# TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

ALUSTATUD 1893. a.

VIНІК 286 ВЫПУСК

ОСНОВАНЫ в 1893 г.

# TÖID GEOLOOGIA ALALT ТРУДЫ ПО ГЕОЛОГИИ VI



TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED ученые записки ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS VIHIK 286 ВЫЛУСК ALUSTATUD 1893. a.

ОСНОВАНЫ В 1893 Г.

# TÖID GEOLOOGIA ALALT ТРУДЫ ПО ГЕОЛОГИИ

#### Redaktsioonikolleegium:

A. Rõõmusoks (esimees), A. Oraspõld ja A. Loog (toimetaja)

#### Редакционная коллегия:

А. Рыымусокс (председатель), А. Ораспыльд и А. Лоог (редактор)



#### труды по геологии VI

На русском, эстонском и английском языках Тартуский государственный университет, ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 18 Ответственный редактор А. Лоог Корректоры Н. Чикалова, М. Райсма, О. Мутть

Сдано в набор 15/IV 1971 г. Подписано к печати 14/X 1971 г. Печ. листов 12,5+2 вклейки. Учетн.-издат. листов 14,1. Тираж 500 экз. Бумага фабрики «Кохила», типографская № 2. 60×90. 1/16. МВ 07523. Зак. № 2347. Типография им. Ханса Хейдеманна, ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 17/19. III. Цена 1 руб. 30 коп.

## О ТЕХНИКЕ И МЕТОДИКЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ РЕНТГЕНОВСКИМИ МЕТОДАМИ

#### К. Утсал

Исследования глинистых и других минералов проводились главным образом на дифрактометре УРС-50 ИМ и, реже, на ДРОН-1. Кроме того, характерные разновидности минералов дополнительно исследовались фотометодом в рентгеновских ка-

мерах РКД-57,3 мм и реже РКУ-114,6 мм.

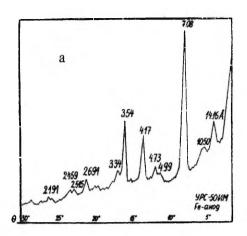
При фотометоде применялось  $Fe_K$  неотфильтрованное излучение, а при дифрактометрическом анализе отфильтрованное  $Cu_{K^{-}}$ ,  $Fe_{K^{-}}$  и  $Co_{K^{-}}$ излучение. Так как многие исследованные образцы содержали много соединений железа, то обычно используемое в практике дифрактометрии медное излучение не дало дифракционной картины высокого качества. Причиной этого является то, что длина волны медного излучения находится ниже края  $K_{\alpha}$ -абсорбции для железа и, следовательно, в соединениях железа и их смесях с глинистыми минералами возникает сильная вторичная рентгеновская флуоресценция, вызывающая вуаль на рентгенограмме и высокий фон на дифрактограммах, полученных на дифрактометрах УРС-50 ИМ. На рис. la,  $\delta$  и  $\delta$  приведены три дифрактограммы одного ориентированного препарата, снятые с  $Fe_{K^{\alpha}}$ -,  $Co_{K^{\alpha}}$ - и  $Cu_{K^{\alpha}}$ - излучением. Поэтому излучение выбиралось в зависимости от химического состава минералов.

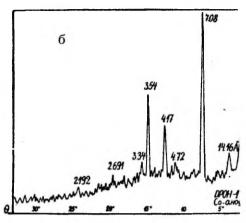
При исследовании окислов и гидроокислов железа на дифрактометре ДРОН-1 обычно использовалось характерное кобальтовое излучение. Окислы железа до некоторой степени сами являются в этом случае β-фильтром; железная фольга толщи-

ной 0,015 мм практически гасит все β-излучения.

## О структуре и классификации глинистых минералов

Большая часть глинистых минералов является слоистыми силикатами. Они состоят из тетраэдрических и октаэдрических слоев.





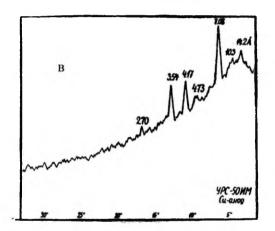


Рис. 1. Дифрактограммы с одного и того же ориентированного препарата, но снятые с разными анодами, а —  $\mathrm{Fe}_{\mathrm{K}\alpha}$  -излучение; б —  $\mathrm{Co}_{\mathrm{K}\alpha}$  -излучение и b —  $\mathrm{Cu}_{\mathrm{K}\alpha}$  -излучение.

Тетраэдрический слой образуется кремне-кислородными тетраэдрами. В каждом тетраэдре атом кремния одинаково удален от четырех атомов кислорода или гидроокислов, расположенных в форме тетраэдра с атомом кремния в центре, чтобы сбалансировать структуру. Кремнекислородные тетраэдры в структуре глинистых минералов сгруппированы таким образом, что они создают гексагональную сетку, которая бесконечно повторяется и образует лист или слой. Тетраэдры обычно располо-

жены так, что все их вершины обращены в одну сторону, а основания лежат в одной и той же плоскости.

Октаэдрический слой образуется структурными единицами, состоящими из двух слоев плотноупакованных кислородов или гидроксилов, в которых атомы алюминия, железа и магния расположены в октаэдрической координации таким образом, что каждый из них находится на равном расстоянии от шести кислородов или гидроксилов. Если в этих положениях находятся атомы алюминия, они заполняют лишь две трети из всех возможных положений, чтобы уравновесить структуру, которая в этом случае является структурой гиббсита  $Al_2(OH)_6$ . При наличин магния заполненными оказываются все положения. Такая структура также является уравновешенной и называется бруситовой. Она характеризуется формулой  $Mg_3(OH)_6$ .

Тетраэдрические и октаэдрические слои могут иметь электрический заряд или быть электрически нейтральными, в зависимости от характера изоморфных замещений в них. Среди возможных многочисленных замещений следует отметить замещение Si на Al в тетраэдрическом слое (монтмориллониты и хлориты) и взаимное замещение Mg, Fe и Al в октаэдрическом слое (монтмориллониты и хлориты). В структуре мусковита, например, замещение Si на Al в тетраэдрах создает электрически отрицательный слой, который уравновешивается положительным ионом K+между тетраэдрическими слоями. Нам кажется, что всякие замещения в октаэдрических слоях более распространены, чем замещение в тетраэдрических слоях.

По значению d(060) можно сделать вывод о заполнении октаэдрического слоя и по характеру заполнения предсказать, является ли исследуемый глинистый минерал ди- или триоктаэдрическим минералом. Именно поэтому, при фотометоде главное внимание было обращено на более точное определение местоположения рефлекса 060 глинистых минералов на рентгенограмме. Реже для этой цели пользовались дифрактометрическим методом. Причиной было то обстоятельство, что по ориентированным препаратам невозможно регистрировать рефлекс 060 глинистых минералов, а изготовить неориентированные препараты для дифрактометрического анализа обычно не удавалось, вследствие малого количества исследуемого чистого материала во фракции <0,001 мм. Кроме того, до настоящего времени не существует надежной методики для приготовления неориентированных препаратов, дающих при дифрактометрическом анализе вполне удовлетворительные рефлексы типа hkl, и особенно 060.

По структурным признакам все исследованные нами глинистые минералы можно классифицировать на следующие основные типы, придерживаясь общепринятой классификации глинистых минералов (Франк-Каменецкий, 1964).

1. Двухслойный пакет или 7 **Å** глинистые минералы (группа каолинитовых минералов).

2. Трехслойный пакет или 10 Å неразбухающие глинистые

минералы (группа гидрослюды).

3. Трехслойный пакет или 10 **Å** разбухающие глинистые минералы (группа монтмориллонитов).

- 4. Структурный тип, состоящий из трехслойного и однослойного пакета или 14 Å глинистые минералы (группа хлоритов).
- 5. Смешанно-слойные образования типа монтмориллонит-гидрослюда и монтмориллонит-хлорит:
  - а) упорядоченные и

б) неупорядоченные.

6. Слоисто-ленточные структуры или группа сепиолитов и

палыгорскитов.

Далее, по заполнению октаэдрического слоя, как сказано раньше, все выше приведенные слоистые структуры можно разделить на диоктаэдрические и триоктаэдрические минералы. Слоистые глинистые минералы, в которых заполнено только две третьих возможных октаэдрических позиций, называются диоктаэдрический, а минералы, у которых заняты все октаэдрические позиции, называются триоктаэдрическими.

Если межплоскостные расстояния d 060 глинистых минералов имеют значение 1,49-1,50Å ( $\pm 0,005$ Å), то мы имеем дело с диоктаэдрическими минералами. Но если значение d 060 колеблется в пределах 1,53-1,55Å ( $\pm 0,005$ Å), то в этом случае минералы являются триоктаэдрическими. Возможно, что имеются и промежуточные (Франк-Каменецкий, 1964), но нами до сих пор

они не установлены.

Исследованными диоктаэдрическими минералами были каолиниты (d  $060=1,486-1,490\text{\AA}$ ), гирдослюды (d  $060=1,496-1,505\text{\AA}$ ), монтмориллониты (d  $060=1,500-1,502\text{\AA}$ ) и смешаннослойные образования монтмориллонит-гидрослюда (d  $060=1,500-1,505\text{\AA}$ ). Триоктаэдрическими являются все исследованные хлориты (d  $060=1,540-1,550\text{\AA}$ ), некоторые монтмориллониты (d  $060=1,536-1,540\text{\AA}$ ), смешанно-слойные образования монтмориллонит-хлоритов (d  $060=1,543-1,546\text{\AA}$ ) и шамозиты (d  $060=1,552-1,558\text{\AA}$ ).

## Дифрактометрический метод

## Переоборудование дифрактометра УРС-50 ИМ для исследования глинистых минералов

Стандартный дифрактометр УРС-50ИМ не приспособлен специально для изучения глинистых минералов. Он плохо регистрирует отражения в области малых углов  $1-5^{\circ}$  вследствие

большого фона. Это связано, главным образом, с рассеиванием первичного пучка рентгеновских лучей в воздухе. К сожалению, самые важные отражения таких глинистых минералов, как монтмориллонит, смешанно-слойный монтмориллонит-хлорит, гидрослюда и др., находятся в этой области.

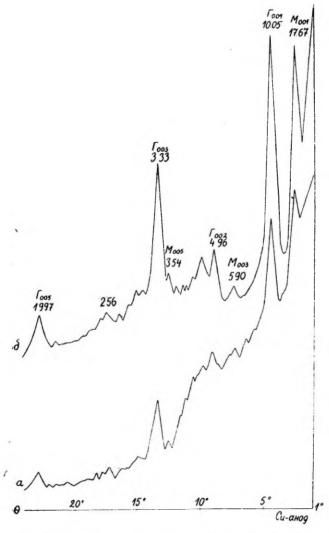


Рис. 2. Дифрактограммы, снятые с одного и того же препарата. а — на стандартном дифрактометре УРС-50 ИМ и б — на снабженном дополнительной диафрагмой перед счетчиком. Препарат обработан глицерином.  $\Gamma$  — гидрослюда, M — монтмориллонит.

Для уменьшения фона в области малых углов нами была пазработана подходящая ловушка перед счетчиком, которая обеспечивает хорошую разрешающую способность дифрактометра. Ловушка состоит из коробки длиной около 10 см и высотой около 4 см. Ширина в сторону счетчика выбрана такая, чтобы ловушку можно было легко прикрепить впереди счетчика. В ту сторону коробки, которая направлена к оси гониометра, вкладывается стандартная каретка с вкладышем 0.25×12 мм. По необходимости можно пользоваться и другими стандартными шелями, входящими в комплекс гониометра. Для этого на конце коробки имеется окно размером 4×12 мм. Юстировка ловушек относительно первичного пучка производится при помощи перемещения коробки с кареткой с вкладышем 0,25×12 мм перед счетчиком и закрепления маленькими винтиками к обойме фильтра. Таким образом, расположение всех деталей дифрактометра остается неизменным, и ловушку можно снимать после ослабления названных винтиков.

На рис. 2 приводятся две дифрактограммы, снятые с одного и того же образца на стандартном дифрактометре (а) и на снабженном вышеописанной дополнительной ловушкой (б).

Благодаря дополнительной системе диафрагмы, в виде ловушки, оказалось возможным фиксирование рефлекса при угле  $\Theta$  (Сик $_{\alpha}$ -излучение) около I градуса, что необходимо для установления смешанно-слойного глинистого материала с d (001) до 50  $\hbox{\sc A}$ 

Для калибровки дифрактометра при малых углах исполь-

Рис. 3. Дифрактограмма α-стеариновой кислоты.

зовали α-стеариновую кислоту, дающую первый сильный рефлекс около 41 Å (рис. 3).

Чтобы более точно определить местоположение пиков на фрактограмме, необходимо снимать их несколько раз. Особенно это необходимо делать при исследовании смешанно-слоистых глинистых минералов типа монтмориллонит-хлорита и монтмориллонит-гидрослюды, которые после обработки образца этилен-гликолем или глицерином и после термической обработки дают небольшое смещение пиков. Для удобства проведения повторных определений дифрактометр был усовершенствован еще и в этом направлении.

Стандартный дифрактометр

УРС-50 ИМ имеет автоматическое выключение моторчика гониометра в пределах поворота образца на 15—85 градусов, но ток на рентгеновской трубке и моторчике самописца не выключается. Кроме того, оперативный пульт с тумблерами для включения и выключения моторчика поворота гониометра, самописца и другие тумблеры находятся в таком месте, куда падает рассеянное рентгеновское излучение. При включении и выключении этих тумблеров рассеянное рентгеновское излучение попадает на руки оператора. Использовать защитные перчатки, предусмотренные в соответствующих инструкциях по технике безопасности при проведении рентгеноструктурного анализа (1964), неудобно, потому что они очень громоздки.

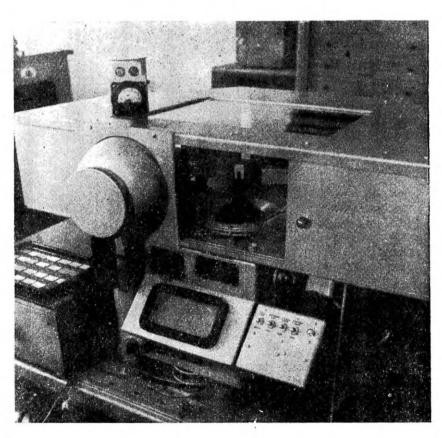


Рис. 4. Пульт управления моторчика гоннометра и самописца с дополнительной кнопкой.

Поэтому электрическая схема дифрактометра УРС-50 ИМ была дополнена автоматикой, и пульт управления с названными тумблерами был перемещен в положение вне сферы рассеянного рентгеновского излучения. Эти дополнения состоят в следующем:

1. В переделке наконечника для выключения микротумблера на гониометре для автоматического выключения моторчика го-

ниометра в пределах углов поворота образца от 2°-85°.

2. В усовершенствовании электрической схемы дифрактометра для выключения тока на рентгеновской трубке и в моторчике самописца, переводящего ленту одновременно с выключением моторчика гониометра на задний угол поворота образца.

3. Включение моторчика гониометра и самописца после включения высокого напряжения и установки образца на начальный угол производится нажатием на одну кнопку (рис. 4). Этим достигается синхронное включение моторчика гониометра и са-

мописца.

4. Перемещение пульта управления с тумблерами в более удобное положение так, что им можно пользоваться без защит-

ных перчаток (проверено прибором «Луч-А»).

Такая автоматизация процесса съемки дифрактограмм требует от оператора меньше внимания, так как каждое одновременное выключение моторчика гониометра и самописца и выключение высокого напряжения сопровождается звуковым эффектом, дающим сигнал об окончании съемки.

При стандартном дифрактометре УРС-50 ИМ выключение моторчика самописца и высокого напряжения производится вруч-

ную.

Немало внимания обращал автор и на технику безопасности при работе на дифрактометре УРС-50 ИМ. Для этого при помощи прибора «Луч-А» измеряли величину рассеянного излучения (Си- и Fе-излучение) вокруг дифрактометра. Полученные результаты в некоторых точках, доступных оператору, при работе превышали норму от 20 до 30 раз (при использовании стандартных защитных средств, предусмотренных заводом-изготовите-

лем).

Поэтому нами сконструирована совершенно новая система защиты от рентгеновского излучения вокруг дифрактометра УРС-50 ИМ (рис. 5). Эта система состоит из двух крышек, изготовленных из 1,0 мм-ого листового железа, между которыми висит свинцовая резина толщиной 3,5 мм. Вся система защиты находится на верхней крышке гониометра и упирается четырьмя точками на оперативный стол. На верхней крышке имеется окно размером 30×40 см, покрытое свинцовым стеклом, толщиной 10 мм. Через это окно можно проследить местоположение образца и счетчика. Для смены образца на гониометре предусмотрены подвижные двери, делающие доступными держатель

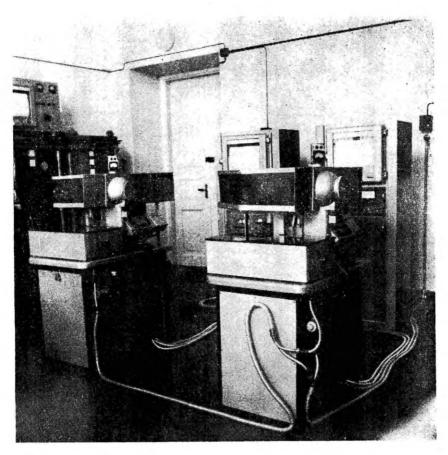


Рис. 5. Общий вид дифрактометра УРС-50 ИМ, снабженного новыми защитными кожухами на гониометрах ГУР-4.

образца и счетчик. Во время работы эти подвижные двери закрываются.

Пользуясь этой новой системой, нам удалось получить полную защиту от рентгеновского излучения вокруг дифрактометров УРС-50 ИМ. Измерительные приборы «Луч-А» и МРМ-2 показывали в любых точках вокруг дифрактометра только натуральный фон 1—2 имп/сек.

## Условия съемки и измерения дифрактограмм

На дифрактометрах УРС-50 ИМ применялась рентгеновская трубка БСВ-6 с железным и медным анодом.

Съемка с помощью трубки с железным анодом значительно снижает фон в том случае, когда образец содержит много железистых соединений. Другое преимущество железного излучения в сравнении с Си-излучением состоит в том, что рефлексы глинистых минералов различаются лучше. Особенно это относится к близлежащим рефлексам (например, гидрослюдания и хлоритпоз). так как длина волн железного излучения гораздо больше медного. Но с точки зрения экономии времени медное издучение лучше. Кроме того, рентгеновские трубки с медным анодом выдерживают более сильные нагрузки во время съемки, чем железные трубки. Этим обеспечиваются более интенсивные рефлексы плохо кристаллизованных глинистых минералов. Поэтому Fe- и Си-излучение выбиралось в зависимости от образца. При массовой работе скорость счетчика составляла 2° в минуту, а для уменьшения влияния статистической флуктуации самописца постоянное время увеличивалось до 8 секунд. Скорость движения лент самописца была 1 см в минуту. Для регистрации импульсов использовался диапазон с чувствительностью 200 имп/ сек. Счетчиком был ионизационный счетчик типа МСТР-4 или СИ-4Р. Съемка проводилась с фильтром, находящимся перед образиом.

При массовом определении глинистых минералов дифрактометрическим методом главным образом использовались ориентированные препараты, реже неориентированные и другие виды

препаратов.

Напряжение и сила анодного тока на рентгеновской трубке выбирались так, чтобы пики в пределах углов  $\Theta$  1—7° достигали почти края дифрактометрической ленты. Обычно на трубке было

напряжение 20—25 кV и сила тока 5—10 mA.

Чтобы получить дифрактограммы хорошего качества с четкими базальными рефлексами и низким фоном, пришлось использовать тонкие ориентированные препараты на стекле. тоньше 0.1 мм. Слишком тонкие пленки ориентированных препаратов меньше 0,01 мм дают на дифрактограмме при малых углах неприемлемый фон, характерный для аморфного вещества подложки-стекла.

Для нагрева образцов выше 500 градусов использовались пластинки аморфного кварца; нанесенные ориентированные препараты должны быть тонкими, чтобы они не испортились при на-

гревании.

Обработка образца глицерином и этиленгликолем производилась кисточкой или насыщением в парах этих жидкостей. При исследовании смешанно-слойных минералов типа монтмориллонит-хлорита и монтмориллонит-гидрослюды рефлексы соответственно около 14 Å и 11 Å всегда по интенсивности уменьшались после обработки глицерином. Очень наглядно это видно на дифрактограмме образца, который снят без обработки и потом после обработки глицерином. Режим на рентгенустановке был одинаковый (рис. 6). Частичное уменьшение интенсивностей базальных рефлексов глинистых минералов при малых углах Өсвязано поглощением рентгеновских лучей в тонком слое глице-

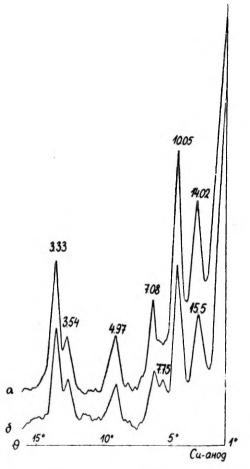


Рис. 6. Дифрактограммы образца, содержащего смешанно-слойный минерал монтмориллонит-хлорит и гидрослюду. а — природный образец, б — после обработки глицерином.

рина, покрывающем образец, и нарушением ориентировки глинистых частиц на стекле. В это же время чистый монтмориллонит дает после обработки с глицерином усиленный рефлекс 001 (см. рис. 7).

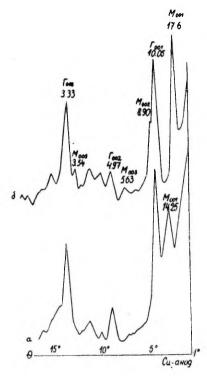


Рис. 7. Дифрактограммы искусственных смесей: гидрослюда ( $\Gamma$ ) — 70%, монтмориллонит (M) — 30%, а — природный образец, б — после обработки глицерином.

При массовом определении глинистых минералов дифрактограммы фракции <0,001 мм снимались один раз. Повторные измерения выполнялись в тех случаях, когда возникало сомнение о постоянстве стабильности дифрактометра (обычно маленькие пики в днапазоне 10—18 Å).

проверки Для стабильности дифрактометра использовался ориентированный образец (КР-20), который измеряли периодически до и после смены счетчика и трубки. Здесь под стабильностью понимается то, как хорошо совпадают дифрактограммы одного и того же препарата, снятые при одинаковом режиме рентгенустановки, но в разное время. Повторные измерения показали, что относительные интенсивности рефлексов совпадали с точностью 3-4%.

В случае, когда в составе образца находится много кварца, доломита или кальцита, при разном режиме на рентгентрубке (напряжение и сила тока) относительные интенсивности рефлексов гидрослюда<sub>001</sub> и хлорит<sub>001</sub> изменяются до 10% и более. Это,

вероятно, обусловлено изменением линии фона, за которую обычно принимается плавная кривая, резко падающая от стороны малых углов к большим.

Самые сильные рефлексы кварца 3,34 Å, доломита 2,885 Å и кальцита 3,035 Å дают при исследовании рентгеновскими лучами на  $\mathrm{Fe_{K\alpha}}$  - излучении с  $\beta$ -фильтром на дифрактограмме пологий пик, возникающий от «белого» излучения, в пределах углов  $\Theta$  3—9°. Местоположение максимума этого пика зависит от напряжения на рентгентрубке (см. рис. 8). При более высоких напряжениях на рентгентрубке (30 кV и более) этот пик становится более резким, интенсивным и таким образом мешает определению интенсивности рефлексов таких глинистых минералов как смешанно-слойный монтмориллонит-хлоритоо2, гидрослюдао01, монтмориллонит-гидрослюдао01 и в меньшей степени каолинито01. Чтобы найти интенсивности названных рефлексов, необходимо

отделить от общей интенсивности пик, возникающий от «белого» излучения. Таким образом, получается «новая линия фона» для глинистых минералов при малых углах  $\Theta$  от 2 до  $7^\circ$ .

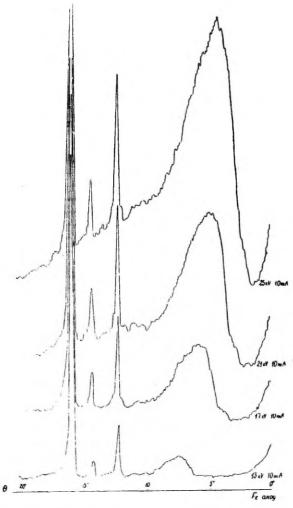


Рис. 8. Дифрактограммы кварца при разных напряжениях на рентгентрубке.

Если нормально линия фона в направлении от малых углов к большим в пределах  $\Theta$  от 0 до  $8^\circ$  резко падает, то у образцов, богатых кварцем или доломитом, «новая линия фона» вначале падает нормально до  $2^\circ$  и потом повышается до максимума око-

ло 5° (в зависимости от направления на рентгеновской трубке), а затем снова палает.

Истинные рефлексы глинистых минералов наблюдаются на этой линии фона. Обычно линия фона вычерчивается в виде плавно падающей кривой, поэтому интенсивность рефлекса гидрослюда<sub>001</sub> всегда переоценивается, и полученные количественные определения глинистых минералов ошибочны.

Особенно необходимо это учитывать при исследовании пришлифованных поверхностей глинистых и бокситовых пород.

Так как на пришлифованных поверхностях пород глинистые частицы обычно не имеют хорошей ориентировки, то пики на дифрактограмме при режиме дифрактометра, используемом при изучении ориентированных препаратов, получаются слабые. Чтобы усилить рефлексы на дифрактограмме, необходимо повысить напряжение и силу анодного тока на рентгеновской трубке. Но это вызывает сильное повышение и искажение линии фона на дифрактограмме.

Для получения более низкого фона на дифрактограмме, где рефлексы глинистых минералов были бы лучше изображены, необходимо урегулировать нулевую линию самописца при помощи потенциометра «уст. нуля». Без снижения фона сильные рефлексы зашкаливались бы. Если рефлексы на дифрактограмме довольно сильные, то местоположение их максимума можно фиксировать более точно. Поэтому мы нередко использовали вышеописанный прием, особенно при изучении смешанно-слойных минералов монтмориллонит-хлорит и хлоритов, если количество их в породе было небольшое. Этот прием был полезен также при исследовании бокситов и карбонатов.

Обычно интенсивности рефлексов на дифрактограмме определены по высоте пиков в 100-бальной шкале. При более точных количественных определениях глинистых минералов в образце использовались интегральные интенсивности.

Измерение углов  $\Theta$  проводилось по штрихам отметчика углов и стеклянной линейкой, с делением через 0,5 мм, когда одному сантиметру на дифрактограмме соответствовал один градус  $\Theta$ . Для других скоростей счетчика и поворога образца использовались специально изготовленные линейки из органического стекла, на которых деления были вычерчены через 0,05 градуса. Переход от углов  $\Theta$  к межплоскостному расстоянию в онгстремах производился с помощью таблиц, изготовленных нами по таблицам Я. Гиллера (1966). В таблицах даны межплоскостные расстояния через 0°, 01  $\Theta$  только для  $\frac{2_{\text{K}\alpha_1} + \text{K}_{\alpha_2}}{2}$  при Cu-, Co-

и Ге-излучении.

## Способы подготовки образцов глин для дифрактометрического анализа

В связи с тем, что нами исследовался главным образом керновый материал, количество исследуемого образца нередко было ограничено несколькими граммами или несколькими десятками граммов. Кроме того, множество образцов из коры выветривания, относятся к слабо выветреным породам. Поэтому полученное количество фракции <0,001 мм, используемое для рентгенографического исследования, нередко достигало только сотни миллиграммов. Это обстоятельство требовало специальной выработки методики для подготовки образца для дифрактометрического исследования.

Как известно, самыми характерными отражениями при рентгеновской диагностике глинистых минералов являются базальные рефлексы (001). Их изучают при помощи ориентированных препаратов. Для этого обычно выделяют фракцию <0,001 мм и из нее приготовляют ориентированные препараты.

Нами приводятся некоторые приемы подготовки глинистых пород для дифрактометрического анализа, которые не требуют специального выделения фракций.

Ориентированные препараты. Несколько граммов глинистой породы слегка измельчают пестиком в ступке и полученный порошок помещается в пробирку центрифуги, высотой около 12 см и объемом около 10 см3. Пробирка заполняется на  $^{3}/_{4}$  дистиллированной водой и помещается в специальный 20местный штатив. Для получения более диспергированных суспензий, образцы одновременно взбалтываются на механическом вибрационном диспергаторе (рис. 9), котрый состоит из асинхронного электромотора, эксцентрика, шатуна, направляющей втулки и обоймы с 20 стержнями, на конце которых прикреплены маленькие резиновые диски диаметром около 8 мм. Эти стержни с дисками, входящие в пробирки с суспензией, вибрируют вверх-вниз до 20 раз в секунду, в зависимости от напряжения, подаваемого на электромотор. Амплитуда движения около 15 мм и ее можно регулировать ходом шатуна. Время взбалтывания в зависимости от сцементированности пород и предварительного измельчения колеблется от 5 до 30 минут.

После взбалтывания при помощи центрифуги частицы >0,001 мм осаждают на дно пробирок или оставляют суспензии стоять в пробирках 15-20 минут. В течение этого времени частицы размером >0,01 мм оседают на дне пробирки, а в суспензии остаются глинистые частицы размером около 0,001 мм. Маленькой пипеткой всасывают несколько капель с поверхности суспензии и переносят их на стекло или кварцевую пластинку для получения ориентированного препарата, размером  $2\times3$  см. Такие пронуме-

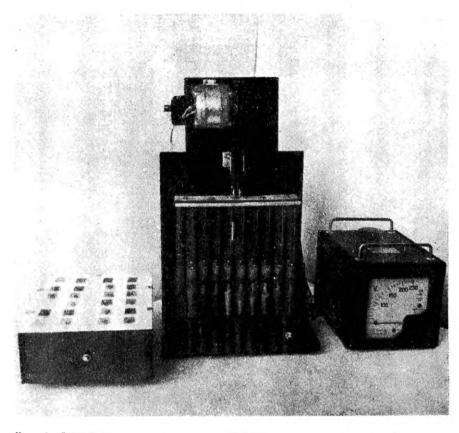


Рис. 9. Общий вид механического вибрационного диспергатора в середине, слева — ящик для приготовления ориентированных препаратов, справа — автотрансформатор для регулирования частоты вибрации.

рованные пластинки размещают на специальном ящике с молочным стеклом, который нагревается электрическими лампочками; это позволяет во время сушки пленки следить за качеством препарата.

Опыт показывает, что приготовленные описанным путем ориентированные препараты имеют более высокое качество, чем изготовленные из сухой фракции <0,001 мм, заранее выделенной отмучиванием. Снятые с них дифрактограммы проявляют только сильные базальные рефлексы при низком фоне.

В природном образце глинистые частицы окружают более крупные зерна кварца и других неглинистых минералов. При слабом диспергировании в водной среде глинистые минералы

отделяются от них легче, чем из агрегатов, которые образуют-

ся во время выпаривания тонкой фракции <0,001 мм.

Данный способ приготовления ориентированных препаратов производителен. В течение одного рабочего дня (6—7 часов) опытный сотрудник может подготовить до 60 шт. ориентированных препаратов. Образцы, не дающие устойчивой суспензии, требуют больше времени. В таких образцах чаще всего встречаются кальцит, доломит, гипс или каменная соль. В этом случае необходимо декантировать прозрачный слой воды над осадком до получения устойчивой суспензии глинистых минералов.

Плоскости скольжения. Естественные плоскости скольжения глинистых пород имеют почти ровную поверхность, и их можно непосредственно использовать для дифрактометрического анализа (Викулова, Дьяконов, 1966). Немного выпуклые или вогнутые поверхности также подходят, но в этом случае углы  $\Theta$  несколько искажаются, так как ось гониометра не совпадает с поверхностью препарата. Мы использовали плоскости скольжения размером  $10\times15$  мм до  $15\times20$  мм (Утсал, 19686). При применении специальных держателей образцов размеры могут быть еще уменьшены.

Пришлифованные поверхности глинистых пород могут быть использованы для дифрактометрического исследования. Для этого необходимо пришлифовать кусочек глинистой, карбонатной или бокситовой породы на тонкой шкурке, чтобы получить ровную площадь размером примерно 15×20 мм. Целесообразно произвести это на ровном вращающемся диске, заранее покрытом тонкой шкуркой.

Если глинистые породы не имеют преимущественной ориентировки частиц, то на дифрактограммах проявляются базальные и небазальные рефлексы глинистых минералов и в этом случае мы имеем дело с природным неориентированным препара-

TOM.

При изучении более или менее чистых глинистых пород изложенный способ дает дифрактограммы хорошего качества, по ним можно определить 1) качественный и полуколичественный состав глинистых пород, 2) доминирующие неглинистые минералы как примеси, 3) степень ориентации глинистых минералов в породе и микрослоистость (Утсал, 1968).

