выхода.	49
A. Loog. Pakerordi lademe liiva-aleuroliidi kihtkonna litoloogiast avamusel.	72
Resumee	13
Stage at the Outerop Summary	74

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА ТРУДЫ ПО ГЕОЛОГИИ ЭСТОНСКОЙ ССР

I. (Уч. зап. ТГУ № 75). А. Рыымусокс. Академик Ф. Б. Шмидт основатель геологии Эстонии. — А. Рыымусокс. Strophomenoidea ордовика и силура Эстонии I. Род Sowerbvella Jones. — А. Ораспыльд. Некоторые представители надсемейства Orthacea из берхнего ордовика Эстонии. — Р. Мянниль. Новые представители рода Hoplocrinus из среднего ордовика Эстонии. — Х. Тедер. О термолюминесценции карбонатных пород верхнего ордовика Эстонии. — Э. Лыокене. Геоморфология северной части Сакалаской возвышенности. — К. Каяк. Геология долины реки Вяйке-Эмайыги.

 (Уч. зап. ТГУ № 153). А. Рыымусокс. Некоторые брахиоподы из ордовика Эстонии. — А. Ораспыльд. О некоторых текстурах карбонатных пород харьюской серии (верхний ордовик) в Эстонии. III. (Уч. зап. ТГУ № 168). Х. Вийдинг. Некоторые методические во-

III. (Уч. зап. ТГУ № 168). Х. В ийдинг. Некоторые методические вопросы литолого-минералогического анализа песчано-алевритовых пород Прибалтики. — Э. Лауенкрапча. К вопросу о методике исследования терригенной части каменноугольных отложений в пределах северо-западной части Польско-Литовской впадины. — В. Василяускас. К вопросу выявления минералогического состава швянтойской и тартуской свит девона Литвы. — Ю. Паап. Колебания литолого-минералогического состава песчаников девона Эстонии на фоне косослоистой текстуры. — А. Тамме. О некоторых диа- и эпигенетических явлениях в среднедевонских отложениях Эстонии. — А. Раукас. Опыт применения минералогического анализа при исследовании четвертичных отложений Эстонии. — В. Рясина-Каждан. Зависимость минералогического состава и закономерности его распределения от гранулометрии и фациального типа современных аллювиальных отложений (на примере р. Волги). — Резолюция первого семинара минералого Прибалтики.

IV. (Уч. зап. ТГУ № 213). Е. Lõokene. Allikalubja levik ja iseloom Haanja kõrgustikul — Е. Lõokene. Allikasetete levik ja iseloom Otepää kõrgustikul.

УДК 552.52; 548.734; 551.734.3

О рентгенографическом исследовании глинистых минералов среднедевонских отложений Эстонии.

Утсал К. Р.

Ученые записки Тартуского государственного университета. вып. 221. Труды по геологии V. 1968 (Рез. эст., англ.), стр. 3-32

В первом разделе статьи излагается методика рентгенографического анализа глинистых минералов из среднедевонских отложений Эстонии. Во втором разделе приводится минералогия глин в среднедевонских отложениях по отдельным горизонтам и подгоризонтам. Исследования более 1500 образцов показали, что доминирующим глинистым минералом является диоктаэдрическая гидрослюда политипа 1 Md. Каолинит присутствует в обиляи (до 50%) только в буртниекских слоях тартуского горизонта. В остальных горизонтах среднего девона он встречается как примесь или вообще отсутствует Каолинит связан более песчаными породами, а хлорит обнаружен в небольшом количестве в карбонатных породах наровского горизона и в арукюласких слоях тартуского горизонта. Характерными глинистыми минералами в нижней части нарокского горизонта являются неупорядоченные. (реже тенденцией к упорядоченному) смешанно-слойные образования типа монтмориллонит-хлорит, ранее не описанные в Эстонии. Табл. 2. Рис. 10. Библ. 26 назв.

УДК 552.52; 548.734

2

Исследование минерального состава поверхностей скольжения глинистых пород среднего девона Эстонской ССР с помощью дифрактометрического анализа.

Утсал К. Р.

Ученые залиски Тартуского государственного университета, вып. 221. Труды по геологии V, 1968 (Рез. эст., англ.), стр. 33—39.

Излагается возможность исследования минерального состава поверхностей скольжения глинистых пород на дифрактометре УРС-50 ИМ. Показано, что на плоскости скольжения количества каолинита больше, чем внутри породы и пластинки каолинита по размеру превышают размеры гидрослюды. Рис. 4. Библ. 1 назв. Исследование микрослоистости глинистых пород дифрактометрическим методом.

Утсал К. Р. Ученые записки Тартуского государственного университета, вып. 221, Труды по геологии V, 1968 (Рез. эст., англ.), стр. 40-44.

Разрезы, приготовленные параллельно к слоистости глинистых пород, дают на дифрактограмме сильные базальные рефлексы OOl, а небазальные рефлексы почти отсутствуют. Если второй разрез породы вырезать перпендикулярно к первому, то сиятые с этой поверхности дифрактограммы характеризуются проявлением сильных небазальных рефлексов. Глинистые породы, не имеющие слоистости, дают во всех разрезах однообразные дифрактограммы. Рис. 2.

УДК 552.52; 548.733

Переоборудованиє стандартной рентгеновской камеры РКД-57,3 мм для изучения глинистых минералов.

Утсал К. Р. Ученые записки Тартуского государственного университета, вып. 221, Труды по геологии V, 1968 (Рез. эст., англ.), стр. 45-48.

Описывается переоборудование стандартной рентгеновской камеры РКД-57,3 мм для исследования глинистых минералов при малых углах отражения. При помощи нового коллиматора и ловушки удалось при FeK излучении регистрировать рефлексы до 30 Å Рис. 1. Библ. 4 назв.

УДК 552.513.1(474.2)

О литологии песчано-алевролитовой толщи пакерортского горизонта на полосе выхода. Лоог А., Ученые записки Тартуского государственного университета, вып. 221, Труды по геологии V, 1968, (рез. эст., англ.), стр. 49—74.

Дается литологическая характернстика (гранулометрический и минералогический состав, текстуры и структуры) песчано-алевролитовой толщи пакерортского горизонта на полосе выхода. Встречаются в основном кварцевые алевролиты и песчаники. Характерной особенностью их является содержание фосфатных створок беззамковых брахиопод. скопления которых (ракушники) образуют местами промышленные месторождения оболовых фосфоритов. Табл. 1. Рис. 11. Библ. 7 назв.

Замеченные опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
41	11 снизу	d == 1,83 A°	1,82 A°
43	15 снизу	tekkib	tekib
43	8 снизу	difraktgramm	difraktogramm
23	7 снизу	фракицях	фракциях
65	25 сверху	помплекс	комплекс

Заказ № 4576