Если в состав глинистых пород входит много кварца, кальцита или доломита, то ориентация глинистых частиц в породе является всегда неудовлетворительной, и для выявления базальных рефлексов (001) глинистых минералов необходимо повысить высокое напряжение, приложенное к рентгеновской трубке. Это вызывает увеличение интенсивности белого излучения, как сказано раньше.

Неориентированные препараты на стекле или в специальных держателях, входящие в комплект дифрактомет-

ра, использовались редко. В последнем случае применяли приставки с вращающейся головкой. Для получения неориентированного препарата (на стекле), поверхность стекла слегка смазывается вазелином и через маленькое сито насыпается изучаемый глинистый порошок на стекло. Недостатком этого способа является то, что поверхность порошка на стекле нередко получается неровная, ось гониометра не совпадает с поверхностью препарата и найденные углы  $\Theta$  немного неточные. Сглаживание поверхности образца со стеклом вызывает сразу преимущественную ориентацию глинистых частиц.

Более удовлетворительные результаты дает использованная нами следующая методика. Для подложки неориентированного препарата применяется кусочек стекла, размерами около  $2 \times 3$ см. На стекло аккуратно наклеиваются две полосы из бумаги. толщиной около 0.3 мм. Расстояние между бумажными полосами на стекле выбирается в зависимости от используемого держателя образца, входящего в комплект гониометра (обычно  $14\pm0.5$ мм). Между бумажными полосами на стекле насыпается исследуемый образец в виде тонкого порошка или фракция < 0.001 мм. Слой порошка должен быть равномерно распределен по всему стеклу, и его толщина на стекле должна немного превышать толшину бумаги. Лишний порошок удаляется лезвием безопасной бритвы. Окончательное сглаживание поверхности образца проводится или при помощи тонкой шкурки, покрытой с другой стороны плоским стеклом, или стеклом, имеющим матовую поверхность. Чтобы исследуемый порошок не осыпался с поверхности стекла подложки во время съемки, стекло целесообразно ранее смазать тонким слоем вазелина или клеем, которые после высыхания не дают дифракционных линий и не портят поверхность препарата (силикатный клей для этой цели не годен). При изготовлении таким образом препаратов особое внимание следует обратить на то, чтобы поверхность порошкового препарата точно совпадала с поверхностью бумажных полос. Если это условие не выполнено, то измеренные на дифрактограмме углы  $\Theta$  будут немного искаженными. Также следует проверить, чтобы рентгеновские лучи во время съемки не попадали на бумажные полосы; последние дают на дифрактограмме два относительно широких максимума при углах  $\Theta$  5—15° (Си $\kappa^{\alpha}$ -излучение), как видно на рис. 10. Чтобы исключить вышесказанные возможные недостатки препаратов, нами исследовался целый ряд веществ, таких как полиэтилен, полистерол, оргстекло, винипласт и др. (рис. 11), из которых можно изготовить специальные подложки — держатели порошкового препарата, имеющие форму кювета, ранее полученного с помощью бумажных полос. Проведенные опыты показали, что самым подходящим материалом оказался винипласт, дающий дифрактограмму с самым низким фоном и самыми низкими дифракционными максимумами.

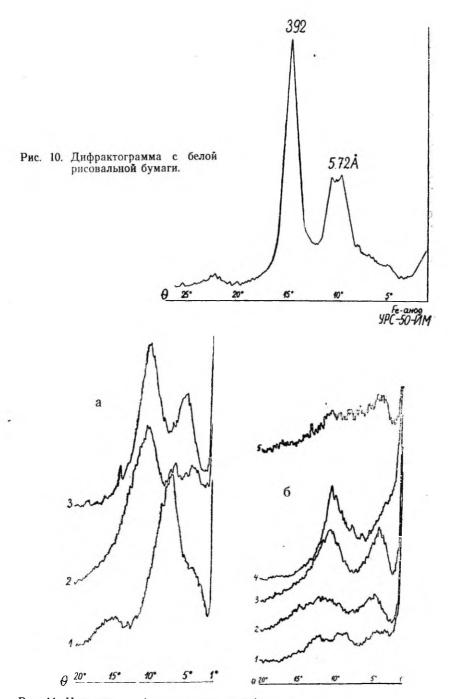


Рис. 11. Некоторые дифрактограммы аморфных веществ. а) 1 — органическое стекло, 2 — рентгеновская пленка РТ-1 и 3 — полистерол.

6) 1 — винипласт, 2 — предметное стекло, 3 — аморфная кварцевая пластинка, 4 — пробка и 5 — торфяной брикет.

В комплекте стандартного дифрактометра УРС-50 ИМ и ДРОН-1 имеется и специальная приставка ГП-4 для исследования крупнозернистых препаратов. Но, по нашему мнению, эта приставка имеет ряд недостатков, из которых наиболее существенными являются следующие:

1. Невозможность исследования малых количеств порошка,

вследствие большого объема специальных кюветов.

2. Во время вращения в вертикальной плоскости исследуемый порошок выбрасывается из кювета, засоряя гоннометр, к тому

же утрачивается порошок для последующих исследований.

- 3. Выпадение порошка с поверхности препарата обусловливает неправильные углы  $\Theta$  при дальнейшем измерении дифрактограмм. Получаются также неправильные соотношения интенсивностей. Интенсивности постепенно падают за счет того, что поверхность препарата во время съемки удаляется от оси гониометра. Наши опыты при исследовании положения рефлекса 060 глинистых минералов показали, что за счет вышеописанной причины угол  $\Theta$  изменяется до 0°, 1 и больше. Эти исследования проводились на дифрактометре ДРОН-1, которым по паспортным данным гониометра ГУР-5 можно измерить углы  $\Theta$  с точностью  $\pm 20$  сек.
- 4. Неудачно решен вопрос вращения образца в вертикальной плоскости, вследствие чего быстро выходят из строя резиновые ремни и металлический гибкий валик. Кроме того, во время работы эта приставка с соответствующим моторчиком дает аномально сильный шум.

5. Неудобна юстировка и центрировка приставки ГП-4 на гониометре.

В принципе эта приставка очень полезна при исследовании неориентированных препаратов глинистых минералов, так как благодаря вращению препарата увеличивается удельная поверхность образца, облучаемая рентгеновскими лучами и, следовательно, получаются более сильные отражения на счетчике по сравнению с невращающимся препаратом. Кроме того, отношения интенсивностей рефлексов должны быть более близкие к истинным, так как в этом случае менее влияет преимущественная ориентация глинистых минералов в препарате.

# Изготовление искусственных смесей для количественного определения глинистых минералов

Самые надежные результаты для количественного определения глинистых минералов в изученных образцах дало их сравнение с ранее изготовленными искусственными смесями того же состава.

Имеются также другие более сложные методы изучения количественных соотношений глинистых минералов, такие как ме-

тод известных добавок, метод внешнего и внутреннего стандарта и др. (Бриндли, 1965, Дриц, 1958, 1960, 1961, Дьяконов, 1961, 1963, 1965, 1966 и др.). Но вряд ли эти методы при исследовании количественных соотношений глинистых минералов дают лучшие результаты, чем сравнение дифрактограмм с дифрактограммами, полученными из ранее изготовленных искусственных смесей того же состава.

Нам кажется, что обычно невозможно измерить количественные соотношения глинистых минералов (с ошибкой ниже) с точ-

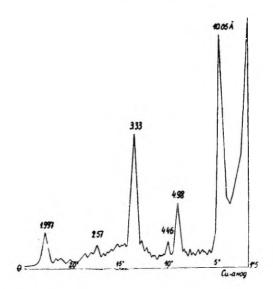


Рис. 12. Дифрактограмма гидрослюды<sub>10</sub> из обнажения Солувески.

ностью  $\pm 10\%$ , независимо от того, какой методикой пользоваться. Нет сомнения, что самые большие ошибки могут возникнуть в случае, когда исследуемые компоненты находятся в смеси почти в равных количествах. Ответ на то, чем такое обстоятельство обусловлено, дается ниже, при описании трудностей, возникавших при исследовании искусственных смесей.

В связи с тем, что почти всегда одним компонентом исследуемых образцов был каолинит, а на втором месте — гидрослюда, нами больше всего уделено внимания исследованию искусственных смесей, изготовленных из чистого каолинита и гидрослюды. Образцы гидрослюды выбирались из среднедевонских отложений Эстонии (обнажение Солувески —  $D_2$ пг). На дифрактограмме и порошкограмме фракции <0,001 мм этой глины не

было обнаружено других глинистых и неглинистых минералов в виде примеси (рис. 12).

Для изготовления смеси использовали чистые каолиниты из коллекции М. Ф. Викуловой, любезно предоставленные ею для исследования как эталонный материал. Это были образцы — 37, 511, 237. Здесь и в дальнейшем номера образцов соответствуют номерам образцов коллекции М. Ф. Викуловой.

По литературным данным было известно, что каолинит обр. 37 очень хорошо окристаллизован, а другие — менее (Викулова, 1957, Дьяконов, 1961, 1963). Эти чистые эталонные глинистые минералы (гидрослюда из обн. Солувески — гидрослюда обр. 37, 511 и 237) и смеси 50% гидрослюда + 50% каолинит $_{37}$ ; 50% гидрослюда + 50% каолинит $_{237}$  исследовались также под электронным микроскопом.

Из каждого эталонного образца методом отмучивания выделялись фракции <0,001 мм, далее осадок высушивался, слегка измельчался и просеивался через сито с отверстиями 0,1 мм. Искусственные смеси глинистых минералов изготовлялись взвешиванием на аналитических весах в сухом порошковом виде.

Смеси приготовлялись в соотношениях минералов каолинит: гидрослюда 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 и 9:1. Каждая часть была весом 30 мг. Полученные порошковые смеси вначале тщательно смешивались, затем высыпались в пробирку центрифуги, куда наливалось около 8 мл дистиллированной воды. Так они стояли несколько часов, затем все смеси одновременно взбалтывались на электромеханическом вибраторе, имеющем 20 мест. Таким образом были созданы совершенно одинаковые условия приготовления искусственных смесей для двух серий (гидрослюда<sub>10</sub>—каолинит<sub>37</sub> и гидрослюда<sub>10</sub>—каолинит<sub>511</sub>). Взбалтывание проводилось при максимальной частоте вибрации 20 герц. Время взбалтывания 30 минут. После взбалтывания на стенках и дне пробирок не было видно заметных агрегатов эталонных глинистых минералов и суспензии остались устойчивыми в течение нескольких часов, без выпадения осадка на дно пробирки.

Из устойчивых смесей приготовлялись ориентированные препараты на стекле по методике, описанной выше.

Из одной серии бинарных искусственных смесей было изготовлено 45 ориентированных препаратов, по 5 штук из каждой смеси. Все препараты исследовались на дифрактометре УРС-50 ИМ при обычном режиме установки.

Каждый препарат снимался несколько раз в области углов  $\Theta$  равных 1,5—20°. Интенсивность рефлексов на дифрактограмме измерялась по высоте пиков и по площади — интегральные интенсивности. Интенсивности дифракционных максимумов измерялись линейкой от вершины пика до линии фона, а для вычисления интегральной интенсивности использовались торзионные

весы, где взвешивались вырезанные из кальки площади пиков с точностью  $\pm 0.5$  мг. Из полученных данных, по высоте и площади, отдельно высчитывалось среднее и определялось отношение

 $\frac{{
m J}_{{
m Kao}}{
m Jинит_{001}}}{{
m J}_{{
m Iидрослюдa_{001}}}}$  и  $\frac{{
m J}_{{
m Kao}}{
m J}{
m Iидрослюдa_{003}}}{
m J}_{{
m I}}$  . По этим отношениям строился

график, на котором на ординате откладывалось отношение  $\frac{J_{Kaoлинит_{001}}}{J_{\Gammaидрослюдa_{001}}}$  или  $\frac{J_{Kaoлинит_{c02}}}{J_{\Gammaидрослюдa_{003}}}$ , а на абсциссе — уже известное

количество каолинита в % %-ах (см. рис. 13, 14, 15). На приведенных графиках (рис. 13, 14, 15) видно как сильно зависят результаты количественного определения каолинита и гидрослюды от степени совершенства кристаллической структуры каолинита.

Если в искусственной смеси гидрослюда $_{10}$  и каолинит $_{37}$  в количестве 50% каждого минерала по высоте отношение пиков Јгидрослюда $_{001}$  составляет около 3, то в смеси гидрослюда $_{10}$  и као-

линит $_{237}$  это отношение — 2 и в смеси гидрослюда $_{10}$  и каолинит $_{511}$  — только 1,3.

По площади пиков эти отношения немного изменяются, но общая картина остается прежней. Для смеси гидрослюда<sub>10</sub> и каолинит<sub>37</sub> это отношение будет 2,5 единицы, для смеси гидрослюда<sub>10</sub> и каолинит<sub>237</sub> — 1,4 и для смеси гидрослюда<sub>10</sub> и каолинит<sub>511</sub> 1,3 единицы.

Такая закономерность остается при определении количества каолинита по отношениям  $\frac{J_{\text{каолинит}_{002}}}{J_{\text{гидрослюда}_{003}}}$  .

Приведенные числовые значения и графики наглядно иллюстрируют трудности количественных определений гидрослюды и каолинита, если не известна степень совершенства их кристаллической структуры. По графикам видно, что вместо  $20\,\%$  каолинита можно получить  $45\,\%$  каолинита, если отношение

 $\frac{{\sf J}{\sf каолинит}_{001}}{{\sf J}{\sf гидрослюда}_{001}}$  равно 1.

При исследовании образцов из коры выветривания кристаллического фундамента Эстонии, где внешний вид дифрактограмм и ранее проведенные электронно-микроскопические и микроскопические изучения показали хорошую форму каолинитовых пластинок, нами использовались графики гидрослюда $_{10}$  и каолинит $_{237}$  или гидрослюда $_{10}$  и каолинит $_{237}$ . Но при исследовании осадочных пород равного возраста всегда пользовались графиком гидрослюда $_{10}$  и каолинит $_{511}$ .

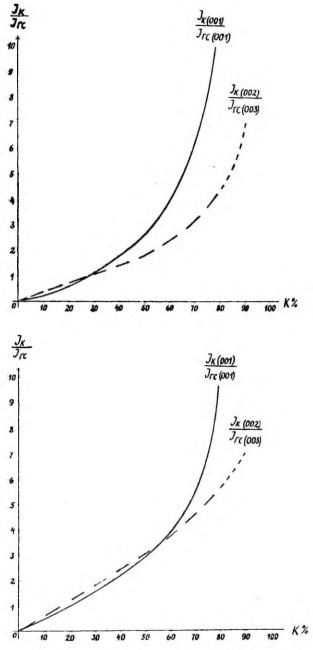


Рис. 13. Графики определения количества каолинита $_{37}$  в смеси с гидрослюдой $_{10}$ . Верхний график составлен по площади пиков, нижний — по высоте пиков.  $J_{\mathbf{K}}$  — интенсивность базального рефлекса каолинита $_{37}$  и  $J_{\Gamma C}$  — интенсивность базального рефлекса гидрослюды $_{10}$ .

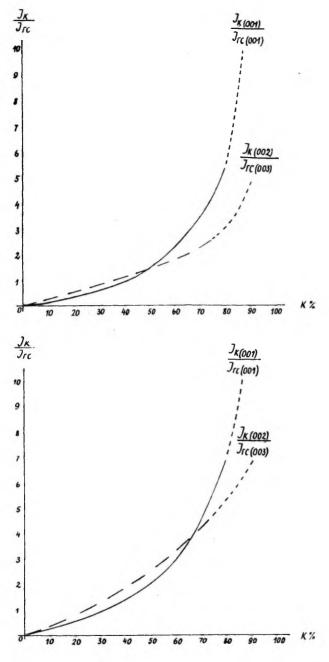


Рис. 14. Графики определений количества каолинита $_{237}$  в смеси с гидрослюдой $_{10}$ . Верхний график составлен по площади пиков, нижний по высоте пиков  $J_{\mathcal{K}}$  — интенсивность базального рефлекса каолинита $_{237}$  и  $J_{\text{ГС}}$ — интенсивность базального рефлекса гидрослюды $_{10}$ .

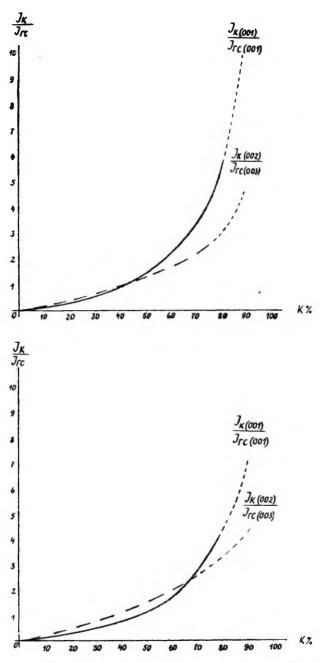


Рис. 15. Графики определений количества каолинита $_{511}$  в смеси с гидрослюдой $_{16}$ . Верхний график составлен по площади пиков, нижний по высоте пиков.  $J_K$  — интенсивность базального рефлекса каолинита $_{511}$  и  $J_{\Gamma C}$  — интенсивность базального рефлекса гидрослюды $_{10}$ .

Немалую помощь могут оказать электронно-микроскопические исследования искусственных смесей. На электронно-микроскопических снимках можно видеть, что в смесях по 50% гидрослюда<sub>10</sub> + каолинит<sub>37</sub> и по 50% гидрослюда<sub>10</sub> + каолинит<sub>237</sub> пластинки каолинита нередко имеют шестиугольные очертания и гладкие базальные поверхности, в то время как для смеси по 50% гидрослюда<sub>10</sub> + каолинит<sub>511</sub> это наблюдается меньше.

Для более объективной оценки степени совершенства кристаллической структуры исследуемых каолинитов на всех ди-

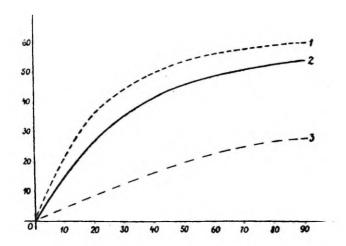


Рис. 16. График с кривыми, характеризующими степень совершенства кристаллической структуры разных каолинитов. 1 — каолинит $_{37}$ , 2 — каолинит $_{237}$  и 3 — каолинит $_{11}$ .

фрактограммах смесей измеряли высоты рефлексов каолинитаол от линии фона до самой вершины пика и полуширину пика. По этим данным было найдено отношение

высота пика каолинита 001

полуширина пика каолинита 001

При разных смесях и при разных концентрациях каолинита в изученных смесях эти отношения колебались от 4,2 до 58. Более наглядно эти результаты видны в приложенном графике (рис. 16). На этом графике на ось ординат откладывали отно-

шение  $\frac{\text{высота пика каолинита}_{001}}{\text{полуширина пика каолинита}_{001}}$ , а на ось абцисс известное количество каолинита в % %-ах. Кривые построены по средним значениям для каждого препарата. Каолинит $_{511}$  имеет наименьшую

степень совершенства кристаллической структуры и его кривая является наиболее низкой, в то время как каолинит<sub>37</sub> имеет наилучшую степень совершенства и его кривая находится выше других. Полученные результаты хорошо совпадают с данными Ю. С. Дьяконова (1961). Каолинит<sub>237</sub> дает кривую, находящуюся между кривыми каолинит<sub>37</sub> и каолинит<sub>511</sub>, но ближе к каолиниту<sub>37</sub>. Электронно-микроскопические снимки методом реплика от поверхности ориентированных препаратов для дифрактометра тоже показали близкое сходство каолинита<sub>37</sub> и каолинита<sub>237</sub>.

Таким образом, по высоте и полуширине пика 001 каолинита можно получить приблизительное представление о природе као-

линита в изученных образцах.

Для количественных определений других глинистых минералов также пользовались аналогичными графиками. Но. к сожалению, при составлении этих графиков нами было использовано меньшее количество точек, чем у смеси гидрослюда-каолинит. Обычно для каждой системы приготовляли 3—5 искусственных смесей, и их исследовали на дифрактометрах УРС-50 ИМ. Особые трудности возникли при изготовлении искусственных смесей с хлоритом и монтмориллонитом. Причиной было то обстоятельство, что в нашем распоряжении было очень мало разновидностей чистых хлоритов и монтмориллонитов. Поэтому количественные определения таких минералов как хлорит, монтмориллонит, смешанно-слойные образования монтмориллонит-гидрослюда и монтмориллонит-хлорит, менее точные и их можно рассматривать как полуколичественные, где трудно определить даже точность в % %-ах. Кроме того, точность количественных определений глинистых минералов во многом зависит от исследуемого материала (образца). Это обусловливает качество дифрактограмм. Качество дифрактограмм нами оценивалось в четырехбальной системе (5, 4, 3 и 2). Отличными (5) являются дифрактограммы, имеющие низкий фон и хорошо выраженные высокие рефлексы. Оценку неудовлетворительно (2) получили те редкие дифрактограммы, которые характеризуются высоким фоном и маленькими пиками.

Линия фона вычерчивается нами произвольно так, что эта линия более или менее плавно падала бы со стороны малых углов  $\Theta$  (влияние первичного пучка рентгеновских лучей) к большим углам и всегда соприкасались бы с низкими точками дифрактограммной кривой. Линия фона является основой, от которой в вертикальном направлении измеряются высоты пиков на дифрактограмме. Самый высокий пик глинистых минералов в интервале  $1-8^\circ$  считается равным 100, и остальные высоты пиков или интенсивности рефлексов колеблются соответственно от 0 до 100. Если пики неглинистых минералов, таких как кварц, (с d=3,34 Å), кальцит (с d=3,035 Å) и доломит (с d=2,886 Å) выше глинистых, то они нами отмечены свыше 100 (J=>100).

При анализе искусственных смесей глинистых минера-

лов встречается еще ряд затруднений:

1) Степень совершенства кристаллической структуры не всегда одинакова для обоих эталонных образцов, из которых приготовляются искусственные смеси. Поэтому глинистый минерал с более совершенной структурой дает более сильные рефлексы, которые на дифрактограмме узнаются по узким и высоким пикам.

- 2) Степень дисперсности анализируемых образцов различна. В исследованных смесях размеры частиц гидрослюды в среднем были более дисперсны, чем частицы каолинита, что подтверждают электронно-микроскопические исследования эталонных образцов. Наши опыты по исследованию глин Эстонии показали, что частицы гидрослюды обычно имели в поперечнике размеры в пределах 0,3-0,5 и, и пластинки каолинита около 1 и. При выделении фракции <1 и отмучиванием в искусственных смесях гидрослюды и каолинита глинистые минералы имели разные размеры частиц. Более мелкие частицы глинистых минералов дали на дифрактограмме более диффузные рефлексы с широкими и низкими пиками и тем самым снижали точность определения интенсивности рефлексов 00l, особенно по высоте пиков. Оптимальным размером частиц для дифрактометрического анализа считается около 5 µ (Хейкер, Зевин, 1963). Размеры гидрослюды были более чем в 10 раз меньше, но размеры каолинита были в данном случае более подходящими.
- 3) Ориентация глинистых частиц на сгекле не одинакова, так как ориентированные препараты изготовлялись из суспензии смесей (Gibbs, 1965, 1968; Gipson, 1966).

Более крупные пластинки (по-видимому, каолинит) оседают быстрее паралельно поверхности стекла, более тонкие частицы оседают позднее на крупные и в промежутках между ними. Таким образом создается возможность частичного перекрытия частицами гидрослюды более крупных пластинок каолинита. Так как в дифракции рентгеновских лучей принимает участие только самая поверхностная часть пленки ориентированного препарата толщиной около  $20\mu$ , то толстые пленки на стекле не целесообразны для дифрактометрического анализа, особенно при исследовании рефлексов в малоугловой области рассеивания.

Кроме того, в малоугловой области удельная поверхность образца, принимающая участие в дифракции рентгеновских лучей, гораздо больше, чем в области больших углов. Поэтому рефлексы под малыми углами являются более интенсивными (влияние

углового фактора).

Опыт показывает, что тонкие слои около 0,01—0,02 мм всегда дают более высококачественные дифрактограммы с низким фоном и усиленными базальными рефлексами, в то время как при более толстых пленках обычно кроме базальных рефлексов

обнаруживаются и слабые небазальные рефлексы, указывающие на нехорошую ориентировку пластинок глинистых минералов на стекле. Особенно хорошо проявляется это в том случае, когда в тонкую фракцию попадает кварц. Зерна кварца имеют изометрическую округленную форму, мешающую ориентироваться пластинкам глинистых минералов параллельно плоскости стекла. Поэтому на дифрактограмме обнаруживаются слабые небазальные рефлексы гидрослюды с d=4,46 Å и 2,56 Å и едва заметный пик кварца 4,26 Å.

- 4) Разный режим установки эксперимента. Интенсивности рефлексов (особенно в малоугловой обасти Θ от 0—7° при Сυ<sub>κα</sub>-излучении) зависят от многих, теоретически хорошо изученных факторов (Klug, Alexander, 1954; Хейкер, Зевин, 1963, 1965 и др.). Из них в практике эксперимента важнейшими являются следующие:
- а) Выбор щелей перед рентгеновской трубкой и счетчиком. Широкие щели около 1,0 мм дают на дифрактограмме сильные рефлексы, но в то же время сильно усиливают фон в области малых углов, вследствие рассеивания первичного пучка рентгеновских лучей в воздухе и от поверхности образца. Это повышает общий фон на дифрактограмме и мешает определению истинной интенсивности рефлексов глинистых минералов гидрослюдарог и каолиниторг, так как линия фона круто и нелинейно падает в области малых углов. Использование щелей шириной меньше 0,5 мм сильно уменьшает интенсивности рентгеновских лучей, падающих на образец и дифрагирующих от него. Но разрешающая способность дифрактометра будет больше и фон меньше. Для четкого проявления рефлексов на дифрактограмме следует повысить напряжение и силу тока на трубке. Это нередко связано со своими недостатками, описанными в разделе «Условия съемки и измерение дифрактограмм».
- б) Выбор скорости счетчика. При более медленном вращении счетчика рефлексы на дифрактограмме будут более высокими и наоборот. Но чтобы сэкономить время и использовать полученные результаты для интерпретации массовых определений, скорость счетчика выбирали 2° в минуту. Для выявления влияния скорости счетчика на графические результаты, некоторые серии искусственных смесей выполняли тоже дополнительно со скоростью счетчика 1° в минуту. Такую скорость многие авторы считают более выгодной (Brown, 1961).
- в) Выбор постоянной времени. Время постоянной выбирали самое большое, имеющееся на рентгенустановке УРС-50 ИМ, чтобы уменьшить влияние статистической флуктуации самописца. Чтобы условия эксперимента при исследовании искусственных смесей, а также при массовом исследовании были бы одинаковые, время постоянной выбрали 8 секунд.

г) Выбор излучения. Так как большинство массовых определений на дифрактометре было выполнено с медным излучением, то исследования искусственных смесей проводились, главным образом, также при помощи медного отфильтрированного излучения. Только одна серия (гидрослюда<sub>10</sub> и каолинит, обр. 37) дополнительно снималась с железным излучением для проверки влияния характера излучения на результаты. Результаты анализа для обоих излучений оказались одинаковыми.

5) Выбор рефлексов гидрослюды и каолинита. Для вычисления количества гидрослюды и каолинита в искусственных смесях использовали, главным образом, базальные рефлексы 001 глинистых минералов, реже рефлексы каолинита 002 и гидро-

слюды 003.

Многие авторы (Johns, Grim, Bradley, 1954; Дьяконов, 1961, 1963) рекомендуют вместо базальных рефлексов 001 пользоваться рефлексами 060 каолинита и гидрослюды или рефлексами 002 каолинита и 003 гидрослюды.

Но, к сожалению, приготовление препарата без ориентировки глинистых частиц, необходимых для выявления четких рефлексов 060 гидрослюды и каолинита, встречает некоторые труд-

ности.

Во-первых, для этого нужно достаточное количество фракции  $< l\,\mu$ , чтобы при помощи специальных способов подготовить препарат для дифрактометрического анализа.

Во-вторых, внесение в исследуемые образцы некоторого количества аморфного вещества в виде пробки или лака, повы-

шает фон на дифрактограмме.

В-третьих, при обычном режиме дифрактометра, приспособленном для регистрации рефлексов в области углов  $\Theta$  1—7° (при  $Cu_{\alpha}$  -излучении), рефлексы 060 гидрослюды и каолинита будут слабые. Если количество каолинита меньше 20%, то линии 030 гидрослюды и каолинита сливаются в один асимметричный широкий рефлекс вследствие малой разрешающей способности стандартного дифрактометра УРС-50 ИМ. Немного лучшие результаты дало исследование на дифрактометре ДРОН-1.

В. Джонс, Р. Грим, В. Бредли (1954) использовали рефлексы 002 каолинита и 003 гидрослюды, что также не всегда дает необходимые результаты, так как в глинах часто встречается кварц. Последжий мешает сравнению рефлексов 003 гидрослюды и 002 каолинита. Влияния интенсивности рефлекса кварца с d=3,34 Å на интенсивность рефлекса 003 гидрослюды можно только учесть по интенсивности рефлекса 4,26 Å кварца, так как интенсивность рефлекса 4,26 Å кварца примерно в три раза меньше интенсивности рефлекса 3,34 Å. Но в общем, это может сопровеждаться значительной ошибкой, как показал наш опыт

6) Влияние аморфного вещества в исследованных образцах, искусственных смесях и эталонных образцах. До настоящего вре-

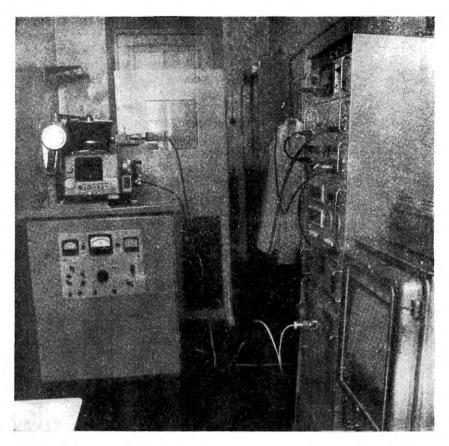


Рис. 17. Общий вид совершенного рентгеновского дифрактометра ДРОН-1 в кабине минералогии ТГУ.

мени в методах рентгеновской дифракции не было прямого способа для определения количества аморфного вещества в глинистых образцах. Косвенным путем об этом можно судить по высоте и по форме линии фона на дифрактограмме, если условия эксперимента все время совершенно одинаковые.

## О дифрактометре ДРОН-1

По мнению председателя оргкомитета рентгенографии минерального сырья В. А. Франк-Каменецкого, высказанному на IV Межведомственном совещании по ренгенографии минерального сырья, выпускаемый в Советском Союзе дифрактометр ДРОН-1 является вполне подходящим для проведения прецизи-

онных рентгеновских исследований любых минералов. Но по сравнению с дифрактометром УРС-50 ИМ он является более сложным и поэтому этот дифрактометр требует при работе на нем и для ухода за ним более квалифицированных кадров, в отличие от дифрактометра УРС-50 ИМ. Для нормальной работы на дифрактометре ДРОН-1 от оператора требуются хорошие знания электроники и «золотые руки», в противном случае полученные результаты измерения по качеству уступают тем, которыми мог бы обеспечить исследователя названный дифрактометр. Этот дифрактометр, по сравнению с УРС-50 ИМ, характеризуется более чувствительным элементом счетчика (сцинтилляционный счетчик СРС-1-0) для регистрации рентгеновских отражений, более точным гониометром (гониометрическое устройство типа ГУР-5) для измерения углов  $\Theta$  и более усовершенизмерительными схемами для регистрации диапазоне — от 50—50 000 имп/сек в широком импульсов (счетно-регистрирующее устройство типа ССД).

Более подробная характеристика работ на дифрактометре ДРОН-1, его преимущества перед дифрактометром УРС-50 ИМ и его недостатки выходят из рамок данной статьи и с ними можно познакомиться по специальным литературным данным (Хейкер, Зевин, 1963, 1965). Общий вид дифрактометра ДРОН-1 при-

веден на рис. 17.

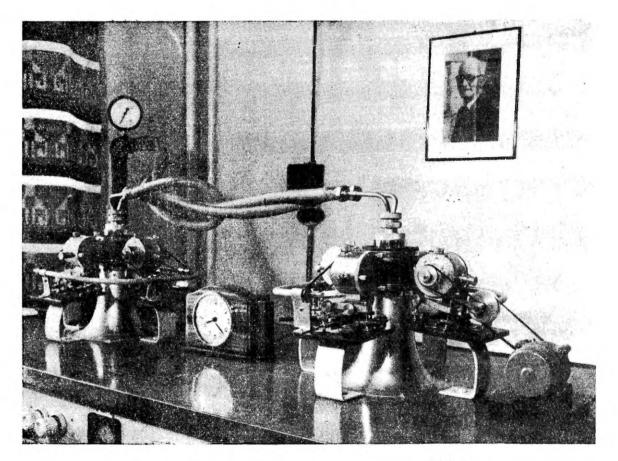
## Фотометод О фотометоде и примененной аппаратуре

По нашему мнению, фотометод имеет некоторые преимущества перед современным дифрактометрическим методом, что и обусловило использование его в наших исследованиях.

Эти преимущества состоят в следующем:

1) При помощи фотометода можно исследовать более слабые рефлексы глинистых и неглинистых минералов, особенно при средних и больших углах Ө. Для этого необходимо только увеличить время экспозиции или пользоваться специальными фокусирующими камерами. При дифрактометрическом методе возможности выявления слабых рефлексов ограничены, главным образом, мощностью рентгеновских трубок и чувствительностью используемого счетчика.

2) По порошковым рентгенограммам легче определить неглинистые минералы, присутствующие во фракции <0,001 мм и других. В то же время при дифрактометрическом анализе, вследствие трудности приготовления качественных неориентированных препаратов, на дифрактограмме измеренные отношения интенсивностей могут быть искаженными, или за счет преимущественной ориентировки некоторые рефлексы могут вообще



Рив. 18. Оперативный стол рентгенустановии ЕМ 1 0 1004

отсутствовать. Это затрудняет диагностику неглинистых минералов по дифрактограммам.

3) По порошковым рентгенограммам можно исследовать весь спектр дифракционных линий глинистых минералов, в то время как применяемый обычно в практике дифрактометрии метод ориентированных препаратов этого не позволяет.

Исходя из вышеизложенных причин, нами использовался фотометод главным образом:

- 1) Для диагностики неглинистых минералов, присутствующих во фракции <0,001 мм.
  - 2) Для исследования значения d 060 глинистых минералов.
- 3) Для определения политипных модификаций глинистых минералов. Фотометод нередко был полезен для выявления степени совеершенства кристаллической структуры глинистых минералов, особенно каолинитов.

Рентгенографические исследования по фотометоду проводиобразом, на рентгенустановке ЕМ-1-2-1964, главным сконструированной автором, которая предусмотрена для работы одновременно с одной или двумя рентгеновскими трубками типа БСВ-1 или БСВ-4 (Утсал, 1968a). Она отличается от выпускаемых заводом установок некоторыми оригинальными конструктивными особенностями, позволяющими ускорить процесс работы на рентгенустановке и отсутствием вредного рентгеновского излучения вокруг аппарата. Оперативный стол рентгенустановки ЕМ-1-2-1964 виден на рис. 18. Одновременно на этой рентгенустановке можно исследовать 8 образцов, независимо от типа рентгеновских камер. Но более подходящими рентгеновскими камерами после переоборудования оказались ренгеновские камеры РКД-57,3 мм, позволявшие получить отражения с межплоскостными расстояниями до 30 Å (Утсал, 1968).

Остальные исследования по фотометоду проводились на заводской рентгенустановке УРС- $55^a$  (рис. 19). Использовались трубки БСВ-2 с железным, реже кобальтовым анодом. Для сокращения времени экспозиции  $\beta$ -фильтром пользовались редко. На этой рентгенустановке применяли камеры РКД-57,3 мм и РКУ-114,6 мм.

Для диагностики глинистых и неглинистых минералов во всех фракциях пользовались, главным образом, методом порошка.

Из раствора целлулоида в амилацетате изготовлялись тонкостенные трубочки с внутренним диаметром 0,4 мм длиной около 10 мм. Капилляры наполнялись исследуемым веществом и изучались вышеназванными рентгеновскими камерами. «Трубочки» более интересных образцов хранились в специальной коробке, чтобы можно было в любое время повторять определения.

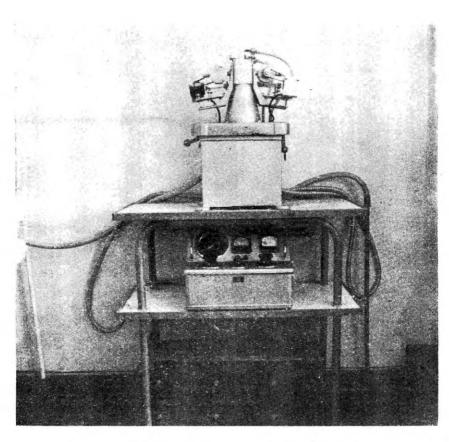


Рис. 19. Общий вид рентгеноустановки УРС-55а.

Время экспозиции, в зависимости от используемого рентгеновского фото-материала, колебалось в пределах 3—6 часов (для камеры РКД-57,3 мм).

# Измерение, расчет и расшифровка рентгенограмм

Как уже сказано, большинство рентгенограмм было снято камерами РКД-57,3 мм. При использовании этой камеры заметно облегчается вычислительная работа. Для измерения рентгенограмм мы пользовались методикой, приведенной в рентгенометрическом определителе В. И. Михеева (1957), и асимметрическим методом, при помощи которого можно определить диаметр пленки с точностью до 0.01 мм и в дальнейшем найти углы  $\Theta$  и d более точно. К сожалению, этот метод применим только в том случае,

когда присутствуют дифракционные линии в области больших углов (линия кварца и доломита во фракциях 0,001—0,01 мм).

Так как у многих глинистых минералов (фракция <0,001 мм) дифракционные линии в области больших углов отсутствовали, пришлось применять стандартные вещества (NaCl, KCl), которые давали дополнительные линии в области больших углов. По линиям стандартного вещества с помощью асимметрического метола был найден диаметр пленки и определены  $\Theta$  и межплоскостное расстояние d в A-ах. Таким образом, по NaCl графически уточняется межплоскостное расстояние d для глинистых минералов. Но при малых углах от 3°—15° (при Fe-излучении) исправление по NaCl оказалось невозможным, так как у NaCl в такой области дифракционные линии отсутствуют. Использование поправок, приведенных в справочнике (Миркин, 1961), на поглощение образцов в области малых углов дало немного повышенное значение ф. Это связано с тем, что глинистые минералы содержат относительно легкие элементы (Al, Si, O) и поэтому поглощение меньше, чем следует из формулы 2  $l_{\rm ncno}$ . =2 l— $\sigma/1 \pm \cos 2\Theta$ (Миркин, 1961), где 2 1 — измеренное расстояние между серединами симметричных линий на рентгенограмме, снятой на цилиндрическую пленку с образца в форме столбика,  $2l_{\text{нспр.}}$  — расстояние между линиями с поправкой на поглощение лучей в образце,  $\sigma$  — радиус образца. В скобках стоит знак «+», если  $2\Theta < 90^{\circ}$ , и знак «—», если  $2\Theta > 90^{\circ}$ .

Поэтому для более точного определения базальных рефлексов 001 гидрослюды, каолинита, хлорита, монтмориллонита и смешанно-слойных глинистых минералов монтмориллонит-хлорита и монтмориллонит-гидрослюды использовался дифрактомет-

рический метод.

В связи с тем, что дифракционные линии на рентгенограмме обычно относительно широкие, измерение значения d 060 глинистых минералов оказалось возможным только с точностью  $\pm 0,005 \mbox{\AA}$ .

В случае присутствия во фракции кварца его использовали

как внутренний стандарт.

Все вышеописанные методы измерения рентгенограмм требуют для вычисления межплоскостных расстояний d довольно много времени и поэтому автор стремился найти методику измерения рентгенограмм с минимальной затратой времени. Это оказалось возможным благодаря тому, что в распоряжении автора была стеклянная измерительная линейка с нулевой линией почти в середине. Штрихи на ней были нанесены через каждые 0,5 мм. Точность линейки не меньше 0,1 мм по всей ее длине (25 см).

Для измерения рентгенограмм линейка накладывалась на рентгенограмму так, что нулевая линия совпадала с первичным пучком в области малых углов (рис. 20) с точностью  $\pm 0.1$  мм.

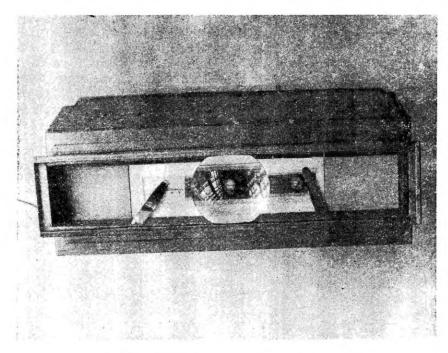


Рис. 20. Ящик для измерения рентгенограмм.

Это достигалось перемещением линейки над рентгенограммой до тех пор, пока дифракционные линии не располагались симметрично по отношению к нулевой линии линейки. Вся операция проводилась под большой лупой с трехкратным увеличением. Рентгенограмма, измерительная линейка и подвижная лупа были смонтированы в специальном ящике с окошечком из молочного стекла. Просвечивание проводилось при помощи электрических лампочек, находящихся в ящике. Яркость просвечивания рентгенограмм регулировалась автотрансформатором и переключением лампочек. Изменение интенсивности просвечивания рентгенограмм значительно облегчает фиксацию слабых дифракционных линий.

Чтобы предохранить от нагрева молочное стекло, на которое наложена рентгенограмма, измерительный ящик был снабжен вентиляцией.

Отсчеты углов  $\Theta$  берутся с двух сторон, начиная от пуля линейки, но в журнал записывается только средний отсчет. Разница в отсчетах редко превышала 0,1 мм. Систематические контрольные измерения рентгенограмм по методике В. И. Михеева и по упрощенному методу автора в редких случаях давали

расхождения значений  $\Theta$  более, чем  $\pm 0^{\circ}$ ,1 мм (если интенсивности

в десятибальной системе были меньше 3).

Интенсивности дифракционных линий на рентгенограмме определялись на глаз по десятибальной системе. Определение положения рефлексов гидрослюды, каолинита, монтмориллонита, хлорита и других минералов с точностью  $\pm 0^{\circ}$ , 1 гарантирует их диагностику по межплоскостным расстояниям, приведенным в рентгенометрических определениях минералов.

Расшифровка порошковых рентгенограмм проводилась по литературным данным (Михеев, 1953, 1957; Миркин, 1961 и Brown, 1961), где были приведены интенсивности рефлексов J, межплоскостные расстояния d и индексы Миллера (likl). Таким образом, определялся тип минералов и принадлежность глинистых минералов к диоктаэдрическим или триоктаэдрическим. Установление полиморфных модификаций слюд и хлоритов определялось на основании сопоставления литературных данных (Соколова, 1966; Браун, Бэйли, 1964; Brown, 1961) с данными, полученными нами.

Нередко фазовый состав глинистых и неглинистых минералов определялся по рентгенограммам просто сравнением их с эталонными рентгенограммами чистых минералов, которые собирались

и хранились в нашей лаборатории начиная с 1965 года.

Точные определения параметров элементарной ячейки глинистых минералов не проводились. Для определения параметров b  $(b=6xd_{060})$  и а  $(a=\frac{b}{\sqrt{3}})$  глинистых минералов использовалась характерная линия 060.

# Дополнительные рентгеновские исследования образцов для более точной диагностики фазового состава глинистых минералов

Из каждого исследуемого образца нами изготовлялись ориентированные препараты на стекле (3 шт.) по вышеописанному способу. Один из этих препаратов вначале исследовался на дифрактометре УРС-50 ИМ. Обычно розовые, бурые, коричневые и лиловые препараты исследовались на дифрактометре УРС-50 ИМ с железным излучением, так как цвет препарата показывал на возможность нахождения в препарате окислов железа. Остальные препараты исследовались на дифрактометре УРС-50 ИМ с медным излучением. Затем, в зависимости от результатов исследования первого препарата проводились дальнейшие изучения: термическая обработка, насыщение органическими жидкостями и обработка соляной кислотой.

Ниже приводится краткая характеристика изменения дифракционных картин глинистых минералов после названных обработок.

# Термическая обработка

Почти всегда препарат, который вначале исследовался на дифрактометре УРС-50 ИМ, вторично изучали после термической обработки. Так как в нашем распоряжении не было высокотемпературной приставки, то исследуемые препараты прокаливались в электрической печке при температуре 500° С в течение 2 часов, и после этого снимались на дифрактометре УРС-50 ИМ.

Гидрослюда. Если на дифрактограмме природного образца проявляются рефлексы гидрослюды с межплоскостными расстояниями 10,0; 5,0; 3,33 и 2,00 Å, и эти рефлексы довольно острые и симметричные, то последующая термическая обработка заметно не изменит положение и форму названных рефлексов на дифрактограмме. Но если на дифрактограмме природного образца был обнаружен рефлекс с d 10,2—10,4 Å, и форма этого пика почти симметричная, то обычно после термической обработки положение этого рефлекса смещалось до 10 Å и форма пика становилась более симметричной. Нами такие гидрослюды обозначены как разбухающие гидрослюды, имеющие в своем составе некоторое количество разбухающих слоев в виде монтмориллонита. Их количество, вероятно, не превыщает 10—15%. Остальные базальные рефлексы 002, 003 и 005 природной разбухающей гидрослюды обычно более широкие, и их интенсивность меньше чем у нормальных гидрослюд. Но после термической обработки эти рефлексы становятся более четкими и их межплоскостные расстояния более или менеє совпадают со значениями гидрослюды.

Каолинит. На дифрактограмме природного ориентированного препарата каолинит характеризуется сильными базальными рефлексами 7,14; 3,57 Å и относительно слабым рефлексом 2,38 Å, которые исчезают после термической обработки. Только в редком случае остаются слабые рефлексы 7,14 и 3,57 Å, указывающие на то, что исследуемый образец содержит хорошо окристаллизованный каолинит. При температуре свыше 550° С исчезают и эти рефлексы, так как при этой температуре каолинит становится аморфным.

Хлорит. Хлориты в природном состоянии обычно характеризуются относительно сильным рефлексом 14,2 Å, который после термической обработки заметно увеличивается и смещается до 13,81 Å. В то же время остальные базальные рефлексы 7,08; 4,74; 3,54; 2,84 Å ослабляются или почти исчезают. Некоторые хлориты после термической обработки дают сокращение первого базального рефлекса до 13,5 Å и меньше. Это связано с химическим составом и со степенью совершенства кристаллической структуры хлоритов. Нами такие хлориты обозначаются как плохокристаллизованные хлориты. Они обычно богаты железом. Нормальные железисто-магнезиальные хлориты характеризуются

после термической обработки усиленным базальным рефлексом с d равным 13,81 Å, как указано выше.

Следует заметить, что тщательная термическая обработка является ценным дополнительным способом идентификации хлоритов, особенно в присутствии каолинита или других 7 Å слоистых минералов. Но часто трудно определенно предсказать, какой температуры следует при этом придерживаться. Если материал хорошо окристаллизован и частицы хлорита имеют размеры около 0,001 мм и более, лучше всего сначала нагревать его примерно в течение 2 часов при температуре 500°-550° С. Но если это не дает определенных данных для диагностики, то тогда следует выбирать более низкие температуры и прокаливать в более короткий отрезок времени. Если материал, по-видимому, плохо окристаллизован, нужно сначала прокалить его в течение 2 часов при температуре 400° C, а затем, в зависимости от полученных результатов, вести дополнительную обработку соляной кислотой или исследовать образец на более чувствительном дифрактометре — ДРОН-1.

Монтмориллонит. Если на дифрактограмме природного препарата монтмориллонит характеризуется очень сильным базальным рефлексом с d от 12 Å до 15 Å (в зависимости от обменного катиона и влажности препарата), то после термической обработки интенсивность этого рефлекса обычно сильно падает и смещается до 9,61 Å. Остальные рефлексы становятся более четкими. При исследовании разновидностей монтмориллонитов также полезно провести термическую обработку при разных температурах от 100—600° С.

Шамозит. Базальные рефлексы шамозита с d равным 7,05 Å и 3,52 Å после термической обработки исчезают, как и у каолинитов. Следует отметить, что если препараты, содержащие шамозит, до термической обработки были зеленоватыми, то после термической обработки они становятся красными или коричневыми. Это указывает, что при термической обработке двухвалентное железо переходит в трехвалентное.

Смешанно-слойные глинистые минералы. Не менее полезной оказалась термическая обработка при исследовании смешанно-слойных образований типа монтмориллонит-гидрослюды и монтмориллонит-хлорита. Так как нами исследованные смешанно-слойные глинистые минералы имели главным образом неупорядоченное чередование слоев, то здесь рассматривается только изменение их дифракционных картин после термической обработки. Если дифрактограмма природного образца монтмориллонит-гидрослюды характеризуется сильным и широким рефлексом около 11 Å, то после термической обработки межплоскостное расстояние этого рефлекса сокращается до 10 Å или немного меньше (в зависимости от количества монтмориллонитовых сло-

ев в структуре). Одновременно названные отражения становятся

острее и появляются другие слабые базальные рефлексы.

При исследовании природных монтмориллонит-хлоритов было отмечено, что они характеризуются сильными базальными отражениями около 14,3 Å, но после термической обработки межплоскостное расстояние этого рефлекса сокращается до 12,5 Å (опять в зависимости от количества монтмориллонитовых слоев), и интенсивность названного рефлекса становится более слабой.

Часто монтмориллонит-хлориты в исследуемых образцах имеют тенденцию к упорядоченности в чередовании слоев (типа корренсита), и поэтому до и после термической обработки образцов на дифрактограммах отмечаются некоторые целочисленные порядки базальных рефлексов. Но, к сожалению, названные смешанно-слойные образования никогда не встречались в виде мономинеральных фракций, а всегда в смеси с другими глинистыми минералами, такими как хлорит и каолинит, что сильно затрудняет более точную регистрацию других порядков.

Таким образом, термическая обработка ориентированных препаратов изменяет дифракционную картину всех вышеописанных глинистых минералов (за исключением чистой гидрослюды, где изменение малозаметно), и поэтому является необходимым дополнительным приемом при диагностике глинистых минералов.

# Насыщение органическими жидкостями

Для выявления разбухающего компонента в исследуемых образцах проводилась обработка органическими жидкостями, такими как глицерин и этиленгликол. В глинах разбухающим компонентом является монтмориллонит, реже другие глинистые минералы. Каолинит, шамозит, чистая гидрослюда и нормальные хлориты не разбухают после насыщения органическими жидкостями.

Объем разбухания монтмориллонита зависит от его обменного катиона в октаэдрическом слое, и от толщины слоя воды между тетраэдрическими слоями. Если природные монтмориллониты содержат между тетраэдрическими слоями ровно один молекулярной слой воды, то его базальный рефлекс 001 характеризуется межплоскостным расстоянием около 12,5 Å. Но если в структуре монтмориллонита присутствуют два молекулярных слоя воды, то соответствующее значение будет около 15 Å. В общем можно сказать, что толщина слоя воды в структуре монтмориллонита зависит от влажности образца и таким образом также от влажности воздуха помещения, где проводятся исследования. Более стабильным становится структура монтмориллонита после насыщения образца этпленгликолем или глицерином. После обработки этиленгликолем межплоскостное расстояние рефлекса

монтмориллонита 001 увеличивается до 16,7 Å, а после обработки глицерином — до 17,8 Å. Насыщение проводилось на ранее изготовленном ориентированном препарате кисточкой или в парах названных жидкостей.

Чтобы убедиться в присутствии монтмориллонита в исследованных образцах, все образцы, дающие на дифрактограмме ориентированного препарата сильный рефлекс с d 12,5—15Å,

обрабатывались органическими жидкостями.

При исследовании смешанно-слойных образований, в которых в качестве одного компонента присутствует монтмориллонит, обработка органическими жидкостями не менее важна.

# Обработка образцов 10%-ной соляной кислотой

Трудной задачей является отделение каолинита от хлоритов, если они присутствуют вместе в исследуемом образце. Благодаря тому, что хлориты обычно растворяются в теплой (80° C) 10%-ной соляной кислоте, оказывается возможным установить присутствие хлорита и в том случае, когда хлорит встречается в образце вместе с каолинитом. Каолинит обычно не растворяется при такой химической обработке, и его характерные рефлексы 7,14 Å и 3,57 Å сохраняются на дифрактограмме обработанного образца. Поэтому, если в ходе исследований возникло сомнение о совместном присутствии каолинита и хлорита (слабые рефлексы 14,2 Å и 4,74 Å и сильные рефлексы около 7,1 Å и 3,55 Å), про-

водилась обработка 10%-ной соляной кислотой.

Для этого брали около одного грамма исследуемого образца (в зависимости от глинистости породы), измельчали в ступке до грубого порошка <1,0 мм и помещали в стеклянную посуду объемом около 100 см<sup>3</sup>. На порошок наливали достаточное количество 10%-НС1 и нагревали на электрической плитке в водяной ванне при температуре  $80-90^{\circ}$  в течение 2 часов. После нагревания солянокислотные суспензии стояли при комнатной температуре до тех пор, пока они не становились совершенно прозрачными и обработанный образец полностью не осаждался на дно стеклянной посуды. После этого декантированием удаляли прозрачный столбик суспензии над образцами. Затем образцы заливали дистиллированной водой, смешивали стеклянной палочкой и оставляли до того времени, пока не происходило полного осаждения исследуемого образца на дно стеклянной посуды. Декантированием снова удаляли прозрачный столбик электролита над образцами. Процесс повторяли до десяти раз, чтобы получить устойчивую глинистую суспензию. Из этой суспензии изготовляли ориентированный препарат на стекле по вышеописанным методам и исследовали на дифрактометре УРС-50 ИМ, точно при таком же режиме, при каком исследовали природный химически необработанный ориентированный препарат. Если на дифрактограмме обработанного образца отсутствовали рефлексы 14,2 Å; 7,1 Å; 4,74 Å и 3,55 Å, то это указывало на то, что в исследуемом образце присутствовал только хлорит. Но если на дифрактограмме отсутствовали рефлексы с d 4,74 Å и 14,2 Å и оставались рефлексы с d 7,14 Å и 3,57 Å и их интенсивность уменьшалась, то это указывало на то, что в исследуемом образце встречался и хлорит, и каолинит. Чтобы более уверенно установить, что рефлексы 7,14 Å и 3,57 Å относятся к каолиниту, а не к хлориту, богатому железом, проводилась еще термическая обработка. После прокаливания этого препарата при 500° С в течение 2 часов эти рефлексы исчезали.

Некоторое количество (до 90%) третьего компонента (например, гидрослюды) не вызывает особых затруднений при диагностике хлорита и каолинита, так как базальные рефлексы гидрослюды не совпадают с базальными рефлексами хлорита и каолинита. В то же время этот третий компонент можно использовать при количественной оценке как внутренний эталон, так как гидрослюда не растворяется в теплой 10%-ной соляной

кислоте.

Если в исследуемых образцах присутствовали карбонаты в виде кальцита или доломита, то они удалялись 3%-ной соляной кислотой при комнатной температуре. При такой концентрации соляной кислоты хлориты обычно не растворяются, но может иметь место синтез смешанно-слойного монтмориллонит-хлорита, если природный образец содержит хлорит и обогащен доломитом. Поэтому обработка 3% соляной кислотой проводилась только в крайнем случае и всегда тщательно сравнивались дифрактограммы природного и обработанного образца.

# Выявление каолинита и хлорита фотометодом

Нередко нам при диагностике хлоритов и каолинитов помогал фотометод, так как у них разные рентгенограммы. Особенно полезным оказались исследования линии 060 хлорита и каолинита. Но, к сожалению, если в образце присутствует кварц, то последний способ менее эффективен, так как рефлекс 060 хлорита совпадает с относительно сильным рефлексом кварца с d 1,541 Å.

Более точному определению линий 060 каолинита по порошкограммам мешает гидрослюда. Наш опыт, полученный при исследовании более 3000 образцов, содержащих гидрослюду и каолинит, и часто еще немного хлорита, показал, что если количество гидрослюды превышает 70—80% из общей массы глинистых минералов, то линии 060 гидрослюды и каолинита не разделяются на рентгенограмме, снятой рентгеновскими камерами РКД-57,3 мм.

# Выявление каолинита и хлорита дифрактометрическим методом

Если каолиниты характеризуются рефлексом 002 с d 3,56 Å и более, межплоскостное расстояние рефлекса 004 хлоритов всегда меньше — 3,54 Å. Наши опыты показали, что эта разница может быть установлена на дифрактометре УРС-50 ИМ при скорости

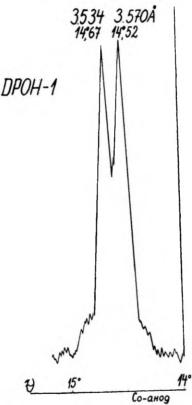


Рис. 21. Участок дифрактограммы, полученный на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1, дающий возможность отделить рефлекс каолинита 002 с d=3,570 Å от рефлекса хлорита 004 с d=3,534 Å. Скорость сцинтиляционного счетчика  $1/4^\circ$  в минуту. Напряжение на рентгентрубке 40 kV и сила тока 10mA. Образец из коллекции Е. Г. Журавлева.

счетчика  $2^{\circ}$  в минуту и при скорости диаграмной ленты 10 мм в минуту. При  $Cu_{Kx}$  -излучении рефлекс 002 каолинита проявляется всегда при угле  $\Theta$  (угол поворота образца) меньше  $12^{\circ}$ , 50 (обычно  $12^{\circ}$ , 48). Но если образец содержит кроме каолинита еще хлорит, то названный рефлекс появляется при угле  $\Theta$  более  $12^{\circ}$ , 50 (обычно  $12^{\circ}$ , 55). И наконец, если образец содержит только

хлорит, местоположение рефлекса 004 хлорита появляется уже при угле О 12.60—12.65 градусов. В данном случае исследование сильно облегчается тем, что отметчик углов счетчика вычерчивает штрих при угле Ө- 12,50 градусов. Таким образом, несмотря на то, что рефлексы 002 каолинита и 004 хлорита на дифрактограмме частично накладываются, их точное определение может указывать на присутствие каолинита, хлорита или обоих вместе. Необходимым условнем при этом является строгая юстировка дифрактометра, чтобы обеспечить такую точность измерения углов  $\Theta$ . На старых дифрактометрах, где отсутствует отметчик углов счетчика (УРС-50 И), возникают трудности при измерении углов с необходимой точностью за счет неравномерного движения диаграмной ленты электронного потенциометра. Большинство образцов, где по дифрактограмме природного образца возникло сомнение о совместном присутствии хлорита и каолинита, дополнительно исследовались на дифрактометре ДРОН-1, дающем возможность разделить рефлексы каолинита 002 и хлорита 004 (рис. 21).

К сожалению, ни один из вышеописанных способов отделения каолинита и хлорита в смеси, не является абсолютным, так как оба минерала могут иметь разные степени совершенства кристаллической структуры, размер частиц и химический состав, что обусловливает трудности, возникающие при их диагностике.

Чтобы уверенно определить состав глинистых минералов и примеси в исследуемом образце, приходилось нередко снимать 5-6 и больше дифрактограмм с препаратов, обработанных разными способами.

#### ЛИТЕРАТУРА

Браун Б. Е., Бейли С. В. Политипия хлоритов. І Регулярные и полубеспорядочные однослойные структуры. В сб.: Физика минералов. Изд. «Мир», M., 1964.

Бриндли Г. В. Количественный анализ смесей глинистых минералов. В сб.: Рентгеновские методы изучения и структуры глинистых минералов. Изд. «Мир», М., 1965.

Викулова М. Ф. Методическое руководство по петрографоминералогиче-

скому изучению глин. ВСЕГЕЙ, 1957.

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

Гиллер Я. Л. Таблицы межплоскостных расстояний. Том І, ІІ. М., 1966. Дриц В. А. К методике количественного фазового рентгеноструктурного анализа. Заводская лаборатория, 5, 565, 1958.

Дриц В. А. Способ количественного определения коолинита. Инфогмационный бюллетень (Комиссия по изучению глин, АН СССР), вып. 2, 1960. Дриц В. А. О количественном фазовом рентгеновском анализе глинистых

минералов. Кристаллография, 6, вып. 4, 1961.

Дьяконов Ю. С. Рентгенографический количественный анализ смесей глинистых минералов. Материалы ВСЕГЕИ. Новая серия, вып. 45. Минер., сб. № 2, 1961.

Дьяконов Ю. С. О возможности количественного рентгенографического определения каолинита, гидрослюд и монтмориллонитов. Рентгеногр минер. сырья, вып. 3, 1963.

Дьяконов Ю. С. О количественном рентгенографическом определении глинистых минералов. Физические методы исследования минералов осадол

ных пород. Изд. «Наука», М., 1966.

Зевин Л. С., Хейкер Д. М. Рентгеновские методы исследования строительных минералов. М., 1965.

Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961.

Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., 1957.

Михеев В. И., Сальдау Э. П. Рентгенографический определитель минералов. Л., 1965.

Соколова Е. П. О рентгенографическом изучении минералов группы слюд. Рентгенография минерального сырья, сб. 5, 1966.

Утсал К. О рентгенографическом исследовании глинистых минералов среднедевонских отложений Эстонии. Уч. зап. ТГУ, вып. 221. Труды по геоло-

гии V. Тарту, 1968<sup>а</sup>.

- Утсал К. Исследование минерального состава поверхностей скольжения глинистых пород среднего девона Эстонской ССР с помощью дифрактомегрического анализа. Уч. зап. ТГУ, вып. 221. Труды по геологии V. Тарту, 19686.
- Утсал К. Исследование микрослоистости глинистых пород дифрактометрическим методом. Уч. зап. ТГУ, вып. 221. Труды по геологии V. Тарту, 1968<sup>B</sup>.
- Утсал К. Переоборудование стандартной рентгеновской камеры РКД-57,3 мм для изучения глинистых минералов. Уч. зап. ТГУ, вып. 221. Труды по геологии V. Тарту, 1968г.

Франк - Каменецкий В. А. Природа структурных примесей в минералах.

Изд. ЛГУ, 1964.

- Хейкер Д. М., Зевин А. Е. Рентгеновская дифрактометрия. «Физматгиз», M., 1963.
- Biscaye, P. R. Distinction between kaolinite and chlorite in recent sediments by X-ray diffraction. The American Mineralogist, vol. 49, 9 and 10, 1964. Brown, G. The X-ray identification and crystal structures of clay minerals.

Min. Soc., London, 1961.

- Gibbs, R. I. Error due to segregation in quantitative clay mineral X-ray diffraction mounting techniques. Am. Mineral., vol. 50. 1965.
- Gibbs, R. I. Clay Mineral Mounting Techniques for X-ray Diffraction Analysis.
- A. Discussion Journ, Sedim. Petrology, vol. 38, 1968.

  Gipson, M. Ir. Preparation of Oriented Slides for X-ray Analysis of Clay
- Minerals, Journ. Sedim. Petrology, vol. 36, 4, 1966.

  Johns, W. D., Grim, R. E., Bradley, W. F. Quantitative estimations of clay minerals by diffraction methods. Journ. Jedim. Petrol., 24, No 4, 1954
- Klug, H. P., Alexander, L. E. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. New-York—London, 1954.
- Pierce I. W., Siegel F. R. Quantification in Clay Mineral Studies of Sediments and Sedimentary Rocks, Journ, Sedim, Petrology, vol. 39, 1969.

# SAVIMINERAALIDE RÖNTGENOGRAAFILISE UURIMISE TEHNIKAST JA METOODIKAST

#### K. Utsal

#### Resümee

Viimastel aastatel (1965—1970) on TRÜ mineraloogia kabinetis ulatuslikult uuritud savimineraale kaasaegsetes setetes ning terrigeensetes ja karbonaatsetes kivimites. Uuriti ka Eesti kristallilise vundamendi murenemiskoorikust, NSVL teistest rajoonidest ning mõnedest välisriikidest pärinevaid savimineraale. Eestist võetud proovide arv oli suurem kui 4000, teistest kohtadest aga umbes 3000.

Autor tutvustab metoodikat, mida kasutati erineva vanusega (kaasaegsetest kuni kambriumieelseteni) savimineraalide uurimisel.

Proovid röntgenograafilisteks uurimisteks saadi mitmesugustest geoloogilistest valitsustest ning instituutidest NSV Liidu piirides. Proovid olid võetud peamiselt puuraukudest, millede maksimaalne sügavus ulatus kuni 4807 m. Et proovi kogus oli kaalult ja mahult väike (mõni gramm ja vähem), siis tuli välja töötada spetsiaalne metoodika preparaatide valmistamiseks röntgenograafiliste uurimiste jaoks. Seetõttu kirjeldatakse üksikasjalikumalt metoodikat ja preparaatide valmistamise tehnikat savimineraalide massilisel difraktomeetrilisel uurimisel. Küllaltki üksikasjalikult käsitletakse proovide analüüsimise etappe, olenevalt nende koostisest ja savimineraalide liigist.

Meie poolt uuritud proovides esines peaaegu alati ja domineeris hüdrovilk. Teisel kohal oli kaoliniit. Seepärast kirjeldatakse täpsemalt nende mineraalide kvantitatiivset määramist. Et difraktogrammidel on tihti raske eraldada kaoliniiti kloriidist, siis kirjeldatakse täiendavaid võtteid selliseks eristamiseks kirjanduse ning autori enda rikkaliku eksperimentaalse materjali põhjal.

Artiklis osutatakse suurt tähelepanu ohutustehnikale röntgenograafilistel uurimistel ning tööprotsesside automatiseerimisele, et tõsta tööviljakust savimineraalide massilisel röntgenograafilisel

uurimisel, aga ka täpsematel määramistel.

Artikli eesmärgiks on röntgenograafiliste uurimiste juurutamine geoloogiliste tööde praktikasse ja seetõttu on röntgenikiirte difraktsiooni mõned teoreetilised küsimused esitatud lihtsustatult.

# ABOUT THE TECHNIQUE AND METHODS IN THE X-RAY INVESTIGATION OF CLAY MINERALS

### K. Utsal

### Summary

An extensive investigation of clay minerals in recent sediments and in terrigenous and carbonaceous rocks was performed in the last years (1965—1970) in the Mineralogical Cabinet of the Tartu State University. The clay minerals from the weathering crust of the crystalline basement of Estonia and from some other regions of the USSR as well as from abroad were also investigated.

More than 4000 samples from Estonia and about 3000 samples

from other regions were investigated.

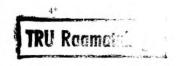
The methods are described which were used by the author in the investigation of clay minerals of different ages — from recent to Pre-Cambrian.

The samples for X-ray analysis were obtained from several Geological Surveys and Institutes in the USSR. The samples were taken from drill holes, which had a maximum deepness of 4807 m. As the mass and volume of the samples was small (a few grams or less), it was necessary to work out special methods for the preparation of specimens for X-ray analysis. In accordance with these methods and this technique of preparation of specimens for extensive investigation of clay minerals with an X-ray diffractometer is described more fully. The order of investigation of samples in dependance on their consistency and the type of clay minerals present is considered in rather great detail.

Almost in all samples that were investigated hydromica was present and it was the dominant mineral. The next mineral was kaolinite. In accordance with this the quantitative determination of these minerals is described in more detail. As the separation of kaolinite from chlorite on diffractograms is often complicated, some other methods for this purpose are described by the author

on the basis of literature and of his own experience.

Much attention is paid to safety when working with X-ray apparatus. The automatisation of working-processes is described which raises the productivity of work when an extensive investigation of clay minerals is to be carried out or when more precise determinations are required. As the aim of this article is to introduce the X-ray methods in the practice of geological work some theoretical questions of X-ray diffraction are given in simplified form.



# О МИНЕРАЛОГИИ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФУНДАМЕНТА ЭСТОНИИ

Т. Кууспалу, В. Ванамб, К. Утсал

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В работе сделана попытка обобщить результаты рентгенографического и отчасти микроскопического изучения глинистых минералов коры выветривания кристаллического фундамента Эстонии.

Все рентгенографические исследования фото- и дифрактометрическим методом проводились нами в ходе хоздоговорных работ и полученные результаты нередко использовались в геологических отчетах различных организаций (Управление Геологии Эст. ССР и Лаборатория осадочных полезных ископаемых МГ и ОН СССР) и в дипломных работах студентов кафедры геологии ТГУ.

Данные о минералогии коры выветривания кристаллического фундамента, полученные при помощи фотометода, приводятся в работе Х. Коппельмаа (1964). В этой работе в качестве главных глинистых минералов коры выветривания кристаллического фун-

дамента описываются каолинит и гидрослюда.

Позже, благодаря внедрению дифрактометрического метода при изучении глинистых минералов в кабинете минералогии ТГУ, был установлен ряд новых минералов, имеющих также широкое распространение. Из них нужно отметить такие минералы, как монтмориллонит, шамозит и смешанно-слойные образования: монтмориллонит-гидрослюду и монтмориллонит-хлорит. результаты исследования частично использованы в работах А. Мардла и Х. Коппельмаа (1967)<sup>2</sup>, Ю. Кирс <sup>3</sup> и А. Вяярси и др. <sup>4</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> X. Коппельмаа. О древней коре выветривания на породах кристаллического фундамента Эстонской ССР. — Дипломная работа. Тарту, 1964. Фонды кафедры гсологии ТГУ.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> А. Мардла, Х. Коппельмаа. Карты поверхностей выравнивания и кор выветривания Эстонской ССР м-ба 1:2500 000. Таллин, 1967. Фон-

ды УГ при СМ ЭССР.

<sup>3</sup> J. Kirs. Aluskorra petrograafiast Are, Häädemeeste, Seliste, Ristiküla ja Tootsi puursüdamikes. Tartu, 1969. a TRÜ geoloogia kateedri fond.

<sup>4</sup> A. Вяярси, К. Каяк и др. Отчет Южно-Эстонского отряда о комплексной съемке м-ба 1: 200 000 юго-западной части Эстонии (лист 0-35-XII) за 1966-1968 годы. Фонды УГ при СМ ЭССР.

Таблица ! Изученность разрезов коры выветривания кристаллического фундамента Эстонии

<b>N</b> oNo nn	Символ № скв.	№ и наименование скважины	Кол-во рентгено- граф. опр-ний	Кристал- ло-оптич. иссле- дов-я	
1.	117	117 (Кейла)	1 1	_	Пуура и др., 1967
2. 3.	A T	Арду Тапа	7 5	_	Пуура и др., 1967 Корголимаа, 1964
4.	45Π	45П (Ульясте)	6		Коппельмаа, 1964 Пуура и др., 1966 Вахер и др., 1964
5.	47Π	47П (Ульясте)	11		вакер и др., 1001
6.	48П	48П (Ульясте)	4		,,
7.	318	318 (Туду)	10		Пуура и др., 1967
8.	Ф18	Ф18 (Пээри)	14		Эрисалу и др., 1969
9.	Ф1	Ф1 (Йхви)	8		Эрисалу и др., 1969 Suuroja, 1969
10.	315	315 (Вока)	7		Пуура и др., 1966
11.	Ф2	Ф2 (Вока)	26	-	Эрисалу и др., 1969 Suuroja, 1969
12.	Ф3	ФЗ (Вока)	14		Эрисалу и др., 1969
13.	Ф7	Ф7 (Тюрсамяэ)	8		,,
14.	Φ8	Ф8 (Каазиксааре)	10		***
15.	44п	44п (Вийвиконна)	6		Пуура и др., 1967
16.	Ф15	Ф15 (Куртна)	5		Эрисалу и др., 1969
17.	311A	311А (Мустайыэ)	29		Пуура и др., 1967 Коппельмаа, 1964
18.	K312	312 (Кайдма)	4		Пуура и др., 1967
19.	379	379 (Палукюла)	9		Viiding jt., 1969
20.	СГ2	СГ2 (Кингиссепп)	2	+ 1	Пуура и др., 1967
21.	173	173 (Селисте)	15	+	Вяярси и др., 1969 Kirs, 1969
22.	пя	Пярну	2	+	Пуура и др., 1967
23.	171	171 (Арэ)	13	+	Вяярси и др., 1969 Kirs, 1969
24.	175	175 (Тоотси)	41	+	1(115, 1656
<b>2</b> 5.	172	172 (Хяядемээсте)	22	+	
26.	174	174 (Ристикюла)	13	+	Вяярси и др., 1969
27.	66п	66п (Ваки)	3	+	Вийганд и др., 1968
28.	91	91 (Вильянди)	7	+	Вяярси и др., 1968
29.	02	2 (Отепя)	36	+	Пуура и др., 1967
30.	K1	1 (Каагвере)	11	+	331

Для составления данной работы использован ряд производственных отчетов (табл. № 1), содержащих данные о коре выветривания изучаемых разрезов. Кроме того использовались личные наблюдения, заметки и коллекции соавтора Т. Кууспалу, а также его микроскопические наблюдения.

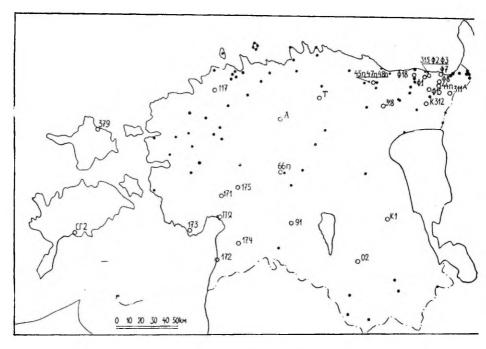


Рис. 1. Схема расположения буровых скважин в Эстонии: • скважины, вскрывшие фундамент, о-скважины, изученные нами.

Рентгенографическим методом нами исследовано 350 образцов из 30 скважин (рис. 1). Микроскопически изучены разрезы 11 скважин.

Методика рентгенографического изучения изложена в статье К. Утсала в данном сборнике. При оформлении графического и рукописного материала большую помощь оказали В. Ханг и Э. Уус, которым выражаем глубокую благодарность.

Работа состоит из двух частей. В первой части дается краткий обзор изученных разрезов коры выветривания кристаллического фундамента, во второй излагается минералогия глинистых минералов.

#### ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННЫХ РАЗРЕЗОВ

Ниже дается краткая петрографо-минералогическая характеристика некоторых более детально изученных профилей коры выветривания кристаллического фундамента.

В ходе систематизации имеющихся материалов, накопленных как предшествовавшими исследователями, так и авторами, выя-

вилась необходимость конкретизировать некоторые понятия и критерии, касающиеся макрохарактеристики выветренных пород, оценки степени выветренности и разграничения коры выветривания.

- 1. Кора выветривания кристаллического фундамента Эстонии относится к остаточному типу. Достоверно переотложенные образования до сих пор не известны. В связи с этим верхняя граница коры выветривания контакт с осадочным покровом устанавливается легко. Большие трудности, однако, нередко вызывает определение нижней границы. Последняя по своей природе и практически является условной. Следовательно, критерии для установления ее также должны быть условными, но в то же время макроскопически определяемыми. Мы придерживались принятого ранее критерия «появление (исчезновение) макроскопических гнезд каолинита» (Коппельмаа, 1964), с небольшим изменением. В свете новых данных этот критерий лучше сформулировать как «появление (исчезновение) макроскопических неэкзотических гнезд глинистого вещества».
- 2. В целях общей типизации коры выветривания предлагается пользоваться терминами «трещинная», «сквозная» и «трещинносквозная или промежуточная». Эти понятия близки к понятиям «линейная», «площадная» и «линейно-площадная», но отличаются более узким смыслом и применяемы для характеристики пройденного одной скважиной разреза или даже части его.

Трещинная кора выветривания характеризуется преимущественно выветриванием по (тектоническим) трещинам; обломки пород в такой коре могут быть сильно выветренными, выветренными, слабо выветренными или даже свежими. Нужно отметить, что слабо трещиноватые породы, в которых разложение захватило лишь узкие зоны возле стенок трещин, согласно критерию выделения нижней границы коры выветривания, могут выпадать из коры выветривания.

В образовании сквозной коры выветривания трещиноватость пород не сыграла особой роли, в силу чего не наблюдаются большие контрасты в степени выветренности на небольшом расстоянии. Сквозная кора выветривания обладает обычно более или менее четко выраженной вертикальной зональностью, постепенной сменой более измененных пород менее измененными и меньшей мощностью по сравнению с трещинной.

Разрезы коры выветривания промежуточного характера, а также такие, в которых встречаются оба названные типа, можно именовать трещинно-сквозными или промежуточными.

3. Для оценки степени гипергенного изменения нами и другими исследователями коры выветривания фундамента Эстонии применялись прилагательные «очень сильно выветренный», «сильно выветренный» и т. д., без указания критериев той или

иной градации. В данной работе нами применена четырехступенчатая градация, и в целях краткости — с цифровой символикой. Это степени выветренности (разложения) 0, 1, II и III. Имеется в виду степень выветривания породы, т. е. минерального агрегата с некоторым минимальным объемом, начиная от кусков породы с размерами около 3×3 см, а желательно — в размерах нормального петрографического образца. В предлагаемой градации учитываются: степень разложения важнейших породообразующих минералов (дифференциально!), общая разрыхленность породы, сохранность исходной текстуры и структуры. Все эти признаки легко определяемы при макроскопическом описании керна. Более точные химические критерии в данный этап исследования не применимы из-за слабой химической изученности выветренных пород. Введение предлагаемой градации, являющейся в известной мере условной, диктовалось, с одной стороны, отсутствием общепринятой классификации, с другой — необходимостью обобщения большого количества рентгенографических определений глинистых минералов.

Степень 0. Порода практически свежая; гипергенные минералы развиты отдельными небольшими гнездами, а чаще - по стенкам трещин. Породы нолевой степени обычно остаются ниже нижней кромки коры выветривания; только в трещинной коре, с чередованием выветренных и свежих пород, может оказаться, что породы нолевой степени входят в кору выветривания. Гипергенные изменения ограничены и выражаются в частичной или полной псевдоморфизации наиболее легко разлагающихся минералов: в серицитизации и пелитизации плагиоклаза, в хлоритизации, серпентинизации, монтмориллонитизации темноцветных, в первую очередь, гиперстена.

Степень 1. Слабо выветренные и выветренные породы. Погода имеет еще крепкое сложение; текстура и структура сохранились, так как происходило в основном образование псевдоморфоз, с незначительным изменением структуры; исходная порода сравнительно легко определяема. Разлагающиеся минералы претерпели частичное разложение. Значительно или полностью изменены из темноцветных минералов гиперстен, клинопироксен, амфибол и кордиерит, из светлых — плагиоклаз. Калиевый полевой шпат и биотит свежи или частично разложены.

Следует отметить, что при практическом определении степеней наибольшие трудности возникают при отличии I степени от II. Для уточнения принадлежности породы к I или II степени разложения мы ввели дополнительный критерий, применяемый для существенно полевошпатовых пород. Согласно этому граница между I и II степенями определяется состоянием, когда половина полевых шпатов пелитизирована или замещена рыхлым глинистым агрегатом, половина же имеет свежий облик.

Степень II. Выветренные и сильно выветренные породы, разрыхленные, слагаемые, главным образом, глинистыми продуктами с небольшой примесью устойчивых (кварц, некоторые акцессорные) или реликтовых минералов (частично пелитизированный калишпат, в различной степени гидратизированный биотит). Общие черты структуры и текстуры материнской породы сохранились, так что определение исходной породы при известном навыке вполне возможно.

Степень III. Сильно выветренные существенно глинистые породы, терявшие исходную структуру и текстуру в результате частичного переотложения, уплотнения или, что нередко наблюдается в коре выветривания фундамента Эстонии, в результате пропитывания породы окислами-гидроокислами железа с образованием наложенной горизонтальной полосчатости (например, скв. 315 — Вока). Как правило, породы III степени приурочены к верхам разреза, но в виде исключения они могут встречаться в нижних горизонтах, особенно в зонах сильной карбонатизации. Определение материнской породы затруднительно; оно возможно только косвенно по отдельным минералам-остаткам и по участкам с реликтовым строением.

Охарактеризованные степени выветривания в какой-то мере соответствуют зонам И. И. Гинзбурга и К. К. Никитина (1963): 0 — зоне дезинтеграции, I — зоне выщелачивания, II и III — зоне глинистых продуктов. Главное отличие «степеней» от «зон» состоит в том, что «степени» отражают прежде всего интенсивность переработки пород и прямо не зависят от глубины залегания; далее, они отличаются большей конкретностью, возможностью применения их для отдельных образцов и на основе макроскопического описания. По этой причине степени выветренности могут служить основой для статистического анализа причин и последовательности образования глинистых минералов в коре выветривания.

Очевидно «степени» и «зоны» не исключают друг друга, а являются понятнями, которые применяются в различных стадиях исследования.

4. В тексте употребляется термин «уровень или зона карбонатизации». Под ним подразумеваются проявления карбонатов — доломита, кальцита, анкерита — как в виде псевдоморфоз по темноцветным минералам, так и в виде жил, переходящих в брекчии. Имеющиеся данные показывают, что 1) карбонаты встречаются во всех разрезах коры выветривания по породам основного — ультраосновного ряда, но довольно часто и в коре выветривания кислых пород; 2) карбонаты обычно встречаются на некоторой глубине от поверхности фундамента; 3) этот уро-

вень имеет большое значение в качестве индикатора химизма среды выветривания, обозначая переход из кислотной среды в щелочную, и тем самым определяя характер ассоциаций глинистых новообразований.

Описания разрезов систематизированы исходя из минерального и химического состава материнских пород, установленного в основном предшествовавшими петрографическими исследованиями. Разрезы разбиты на 9 групп. В первые 7 групп включены разрезы с наиболее распространенными в кристаллическом фундаменте Эстонки типами пород и по возможности в чистом виде. В этих группах каждый разрез слагается одним типом породы или, по крайней мере, кора выветривания развита на одном типе породы. Следует отметить, что исходные породы почти всегда в какой-то мере гетерогенны из-за повсеместно развитой мигматизации, т. е. присутствия жил гранитного состава. Выделяются следующие группы: I — биотитовые граниты. II — биотито-полевошпатовые гнейсы (типа гранито-гнейса), III высокоглиноземистые гнейсы, IV — амфиболиты и гнейсы-сланцы основного состава, V — габбро, VI — серпентиниты, VII — магнетитовые кварциты.

VIII группу составляют разрезы, в коре выветривания которых чередуются различные типы пород. Отдельно, в IX группе, рассматривается кора выветривания скважин, в которой наиболее ярко развиты наложенные на выветривание гидротермальные процессы.

Описания выполнены на различном уровне детальности, в зависимости от материала, которым располагали авторы. Представление о глубине нахождения и мощности коры выветривания, а также о типах коры выветривания и о зонах глинистых минералов дает табл. II.

В каждом описании разреза приводятся общие геологические данные о скважине и краткая петрографо-минералогическая характеристика профиля коры выветривания. При достаточной изученности описания сопровождаются графическими петрографо-минералогическими разрезами. Залегание метаморфических пород не характеризуется в связи с тем, что падение пластов в кристаллическом фундаменте Эстонии повсеместно крутое (составляет 40—90°, чаще 60—80°). Первичный фактический материал (дифрактограммы, данные порошкограмм) в статью включен выборочно и в основном в качестве иллюстраций к описанию минералов и некоторых разрезов.

При описании разрезов использован ряд сокращений. Их объяснение дано в табл. III.

de l	Фундамент вскрыт в интервале	Мощность КВ в м	Тип ҚВ	Кол-во анал.	Зоны глинистых минералов и степень выветренности
1	2	3	4	5	6
I Биотитовые граниты 1) скв. СГ2 (Кингиссепп) 2) скв. 44п (Вийвиконна)	543,10—571,50 269,50—309,30	10,90 38,80+	промеж-ный	2 6	гидрослюдисто-каолинитовая (I и II) гидрослюдисто-каолинитовая (I и III)
<ul> <li>11 Биотито-полевошпатовые гнейсы (типа гранито-гнейса)</li> <li>3) скв. 315 (Вока)</li> <li>4) скв. Ф 15 (Куртна)</li> <li>111 Высокоглиноземистые гнейсы</li> </ul>	217,60—350,70 277,20—382,10	10,90 104,90+	сквозной промеж-ный	7 5	каолинитовая (II и III) каолинитовая с примесями ГС, М-ГС, Х
5) скв. 311А (Мустайыэ)	264,50—378,60	+ 108,50	промеж-ный	29	монтмориллонит-хлоритовая (I и II)     монтмориллонит-гидрослюдисто-каолинитовая (I и II)
6) скв. 318 (Туду)	301,00—426,20	125,20+	"	10	гидрослюдисто-каолинитовая с хло- ритом и монтмориллонит-гидрослю- дой
7) скв. Ф 18 (Пээри)  IV Гнейсы основного состава и	261,20—346,50	40,00	"	14	каолинито-гидрослюдистая     каолинито-монтмориллонит-гидро- слюдистая (I)     каолинитовая (II и III)
амфиболиты 8) скв. 1 (Каагвере)	473,00—499,40	6,80	промеж-ный	11	монтмориллонитовая (б)     хлорито-каолинитовая с примесью монтмориллонит-гидрослюды (I и II)     хлорито-каолинитовая с примесью гидрослюды (I и II)

i	2	3	4	5	6
9) скв. 175 (Тоотси)	435,00—491,60	27,60	промеж-ный	40	1) нижняя монтмориллонитовая (0 и I) 2) хлорито-гидрослюдистая (I) 3) верхняя монтмориллонитовая (I, II) 4) монтмориллонит-хлорито-гидрослюдистая (I, II) 5) монтмориллонит-гидрослюдистая (I, II) 6) каолинитовая (III и II)
10) скв. 173 (Селист <b>е</b> )	568,00—623,30	15,00	промеж-ный	15	монтмориллонитовая     шамозито-монтмориллонит-гидро- слюдистая (II и I)     зональность нечетко выраженная
11) скв. 379 (Палукюла)	21,10—75,10 214,00—237,70	54,00 7,00	трещинный	9	1) хлоритовая с примесью гидрослю- ды и монтмориллонит-хлорита 2) монтмориллонит-гидрослюдистая
12) скв. 117 (Кейла)	214,00-237,70	7,00	_	1	
V Габбро 13) скв. Тапа	311,40—366,60	14,10	сквозной	5	монтмориллонит-гидрослюдистая с примесью каолинита и гидрослюды     жаолинитовая с примесью гидрослюды
14) скв. Пярну	490,60564,80	17,40	промеж-ный	2	Споды
VI Серпентиниты 15) скв. 02 (Отепя)	606,80—649,40	24,20	"	36	монтмориллонит-хлоритовая (I— III)     хлорито-монтмориллонит-гидро-слюдистая (II)

1	2	3	4	5	6
					3) каолинито-монтмориллонит-гидро- слюдистая (II) 4) каолинитовая (III)
VII Магнетитовые кварциты 16) скв. Ф 1 (Иыхви)	234,20—443,00	28,30	промеж-ный	8	1) монтмориллонит-хлоритовая (II) 2) хлоритовая (I) 3) монтмориллонит-гидрослюдистая с каолинитом (II)
17) скв. Ф 2 (Вока)	226,60—310,50	17,00	9	26	1) монтромиллонит-хлоритовая (0 и 1) 2) каолинито-монтмориллонит-гид-рослюдистая (II) 3) гидрослюдисто-каолинитовая (II и III)
18) скв. Ф 3 (Вока)	230,00—373,40	<b>24</b> ,50	,,	14	1) монтмориллонитовая (0 и I) 2) монтмориллонит-хлоритовая (II и I) 3) каолинитовая с примесью гидро- слюды (III и II)
VIII Разрезы с чередованием раз-					
личных типов пород 19) скв. Арду	327,00—445,80	30,55	"	7	монтмориллонит- гидрослюдисто- каолинитовая (I и II)     гидрослюдисто-каолинитовая (II)
20) скв. 66п (Ваки) 21) скв. 91 (Вильянди)	405.20—492,00 494,40—532,00	14,50 16,05	"	3 7	1 монтмориллонитовая (0 и I) 2) каолинито-монтмориллонит-гидро слюдистая (I и II)
22) скв. 172 (Хяядемээсте)	629,00—712,40	4,20	,,	22	1) монтмориллонитовая (0) 2) монтмориллонит-гидрослюдистая (I и II)

1	2	3	4	5	6
					3) хлорито-монімориллонит-гидро- слюдистая (ІІ и І)
23) скв. 171 (Арэ)	446,20—505,70	8,20	промеж-ный	13	1) монтмориллонитовая (0)     2) гидрослюдисто-шамозитовая (I и     II)
					3) гидрослюдисто-каолинитовая (II)
24) скв. 174 (Ристикюла)	569,60—632,30	7,00	,,	13	1) монтмориллонитовая (0) 2) хлорито-гидрослюдистая (I и II) 3) монтмориллонит-гидрослюдисто- каолинитовая (II)
25) скв. Ф 7 (Тюрсамяэ)	226,0 —269,00	14,40	сквозной	8	1) каолинито-монтмориллонит-гид- рослюдистая (II и I) 2) каолинитовая (III и II)
26) сив. Ф8 (Каазиксааре)	245,70-389,20	100,00	промеж-ный	10	1) гидрослюдистая (I)     2) монтмориллонит-гидрослюдистая     (II и I)     3) каолинитовая (III, II)
27) скв. 48п (Ульясте)	138,70356,80	25,30		4	<del>-</del>
IX Разрезы ҚВ с наложенными гидротермальными изменениями					
28) скв. 312 (Қайдма)	294,35—352,30	57,95+	трещинно- сквозной	4	· -
29) скв. 47п (Ульясте)	161,00—338,70	42,00	,,	10	_
30) скв. 45п (Ульясте)	134,35—352,03	44,25	,,	6	<del></del>

#### Сокращения, использованные в данной работе:

KB — кора выветривания

Глинистые минералы:

Верм — вермикулит

ГС — гидрослюда

К — каолинит М — монтмориллонит

M-ГС — монтмориллонит-гидрослюда

М-Х — монтмориллонит-хлорит

Сеп - сепиолит

Та - тальк Х - хлорит

Ш — шамозит

Другие минералы:

Амф — амфибол Анк — анкерит

Би — биотит Гем — гематит

Гет — гетит Гр — гранат

Граф — графит Ди — диопсид

Дол — доломит **Ка** — кальцит

Кв — кварц **Корд** — кордиерит Кшп — калишпат

Ми — микроклин

МПир, КПир — моноклинный пироксен

Мт — магнетит

Му — мусковит Орт — ортоклаз

Пир — пироксен Пирр — пирротин Пл — плагиоклаз

 $\Pi_{\rm Л_{40}}$  — плагиоклаз № 40  $\Pi$ рт — пирит

РПир — ромбический пироксен

Серп — серпентин Сил -- силлиманит Сф — сфалерит Флог — флогопит Фл - флюорит

Фо — форстерит.

#### Объяснения к рисункам дифрактометрических кривых

а -- необработанный ориєнтированный препарат, б — прокаленный при 500° С в течение 2 часов,

в — обработанный этиленгликолем,

г — обработанный 10% HCl в течение 2 часов при температуре 80° С.

# I Биотитовые граниты

Скв. 44п (Вийвиконна)

Местонахождение: Кохтла-Ярвеский р-н, в 22 км на ЮЮВ от южного края пос. Вийвиконна.

Фундамент вскрыт в интервале 269,50—309,30м.

Типы пород: сильно мигматизированные биотито-плагиоклазовые гнейсы с прослоем микрогнейса; частые жилы плагио-микроклиновых гранитов.

KB:

Нижняя граница не пройдена.

Мощность 39,80+м.

Кровля: красно-бурый алевролит Pt<sub>3</sub>gd.

Исходные породы: мигматизированные биотито-плагиоклазовые гнейсы, теневые мигматиты, плагио-микроклиновые граниты.

Разрез отнесен к группе гранитных пород условно, на том основании, что в нем преобладают породы, приближающиеся по составу к гранитным. Крайними членами исходных пород являются биотито-плагиоклазовые микрогнейсы (30 Би—30 Пл-40 Кв) и микроклиновые граниты (5 Би-3—30 Пл-20—25 Кв-45—70 Ми±Му). Большая часть разреза слагается теневыми гранитами, которые отличаются от микроклиновых гранитов в основном несколько большим содержанием биотита.

# СКВ. 44п (ВИЙВИКОННА)



Рис. 2. Профиль коры выветривания скв. 44п (Вийвиконна).

КВ относится к промежуточному типу. Чисто каолинитовая зона отсутствует. Профиль представлен породами I и II степени выветренности. Для разреза характерно: I. полное разложение плагиоклаза (по микроскопическим наблюдениям замещается гидрослюдой и каолинитом), большая или меньшая гидратизация биотита, слабое изменение микроклина и присутствие реликтового кварца; 2. относительно равномерная импрегнация выветренных пород гематитом, исчезающая ниже глубины 283,0 м. Слабая карбонатизация в виде доломитовых прожилок наблюдается на глубине 293,0—297,0 м.

Опробована и дифрактометрическим методом проанализирована верхняя часть КВ (рис. 2). Глинистые продукты здесь являются гидрослюдисто-каолинитовыми. Только два определения показали содержание хлорита. Хлорит, очевидно, образовался за счет биотита: анализ гидратизированного биотита (обр. 44—112) дает 60% ГС и 40% Х, анализ богатого гидратизированным биотитом выветренного микрогнейса (обр. 44—107) — 20% ГС, 30% К и 50% Х. Образец 44—112 был специально отобран для исследования продуктов гидратизации биотита. В литературе указывается, что гидратизированный биотит («гидробиотит») представляет собой обычно смешанно-слойное образование, содержащее слюдистые и вермикулитовые слои. Наши результаты показывают, что биотит гидратизируется с образованием смеси хлорита и гидрослюды.

Еще одна характерная черта профиля КВ скв. Вийвиконна. В соотношениях главных глинистых компонентов ГС и К намечается тенденция к увеличению содержания ГС в верхах профиля (рис. 2). При этом породы не обнаруживают заметных различий от залегающих ниже ни по содержанию исходного биотита, ни по

степени выветривания.

#### II Биотито-полевошпатовые гнейсы

Скв. 315 (Вока)

Местонахождение: Кохтла-Ярвеский р-н, на правом берегу р. Пюхайыги, в 300 м на С от шоссе Таллин-Ленинград.

Фундамент вскрыт в интервале 217,60—350,70 м.

Типы пород: мигматизированные биотитовые, биотито-амфиболовые, биотито-амфиболо-гиперстеновые гнейсы, двух-пироксеновые сланцы.

KB:

Нижняя граница на глуб. 228,50 м. Мощность 10,90 м. Кровля темно-красный алєвролит Pt3gd.

#### Исходные породы



Рис. 3. Условные обозначения к петрографо-минералогическим разрезам коры выветривания.

Исходные породы: мигматизированные биотито-плагиоклазовые (лептитовые) гнейсы.

Исходная порода — однородный мелкозернистый лептитовый гнейс следующего состава: 10—15 Би-1—16 Кшп-23—30 Кв-40—60  $\Pi_{\Lambda_{46-47}\pm M_T}$ .

 $K_B$  — типичная сквозная из существенно глинистых пород II—III степени разложения, которые в разрезе быстро и плавно сменяются, переходя на глуб. 228,50 м в совершенно свежий гнейс. Незначительные гипергенные изменения по трещинам, наблюдающиеся местами на больших глубинах (например, редкие доломитовые прожилки на глуб. 237,70 м, частичная псевдоморфизации темно-цветных минералов на глуб. 250 м), рентгенографически не исследованы.

Глинистые породы характеризуются интенсивной импрегнацией тонкодисперсного гематита, которая создает макроскопически хорошо прослеживаемую зональность. Выделяются три зоны. Они соответствуют 3 интервалам выветренных пород на разрезе. 227,15—228,50 м. Серовато-белый каолинитизированный гнейс, лишенный гематитового пигмента, полевые шпаты полностью или частично каолинизированы, биотит большей частью свеж; структура и текстура реликтовые.

220,40—227,15 м. Выветренный гнейс с реликтовой текстурой, интенсивно и равномерно пропитанный гематитом (окрашен в фиолетово-бурый цвет); кварц преимущественно сохранился, биотит гидратизирован.

217,80—220,40 м. Глинистая порода фиолетево-бурого цвета с зеленовато-серыми пятнами, лишь отчасти сохранившая исходную гнейсовидную текстуру. Появляется вторичная горизонтальная слоистость (полосчатость), обусловленная неравномерной импрегнацией дисперсным гематитом. Наложение горизонтальной текстуры на реликтовую наклонную хорошо прослеживается в обр. 315—103 (глуб. 218,0—218,1) и обр. 315—104 (глуб. 219,9—220,1).

Состав глинистой фракции из всех описанных зон (7 рентгенографических определений) вопреки ожиданиям одинаковый — каолинитовый. В небольшом количестве (5—10%) наблюдается гидрослюда. Вариации соотношений каолинита и гидрослюды незначительны и незакономерны. Как исключение, в обр. 315—107 из нижней части КВ (глуб. 227,30 м) в небольшом гнезде зеленовато-серого глинистого вещества обнаружено присутствие хлорита (около 40%) и следы монтмориллонит-гидрослюды.

Таким образом, профиль KB скв. 315 (Вока) характеризуется полным развитием каолинитовой зоны и отсутствием или слабым развитием (обр. 315—107) промежуточных зон.

### III Высокоглиноземистые гнейсы

Скв. 3114 (Мустайыэ)

Местонахождение: Кохтла-Ярвеский р-н, на левом берегу р. Мустайыэ, в 700 м западнее устья р. Метскюла.

Фундамент вскрыт в интервале 264,50—378,60 м.

Типы пород: мигматизированные гранат-, силлиманит- и графит-содержащие кордиерито-биотитовые гнейсы с маломощными прослоями биотитового микрогнейса, редкие жилы пегматоидного гранита.

KB:

Нижняя граница на глуб. 373,00 м.

Мощность: 108,50 м. Разрез неполный, верхние 24,50 м (свыше указанной мощности) пробурены без керна.

Кровля: пестроцветные алевролиты и песчаники Pt<sub>3</sub>gd.

Исходные породы: см. типы пород.

По X. Коппельмаа (Коппельмаа 1964; Пуура и др. 1967 5) разрез исходных высокоглиноземистых гнейсов (рис. 4) весьма однороден. Наблюдающиеся вариации состава сводятся к различию основных типов пород. Минеральные ассоциации их: кордиеритобиотитовые гнейсы — Би-Корд-Кв-Кшп-Пл±Сил±Гр±Му± ±Граф; биотитовые микрогнейсы — 10 Би-40 Кшп-Пл-45 Кв± ±Корд, Гр, Сил, Му. Граниты — Пл-Ми-Кв-Би, Му.

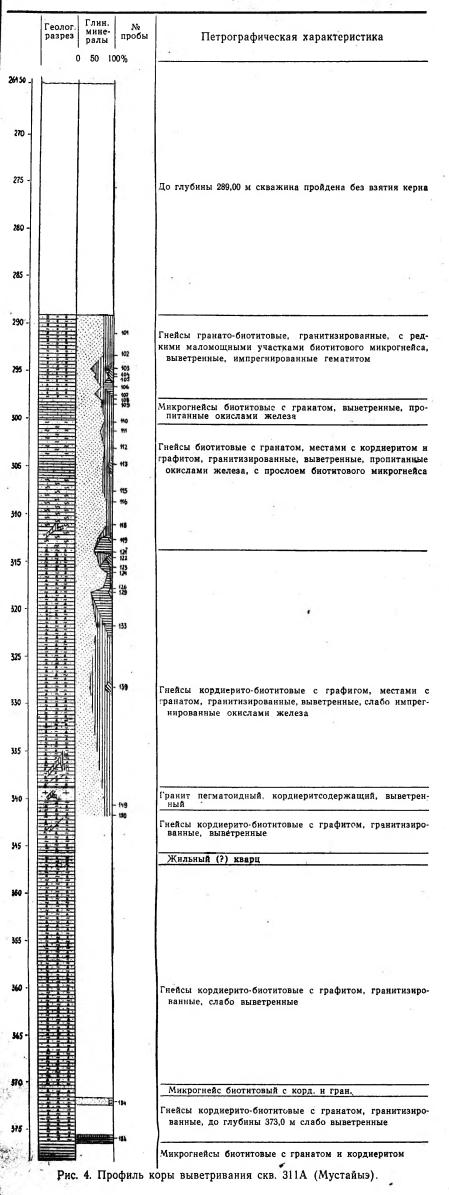
Разрез КВ, по которому имеется керновый материал, можно отнести к промежуточному типу, близкому к трещинному. Сложен он трещиноватыми породами I—II степени разложения, чисто глинистые породы в изучаемой части разреза не наблюдаются. Карбонатизация слабо и неясно выражена; отмечается она в основном на двух уровнях — 312,0 м и 337,0—340,0 м (рис. 4).

Окислы-гидроокислы железа (гетит и гематит) развиты пятнами и главным образом в верхней части разреза до глуб. 313.60 м.

Учитывая степень выветренности, Х. Коппельмаа (Коппельмаа, 1964) разбивает разрез на два крупных интервала: 1. 289,0—346.0 м. Выветренные, слабо разрыхленные гнейсы, окрашенные в зеленовато-серые и буровато-серые цвета. Гнейсовидная текстура породы сохранилась. Плагиоклаз полностью разложен, микроклин лишь частично. Биотит частично замещен хлоритом, гидрослюдой и каолинитом. 2. 346,0—373,0 м. Слабо выветренные породы, в которых только полевые шпаты и кордиерит частично замещены глинистым материалом.

Верхний интервал исследован Х. Коппельмаа рентгенографи-

 $<sup>^5</sup>$  В. Пурра, Х. Коппельмаа, Я. Кивисилла, Т. Кууспалу, Х. Перенс, В. Мосина. Отчет по теме: Металлогеническая карта Эстонской ССР м-ба  $1:500\,000$ . П отчет: Результаты изучения кристаллического фундамента. 1967, ЭГФ.



чески (6 определений порошковым фотометодом). Им обнаружены К и ГС, встречающиеся при преобладании то первого, то второго.

Дифрактометрические определения, выполненные нами (29 опр.), характеризуют также в основном верхний интервал. Только

два образца отобраны с большей глубины.

Имеющиеся данные позволяют выделить две зоны глинистых образований (снизу вверх): зону монтмориллонит-хлорита (М-Х) и зону монтмориллинит-гидрослюды-каолинита (М-ГС+К). Каолинитовая или гидрослюдисто-каолинитовая зона, обычно венчающая разрез такого типа, не обнаружена по всей вероятности из-за отсутствия керна на протяжении первых 25 м разреза.

Зона М-Х фиксирована одним определением ниже нижней кромки КВ. Монтмориллонит-хлорит, по структуре относящийся к неупорядоченному типу, присутствует в небольшом гнезде (диаметром 3-4 см) среди совершенно свежего кордиерито-биотитового микрогнейса. Гнездо представляет собой измененную (осветленную) часть гнейса зеленовато-серого цвета, в которой прослеживаются исходные структура и текстура и постепенный переход в свежую породу. Монтмориллонит-хлорит содержит незначительную примесь (10%) гидрослюды.

Зона М-ГС+К охватывает всю толщу выветренных пород. Преобладающим минералом является каолинит, содержание которого варьирует в пределах 40-90%. По дебаеграмме устанавливается, что каолинит представлен хорошоокристализованной разностью. Почти повсеместно наблюдается смешаннослойная монтмориллонит-гидрослюда в количестве от 5% до 45%. Кроме того, в качестве примеси и спорадически присутствуют гидрослюда (в количестве до 50%) и хлорит (до 15%).

Соотношения глинистых компонентов в зоне М-ГС+К изменяются незакономерно. Не улавливается прямой связи глинистых продуктов с типами материнских пород и с уровнями карбонатизации (рис. 4). Правда, некоторые соображения можно высказать относительно интервала 313,0-322,0 м, невыделенного на геологическом разрезе, но отличающегося относительно высоким содержанием гидрослюды и хлорита и почти полным монтмориллонит-гидрослюды. исчезновением Исследование образцов этого интервала показывает, что они, в отличие от выше- и нижезалегающих пород, характеризуются повышенным содержанием графита, монотонной зеленовато-серой окраской и наличием на поверхностях зеркал скольжения и трещин тонких налетов более позднего пирита.

Возможно, что исчезновение монтмориллонит-гидрослюды и увеличение содержания гидрослюды и хлорита обязаны наложенным гидротермальным воздействием. Это предположение правдоподобно, если учитывать, что аналогичные изменения наблюдаются в разрезе скв. 312 (Кайдма).

# IV Гнейсы основного состава и амфиболиты

# Скв. 1 (Каагвере)

Местонахождение: Тартуский р-н; на пойме р. Эмайыги у Каагвереской школы-интерната.

Фундамент вскрыт в интервале 473,00-499,40 м.

Типы пород: чарнокитизированные гиперстенсодержащие биотитовые и биотито-гиперстеновые гнейсы, лейкократовые микроклиновые граниты.

KB:

Нижняя граница 479,80 м.

Мощность 6,80 м.

Кровля: светло-серый с ржавыми пятнами песчаник  $Pt_3gd$ . Исходные породы: чарнокитизированные гиперстено-биотитовые гнейсы.

Исходные породы представлены большей частью чарнокитизированными гиперстено-биотитовыми гнейсами. Только верхние 0,45 м разреза слагаются лейкократным крупнозернистым Би-Кв-Пл-Кшп-гранитом (рис. 5). Остальная часть разреза характеризуется исходной минеральной ассоциацией Гип-Би-Пл $_{40-45}+$  + Кшп $\pm$  Кв $\pm$  Мт, при значительном колебании количественных соотношений отдельных минералов. Кварц часто отсутствует, максимальные содержания его в чарнокитовых прослоях не

# СКВ. 1 (КААГВЕРЕ)

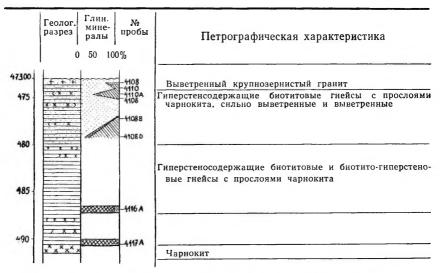


Рис. 5. Профиль коры выветривания скв. 1 (Каагвере).

превышают 20%. По химическому составу гнейсы соответствуют

основным изверженным породам (Пуура и др., 1967).

КВ относится к промежуточному типу. По всей вероятности она существенно размыта, так как она слагается породами начальных степеней разложения (I—II) и лишена типичной каолинитовой зоны. Характерно отсутствие импрегнации окисламигидроокислами железа и четкой, макроскопически наблюдаемой зоны карбонатизации. Карбонатизация прослеживается в шлифах с глубины 477—480 м в виде доломитовых псевдоморфоз по гиперстену или в виде тонких доломитовых прожилок.

По рентгенографическим данным (11 анализов) КВ является существенно хлорито-каолинитовым. В меньших количествах встречаются монтмориллонит, гидрослюда и смешанно-слойная монтмориллонит-гидрослюда. С учетом этих второстепенных составных частей в распределении глинистых минералов по профилю намечается неясно выраженная зональность. Можно выделить три зоны (снизу вверх): монтмориллонитовую (М), хлорито-каолинитовую с примесью монтмориллонит-гидрослюды (М-ГС+Х+К) и хлорито-каолинитовую с примесью гидрослюды (ГС+Х+К). 1) Зона М приурочена к свежим породам (0-вой степени разложения), располагающимся ниже уровня карбонатов. Монтмориллонит обнаружен исключительно в виде корок, покрывающих стенки трещин. Эти корки или налеты очень тонки, окрашены в зеленовато-черный цвет и имеют матовую поверхность. Монтмориллонит встречается в чистом виде или с небольшой примесью хлорита. По значению d(060) = 1,54Å монтмориллонит относится к триоктаэдрическому типу, возможно, к сапониту.

Как показывают микроскопические наблюдения, монтмориллонит образуется в основном за счет гиперстена. Гиперстен является одним из наиболее легко разлагающихся минералов в коре выветривания кристаллического фундамента Эстонии вообще. В практически неизменных гнейсах, которые пересекаются трещинами с монтмориллонитовым покрытием, довольно часто попадаются разложенные зерна гиперстена. Псевдоморфозы слагаются чешуйчатым или пластинчатым агрегатом зеленоватого минерала, который по оптическим свойствам можно отнести к монтмориллониту (высокое двупреломление, составляющее не менее 0,020-0,030, и относительно низкие показатели преломления: Np'=N бальзама). Агрегаты монтмориллонита сопровождаются скоплениями окислов железа.

2) Зона М-ГС+Х+К располагается на глубине 474,00-479,80 м, т. е. в зоне карбонатизации и выше ее. Зона характеризуется изменчивыми содержаниями хлорита и каолинита, к которым примешиваются небольшие количества (около 10%) монтмориллонит-гидрослюды. Гнездовыми пробами на обр. 4108<sup>A</sup>, глуб. 474,9 м установлено, что псевдоморфозы по гиперстену (и, частично, возможно, по биотиту) слагаются хлоритом с примесью каолинита, в то время как по полевым шпатам (плагиоклазу?) возникает каолинит с примесью монтмориллонит-гидрослюды. Под микроскопом наблюдаются в общем такие же взаимоотношения, хотя, нужно отметить, диагностика хлорита и монтмориллонит-гидрослюды связана с большими трудностями из-за изменчивости оптических свойств этих минералов.

3) Зона ГС+X+К выделяется условно, в основном по аналогии с другими разрезами. В данном профиле зона характеризуется на основе данных двух рентгенографических анализов. Отличие от предыдущей зоны состоит в исчезновении монтмориллонит-гидрослюды, в уменьшении содержания хлорита (до 10%) и в появлении гидрослюды. Образец, взятый из самой верхней части профиля, показывает относительно высокое содержание (до 40%) гидрослюды, ассоциирующей с каолинитом. Поскольку исходной породой здесь является гранит, то остается неопределенным, связано ли появление гидрослюды с общей зональностью КВ, или с изменением химизма исходной породы, или с наложенными процессами.

## Скв. 175 (Тоотси)

Местонахождение: Пярнуский р-н, окрестности пос. Тоотси; в 28,5 км на СВ от г. Пярну.

Фундамент вскрыт в интервале 435,0-491,6 м.

Типы пород: гнейсы двупироксеновые, пироксено-амфиболовые, гиперстеновые, гранито-гнейсы гиперстеновые. КВ:

Нижняя граница 462,6 м.

Мощность 27,6 м.

Кровля: серые песчаники Cm<sub>1</sub>ln.

Исходные породы: см. типы пород.

Преобладающими породами в разрезе скв. Тоотси являются двупироксеновые гнейсы, мелко- и среднезернистые, темно-зеленого цвета, местами гранитизированные. Исходная минеральная ассоциация: 30—70 Пл-5—35 (Ди±Гип)—0—20 Амф-0—20 Би. В наиболее выветренной части КВ исходные породы слагаются амфиболовыми гнейсами, со следующей ассоциацией минералов: 25—70 Пл-20—40 Амф-0—20 (Ди+Гип). Довольно часто в разрезе встречаются гранитизированные гиперстеновые гнейсы, темно-серого и зеленовато-черного цвета. Минеральный состав гиперстеновых гнейсов: 10—55 Пл-5—50 Гип-0—45 Кшп-0—10 Амф-0—10 Би. Наиболее редкими являются гиперстеновые плагиогнейсы (60—90 Кв-10—3? Пл-Гип±Амф), (Kirs 1969). В целом породы скв. Тоотси по химическому составу близки к основным изверженным породам.

КВ относится к трещинно-сквозному типу. В нем можно наблюдать постепенное изменение степени выветренности в глубину. Профиль КВ расчленяется на сквозную и трещинную части. Сквозная часть коры выветривания наблюдается до глубины 447,0 м. Глубже следует трещинная КВ (447,0—462,6 м), где гипергенные изменения не захватывают всю породу, а развиваются маломощными зонами, гнездами и по трещинам.

Ниже нижней кромки коры до конца разреза кристаллического фундамента, вскрытого скв. Тоотси, наблюдаются гипергенные изменения по трещинам.

В интервале 435,0—445,0 м исходные породы разложены, в основном, до III степени, реже до II, и превращены в глинистую массу, зеленовато-фиолетово- или серовато-фиолетово-пеструю. Только в отдельных образцах наблюдается сильная импрегнация окислами-гидроокислами железа. Микроскопические наблюдения показывают, что темноцветные силикаты, плагиоклазы и калишпаты превращены в глинистые минералы, которые пропитаны окислами-гидроокислами железа. Только местами встречаются реликты исходной структуры. В гранитизированных разновидностях сохранился кварц.

Начиная от глубины 445,0 м до конца разреза КВ (462,6 м) исходные породы находятся в начальной стадии выветривания (0-вой, I и реже II). В этой части разреза сильнее всего разложены темно-цветные минералы (гиперстен, диопсид, амфибол), а плагиоклазы и калиевые полевые шпаты частично, в основном по микротрещинам. Аналогичные изменения исходных минералов наблюдаются и глубже, до конца разреза, вскрытого скв. Тоотси.

Характерным является наличие нескольких зон карбонатизации. Наиболее интенсивные явления карбонатизации отмечаются на уровнях 445,0-447,0 м, 454,0-456,0 м, 466,0-467,0 м, 481,0-482.0 м.

По рентгенографическим определениям (40 образцов), в разрезе скв. Тоотси можно выделить следующие зоны глинистых минералов (снизу вверх): 1) нижняя монтмориллонитовая (M), 2) хлорито-гидрослюдистая ( $X+\Gamma C$ ), 3) верхняя монтмориллонитовая (M), монтмориллонит-хлорито-гидрослюдистая (M- $X+\Gamma C$ ), 5) монтмориллонит-гидрослюдистая (M- $\Gamma C$ ) с гидрослюдой и каолинитом и 6) каолинитовая (K) с примесью гидрослюды и хлорита (рис. 6).

1) Нижняя монтмориллонитовая зона располагается в интервале 459,30—489,30 м и захватывает самую нижнюю часть коры выветривания (~3 м) и остальную часть разреза кристаллического фундамента, где гипергенные изменения развиваются среди свежих пород по трещинам и в виде гнезд. Исходные породы в этой части разреза слагаются двупироксеновыми, амфиболо-двупироксеновыми и гиперстеновыми гнейсами. Монтмориллониг

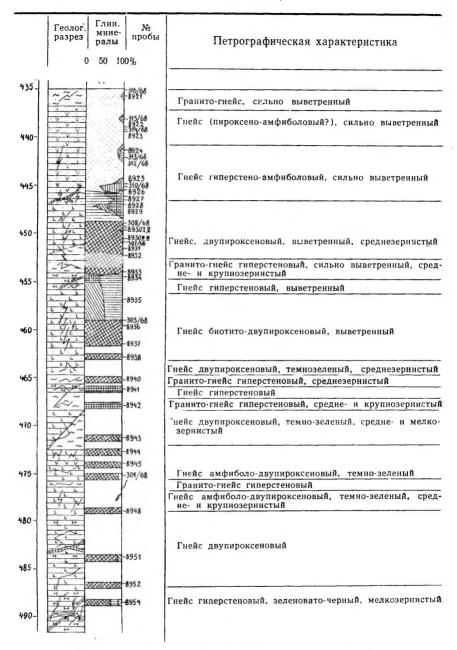


Рис. 6. Профиль коры выветривания скв. 175 (Тоотси).

образовался за счет разложения темно-цветных силикатов (в первую очередь гиперстена) по трещинам. Наблюдаются также тонкие грязно-зеленые налеты на стенках трещин, которые при рентгенографических определениях оказываются монтмориллонитом.

Монтмориллонит присутствует в чистом виде, реже с примесью хлорита (10%), каолинита, гидрослюды и относится к триоктаэдрическому типу, по-видимому, к сапониту.

Из этой нижней зоны монтмориллонита нужно выделить интервал 466,0—467,60 м, где в рентгенографически проанализированных образцах (2 анализа) монтмориллонит отсутствует. Глинистый минерал представлен здесь смешанно-слойным монтмориллонит-хлоритом. Монтмориллонит-хлорит присутствует в чистом виде. В том же интервале отмечается карбонатизация. Исходными породами этой части разреза являются гиперстеновые гнейсы и гиперстеновые гранито-гнейсы.

- 2) Хлорито-гидрослюдистая зона расположена на глубине 454,3—459,0 м. Исходные породы представлены гиперстеновыми и биотито-двупироксеновыми гнейсами. Из глинистых минералов присутствуют гидрослюда (45—60%) и хлорит (50—55%) и в одном образце смешанно-слойный монтмориллонит-хлорит. В образце с монтмориллонит-хлоритом встречаются жилки доломита.
- 3) Верхняя зона монтмориллонита приурочена к трещинной части коры выветривания (449,0—453,9 м). Исходными породами являются здесь двупироксеновые гнейсы и гиперстеновые гранито-гнейсы. Глинистый минерал покрывает стенки трещин в виде темнозеленого вещества с матовой поверхностью. По данным рентгенографических определений монтмориллонит присутствует в чистом виде. Только один образец содержит каолинит (10%), один хлорит (10%). Судя по межплоскостному расстоянию рефлекса (060) (1,53—1,54 Å), монтмориллонит относится к триоктаэдрическому ряду и, по-видимому, является сапонитом.
- 4) Монтмориллонит-хлорито-гидрослюдистая зона приурочена к гиперстено-амфиболовым гнейсам (445,30—446,80 м). Эта зона совпадает с зоной карбонатизации. Характерными глинистыми минералами являются здесь гидрослюда (20—80%) и смешанно-слойный монтмориллонит-хлорит (20—50%), в одном образце хлорит (40%).
- 5) Выше отмечается маломощная зона (445,0—445,3 м) монтмориллонит-гидрослюды. Исходные породы гиперстено-амфиболовые гнейсы. Характерным глинистым минералом здесь является смешанно-слойная монтмориллонит-гидрослюда (40—60%). Названный минерал в данном разрезе нигде больше не встречается. Из других глинистых минералов присутствуют гидрослюда, каолинит и хлорит.

6) К верхам разреза (435,0—445,0 м) приурочена каолинитовая зона. Исходные породы представлены пироксено-амфиболовыми гнейсами, которые, в основном превращены в бесструктурную глинистую массу. Каолинит присутствует в чистом виде, или же в смеси с гидрослюдой (5—10%) и хлоритом (10%). В низах зоны каолинита присутствует смешанно-слойная монтмориллонит-гидрослюда (10%).

В этой части разреза отмечаются импрегнации окислами и

гидроокислами железа.

# Скв. 173 (Селисте)

Местонахождение: Пярнуский р-н, полуостров Тыстамаа, в 27,5 км к ЗЮЗ от г. Пярну.

Фундамент вскрыт в интервале 586,0—623,20 м.

Типы пород: гнейсы гиперстеновые, амфиболо-двупироксеновые, биотито-амфиболовые и гранито-гнейсы калишпатовые.

KB:

Нижняя граница 583,0 м.

Мощность 15,0 м.

Кровля: песчаник крупнозернистый, серый Cm<sub>1</sub>ln.

Исходные породы: пироксеновые гнейсы с амфиболом и биотитом, гиперстеновые гнейсы, биотито-амфиболовые

гнейсы и гранито-гнейсы.

Из исходных пород преобладающими являются пироксеновые гнейсы с исходной минеральной ассоциацией: 30—70 Пл-5—35 (Гип+Ди)-0—20 Амф-0—20 Би. Гиперстеновые гнейсы обладают следующим составом: 10—55 Пл-5—50 Гип-0—45 Кшп—0—40 Кв-0—10 Би. Биотито-амфиболовые гнейсы средне- и мелкозернистые, темнозеленые, с исходной минеральной ассоциацией: 25—70 Пл-20—40 Амф-0—10 Кв+Би.

КВ относится к трещинно-сквозному типу. Как и в разрезе скв. Арэ, так и здесь отличительной чертой является присутствие шамозита в профиле глинистых продуктов КВ. В интервале 568,0—583,0 м исходные породы разложены в основном, до ІІ степени, только в нижней части — до І степени. Общие черты исходной текстуры и структуры сохранились. Выветренная порода имеет характерную серовато-зеленую окраску; импрегнации окислами-гидроокислами отсутствуют. В нижней части коры выветривания (581,5—583,0 м) отмечается карбонатизация. Разложением захвачена и остальная часть разреза кристаллического фундамента, но только в виде узких зон возле стенок трещин, а также в виде гнезд.

По рентгенографическим определениям (15 образцов) в профиле четко выделяется верхняя шамозито-монтмориллонит-гидрослюдистая зона ( $\mathbb{H}+M$ - $\Gamma$ C), которая охватывает почти всю

#### СКВ. 173 (СЕЛИСТЕ)

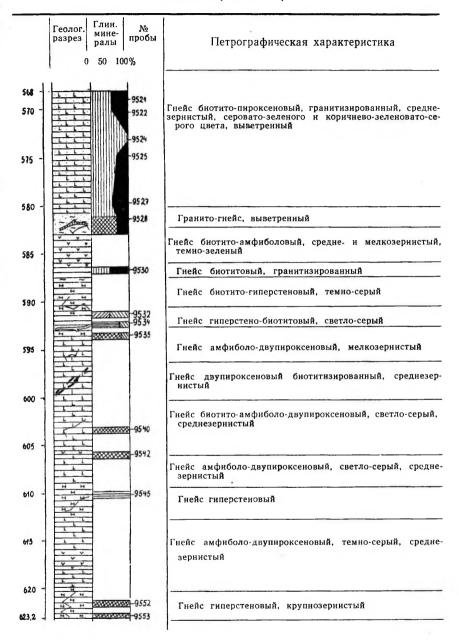


Рис. 7. Профиль коры выветривания скв. 173 (Селисте).

выделенную КВ. В нижней части разреза доминирующим минералом является монтмориллонит; но в больших количествах, даже в чистом виде, присутствует и гидрослюда (рис. 7). В виде примеси

встречаются хлорит и в одном образце вермикулит.

В интервале 592,1—622,6 м чаще других глинистых минералов встречается монтмориллонит. Монтмориллонит образует тонкие грязно-зеленые налеты на стенках трещин. Он определен также в выветренных породах возле стенок трещин. Монтмориллонит присутствует в чистом виде и в смеси с хлоритом (20 и 40%).

На глубинах 609,9 м и 592,1 м рентгенографическим методом во фракции менее 0,001 мм определена гидрослюда, мономинеральная и в смеси с хлоритом (25%). Гидрослюда образует зеленовато-черные корки на стенках трещин. Эти корки, в отличие от монтмориллонитовых, имеют гладкую блестящую поверхность.

В образце с глубины 591,0 м обнаружен вермикулит (50%) и

хлорит (50%).

Таким образом, в описанной нижней части разреза не наблюдается четкой зональности распределения глинистых минералов.

В интервале 586,0—586,5 м характерными глинистыми минералами являются смешанно-слойная монтмориллонит-гидрослюда и шамозит. Колячество монтмориллонит-гидрослюды колеблется в пределах 50—60%, в одном образце 100%, шамозита — 30—50%. В образце с глубины 581,2 м отсутствует монтмориллонит-гидрослюда; вместо нее присутствует монтмориллонит (70%) в смеси с шамозитом.

Чтобы более точно установить распределение фаз (М-ГС и Ш) в выветренной породе, нами был дополнительно фотометодом изучен обр. 9523 (глуб. 571,0 м). Порода II степени разложения. с сохранившейся структурой, зелено-пестрая. На фоне общей бледно-зеленой массы выделяются мелкие пятна ярко-зеленого цвета, представляющие собой псевдоморфозы по темно-цветным силикатам. Из образца были отобраны три точечные пробы. Зеленые псевдоморфозы по темно-цветным минералам, согласно оказались монтмориллонит-гидрослюдистыми. определению, Бледно-зеленое землистое вещество из основной массы дала рентгенограмму шамозита. Шамозит определен также в третьей пробе, отобранной из жилоподобного образования мощностью 2— 6 мм серовато-зеленой окраски, пересекающего выветренную породу.

Полученные данные хорошо согласуются с микроскопическими наблюдениями. Псевдоморфозы по темно-цветным минералам слагаются монтмориллонит-гидрослюдой, в шлифе зеленой, с хорошо выраженным плеохроизмом и высокими цветами интерференции. Шамозит присутствует в очень тонкодисперсной массе, зеленоватой или слегка буроватой, которая частично образуется

по монтмориллонит-гидрослюде.

### V Габбро

#### Скв. Тапа

Местонахождение: г. Тапа, на юго-западной окраине города, в 2,6 км юго-западнее ж. д. станции.

Фундамент вскрыт в интервале 311,40—366,60 м.

Типы пород: лейкократовый амфиболизированный габбронорит гнейсовидной текстуры, пронизанный редкими маломощными жилами гранитоида.

KB:

Нижняя граница на глуб. 325,5 м.

Мощность 14,10 м.

Кровля: буровато-желтый песчаник Pt₃gd.

Исходные породы: см. типы пород.

Разрез КВ скв. Тапа является примером КВ сквозного типа. В нем можно проследить постепенное изменение степени выветренности в глубину, причем малую роль играет трещиноватость пород. Уже макроскопически намечается четкая зональность КВ.

Основным исходным типом породы является амфиболизированный габбро-норит гнейсовидной текстуры весьма постоянного состава: 0-5 Би-10-15 Пир+М Пир-20-25 Амф-55-65 Пл<sub>45-49</sub>+Мт $\pm$ Кв. Кроме того, в виде маломощных жил (0,20-0,30 м) в КВ встречается Би-Пл-Кв-Ми-гранит (Пуура и др., 1967).

Профиль КВ скв. Тапа изучен детально Х. Коппельмаа (Коппельмаа, 1964; Пуура и др., 1967). На основе макроскопического, микроскопического и рентгенографического изучения (10 определений порошковым фотометодом) он выделяет 3 плавно переходящие одна в другую зоны (снизу вверх): зону дезинтеграции,

зону выщелачивания и зону глинистых продуктов.

По X. Коппельмаа зона дезинтеграции (324,0—325,5 м) слагается крепкой темной с вишнево-красным оттенком породой, в которой встречаются трещины, заполненные карбонатным веществом. Под микроскопом основные изменения выражаются в развитии гидроокислов и окислов железа по трещинам.

Зона выщелачивания (320,0—324,0 м) слагается слегка выветренной крепкой породой, в которой амфибол и пироксен замещены карбонатом, а плагиоклаз частично каолинитизирован.

Зона глинистых продуктов (311,4—320,0 м) представлена пятнистой существенно глинистой породой, в профиле которой на основе характера импрегнации и сохранения первичных структур-текстур выделяются 4 подзоны:

 а) 316,4—320,0 м. Выветренная порода имеет зеленоватосерый цвет; импрегнация окислами-гидроокислами железа отсут-

ствует; присутствуют карбонаты.

- б) 313,8—316,4 м. Порода от импрегнации дисперсным гематитом окрашена в вишнево-красный цвет.
- в) 312,8—318, 8 м. Порода окрашена гидрогетитом (гетитом) в охристо-желтый цвет.
- г) 311,4—312,8 м. Порода сильно пигментирована гематитом; первоначальная структура и текстура исходной породы не сохранились.

Из-за недостатка образцов профиль КВ скв. Тапа нами изучен не в полном объеме, а лишь в пределах верхней зоны (зоны глинистых продуктов). В этой зоне снизу вверх намечается отчетливая замена ассоциаций глинистых минералов (рис. 8) и

#### Глин. Геолог. Nο минепробы разрез Петрографическая характеристика ралы 50 100% 31140 Габбро-норит, с жилами гранитоида, пропитанный гидроокислами железа, сильно выветренный Габбро-норит, импрегнированный соединениями сильно выветренный 315 Габбро-норит, разгнейсованный, слабо импрегнированный гидроокислами и окислами железа, выветренный 320 Габбро-норит, мелко- и среднезернистый, разгнейсованный, слабо выветренный

СКВ. ТАПА

Рис. 8. Профиль коры выветривания скв. Тапа.

выделяются две зоны глинистых продуктов: 312,8—320,0 м зона  $\Gamma C + K + M - \Gamma C$  и 311,4—312,8 м зона K.

В первой зоне преобладает смешанно-слойная монтмориллонит-гидрослюда в смеси с каолинитом и гидрослюдой. Во второй зоне основным глинистым минералом является каолинит. Вместе с ним в небольшой примеси может присутствовать гидрослюда. Характерно, что зоны пигментации окислами-гидроокислами железа прямо не связаны с выделяемыми зонами глинистых минералов.

В то же время отчетливо выражается тенденция увеличения содержания каолинита к верхам разреза.

### VI Серпентиниты

### Скв. 2 (Отепя)

Местонахождение: Валгаский р-н, оз. Пюхаярве; территория Пюхаярвеского санатория, 200 м севернее северного берега озера.

Фундамент вскрыт в интервале 606,80—649,40 м. Типы пород: биотито-гиперстено-ортоклазовые и биотито-ортоклазовые гнейсы, полевошпатовые кварциты, серпентиниты, ортоклазовые граниты (типа мигматитообразующих).

KB:

Нижняя граница на глуб. 631,00 м. Мощность 24.20 м.

Кровля: вишнево-красный алевролит Pt<sub>3</sub>gd.

Исходные породы: серпентиниты, биотито-ортоклазовые гнейсы, в небольшом объеме — граниты.

К группе серпентинитов разрез скв. Отепя отнесен условно, так как исходные породы представлены толщей переслаивающихся биотито-гиперстено-ортоклазовых гнейсов и серпентинитов, в которой серпентиниты занимают меньшую часть. Учитывалось обстоятельство, что серпентиниты скв. Отепя до сих пор являются единственной находкой ультраосновных пород в кристаллическом фундаменте Эстонии.

Профиль КВ скв. Отепя является одним из наиболее детально изученных. Разрез изучен под микроскопом (23 шлифа). Одновременно профиль КВ является достаточно полным и обнаруживает четкую зональность распределения глинистых минералов по вертикали. С учетом изложенного к описанию прилагаются дифрактометрические кривые характернейших смесей глинистых минералов.

Характер переслаивания исходных пород изображен на рис. 9. Гнейсы — метаморфические породы гнейсового облика, мелкодо среднезернистого сложения, отличающиеся отсутствием или 
малым количеством кварца. Ассоциация: 10—35 Би-15—20 Гип-60—65 Орт. Серпентинит состоит существенно из хризотила; в 
небольшом количестве присутствуют зеленоватая в шлифе шпинель и, участками, флогопит. Структурный рисунок соответствует 
оливиновой или пироксено-оливиновой породе; текстура массивная. Гранит, встречающийся в виде маломощных прослоев, слагается неравномерно-крупнозернистым агрегатом Би-Кв-Орт. В 
целом породы разреза характеризуются большим содержанием 
калия и магния и сравнительно небольшим содержанием кремния и кальция.



Рис. 9. Профиль коры выветривания скв. 2 (Отепя).

КВ промежуточного типа, близкая к сквозной и относительно полная. Разрез слагается породами главным образом II и III степени разложения, реже — І. Ниже нижней границы КВ (631.0 м) явления выветривания отмечаются редко и в небольших масштабах. Рентгенографически они не изучены. Микроскопическое изучение показывает, что здесь в псевдоморфозах по гиперстену может присутствовать монтмориллонит, который пока в разрезе скв. Отепя не обнаружен. Карбонатизация наблюдается на двух уровнях. На первом уровне, на глубине около 622 м, встречаются жилки мощностью до 1,5 см розоватого доломита с единичными прозрачными кристалликами кальцита в полостях жилок. Второй уровень приурочен к самому нижнему горизонту КВ на глубине 628,9—630,0 м. Здесь карбонатизация проявлена более интенсивно. Кроме прожилок розоватого доломита карбонаты -- доломит, кальцит и анкерит (определены рентгенографическим методом) — замещают основную массу выветренного серпентинита. Несколько ниже, по трещинам в свежих серпентинитах встречаются корки кальцита с гладкой опалевидной поверхностью.

На основе рентгенографического анализа фракции менее  $0,001\,$  мм в профиле KB уверенно выделяются 4 зоны (снизу вверх): монтмориллонит-хлоритовая (M-X), хлорито-монтморил-

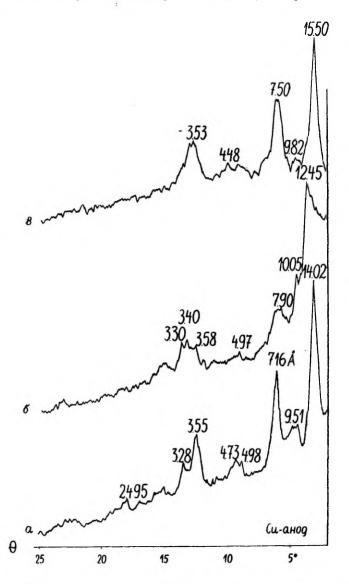


Рис. 10. Дифрактограммы глинистой фракцци выветренного зеленовато-бурого серпентинита из скв. 2 (Отепя), обр. 4090, глуб. 622,5 м (смешанно-слойная монтмориллонит-хлорит)

лонит-гидрослюдистая  $(X+M-\Gamma C)$ , каолинито-монтмориллонит-гидрослюдистая  $(K+M-\Gamma C)$  и каолинитовая (K) (рис. 9).

1. Зона М-Х (628,3—631,0 м). Смешанно-слойный монтмориллонит-хлорит встречается исключительно в узкой зоне непосредственно над свежими породами. Исходной породой является серпентинит, который разложен в І—III степени и большей частью карбонатизирован. Выветрелый серпентинит — рыхлая серая или зеленовато-серая с бурыми пятнами порода. М-Х наблюдается как единственный глинистый новообразованный минерал, или, в верхней части зоны, совместно с гидрослюдой. Количество гидрослюды небольшое: 10—20%; содержание ГС достигает максимума (80%) несколько выше по разрезу, в обр. 4088<sup>в</sup> (глуб. 628,20 м), относящемся уже к следующей зоне.

М-Х в необработанных ориентированных препаратах характеризуется серией базальных рефлексов с межплоскостными расстояниями 14,02 Å (002), 7,16 Å (004), 4,73 Å (006) (рис. 10). После насыщения препарата глицерином межплоскостные расстояния увеличиваются соответственно до 15,50 Å, 7,50 Å; после нагревания при 500° в течение двух часов (002) уменьшаются до 12,45 Å. Рефлекс первого порядка величиной 28—30 Å в природных образцах наблюдается редко, но он появляется обычно в нагретом образце и с межплоскостным расстоянием около 23 Å.

По приведенной характеристике данное смешанно-слойное образование можно отнести к неупорядоченному монтмориллонит-хлориту с тенденцией к упорядоченному. Очень вероятно, в образцах сосуществуют фазы М-Х с различной долей монтмориллонита и с различной степенью упорядоченности, из которых

часть приближается к корренситу.

Под микроскопом M-X однозначно не диагносцируется, что, по-видимому, обусловлено его неупорядоченной, гетерогенной природой. Определение M-X осложняется еще тем, что в породе обычно присутствуют гидрослюда и реликтовый серпентин. ГС слагает массы бесцветных или зеленоватых со слабым плеохроизмом чешуек с высоким двупреломлением. Иногда она (обр. 40926, глуб. 630,30 м) образует радиальнолучистые агрегаты в жилоподобных колломорфных образованиях карбоната, которые отлагались в позднюю стадию выветривания. Возникновение гидрослюды за счет серпентина обусловлено, по-видимому, притоком богатых калием и алюминием растворов сверху, с выщелачиванием вышезалегающих калиевых гранитов (рис. 9).

Кроме гидрослюды и пробуревшего остаточного хризотила в шлифах наблюдаются тонкие чешуйчатые и волокнистые агрегаты различных тонов зеленоватого цвета, обладающие широкой вариацией оптических свойств. Учитывая, что эти агрегаты имеют склонность выкрашиваться при изготовлении шлифа, намекая на разбухающий характер минерала, можно их предположительно отнести к монтмориллонит-хлориту. Цвет М-Х зеленоватый,

иногда с синеватым оттенком, грязно-зеленый, очень часто буровато-зеленый; величина двупреломления варьируется от хлоритовой до почти гидрослюдистой, преимущественно же промежуточна между ними, порядка 0,008—0,012.

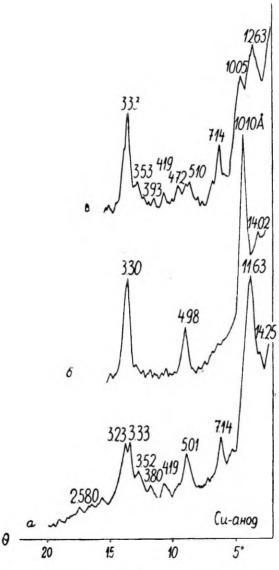


Рис. 11. Дифрактограммы глинистой фракции выветренного биотито-гиперстенового гнейса из скв. 2 (Отепя), обр. 4082 В, глуб. 619,0 м (смешанно-слойная монтмориллонит-гидрослюда и хлорит).

2. Зона X+M-ГС занимает почти половину разреза (617,0—628,3 м), которая слагается преимущественно породами II степени разложения. Зона характеризуется наличием во фракции менее 0,001 мм переменных количеств хлорита и монтмориллонит-гидрослюды. Для зоны в целом М-ГС преобладает (40—90%) над X (10—60%), однако, пропорция их закономерно

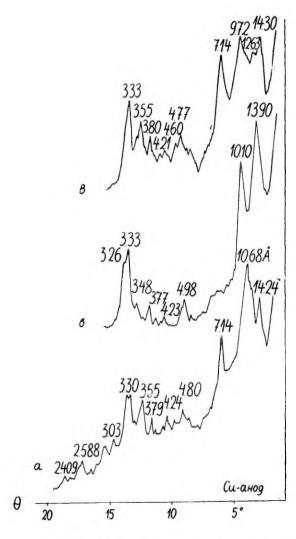


Рис. 12. Дифрактограммы глинистой фракции выветренного мигматизированного серпентинита из скв. 2 (Отепя), обр. 4087A, глуб. 622,5 м смешанно-слойная монтмориллонит-гидрослюда и хлорит).

изменяется в профиле. Хлорит более распространен в нижней части зоны; вверх его содержание постепенно уменьшается. В качестве второстепенной случайной примеси встречается каолинит. Граница с вышележащей зоной К+М-ГС постепенная и выражается в дальнейшем уменьшении количества хлорита, в исчезновении его и в появлении каолинита. Переход от нижней М-Х зоны резок, через локальный максимум гидрослюды.

Монтмориллонит-гидрослюда устанавливается по серии базальных рефлексов при 10,50—11,63 Å, 4,87—5,01 Å, 3,23—3,30 Å. Из них только первый обладает значительной интенсивностью (рис. 11 и 12). Насыщенные этиленгликолем препараты дают следующие величины межплоскостных расстояний: 12,45— 13,20 Å, 9,83—10,05 Å, 5,10—5,16 Ä, 3,33—3,35 Å. После прокаливания при 500° наблюдаются рефлексы с межплоскостными расстояниями 9,90—10,10 Å, 4,98 Å, 3,33 Å.

Приведенные цифры свойственны неупорядоченной смешанно-слойной монтмориллонит-гидрослюде, в которой доля монтмориллонита по Уиверу (Weaver, 1956) составляет 15-35%, чаще 20-30%. По данным порошковых рентгенограмм М-ГС принадлежит к диоктаэдрическому типу (d(060)=1,50 Å). Хлорит рентгенографически характеризуется пиком (001) около 14 Å.

Монтмориллонит-гидрослюда в чистом виде не встречается. Как и в случае смешанно-слойного монтмориллонит-хлорита, микроскопическое определение М-ГС связано с большими трудностями. Исходя из сопоставления рентгеновских данных с изученными образцами и шлифами, можно М-ГС характеризовать следующим образом. М-ГС характерна породам ІІ степени разложения, слабо импрегнированным окислами-гидроокислами железа (импрегнация местная, за счет разложения темно-цвегных минералов), буровато-зеленовато-пестрого и зеленовато-серогоцвета. Точечные рентгенографические пробы показывают, что наибольшие содержания М-ГС дают зеленоватые — бледно-зеленоватые, серо-зеленоватые, желто-зеленоватые — землистые агрегаты, внешне напоминающие т. н. гидрохлорит и развивающиеся в виде псевдоморфоз по гиперстену, но и в виде мелких гнезд и прожилок.

Под микроскопом свойства М-ГС переменны, в зависимости от агрегатного состояния и, возможно, от степени «монтмориллонитизации». Наиболее часто М-ГС присутствует в псевдоморфозах по гиперстену. Эти псевдоморфозы имеют ячеистое или пластинчатое строение, заленоватую или буровато-желтую окраску (от примеси окислов-гидроокислов железа) и неоднородную, нередко высокую интерференционную окраску. В предшествовавших петрографических описаниях они обычно именовались серпентиновыми, хлоритовыми и боулингитовыми. М-ГС в них образует мелкие пластинки грязно-зеленого или желто-зеленого цвета с заметным плеохроизмом и высоким двупреломлением, доходящим до

30 тысячных (шл. 4088, глуб. 626,60 м). В других случаях (шл. 4079, глуб. 611,90 м) М-ГС слагает волокнистые стенки ячеек псевдоморфоз, в то время как ядра ячеек сложены чешуйчатой

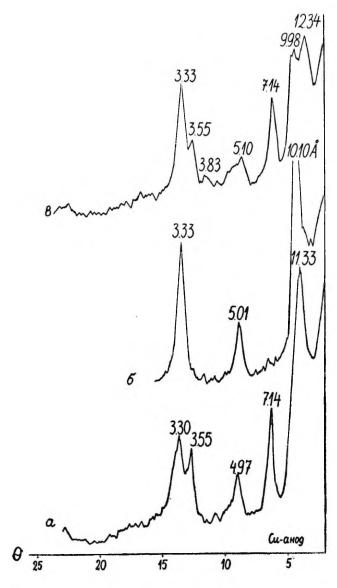


Рис. 13. Дифрактограммы глинистой фракции выветренного биотито-гиперстеноортоклазового гнейса из скв. 2 (Отепя), обр. 4081 Г, гл. 616,20 м (смешанно-слойная монтмориллонит-гидрослюда и каолинит).

хлоритовой массой. Более тонкодисперсные чешуйчатые разности слабее окрашены, слегка зеленоваты, неплеохроичны, с величиной двупреломления около 0,009—0,020. Последние развиваются по трещинам в породе, по калишпату и, отчасти, по-видимому, побиотиту при сильной гидратизации его в верхних горизонтах зоны (шл. 4079, глуб. 611,90 м; шл. 4082, глуб. 618,00 м). Во всех

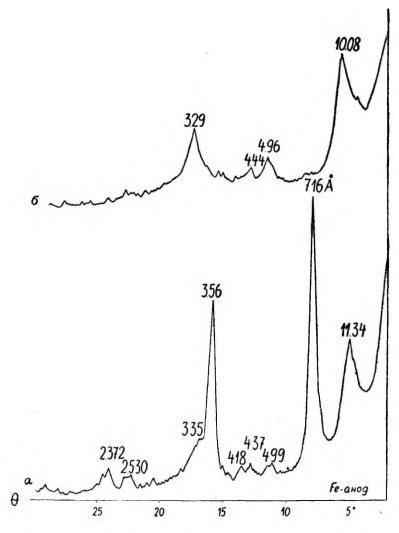


Рис. 14. Дифрактограммы глинистой фракции выветренного мигматизировачного серпентинита из скв. 2 (Отепя), 4081, гл. 614,50 м (каолинит и смешаннослойная монтмориллонит-гидрослюда).

случаях показатели преломления M-ГС выше N бальзама. M-ГС довольно часто несет следы разбухания в процессе шлифования, в виде раскрытия трещин, крошения части материала и т. д.

3. Зона K+M-ГС, как и предыдущая, имеет значительную мощность (611,0—617,0 м). Она характеризуется переменными количествами монтмориллонит-гидрослюды и каолинита (рис. 13) и небольшой случайной примесью хлорита и гидрослюды. Намечается тенденция уменьшения содержания М-ГС и увеличения К кверху, с постепенным переходом в верхнюю каолинитовую зону (рис. 14). Выветренные породы — глинистые, II и III степени разложения, зеленовато-буро-пестрые, в верхней части зоны — бурые и фиолетово-бурые от импрегнации соединениями железа.

Рентгенографически М-ГС аналогична описанному в преды-

дущей зоне.

4. Каолинитовая зона (К) (606,80—611,0 м). Здесь резко преобладает каолинит (60—100%) (рис. 15). Монтмориллонит-гидрослюда встречается спорадически (до 20%) в нижней части зоны. Вместо нее появляется примесь разбухающей гидрослюды (5—10%). Выветренные породы представлены, в основном, серпентинитами ІІІ степени разложения, которые участками сильно импрегнированы гематитом. Каолинит, по микроскопическим наблюдениям, присутствует преимущественно в виде тонкочешуйчатого агрегата; лишь изредка наблюдаются индивидуализированные червеобразные выделения, длиной до 0,2 мм (шл. 4072, глуб. 608,90 м и шл. 4074, глуб. 609,90 м). По рентгенографическим данным каолинит хорошо окристаллизован. Так, в порошковых рентгенограммах устанавливаются четкие рефлексы в интервале 4,5—3,5 Å, 4,36 Å, 4,18 Å, 3,85 Å и в интервале 3,5—2,5 Å — пять рефлексов.

В целом профиль КВ скв. Отепя может служить хорошим примером вертикальной зональности выветривания. Если общий набор глинистых минералов определяется валовым составом пород разреза (и. очевидно, стадией выветривания), то состав глинистых продуктов в какой-то конкретной точке разреза прямо не зависит от субстрата. Выделяемые зоны пересекают прослои исходных пород различного состава (рис. 9). В ходе выветривания происходила существенная миграция элементов с тенденцией к выравниванию состава фильтрирующихся растворов. Об этом лучше всего свидетельствует полная каолинитизация верхних маломощных прослоев серпентинита. Границы между зонами, как правило, плавные. Единственное исключение — резкий переход к нижней монтмориллонит-хлоритовой зоне — объясняется эффектом увеличения роли микросреды со снижением интенсивности разложения. Прослой серпентинита, оказавшийся подошвой КВ, по-видимому в силу своих механических свойств, при разложении создал свою микросреду, сильно щелочную (карбонаты!) отличную от существовавшей выше.

Особо нужно подчеркнуть еще то, что постепенный характер переходов между зонами характеризуется не только сменой одного глинистого минерала другим, но и закономерным изменением количественных соотношений их с естественными отклонениями от идеальной схемы. Это обстоятельство дает основание утверждать, что примененная методика полуколичественного анализа смесей глинистых минералов при данной детальности вполне себя оправдывает.

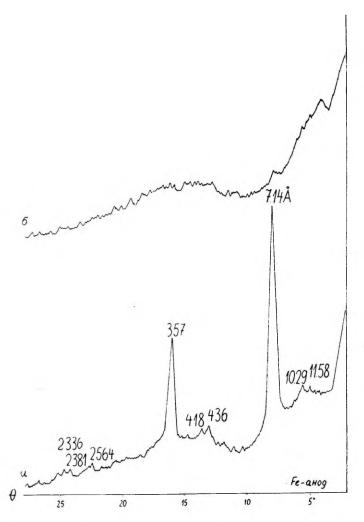


Рис. 15. Дифрактограммы глинистой фракции выветренного серпентинита из скв. 2 (Отепя), обр. 4072, гл. 608,90 м (каолинит).

## VII Магнетитовые кварциты

Скв. Ф2 (Вока)

Местонахождение: Кохтла-Ярвеский р-н, в 9,5 км на ВСВ (аз. 80°) от г. Иыхви, на берегу р. Пюхайыги возле шоссе Таллин—Ленинград. Находится в 300 м южнее скв. 315 (Вока).

Фундамент вскрыт в интервале 226,60—310,50 м. Типы пород: магнетитовые кварциты различного состава с маломощными жилами гранита.

KB:

Нижняя граница 243,60 м.

Мощность 17,00 м.

Кровля: ожелезненный гравелитистый алевролит Pt<sub>3</sub>gd. Исходные породы: магнетитовые кварциты пироксено-гра-

натовые и амфиболо-гранатовые.

Исходная порода довольно однообразная, гнейсовидной, тонкослоистой и массивной текстуры. Минеральная ассоциация:  $0-20~\rm E_{H}$ - $0-20~\rm M\Pi$ ир- $0-20~\rm P\Pi$ ир- $0-35~\rm \Pi$ л- $0-40~\rm \Gamma$ р- $0-60~\rm A$ мф- $10-50~\rm M$ т —  $10-75~\rm K$ в $\pm$  Кшп. КВ трещинно-сквозного типа, но более близкая к сквозному.

КВ слагается в интервале 226,60—241,00 м разрыхленными красно-бурыми породами с импрегнацией окислов и гидроокислов железа. Из первичных минералов частично сохранились кварц и магнетит. Темно-цветные силикаты полностью разложены и превращены в бурые железистые агрегаты. Степень разложения в этой части разреза является II и, реже, III. В интервале 241,0— 243,5 м породы серые со слабой импрегнацией окислов-гидроокислов железа, степень разложения II. Ниже нижней границы KB, в свежих породах, гипергенные изменения развиты по трещинам и отдельными гнездами в виде темно-зеленого или зеленоваточерного глинистого материала. По рентгенографическим определениям (26 определений) КВ является существенно каолинитовой с примесью гидрослюды. В меньших количествах присутствуют смешанно-слойные монгмориллонит-гидрослюда и монтморилоннит-хлорит. По профилю намечается ясно выраженная зональность и можно выделить три зоны глинистых минералов (снизу вверх): монтмориллонит-хлоритовую (М-Х), каолинитомонтмориллонит-гидрослюдистую (К+М-ГС) и гидрослюдисто-каолинитовую ( $\Gamma C + K$ ) (рис. 16).

1) Зона М-Х приурочена к свежим породам, где разложение отмечается в виде гнезд и по трещинам. Выше этого уровня отмечается карбонатизация пород. Смешанно-слойный монтмориллонит-хлорит (рис. 17) встречается в чистом виде или с небольшой примесью гидрослюды. По значению рефлекса 060 монтморилло-



Рис. 16. Профиль коры выветривания скв. Ф2 (Вока).

нит-хлорит относится к триоктаэдрическому типу. Исхедной породой в этой части разреза являются магнетитовый кварциг, амфиболо-гранатовый.

2) Зона К+М-ГС располагается на глубине 242,5—243,5 м, выше зоны карбонатизации. Зона характеризуется смешанно-слойной монтмориллонит-гидрослюдой, количество которой колеблется от 50—65%, и каолинитом (35—50%) (рис. 18). Исходные породы являются здесь пироксено-гранатовыми магнетитовыми кварцитами.

3) Зона К+ГС приурочена к красно-бурым и пестро-цветным породам в интервале 226,60—241,0 м. В этой зоне резко пре-

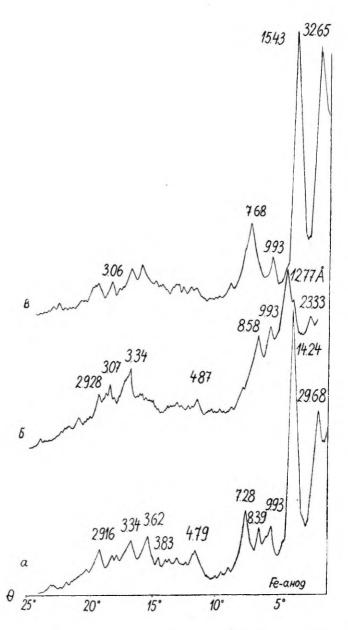


Рис 17. Дифрактограммы глинистой фракции выветренного амфиболо-гранатомагнетитового кварцита из скв. Ф2 (Вока), обр. 26, гл. 247,6 м (смешанно-слойный монэмориллонит-хлорит).

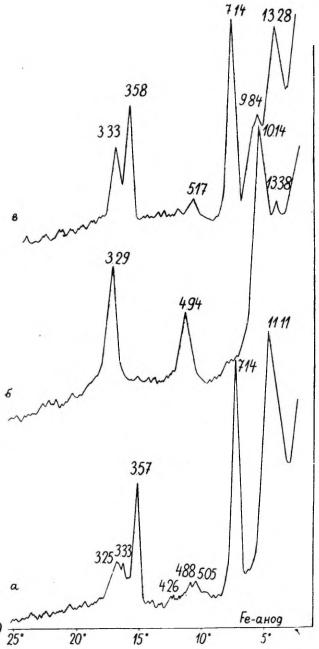


Рис. 18. Дифрактограммы глинистой фракции выветренного пироксено-гранатомагнетитового кварцита из скв, Ф2 (Вока), обр. 24, гл. 243.4 м (смешаннослойная монтмориллонит-гидрослюда и каолинит).

обладающим новообразованным глинистым минералом является каолинит, который иногда присутствует в чистом виде. Количество гидрослюды колеблется здесь от 5% до 20%, редко до 40% (рис. 19 и 20). По данным порошковых рентгенограмм каолиниты плохо окристаллизованы. Кроме глинистых минералов, всегда во фракции менее 0,001 мм присутствует гематит и ге-

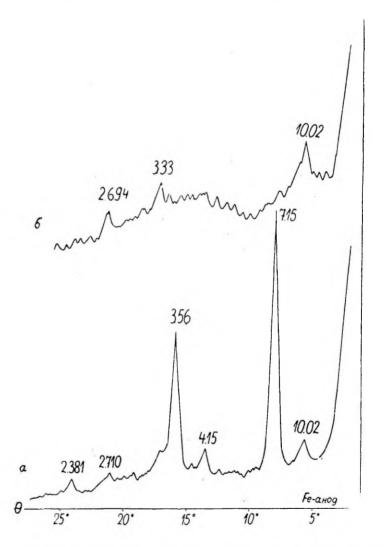


Рис. 19. Дифрактограммы глинистой фракции выветренного пироксено-гранатомагнетитового кварцита из скв. Ф? (Вока), обр. 12, гл. 233,50 м (каслинит и гидрослюда).

ит. В верхней части КВ преобладающим (по-видимому) являтся гетит, в нижней части — гематит.

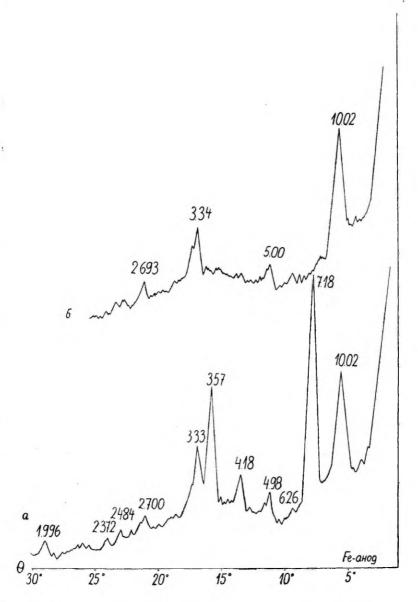


Рис. 20. Дифрактограммы глинистой фракции выветренного пироксено-гранатомагнетитового кварцита из скв.  $\Phi 2$  (Вока), обр. 14, гл. 235,5 м (гидрослюда и каолинит).

# VIII Разрезы с чередованием различных типов пород

Скв. 171 (Арэ)

Местонахождение: Пярнуский р-н, в 17,5 км к С от г. Пяр ну, окрестности дер. Арэ.

Фундамент вскрыт в интервале 446,2—505,7 м.

Типы пород: гранито-гнейсы биотитовые, амфиболо-пироксе новые и биотито-амфиболовые, гнейсы амфибс ловые, биотитовые, пироксеновые, двупироксеновые, двупироксено-амфиболовые, гранити калишпатовые.

KB.

Нижняя граница на глуб. 454,4 м.

Мощность 8.2 м.

Кровля: алевролит светло-серый Ст<sub>1</sub>ln.

Исходные породы: гранито-гнейсы биотитовые, амфибололо-пироксеновые, биотито-амфиболовые; гнейсы пироксено-амфиболовые биотито-пироксено-амфиболовые.

Исходные породы представлены большей частью гранито гнейсами биотито-амфиболового, амфиболо-пироксенового, био тито-амфиболо-пироксенового и биотитового состава. Исходная минеральная ассоциация: 15—85 Кшп-10—60 Кв-0—55 Пл $\pm$ Амф Би, Пир. Только отдельные части разреза представлены гнейсами биотито-пироксено-амфиболовыми (25—70Пл-20—40Амф-5—20 (Гип + Ди)  $\pm$  Би) (Kirs, 1969).

КВ относится к промежуточному типу. По всей вероятности самые верхние части (∼1 м) разреза КВ переотложены. Слагаются они светло-серыми гравелитистыми породами с большим количеством глинистого цемента. В интервале от 447,0 м до 454,4 м исходные гранито-гнейсы разложены до ІІ степени. Характерно отсутствие импрегнации окислами-гидроокислами железа, зоны карбонатизации также не наблюдаются.

Далее до конца разреза кристаллического фундамента гипергенные изменения наблюдаются по трещинам, редко в виде гнезд.

По рентгенографическим определениям (13 образцов) выделяются 3 зоны глинистых минералов (снизу вверх): 1) монтмориллонитовая (M), 2) гидрослюдисто-шамозитовая ( $\Gamma C + M$ ) и 3) гидрослюдисто-каолинитовая ( $\Gamma C + K$ ) (рис. 21).

1) Монтмориллонитовая зона  $(458,1-486,4\,\mathrm{m})$  приурочена к свежим породам, где разложение отмечается в виде гнезд и по трещинам. Монтмориллонит присутствует в чистом виде или с небольшой примесью хлорита  $(10-20\,\%)$ . По значению рефлек-

	Геолог. разрез	Глин. мине- ралы	<b>№</b> пробы	Петрографическая характеристика
		0 50 10	00%	
4462 -			-7722 -329 -328 -7723	Гранито-гнейс, сильно выветренный, среднезернистый, красновато-зеленовато-серый
450 -	~ 7~			Гранито-гнейс, слабо выветренный, крупно- и среднезер-
455 -	~~~~		-7724	нистый Гранито-гнейс биотитовый, среднезернистый
	~ ~ ~			Гранито-гнейс с амфиболом
460 -			<b>-7729</b>	Гранито-гнейс с биотитом средне- и крупнозернистый
465 -	~~~~		<b>-7730</b>	грания глене с онотигом средие и пручиосеринетым
	====			Гранито-гнейс биотит-амфиболсодержащий
470 -	· · · ·		_7736	Гнейс биотито-пироксено-амфиболовый, мелко- и средне- зернистый
475	~~~~	********	-7740	Гранито-гнейс с биотитом и пироксеном  Гранито-гнейс с биотитом
480 -		******	7744	Гранито-гнейс, местами с биотнтом
485 -	~~~		7754	Гранито-гнейс амфиболо-пироксеновый
490 -			7130	Гнейс пироксено-амфиболовый, мелкозернистый Гранито-гнейс с биотитом и амфиболом, круппозернистый и среднезернистый
495 -				
500 -	~ ~ ~ ~		7768	Гранито-гнейс биотито-амфиболовый
505 -	~~~~			

Рис. 21. Профиль коры выветривания скв. 171 (Арэ).

са (060) монтмориллонит относится к триоктаэдрическому типпо-видимому, к сапониту. Микроскопические наблюдения показывают, что монтмориллонит образуется при разложении гиперстена, редко клинопироксена (шл. 7740), слагая псевдоморфозы по ним. По оптическим свойствам аналогичен встреченном в других разрезах КВ.

Ниже монтмориллонитовой зоны, в образце с глубины 496,0 к определена смешанно-слойная монтмориллонит-гидрослюда

смеси с хлоритом (10%).

- 2) Зона ГС-III располагается на глубине 448,0—458,1 м. Вь ветренный гранито-гнейс сохранил свою исходную текстуру структуру, но имеет светло-зеленую окраску, очень характернундля тех пород, которые содержат шамозит. Зона характеризует ся изменчивыми содержаниями шамозита (30—40%, в одном об разце 95%) и гидрослюды (5—60%). Кроме названных минерглов в отдельных образцах присутствуют еще каолинит (10 70%), хлорит (10%) и смешанно-слойная монтмориллонит-гидрослюда (20%). В шлифах видно, что шамозит образует черве образные каолинитоподобные агрегаты (шл. 7724), с заметныг плеохроизмом. Более детально оптические свойства шамозит характеризуются в описании этого минерала
- 3) Самая верхняя часть разреза (446,20—447,0 м), по-види мому, является переотложенной, имеет светло-серую, почти бе лую окраску, и резко отличается от нижележащих пород. Помикроскопом порода слагается зернами и осколками кварца сцементированнными глинистой массой. Глинистые минераль представлены каолинитом (60—95%) и гидрослюдой (5—40%) Оба они присутствуют в виде мелких чистых чешуек с характер ными оптическими свойствами, благодаря чему они легко опре деляемы оптически (шл. 7722, глуб. 446,50 м).

## Скв. Ф 7 (Тюрсамяэ)

Местонахождение: Кохтла-Ярвеский р-н, в 1,5 км к СЗ от г. Силламяэ, дер. Тюрсамяэ.

Фундамент вскрыт в интервале 226,00—269,00 м.

Типы пород: биотитовые гнейсы с гранатом и гиперстеном; гранато-биотитовые и гиперстено-биотитовые гнейсы; биотито-пироксенс-амфиболовые гнейсы; микроклино-плагиоклазовые гранито-гнейсы; мигматито-образующие плагиоклазовые и калишпатовые граниты.

KB:

Нижняя граница: 240,40 м.

Мощность 14,40 м.

. Кровля: гравелит алевритовый темно-серый Pt<sub>3</sub> gd.

Исходные породы: биотитовые гнейсы с гранатом и гиперстеном.

Исходные породы имеют гнейсовую текстуру. КВ является сквозным, с ясно выраженной зональностью. Верхняя часть КВ до глубины 233,5 м разложена до II и III степени; породы разрыхленные, пестро-цветные. Начиная с глубины 234,5 м породы выветрены слабее, до I степени, и слагаются они гранато-биотитовыми гиперстенсодержащими гнейсами.

По рентгенографическим определениям (8 проб) можно выделить две зоны глинистых минералов (снизу вверх): 1) каолинито-монтмориллонит-гидрослюдистая  $(K+M-\Gamma C)$  и 2) каолинитовая (K) (рис. 22).

#### Глин. Геолог. Νo минеразрез пробы ралы Петрографическая характеристика 50 100% 226.00 Гнейс биотитовый 230 Гнейс гранато-биотитовый 235 Гранит калишпатовый Гнейс биотитовый Гранит плагиоклазовый

СКВ. Ф 7 (ТЮРСАМЯЭ)

Рис. 22. Профиль коры выветривания скв. Ф7 (Тюрсамяэ).

1) Каолинито-монтмориллонит-гидрослюдистая зона залегает на глубине 234,5—238,7 м. Характеризуется она смешанно-слойной монтмориллонит-гидрослюдой, которая является здесь преобладающим глинистым минералом (60—90%), и каолинитом в подчиненном количестве (10—40%). Переход между зонами постепенный и выражается в сохранении некоторого количества смешанно-слойной монтмориллонит-гидрослюды в нижней части каолинитовой зоны. 2) Каолинитовая зона наблюдается на глубине 228,5—234,5 м. Каолинит является здесь почти единственным глинистым минералом. Только в нижней части зоны появляется смешанно-слойная монтмориллонит-гидрослюда. В этой части разреза отмечается импрегнация гематита и гетита.

Таким образом, в профиле КВ скв. Ф 7 наблюдается вертикальная зональность распределения новообразованных глинистых минералов. Эта зональность не совпадает с прослоями отдельных разновидностей пород в разрезе, а выражает зональность выветривания.

### IX Разрезы коры выветривания с наложенными гидротермальными изменениями

Скв. 45<sup>п</sup> (Ульясте)

Местонахождение: Кохтла-Ярвеский р-н, окрестности оз. Ульясте, в 1200 м на ЗЮЗ от южного берега оз. Ульясте. Фундамент вскрыт в интервале: 134,35—352,03 м. Типы пород: переслаивающиеся кварциты, «черные гнейсы»,

мраморы и пироксеновые породы, мигматизированные плагио-микроклиновым гранитом

KB:

Нижняя граница на глуб. 178,60 м.

Мощность 44,25 м.

Кровля: светло-серые глины и песчаники Ст. In.

Исходные породы: кварциты, «черные гнейсы» (графитсодержащие биотито-плагиоклазовые гнейсы), форстеритовые мраморы и пироксеновые породы.

КВ трещинно-сквозного типа. В нижней части ее и в невыветренных породах по трещинам развита наложенная гидротермальная сфалерит-галенит-пиритовая минерализация.

Рентгенографическим анализом профиль КВ изучен недостаточно (6 определений), однако полученные результаты представляют интерес в отношении как продуктов выветривания, так и

гидротермальных изменений.

Самые верхи разреза сложены сливными кварцитами, которые в свежем состоянии, очевидно, содержали скопления моноклинного пироксена (диопсида) или маломощные (до 3 см) прослон инрокесновой породы. Кварциты превращены выветринеравномерно пористые, ванием в трещиноватые кавернозные и рыхлые породы, напоминающие песчаники. В верхних горизонтах кварциты пятнами пропитаны ржаво-бурыми гидроокислами железа, в нижних горизонтах, особенно в интервале 152.0—160.0 м, карбонатизированы. Карбонатизация проявлена исключительно интенсивно и выражается в пересечении кварцита многочисленными прожилками доломита, переходящими в брекчии. Доломитовые жилки часто имеют внутренние пустоты, на стенках которых, наросшими на доломитовые ромбоэдры, встречаются редкие скаленоэдрические кристаллы кальцита. Последний, по-видимому, (и некоторая часть доломита?) образовался в гидротермальном процессе. Для главной же массы доломита, учитывая аналогию с другими разрезами и наблюдения, излагаемые ниже, более вероятно гипергенное про-исхождение.

Из описанного интервала, с самого начала его, рентгенографически проанализирован один образец (обр. 45—57<sup>A</sup>, глуб. 135,00 м). Зеленовато-черная афанитовая плотная масса, образовавшаяся предположительно по прослою пироксеновой породы в кварците, состоит из монтмориллонита с примесью (5%) каолинита. Микроскопических признаков гидротермального воздействия не отмечается. Это пока единственная находка монтмориллонита в самых верхних горизонтах КВ.

Ниже описанных кварцитов КВ слагается переслаивающимися выветренными графит- и пирротинсодержащими биотито-плагиоклазовыми гнейсами и форстеритовыми мраморами. Выветренный гнейс-существенно глинистая порода (II степени разложения) зеленовато-серого цвета, со следами гидротермального воздействия в виде редких тонких пиритовых и карбонатных прожилок. Обр. 45—86 (глуб. 164.75 м) из него во фракции менее 0,001 мм содержит шамозит (80%) в смеси с монтмориллонит-

гидрослюдой (20%).

Форстеритовые мраморы имеют исходную ассоциацию Фо—Ка+Ди, Серп, Пирр, Граф ± Флог. При выветривании магнезиальные силикаты разлагаются, кальцит замещается доломитом, обычно желтоватым или розоватым, пирротин-пиритом, марказитом и окислами-гидроокислами железа. Во всех скважинах Ульястеской группы выветренные, но не оруденелые форстеритовые мраморы доломитизированы. На глубине 173,00 м доломитизированный мрамор содержит ярко-зеленый листоватый хлоритоподобный минерал. Рентгенографический анализ обр. 45—117 показывает, что листочки эти неоднородны и состоят из

60% разбухающего хлорита и 40% монтмориллонита.

На глубине 164,45 м (обр. 45—85) доломитизированный мрамор носит гидротермальную полиметаллическую минерализацию. Выветренная пестро-цветная доломитовая порода сохранилась лишь пятнами. Она подвергнута дедоломитизации с образованием водянопрозрачного и желтоватого кальцита. Новообразованный кальцит слагает жило- или гнездообразные агрегаты, более крупнозернистые, чем исходная доломитовая порода. К кальцитовым агрегатам приурочены редкие вкрапления пирита, галенита и сфалерита; в доломитовой части породы они не отмечаются. С гидротермальной дедоломитизацией, по всей вероятности, связано и возникновение сепиолита. Сепиолит определен рентгенографически в обр. 45—85. Он образует спутанно-волокнистые массы белого цвета, тонким слоем обвалакивающие стенки пустот (диаметром 0,5—3,0 см). Как правило, сепиолит встречается наросшим на кальцит, причем поверхность

кристаллов кальцита заметно растворена. По-видимому, сепиолит образовался при кристаллизации богатых магнием растворов, освободившихся при разложении доломита и магнезиальных силикатов.

Сепиолит обнаружен в скв. 45<sup>П</sup> и в другом образце (обр. 45—144<sup>A</sup>, глуб. 211,90 м), ниже коры выветривания, в виде материала, заполняющего трещину среди свежих кварцитов. Материал этот макроскопически состоит из двух тонких слоев толщиной 0,2 мм белого и зеленовато-черного цвета; по дифрактометрическому определению здесь с сепиолитом (60%) ассоциирует монтмориллонит (40%). Генезис сепиолита в данном случае уверенно не устанавливается. Учитывая жильный характер залегания среди совершенно свежих кварцитов, можно предполагать гидротермальное происхождение сепиолита.

Наконец, проанализирован материал выполнения трещин среди сливных кварцитов с глубины 222,80 м (обр. 45—148<sup>в</sup>). Зеленовато-серая тонковолокнистая масса, содержащая кристаллы пирита и кальцита (признаки гидротермального генезиса!), оказалась 100%-ным тальком.

Таким образом, в разрезе скв. 45<sup>П</sup> твердо устанавливаемые гидротермальные изменения сводятся к образованию сепиолита по карбонатным породам и талька по кварциту, содержащему включения темноцветных минералов.

#### МИНЕРАЛОГИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

# Вопросы достоверности исходных данных

С точки зрения геологической интерпретации рентгенографических данных нужно иметь в виду следующее.

Фазовый анализ Идентификация глинистых минералов в мономинеральных образцах, как правило, не вызывает затруднений, естественно, в рамках «разрешающей способности» применяемой методики. Приемы и критерии качественного определения освещены К. Утсалом в отдельной статье настоящего сборника. Трудности возникают при анализе смесей глинистых минералов. Очевидно, что вероятность вхождения погрешности увеличивается с усложнением смеси. Но еще больше достоверность результатов анализа зависит от комбинации совместно находящихся минералов. Так из двухкомпонентных смесей нелегко диагносцировать смеси каолинита и хлорита, каолинита и шамозита, гидрослюды и монтмориллонит-гидрослюды, монтмориллонита и монтмориллонит-хлорита, особенно в случаях, когда один компонент присутствует в небольшом количестве. Можно все же считать, что существенные погрешности исключены. Гарантией этому служили: детальное опробование разрезов, многочисленные контрольные анализы, нередко применявшееся точечное опробование исходного образца, микроскопическое изучение выветренных пород и, наконец, немалый опыт определения глинистых смесей из различных пород и регионов (лабораторией выполнено свыше 7000 рентгенографических определений).

Количественный анализ. Общепринятой методики количественного определения глинистых минералов в смесях к настоящему времени еще не существует. Примененная нами методика с использованием эталонных смесей, как и некоторые другие, является несовершенной вследствие сложности природных смесей, колебания совершенства структуры глинистых минералов и ряда других причин. Поэтому цифровые значения содержаний глинистых минералов в смеси следует рассматривать как приблизительные, указывающие на порядок содержания. Они определенно включают некую ошибку, величину которой до сих пор невозможно оценить.

Строго говоря, уже примененная методика опробования не позволяет определять истинный количественный состав глинистых продуктов. Так, общее содержание глинистой фракции в выветренной породе не определялось; для изготовления суспензий брались маленькие и неравного объема куски породы, а в ряде случаев глинистый материал извлекался из гнезд и выполнений

трещин.

Несмотря на сказанное, можно считать, что цифры содержаний в общих чертах все же отражают действительные содержания глинистых минералов в смесях. Соблюдая некоторую осторожность, можно их использовать для анализа (в том числе статистического) закономерностей распределения глинистых минералов в коре выветривания. Полученные результаты подтверждают правомерность такого допущения.

# Номенклатура и распространение глинистых минералов

До настоящего исследования на основе оптических наблюдений, первых рентгенографических определений и сопоставления с литературными данными по другим районам мы привыкли к мысли, что древняя кора выветривания кристаллического фундамента Эстонии является существенно гидрослюдисто-каолинитовой. Проведенные исследования показывают, что состав глинистых продуктов значительно сложнее. Установлено наличие 10 глинистых минералов, среди которых широко распространены смешанно-слойные образования. Перечислим глинистые минералы в порядке их встречаемости: каолинит, гидрослюда, хлорит, монтмориллонит-гидрослюда, монтмориллонит, монтмориллонит-хлорит, шамозит, сепиолит (2 опр.), вермикулит (1 опр.), тальк (1 опр.) (рис. 23). Из них монтмориллонит-гидрослюда, монтмо

риллонит, монтмориллонит-хлорит, шамозит, сепиолит, вермикулит и тальк определены впервые для коры выветривания кристаллического фундамента Эстонии.

Нужно отметить, что диаграмма встречаемости глинистых минералов (рис. 23) является обобщением проведенных определений и характеризует действительное распространение лишь приближенно. Это обусловлено тем, что при выборе разрезов не учитывались пропорции распространения главных типов исходных пород, а также упомянутые выше особенности методики

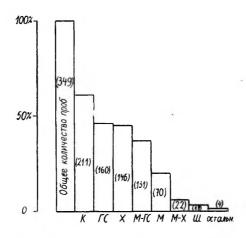


Рис. 23. Встречаемость глинистых минералов в анализированных пробах изкоры выветривания кристаллического фундамента Эстонии.

опробования и определения. Учитывая, что в кристаллическом фундаменте Эстонии преобладают супра- и инфракрустальные породы гранитоидного состава и что различные минералы встречаются в различных массах (каолинит встречается часто и в больших массах; монтмориллонит и монтмориллонит-хлорит образуют обычно мономинеральные скопления, но попадаются редко и в малых массах), придем к выводу, что истинное распространение глинистых минералов заметно отличается от вытекающего из предлагаемой диаграммы встречаемости в пользу каолинита, монтмориллонит-гидрослюды, а возможно, и гидрослюды и хлорита.

Открытие ряда ранее неустановленных глинистых минералов в коре выветривания фундамента Эстонии стало возможным благодаря широкому внедрению дифрактометрического метода и детальности изучения разреза. Примененный ранее фотометод

один не позволял уверенно определять смешанно-слойные образования монтмориллонит-гидрослюду и монтмориллонит-хлорит. Монтмориллонит-гидрослюда определялась ранее, по-видимому, как гидрослюда, монтмориллонит-хлорит как хлорит и т. д.

Приведем некоторые примеры. В монографии В. А. Васильева (1969) на основе микроскопического, термического и рентгено-

Таблица IV Распределение содержаний глинистых минералов (в количествах определений) по степеням выветренности пород

			Co	держан	ие, в %	%				
Мине- рал	Степ. выв.	сл.	5—20	21-40	41—60	61—80	81— —100	Σ	% % * %	% % **
M (70)		2	1 4 1	1 1	2	4	42 10 1	48 13 8 1	69 19 11	69 14 6 2
M-X (22)	0 II III		2	3 1	1	1 1 1	6 3 2 1	6 10 4 2	27 46 18 9	9 11 3 4
X (146)	0 I II 111	4 5 21 1	16 19 25 8	2 8 7 1	7 8 1	3 2	3 3 2	25 45 65 11	17 31 44 8	36 48 49 22
ГС (160)	III 0	1 5 8 1	8 15 39 16	8 11 3	1 12 10 2	4 5 4	4 3	18 48 68 26	11 30 43 16	26 51 51 51
M-TC (131)	0 I III	2 5 1	1 14 18 6	6 19	1 9 15 3	9 12	1 3 6	3 43 75 10	2 33 57 8	4 46 56 20
Ш (12)		1		3 5	I	1	1	1 3 8	8 25 67 0	1 3 6 0
K (211)	0 1 11 111	1 2	15 15 6	8 15 1	14 15 5	1 9 24 2	6 34 34	5 53 105 48	2 25 50 23	7 56 79 94

Примечание: 1.  $\Sigma$  — общее количество определений данной степени: 2. %%\*-%% от количества всех определений минерала; 3. %%\*\*-%% от количества образцов данной степени. Количество образцов различных степеней выветренности: 0—70 шт., 1—94 шт., 11—134 шт., 111—51 шт., всего образцов — 349 шт.

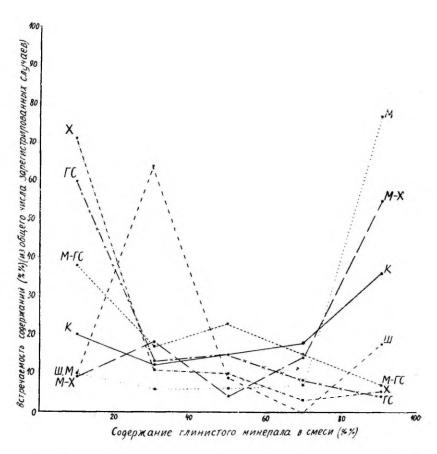


Рис. 24. Распределение содержаний глинистых минералов во фракции < 0.001 мм.

графического анализа (фотометодом) в скважинах Адзе-11 и Стури-8 (Латвийской ССР) описываются хлорит, гидрослюда и каолинит. Проведенные в кабинете минералогии ТГУ определения образцов из тех же разрезов и из тех же интервалов показали существенное содержание монтмориллонит-гидрослюды наряду с хлоритом и каолинитом. Точно так же большая часть гидрослюд из разрезов скв. 311А, Мустайыэ и скв. Тапа, описанных X. Коппельмаа (1964), оказалась монтмориллонит-гидрослюдой.

Влияние детальности исследования на получаемые результаты можно иллюстрировать на примере профиля коры выветривания скв. Отепя. В недавно вышедшей работе «Додевонские коры выветривания Русской платформы» на базе нескольких (?)

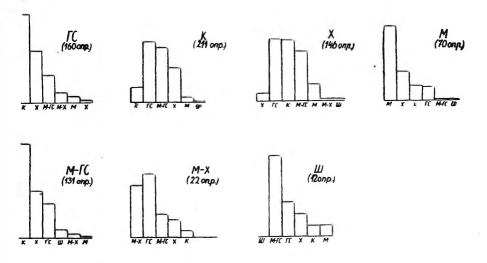


Рис. 25. Естественные ассоциации глинистых минералов.

рентгенографических определений установлено присутствие голько каолинита, гидрослюды и хлорита (Трубина, 1969). Наши исследования (36 определений, учтенных в статье, плюс свыше 10 контрольных и дополнительных определений) выдвигают профиль скв. Отепя в число наиболее интересных. В нем встречена почти вся гамма глинистых минералов: каолинит, гидрослюда, хлорит, монтмориллонит-гидрослюда, монтмориллонит-хлорит и монтмориллонит; последний обнаружен дополнительным анализом в образце, в котором монтмориллонит был заранее определен оптически. Глинистые минералы размещаются в профиле строго закономерно, образуя редко видимую зональность с четырьмя-пятью зонами глинистых продуктов (см. описание скв. Отепя).

Как показывают результаты настоящего исследования, смешанно-слойные образования и монтмориллонит имеют особое значение при изучении зональности коры выветривания. Они обладают лабильной структурой, устойчивой в узких пределах внешних условий, являясь наиболее чувствительными индикаторами среды образования (Weaver, 1956). Поэтому изучение в настоящее время выветренных образований можно считать целесообразным только тогда, когда методы и детальность позволяют уверенно характеризовать распространение этих минералов.

Установленные в коре выветривания кристаллического фун дамента Эстонии глинистые минералы редко встречаются в чи стом виде. Обычно они образуют двух-трехкомпонентные смеси реже обнаруживаются более сложные смеси.

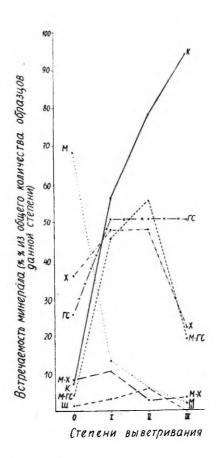


Рис. 26. Встречаемость глинистых минералов в породах различной степени выветренности.

Для характеристики распределения отдельных минералов составлены графики рис. 24, 25 и 26, и табл. IV. В их основе лежат данные дифрактометрического полуколичественного определения 349 образцов, в которых в 756 случаях зафиксировано присутствие того или иного глинистого минерала. Количества определе-

ий каждого минерала указаны на рис. 23. Рис. 24 дает предгавление о характерных содержаниях глинистых минералов в месях, рис. 25 — об естественных ассоциациях. Табл. IV и рис. 6 характеризуют распределение глинистых минералов в завиимости от стадии разложения (степени выветренности) породы.

## Описание глинистых минералов

Монтмориллонит — минерал, относительно редко встреающийся в коре выветривания кристаллического фундамента эстонии. В 349 образцах он встречен в 70 случаях, при этом в калых объемах. Там не менее монтмориллонит обладает резко ыраженной индивидуальностью распространения. Он встречатся почти исключительно в коре выветривания пород основноо состава: гиперстено-биотитовых гнейсов (скв. 1, Каагвере), амфиболо-пироксеновых гнейсов (скв. 175, Тоотси; 173, Селите) или разрезов с переслаиванием пород основного и кислого состава при значительной доле основных пород (скв. 91, Вильнди; 172, Хяядемээсте; 171 Арэ; 174, Ристикюла). В одном глучае монтмориллонит установлен в коре выветривания магнетитовых кварцитов (скв. ФЗ, Вока), несколькими определениями — в комплексе пород Ульясте (скв. 48п и 45п), где монтмориллонит образуется по пироксеновым породам, которые прослоями залегают среди сливных кварцитов.

Во всех упомянутых разрезах монтмориллонит обычно встречается в чистом виде (в 40 случаях из 70) или как сильно преобладающий компонент в смеси с хлоритом, реже с каолинитом и гидрослюдой (рис. 25). Как правило, монтмориллонит наблюдается в нижней части разреза, ниже уровня карбонатов, среди свежих или слабо выветренных пород 0-вой, реже I степени разложения (табл. IV и рис. 26). Он присутствует здесь, главным образом, в небольших массах, чаще всего в виде материала (налетов, корок), покрывающего стенки трещин. Реже, например, в скв., Тоотси, монтмориллонит развивается небольшими гнездами или слагает основную массу слабо выветренной породы (І степени разложения). Макроскопически мономинеральное или близкое к нему монтмориллонитовое вещество имеет зеленовато-черную или коричневато-черную окраску и матовую поверхность, а в большей массе — плотное афанитовое сложение. Указанные признаки настолько свойственны изученным нами образцам, что могут, по-видимому, рекомендоваться для макроскопического предварительного определения монтмориллонита.

Помимо мономинеральной или анхимономинеральной формы монтмориллонит изредка встречается и в качестве второстепенного компонента, с содержаниями порядка 5—10%. Этот монтмориллонит по своей ассоциации, характеру исходной породы, степени выветренности породы и, по-видимому, и генетически

отличается от описанного выше. Он определен в одном образц из скв. Ф18 (Пээри) и в 7 образцах из скв. 47п, Ульясте. В обо их случаях исходные породы представлены высокоглиноземисты ми гнейсами, в скв. Ульясте — графит- и пирротинсодержащи ми «черными» гнейсами; породы существенно глинистые, II—II степени разложения; ассоциация глинистых минералов сложна 1 состоит из 60—100% каолинита, сл. — 30% хлорита, сл. — 10% монтмориллонита и сл. — 5% гидрослюды или монтмориллонит гидрослюды. В разрезе скв. Ульясте породы этой ассоциации но сят наложенную низкотемпературную гидротермальную пирит сфалеритовую минерализацию. В связи с этим можно предпола гать, что наличие в этой необычной ассоциации малых количести монтмориллонита обусловлено более поздним гидротермальным воздействием. Нужно отметить, что имеющийся материал не поз воляет установить, является ли монтмориллонит в этих пробах остаточным, образовавшимся при выветривании, или гидротер мальным новообразованием. Таблипа V

Данные порошковых рентгенограмм монтмориллонита

(Тос обр.	175 отси) 8937 61,4 м d( <b>A</b> )	Интер- пре- тация	(А обр. гл. 47	. 171 рэ) 7750 9,60 м	Интер- пре- тация	(То обр гл. 4	в. 175 ротси) . 8951 483,6 м d( <b>A</b> )	Интер- пре- тация
10 2 5 1 1 1 3 1 2 1 2 8 1 1 2 2 8	15.01 4,96 4,49 3,31 3,10 3.00 2,80 2,75 1,73 1,69 1,536 1,457 1,407 1,324	M M M M M M	10ш 2 2 6 3 4 4 6ш 3 2 1 1 1 5 9	14,43 7,40 4,99 4,55 3,74 3,35 3,20 2,99 2,64 2,52 2,28 2,08 1,910 1,870 1,741 1,689 1,539 1,324	M M M M M M M M M M	10 3 3 6 3 4 9 2 1 3 1 4 2 1 3 3 2 3 2 3 2 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2	12,92 7,28 5,01+ 4,57 3,62 3,34 3,03 2,64 2,48 2,40 2,28 2,08 1,91 1,87 1,79 1,69 1,538 1,324 1,154 1,057 1,044	М М М М Н?0 Кал+М М Кал Кал Кал М <sub>(060)</sub> М

Условия съемки: БСВ-4, Fе-излучение, без фильтра, 4mA, 25 кV PKД-57,3; d=0.4 мм.

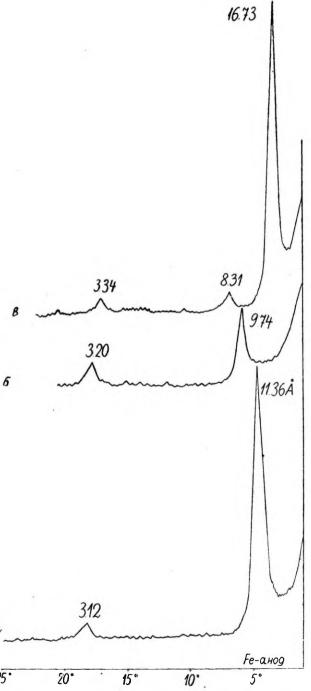


Рис. 27. Дифрактограммы монтмориллонита: скв. 173 (Селисте), обр. 9553, гл. 622,6 м.

<sup>8</sup> Труды по геологии VI

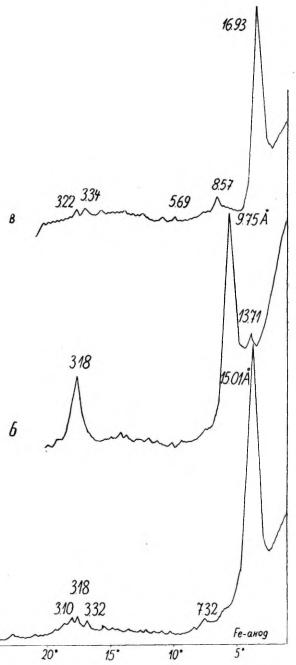


Рис. 28. Дифрактогримы монтмориллонита: скв. 175 (Тоотси), обр. 8937, гл. 461,4 м.

a

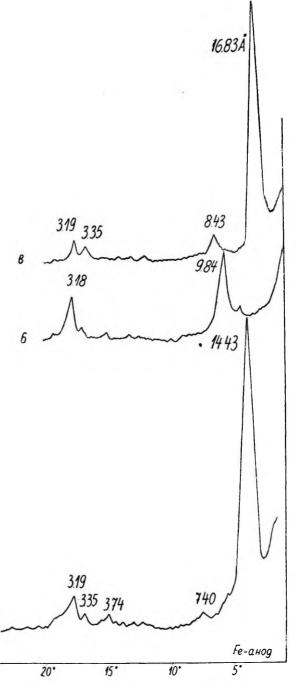


Рис. 29. Дифрактограммы монтмориллонита: скв. 171 (Арэ), обр. 7750, гл. 479,6 м.

Монтмориллонит первого типа (анхимономинеральный), наоборот, по всем признакам образовался при выветривании. Он изучен рентгенографически и микроскопически более детально.

Характерные дифрактограммы чистых монтмориллонитов приведены на рис. 27, 28 и 29, а данные порошкограмм в табл. V. По рентгенографическим данным все встреченные монтмориллониты практически однотипны. В воздушно-сухом ориентированном препарате они дают интенсивный рефлекс (001) в пределах 11,36—15,01 А. При насыщении препарата этиленгликолем этот рефлекс сдвигается до 16,36—17,09 А. Одновременно появляется пик (002) с d=8,27-8,57 Å небольшой интенсивности. После прокаливания при 500° в течение двух часов d (001) снижается до 9,69—9,98 А. Интересно отметить, что у монтмориллонитов, встречающихся в виде тонких налетов на стенках трещин и поверхностях сланцеватости, интенсивность рефлеков с d=9.7-9.9 Å, появляющегося после прокаливания образца, заметно меньше, по сравнению с монтмориллонитами, которые встречаются в основной массе выветренной породы. Эта особенность указывает на некоторое несовершенство структуры «трещинного» монтмориллонита.

По данным порошковых рентгенограмм (25 шт.) величина межплоскостного расстояния рефлекса (060) колеблется в пределах 1,53—1,54 Å. Следовательно, изученные монтмориллониты относятся к триоктаэдрическому ряду и, возможно, близки к са-

пониту или стивенситу.

Существенно магнезиальный (железисто-магнезиальный?) состав монтмориллонита хорошо согласуется с микроскопическими наблюдениями. В шлифах видно, что монтмориллонит образует, главным образом, псевдоморфозы по темно-цветным силикатам, в первую очередь, по гиперстену. Это наблюдается во всех изученных разрезах и подтверждено рентгенографически точечной пробой в обр. 175—308 (скв. Тоотси). Без преувеличения можно утверждать, что  $\frac{2}{3}$  всех определений монтмориллонита приходится на псевдоморфозы по гиперстену или на тонкие прожилки, пересекающие относительно свежую породу, которая содержит псевдоморфозы по гиперстену. И очень редко монтмориллонит наблюдается развивающимся по микротрещинам в полевом шпате и по клинопироксену (шл. 7740, скв. 171, Арэ). Псевдоморфозы по гиперстену обычно слагаются тонковолокнистым агрегатом монтмориллонита, в котором отдельные волокна ориентированы по базису, но не по оси а и в. Волокна располагаются параллельно удлинению исходного гиперстена, т. е. плоскости базиса монтмориллонита ориентированы параллельно оси с гиперстена. Вследствие дисперсионного эффекта такой агрегат кажется штриховато-окрашенным в розоватые и зеленоватые тона. Реже наблюдаются пластинчатые и чешуйчатые псевдоморфозы. Последние часто ассоциируют с агрегатами хлорита. Отмечаются се переходы от начального развития монтмориллонита по гиперстену до полных псевдоморфоз. Монтмориллонит в шлифе
ибладает зеленоватой окраской — неплеохроичной бледно-зелеповатой, синевато-зеленой или грязно-зеленой, с заметным плеокроизмом. Величина двупреломления составляет около 0,030.

Для наиболее крупных волокон легко определить, что Np < N

Бальзама. Часто монтмориллонитовые псевдоморфозы сопрозождаются выделениями окислов-гидроокислов железа, редко—
карбоната. Очень характерным для монтмориллонита является
войство выкрашиваться при шлифовании. В типичном виде монтмориллонит наблюдается в шлифах 6531 (скв. 174, Ристикюла),
8931, 8945, 8952 (скв. 175, Тоотси), 9553 (скв. 173, Селисте), 5545
(скв. 172, Хяядемээсте) и др.

Приведенные признаки при известном навыке позволяют часто весьма уверенно определить присутствие монтмориллонита, особенно если учитываются общие условия нахождения монтмориллонита. Диагностика затруднена, когда монтмориллонит не образует ясноволокнистых форм и когда он встречается в смеси с другими глинистыми минералами, например, с оптически сходной смешанно-слойной монтмориллонит-гидрослюдой.

Таким образом, магнезиальный анхимономинеральный монтмориллонит образуется в начальную стадию гипергенеза в щелочной среде как продукт выщелачивания гиперстена. Рассмот-

рим возможный механизм этого превращения.

Исходный гиперстен пироксеновых гнейсов Юго-западной Эстонии по оптическим данным содержит Mg и Fe приблизительно в соотношении 3:1. Микроскопические наблюдения свидетельствуют, что замещение гиперстена сапонитом часто происходит в практически свежей породе, где остальные минералы, в том числе легко разлагающийся плагиоклаз, не изменены. Иными словами, этот процесс является в основном изохимическим и выражается следующим упрощенным уравнением:

$$4(Mg_{1.5}Fe_{0.5})[Si_2O_6] + 2H_2O + O \rightarrow 2Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2 + Fe_2O_3.$$

Разложение гиперстена, по-видимому, начинается с окисления Fe<sup>++</sup> в Fe<sup>+++</sup> под влиянием содержавшегося в инфильтрующем растворе кислорода, что ведет к неустойчивости структуры гиперстена. Железо освобождается частично или полностью в виде гидроокислов или окислов, обычно ассоциирующих с сапонитом. Цепочки кремнекислородных тетраэдров, частично потерявшие связи с катионами для компенсации заряда престраиваются в листы. Поскольку у пироксенов смежные вдоль (010) кремнекислородные цепочки обращены активными кислородами в разные стороны, можно ожидать, что возникает структура, соответствующая модели Эдельмана и Фавейе с гидроксильными группами, направлеными в межслоевые промежутки монтморил

лонита (Мак-Юан, 1965). Разумеется, не исключается воз можность иного пути образования слоистой структуры. Струк турный механизм перестройки структуры, очевидно, требует спе циального исследования.

Монтмориллонит-хлорит. Смешанно-слойные обра зования монтмориллонит-хлоритового типа встречаются реже чем монтмориллонит (рис. 23). Они наблюдаются в коре вывет ривания высокоглиноземистых гнейсов (скв. 311 А, Мустайыэ) амфиболитов и гнейсов основного состава (скв. 379, Палукюла скв. 175, Тоотси), магнетитовых кварцитов (скв. Ф1, Иыхви: скв. Ф2 и Ф3, Вока), ультраосновных пород (скв. 2, Отепя) и в разрезах с переслаиванием пород основного и среднего состава (скв. 172, Хяядемээсте). Как и монтмориллонит, монтмориллонит-хлорит характерен для коры выветривания пород основногс состава. Монтмориллонит-хлорит встречается в больших содержаниях (мономинерально в 9 случаях из 22) или в смеси с другими глинистыми фазами, особенно с гидрослюдой (рис. 24 и 25). Ассоциация с гидрослюдой очень характерна и имеет, как видим далее, парагенетическое значение. В профиле коры выветривания монтмориллонит-хлорит размещается в нижних горизонтах, но выше зоны монтмориллонита, среди свежих или слабо выветренных пород (0-вой и I степени разложения) (рис. 26 и табл. IV). Монтмориллонит-хлорит встречается почти без исключения в зонах карбонатизации или несколько ниже, и присутствует в небольших массах в ассоциации с карбонатами (преобладает доломит, встречается анкерит и кальцит) и гидрослюдой. Расположение уровня карбонатов зависит от химизма исходной породы: в умеренно-кислых породах он залегает глубже, чем в основных. Этой закономерности подчиняется и монтмориллонит-

По рентгенографическим данным монтмориллонит-хлориты можно разбить на неупорядоченные и упорядоченные (корренситового типа) разности. Первые встречаются чаще и среди них иногда проявляется тенденция к упорядочению структуры, как, например, в монтмориллонит-хлоритах скв. 2, Отепя. Упорядоченный монтмориллонит-хлорит в чистом виде установлен в скв. Ф3, в слабо выветренном карбонатизированном магнетитовом

кварците.

Неупорядоченные монтмориллонит-хлориты характеризуются базальными отражениями с d=14,25-14,54 Å и d=7,18-7,25 Å, которые после насыщения этиленгликолем увеличиваются до 15,78 Å и 7,73 Å (рис. 30). Интенсивность пика с d=15,78 Å при этом уменьшается по сравнению с природным образцом. Прокаленные при  $500^{\circ}$ С препараты дают первый рефлекс при  $d\sim12,5$  Å. Определенное из порошкограмм межплоскостное расстояние рефлекса (060) составляет 1,53—1,54, что указывает на триоктаэдрический характер минерала. Приведенные рентгеновские дан-

ные позволяют интерпретировать смешанно-слойное образование как неупорядоченное, состоящее из неправильно чередующихся хлоритов и монтмориллонитовых слоев. В разностях с тенденцией

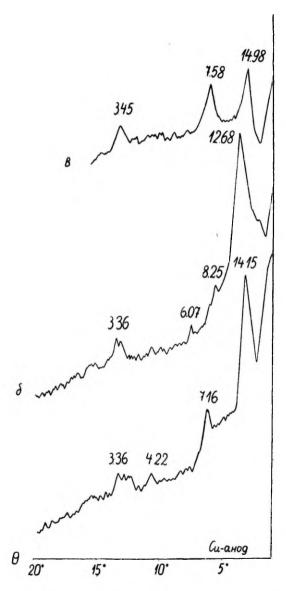


Рис. 30. Дифрактогримы неупорядоченного смешанно-слойного монтмориллонит-хлорита: скв. Ф1 (Йыхви), обр. 611/68, гл. 262,0 м.

к упорядочению после насыщения этиленгликолем выявляется относительно слабое отражение в области d~32,Å (рис. 17).

Упорядоченный монтмориллонит-хлорит обнаруживает целую серию базальных отражений с межплоскостными расстояниями

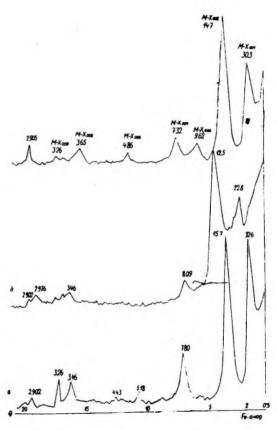


Рис. 31. Дифрактограммы упорядоченного смешанно-слойного монтмориллонит-хлорита: скв. ФЗ (Вока), обр. 46, гл. 254.8 м.

30,3Å (001), 14,7 Å (002), 9,62 Å (003), 7,32 Å (004), 4,86 Å (006), 3,65 Å (008), 3,26 Å (009) и 2,90 Å (0010). Относительно острый пик с d=2,90 Å по-видимому накладывается рефлексом доломита и поэтому его положение не изменяется при обработке образца (рис. 31). Отражение второго порядка имеет наибольшую интенсивность. После обработки препаратов этиленгликолем базальные рефлексы изменяются в сторону увеличения межплоскостных расстояний: 32,6 Å (001), 15,7 Å (002), 7,80 Å (004),

5,18 Å (006). Прокаливание образцов приводит к уменьшению базальных отражений; наблюдаются отражения с d=22,8Å (001) и d=12,5Å (002). По данным порошкограмм минерал является триоктаэдрическим; d(060)=1,54 Å (табл. VI).

Таблица VI

Данные порошковых рентгенограмм см.-сл. монтмориллонит-хлорита с примесью неглинистых минералов

1	d (A)		II		·
10	14.04	I   d(A)		d(A)	
	14 74	M-X (002)	10	14,50	M-X
5	7,28	M-X	2	9,50	M-X
6	4,79	M-X	2 5 8 3 6	7,29	M-X
2	4.26	Кв	8	4,84	M-X
6 2 4	3,62	Гем	3	4,23	Кв
9	3,35	Кв, ГС	6	3,67	Гем
ĭ	3,25	Дол	7	3,35	Кв
9	3,06	Дол	9	3,23	100
ő	2,89	Дол	7 2 1	3,01	
2 9 4	2,70	Гем	8	2,89	Дол
4	2,60	1 CM	8 5	2,69	Гем
4	2,52	Гем	2	2,58	1 CM
4ш	2,32 2,44	K <sub>B</sub>	8	2,51	Гем
3	2,44	K <sub>B</sub>	2ш	2,42	Гем
7			2111	2,30	1 CM
í	2,20 2,08	Дол, Гем Гем	6	2,30	Гем. Дол
6	2,08	Дол	1	2,20	Гем, дол
2	1,97	дол	3	2,07	Дол
4	1,818	Кв	1	2,02 1,91	дол
			2	1,84	Гем
4ш	1,800 1,750	Дол	3ш	1,79	Дол
1	1,750	Г	эш	1,74	Дол
5		Гем	6		Гозг
1 1	1,650	F	0	1,691 1,599	Гем
1	1,630	Гем	1		Гем
1	1,585	M W 17	9	1,540	M-X
9 5	1,544	М-Х, Кв.	2	1,510	F
5	1,514	M-X	2 2 5	1,482	Гем
2 4	1,488	Гем	5	1,452	Гем
4	1,456	Гем	1	1,389	17-
1	1,343	Гем	1	1,375	Кв
3	1,374	Дол, Кв	3ш	1,314	Гем
1	1,326	Дол	2	1,257	Гем
2ш	1,301	13	2	1,229 1,183	Гем
2	1,256	Гем	2		Гем
2 2 3 2 2 2	1,201	Fore	2 2 2 2 2 2 3	1,165	Гем Гем
3	1,181	Гем	2	1,142	тем
2	1,113	77		1,112	Гон
2	1,081	Кв	3ш	1,102	Гем
2	1,034	Кв	2	1,056	Гем
		1	2ш 2ш	1,003 0,988	

Условия съемки: БСВ-2, Fе-излучение, Мп-фильтр, 15mA, 33кV; РДК-57,3;  $d\!=\!0,4\,$  мм.

Рентгеновские данные показывают, что описанное смешаннослойное образование слагается правильно чередующимися слоями хлорита и монтмориллонита в соотношении 1:1. Такой результат дал метод Фурье — преобразования. Монтмориллонитхлорит очень близок к монтмориллонит-хлоритам, описанным Ирли и Милнем и Брэдли и Уивером (Мак-Юан и др., 1965) и может быть назван корренситом в понимании Брэдли и Уивера.

Макро- и микроскопически монтмориллонит-хлорит диагносцируется с трудом и только на основе комплекса признаков, таких как цвет, величина двупреломления, парагенезис, способность к разбуханию и др. Содержащие монтмориллонит-хлорит образцы имеют зеленоватую окраску: бледно-зеленоватую. зеленовато-буро-пеструю (от соединений железа), реже — зеленовато-черную. Под микроскопом он грязно-зеленый со слабым буроватым оттенком и едва заметным плеохроизмом в зеленоватых-желтоватых тонах; иногда обладает синеватым оттенком. Величина двупреломления бывает порядка 0,010-0,020, дающая в зависимости от дисперсности материала серые, белые, желтые, редко красноватые интерференционные окраски. Способность разбухания, выражающаяся в шлифе в виде образования трещин и выкрашивания части агрегата, уступает таковой монтмориллонита и монтмориллонит-гидрослюды, но в какой-то мере отмечается во всех шлифах. Агрегаты очень тонкозернистые. Оптические свойства определимы лишь в наиболее крупных пластинках и волокнах, размеры которых изредка доходят до  $0.8 \times 0.02$  мм. Характерно, что волокнистые агрегаты, являющиеся главной формой нахождения монтмориллонит-хлорита, встречаются в виде жилок с параллельноволокнистым (ориентированы поперечно стенкам жилок) или радиально-лучистым строением. С ними обычно ассоциируют карбонаты и волокнистые агрегаты синевато-зеленой гидрослюды. В целом эти образования обладают ясно выраженным колломорфным обликом и имеют, повидимому, коллоидное происхождение (шл. 8929, 8934, 8942, скв. 175, Тоотси; шл. 4092Б, скв. 2, Отепя). Значительно реже монгмориллонит-хлорит встречается в крипточешуйчатых агрегатах, часть из которых развивается в виде псевдоморфоз по гиперстену (шл. 5533, скв. 172, Хяядемээсте; шл. 8941, скв. Тоотси). В последних случаях монтмориллонит-хлорит наблюдается в зоне монтмориллонита в связи с чем очень вероятно, что он образуется через промежуточную стадию монтмориллонита.

Таким образом, имеющийся материал приводит к заключению, что в большей своей массе монтмориллонит-хлорит образуется синтетически, с прохождением промежуточного жидкого коллоидного состояния. Эта «жильная форма» характеризуется тесным парагенезисом с карбонатами (нередко с доломитом) и ярко-зеленой синтетической гидрослюдой. В меньшей мере, возможно, монтмориллонит-хлорит образуется при аградационной

церестройке монтмориллонита. Оба пути образования сходны в том отношении, что происходит присоединение вещества. Эта исобенность является вполне логичной, если учесть, что зоны сарбонатизации можно рассматривать как зоны цементации, в соторых кроме указанного парагенезиса иногда устанавливается исаждение халцедона и кварца (в разрезах пород основного состава!).

Тем не менее механизм образования монтмориллонит-хлорита нельзя считать решенным. Не исключается возможность, что в некоторых случаях (например, в разрезе магнетитовых кварцитов скв. Ф1) монтмориллонит-хлорит возникает при деградации (монтмориллонитизации) хлорита.

Такой генезис предложен для смешанно-слойных образований корренситового типа, открытых ранее в коре выветривания Русской платформы (Грайзер и др., 1969) и Украинского щита (Нестеренко, 1967). Эти корренситы (корренситы в понимании Липпмана) однако отличаются природой разбухающей фазы, представленной разбухающим хлоритом.

Хлорит — один из широко распространенных минералов во фракции <0,001 выветренных пород (рис. 23). Он встречается почти во всех изученных разрезах, но, как правило, в малых количествах, ассоциируя с гидрослюдой, каолинитом и монтмориллонит-гидрослюдой, реже с другими глинистыми минералами (рис. 24 и 25). В относительно больших содержаниях и чаще хлорит наблюдается в коре выветривания пород основного состава (скв. 175, Тоотси; 379, Палукюла; 1, Каагвере; 2, Отепя). Мономинерально хлорит встречен в 7 образцах из разрезов скважин Ф1, Иыхви; 45п, Ульясте; 1, Каагвере. Характер ассоциации хлорита зависит от состава исходной породы: в кислых породах хлорит наблюдается совместно с гидрослюдой и каолинитом, в основных — с монтмориллонит-гидрослюдой, гидрослюдой и каолинитом. Хлорит встречается преимущественно в нижних горизонтах коры выветривания. Размещение его, однако, не является строго закономерным (рис. 26, табл. IV). Неясно выраженный максимум встречаемости хлорита приходится на породы I—II степени разложения (рис. 26), но довольно часто хлорит встречается и среди свежих пород (О-вой степени разложения).

Согласно макро- и микроскопическим наблюдениям среди хлоритов можно выделить несколько типов, отличающихся историей формирования.

1. Листоватый хлорит, образующий псевдоморфозы по темноцветным минералам. Чаще всего наблюдаются псевдоморфозы по биотиту, сопровождающиеся выделениями рудных и титанистых минералов. Для деградации биотита в хлорит, по-видимому, требуется слабый водообмен и высокая концентрация магния в растворе. Поэтому хлоритизация биотита типична для разрезов пород основного-среднего состава. Высвобожденный из биотит калий расходуется на серицитизацию плагиоклаза (эти измене ния часто сопряжены), либо выносится (местами в разрезе скв Хяядемээсте). В разрезах, слагаемых породами гранитного со става, условия для образования хлорита создаются в нижни: горизонтах коры выветривания, или локально, в обогащенны: биотитом прослоях (скв. 44п, Вийвиконна; Ф15, Куртна; 315 Вока). Выше по разрезу, в области интенсивного просачивания растворов, богатых калием (освобождается при разложении био тита, затем и калишпата), хлорит неустойчив и разложение био тита приводит к образованию гидрослюды.

Полные псевдоморфозы по другим темно-цветным силикатам-

отмечаются в единичных случаях (скв. 315, Вока).

2. Тонкодисперсный хлорит, встречающийся в виде скоплений неправильной формы в глинистой массе пород II степени разложения и возникающий как новообразование за счет продуктов разложения темно-цветных минералов. Этот тип хлорита обычно ассоциирует с монтмориллонит-гидрослюдой (скв. 2, Отепя; 172, Хяядемээсте; 174, Ристикюла).

3. Хлорит, наблюдающийся на стенках трещин и зеркалах скольжения в виде зеленых и зеленовато-черных корок с блестящей поверхностью. Характерны высокие содержания и тесная ассоциация с гидрослюдой, реже с монтмориллонит-гидрослюдой и монтмориллонитом (скв. Тоотси, Пярну, Хяядемээсте, Отепя и др.). По генезису, по-видимому, близок к первому и второму типам, а частично — гидротермальный (скв. 45п, Ульясте).

4. Хлорит гидротермального генезиса, наблюдаемый в разрезах с наложенной гидротермальной сульфидной минерализацией (скв. 312, Кайдма; 47п, Ульясте; 45п, Ульясте). Гидротермальный генезис хлорита предполагается исходя из тенденции обогащения хлоритом (в ассоциации с гидрослюдой) минерализованных участков, по сравнению с породами, которые не несут следов гидротермального воздействия. Микроскопически указанные разрезы не изучались. Имеется однако основание проводить аналогию с изменениями, наблюдаемыми в зонах дробления скв. 313 (Ряятсма). Здесь четко устанавливается интенсивное развитие хлорита и серицита, причем они замещают различные минералы, независимо от их состава.

Структурные особенности хлоритов в коре выветривания кристаллического фундамента Эстонии еще недостаточно изучены, поэтому их трудно связывать с вышеописанными типами. Причиной является то, что хлориты редко встречаются мономинеральными во фракции <0,001 мм. По общему виду дифрактограмм можно предполагать, что в изученных образцах присутствует ряд разновидностей хлоритов.

Более мономинеральные хлориты из скв. Ф1 (Иыхви) характеризуются интенсивными базальными рефлексами второго

и четвертого порядка. Рефлексы нечетного порядка имеют менее интенсивные пики. Такие отношения интенсивностей рефлексов характерны для железистых хлоритов. Как видно на рис. 32 после прокаливания образца при 500°C в течение 2 часов,

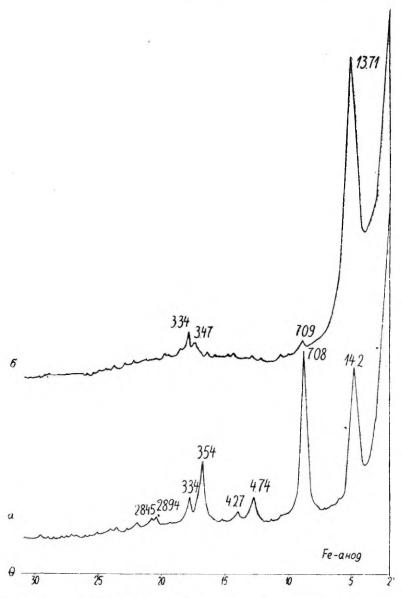


Рис. 32. Дифрактограммы хлорита: скв. Ф1 (Йыхви), обр. 613/68, гл. 259,0 м.

интенсивность первого базального рефлекса около 14  $\hbox{\normale}$  сильно увеличивается, а остальные рефлексы сильно уменьшаются. Обработка образца с  $10\,\%$ -ной соляной кислотой при  $90\,^\circ$ С в течение 2 часов растворяет хлориты полностью. Как показывает

Таблица VII Порошковые данные рентгенограмм хлорита

Обр. 615/68 скв. Ф1 (Иыхви) глуб. 250 м

ı	d(A)	Интерпре- тация		
8	14,20		X	
9	7,07		X X	
8 9 4	4,94	Гет	••	
6	4,72		X	
10	4,18	Гет		
2 4	3,69			
4	3,55		X	
6	3,36	Гет		
1	2,900			
10	2,700	Гет		
6	2,580	Гет	X	
7	2,520	Гет		
8	2,446	Гет		
5	2,258	Гет		
8 5 6 2	2,198	Гет		
2	2,134			
3ш	2,014		X	
3 3 4 9 2 2 6 9	1,923	Гет		
3	1,851			
4	1,809			
9	1,726	Гет		
2	1,697	Гет		
2	1,668		X	
6	1,610	Гет		
9	1,548	_	X <sub>060</sub> Χ	
8	1,516	Гет	X	
1	1,488	_		
8	1,459	Гет		
	1,423	Гет	X	
1	1,394	Гет		
6	1,321	Гет	X	
1 6 2 2 2 2 2 2 2 2	1,293	r.		
2	1,246	Гет		
2	1,199	Гет		
2	1,145			
2	1,130 1,069			
2				
2	1,026			

Условия съемки: БСВ-4; Fе-излучение, без фильтра: 4 mA; 25 кV; РКД-57,3 мм:  $d\!=\!0,4\,$  мм.

наш опыт при исследовании глинистых минералов из разных регионов в додевонских корах выветривания в пределах Русской платформы и Сибирских плит, не все хлориты растворяются в кипящей соляной кислоте (10%) одинаково.

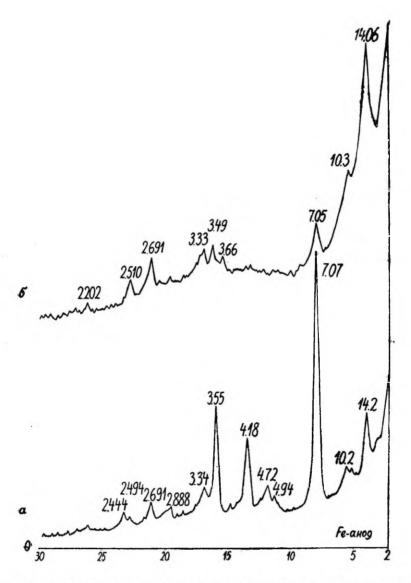


Рис. 33. Дифрактограммы хлорита: скв. Ф1 (Иыхви), обр. 615/68, гл. 250 м.

По данным порошковых рентгенограмм можно установить, что хлориты из скв. Ф1 относятся к триоктаэдрическому ряду с

d(060) = 1,54 Å (табл. VII).

В некоторых образцах из скв. Ф1 во фракции <0.001 мм кроме хлорита присутствует гетит. На дифрактограмме последний узнается по относительно сильному рефлексу с d = 4,18 Å рис. 33). После термической обработки образца при 500°С гетит переходит в гематит, характеризующийся рефлексами 2,691 Å и 2,510 Å.

Оба описанных образца из скв. Ф1 нами определены как хлориты, богатые железом, но они по-разному ведут себя при термической обработке. У образца № 615 (рис. 33) интенсивность рефлекса около 14 А после термической обработки увеличивается гораздо меньше, чем у образца № 613 (рис. 32). По-видимому. это связано с различием в химическом составе этих хлоритов. Но возможно, что некоторые искажения в дифракционной картине вызывает также гематит, окружающий более крупные частицы хлорита. Применение на дифрактометре УРС-50 ИМ медного излучения при исследовании таких образцов, вызывает на дифрактограмме анормально сильный фон, на котором проявляются слабые рефлексы хлорита. Это обусловлено железом, присутствующим в минералах образца. Следует еще отметить, что окраска ориентированного препарата названных образцов после термической обработки изменяется от желто-серых к красным, указывая на переход Fe++ → Fe+++. Изменения окраски ориентированного препарата после и до термической обработки межно наглядно иллюстрировать спектрофотометрическими кривыми, полученными спектрофотометром СФ-10 или СФ-14.

Некоторые хлориты из скв. Ульясте (45П), Пярну и Палукюла нами обозначены как разбухающие хлориты. Они характеризуются, после обработки образца этиленгликолем, первым базальным рефлексом до 15,0 Å, который после термической обработки при 500°C в течение двух часов сокращается до 13,8Å, а иногда до 13,4Å. Необработанные образцы характеризуются первым базальным рефлексом 14,1—14,3 А. Как правило, такие хлориты никогда не встречаются во фракции менее 0,001 мм мономинеральными. В сущности их следует считать неупорядоченно смешанно-слойными минералами, в составе которых встречаются хлоритовые и некоторые монтмориллонитовые слои. Нами условно монтмориллонит-хлоритом приняты только те минералы, которые после термической обработки сокращаются до

13,3 Å и меньше.

Гидрослюда. По частоте встречаемости в коре выветривания гидрослюда занимает второе место после каоличита (рис. 23). Гидрослюда встречается практически во всех в достаточной мере изученных разрезах, независимо от химического и минерального состава материнской породы. Гидрослюда не определена лишь в профиле скв. 7, Тюрсамя (исходные породы — биотитовые и гранато-биотитовые гнейсы).

Несмотря на большую частоту встречаемости, гидрослюда не образует значительных скоплений. Особенно это касается существенно глинистого элювия. Кривая распределения содержаний гидрослюды близка к кривой хлорита и характеризуется сильным преобладанием малых содержаний и последовательным убыванием встречаемости в сторону высоких содержаний (рис. 24). Мономинерально гидрослюда не встречается. Следует отметить, что образцы с содержанием гидрослюды выше 60% происходят из пород О-вой и I степени выветренности и отобраны с поверхностей трещин или гнезд. Более или менее равномерно и постоянно, в количестве 10-60%, гидрослюда содержится в профилях скважин Вийвиконна 44п, Арду, Туду 318, Палукюла 379, Тапа. Исходные породы в них представлены биотитовыми и высокоглиноземистыми гнейсами, а также амфиболитами и габбро-норитами. В общем можно утверждать, что гидрослюда более свойственна разрезам пород кислого состава. В коре выветривания основных пород гидрослюда встречается реже, спорадически и преимущественно в нижних горизонтах (скв. Каагвере 2. Тоотси 175, Селисте 173).

Гидрослюда обычно ассоциирует с каолинитом, но часто и с хлоритом и монтмориллонит-гидрослюдой (рис. 25).

Некоторое представление о вертикальном распределении гидрослюды дают рис. 26 и табл. IV. Отсюда видно, что гидрослюда является минералом преимущественно нижних и средних горизонтов коры выветривания (I и II степеней разложения), но встречается довольно часто и ниже и выше, в породах 0 и III степеней. Такое нехарактерное поведение гидрослюды объясняется, по-видимому, полигенетичностью гидрослюды. По петрографо-геологическим наблюдениям выделяется по крайней мере 5 генетических разновидностей гидрослюды: 1. деградационная по биотиту, 2. новообразованная по плагиоклазу, 3. ярко-зеленая синтетическая гидрослюда, 4. наложенная, новообразованная по каолиниту и 5. наложенная гидротермальная.

Следует сразу же отметить, что рентгеновскими методами названные разновидности слабо изучены. Обусловлено это тем, что гидрослюда обычно присутствует как второстепенный компонент в смеси глинистых минералов, что затрудняет ее точное определение.

Все изученные образцы гидрослюд принадлежат к диоктаэдрическому типу, с межплоскостным расстоянием рефлекса (060) около 1,50 Å. В число проб попадают представители почти всех разновидностей гидрослюды: деградационная по биотиту (обр. 461/68 и 463/68, скв. Арду), синтетическая (обр. 8934 и 8935, скв. Тоотси), наложенная по каолиниту (обр. 103 и 104, скв.

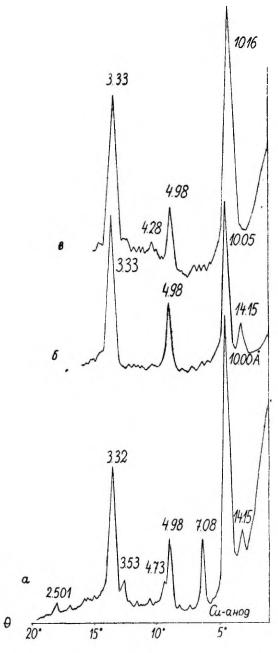


Рис. 34. Дифрактограммы гидрослюды с примесью хлорита: скв. Ф8 (Қаазиксааре), обр. 497/68, гл. 341,0 м.

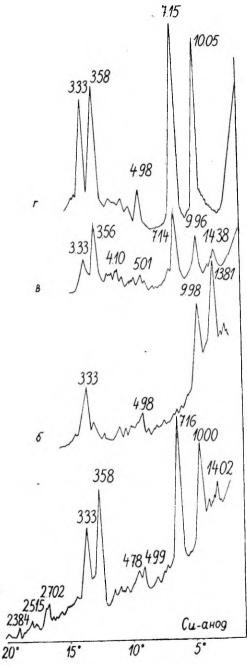


Рис. 35. Дифрактограммы глинистой фракции выветренного биотитового сланца из скв. Ф15 (Куртна), обр. 572, гл. 284 м (гидрослюда, каолинит, хлорит).

Вийвиконна), наложенная гидротермальная (обр. 129, скв. Мустайыэ и обр. 152, скв. Кайдма).

Под гидрослюдой в данной работе понимаются слюдистые минералы с неразбухающей решеткой, попадающие во фракцию менее 0,001 мм. Дифрактограммы гидрослюды (рис. 34 и 55) характеризуются серией базальных рефлексов с межплоскостными расстояниями в 9,95—10,1 Å (001); 4,95—5,0 Å (002); 3,32—3,33 Å (003) и 2,49—2,50 Å (004). Базальные рефлексы нечетного порядка имеют высокую интенсивность, рефлексы четного порядка, особенно четвертая — слабы. Некоторые данные порошкограмм гидрослюды приведены в табл. VIII.

Таблица VIII Данные порошковых рентгенограмм гидрослюды

	Обр. 545, скв. 18 (Пээри) глуб. 301 м			Обр. 461/68, скв. Арду, глуб. 345 м			
I	d (Å)	Интерпре- тация	I	d (Å)	Интерпре- тация		
8 5 10 2 1 9 2 1 4 10 2 6 2 1 4 6 1 1 2 8 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	10,10 4,92 4,49 3,67 3,51 3,33 3,07 2,982 2,846 2,580 2,474 2,381 2,258 2,194 2,134 1,998 1,881 1,815 1,706 1,669 1,502 1,434 1,380 1,301 1,250	ГС ГС ГС ГС ГС ГС ГС ГС ГС ГС Кв ГС ГС ГС	9 8 4 10 6 3 6 4 10 4 1 2 3 7 3 8 8 2 8 5 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	10,10 7,14 4,99 4,48 3,64 3,57 3,33 3,07 2,846 2,580 2,381 2,336 2,250 2,194 2,134 1,992 1,798 1,699 1,539 1,502 1,488 1,434 1,370 1,299 1,246	ГС Қ ГС ГС ГС ГС ГС ГС ГС К ГС Кв ГС ГС Кв ГС Кв ГС Кв ГС ГС Кв ГС ГС		

Условия съемки: БСВ-4; Fe-излучение, без фильтра; 4 mA; 25 kV; РКД-57,3 мм;  $d\!=\!0.4$  мм.

Гидрослюда, образующаяся по биотиту, встречается, по-видимому, во многих профилях, но ее распространение в деталях не выяснено. В качестве примера можно привести нижние горизонты скв. Вийвиконна 44п и верхние горизонты скв. Арду. В литературе указывается (Грайзер и др., 1969), что при гидратации биотита возникает триоктаэдрическая гидрослюда. Нами триоктаэдрическая гидрослюда до сих пор не встречена.

Гидрослюда — новообразование по плагиоклазу микроскопически легко диагносцируется; она образует типичные тонкочешуйчатые серицитовые агрегаты. Эта разновидность гидрослюды наблюдается в разрезах участками, в относительно небольших количествах и преимущественно в нижних частях разрезов (скв. Кингисепп СГ 2, Хяядемээсте 172). Серицитизация происходит в свежей или слабо выветренной породе с одновременной хлоритизацией биотита или без нее.

Иногда эта гидрослюда образует анхимономинеральные черные, буровато-черные или зеленовато-черные покрытия на стенках трещин, отличающиеся от монтмориллинитовых наличием стеклянного блеска (скв. Хяядемээсте 172, Ристикюла 174, Селисте 173).

Зеленая гидрослюда встречается в профилях основных и ультраосновных пород, на определенной глубине от поверхности, в зоне карбонатизации. Она установлена в профилях скв. Отепя 2 и Тоотси 175, в шлифах и макроскопически (без рентгеновских определений) еще и в скв. Выру 66 и Кахала 11. Гидрослюда всегда ассоциирует с карбонатом (доломитом) и монтмориллонит-хлоритом. Все эти минералы слагают жилки небольшой мощности с колломорфным строением: агрегаты натечных форм с радиальнолучистой структурой (шл. 4092<sup>6</sup>, скв. Отепя 2; 8929 и и 8934, скв. Тоотси 175). Описанная форма нахождения позволяет считать, что гидрослюда образовалась из коллоидных растворов, инфильтровавшихся с вышележащих горизонтов. Тесный парагенезис с карбонатом, по-видимому, объясним тем, что ионы Ca способствуют синтез гидрослюды (Милло, 1968).

Гидрослюда окрашена в зеленоватые цвета — в яркие синевато-зеленые, легко прослеживаемые макроскопически (скв. Тоотси, Кахала, Выру), или бледные зеленые (скв. Отепя). В шлифе гидрослюда также зеленоватая и в случае густой окраски обладает заметным плеохроизмом. Агрегаты под микроскопом состоят из тонких листочков, имеющих высокое, слюдистое двупреломление.

Причина зеленой окраски гидрослюды не установлена. Возможно, что она обусловлена наличием примеси Сr (или других хромофоров), которая освобождается при разложении темноцветных минералов.

В разрезе скв. Отепя 2 типичная синтетическая гидрослюда

дает переходы в бледно-зеленоватую гидрослюду, генетически несколько отличную (обр. 4088<sup>в</sup>, глуб. 628,20 м и обр. 4088<sup>г</sup>, глуб. 628,30 м). Она интересна тем, что развивается по серпентину (шл. 4088<sup>в</sup>) в серпентинитовой, бедной алюминием породе, свидетельствуя о значительной подвижности алюминия и калия, которые очевидно происходят из вышележащих выветренных гранитов

(см. разрез скв. Отепя). Наличие гидрослюды-новообразования по каолиниту предполагается в ряде профилей. Общие соображения о гидрослюдизации каолинита изложены ниже, в разделе о наложенных изменениях. Под микроскопом гидрослюдизация каолинита наблюдалась в шл. 7722, скв. Арэ 171, глуб. 446,50 м. Гидрослюда здесь тонкочешуйчатая, бесцветная серицитоподобная, ассоциирует с каолинитом. Каолинит образует тонкочешуйчатые массы и редкие относительно крупные червеобразные агрегаты. В последних, по базальным плоскостям каолинита, иногда развиваются листочки гидрослюды, продолжающиеся вне пределов червеобразных агрегатов.

Наложенная гидротермальная гидрослюда ассоциирует с хлоритом. Подвергнутые рентгенографическому определению образцы микроскопически не исследовались. Судя по аналогичным зонам изменения в разрезе скв. Ряятсма 313, гидрослюда является серицитоподобной и развивается по минералам различ-

ного состава.

Монтмориллонит-гидрослюда. Широкое распространение неупорядоченной смешанно-слойной монтмориллонитгидрослюды в древней коре выветривания Эстонии установлено впервые. По частоте встречаемости монтмориллонит-гидрослюда занимает четвертое место после каолинита, гидрослюды и хлорита (рис. 23). По общему количеству же монтмориллонит-гидрослюда опережает гидрослюду и хлорит. Это обусловлено встречаемостью монтмориллонит-гидрослюды в породах II. в меньшей мере I степени разложения (рис. 26, табл. IV), т. е. преимущественно в существенно глинистом элювии В профиле монтмориллонит-гидрослюда размещается выше зоны развития монтмориллонита, монтмориллонит-хлорита и хлорита и ниже зон гидрослюды-каолинита и каолинита. Монтмориллонит-гидрослюда ассоциирует с каолинитом, значительно реже с хлоритом и другими глинистыми минералами (рис. 25). В глинистых смесях монтмориллонит-гидрослюда присутствует преобладающе средних и малых содержаниях (рис. 24). Содержания 100% встречены в 10 случаях, в чистом виде практически не встречается. Образцы 9524 из скв. Селисте 173, в которой количество монтмориллонит-гидрослюды определено как 100%, в виде следов содержат шамозит.

Распространение монтмориллонит-гидрослюды в известной мере регулируется составом исходных пород. Она не встречена

в коре выветривания гранитоидных пород с исходной ассоциацией биотит-плагиоклаз-калишпат-кварц. И наоборот, монтмориллонит-гидрослюда наблюдается почти во всех профилях пород более основного и более глиноземистого составов: в коре выветривания высокоглиноземистых гнейсов, биотито-амфиболовых и биотито-пироксеновых гнейсов, амфиболитов, основных изверженных пород, магнетитовых кварцитов. Как увидим далее, монтмориллонит-гидрослюда встречается преимущественно в виде псевдоморфоз по темно-цветным силикатам. Поэтому нужно полагать, что возникновение ее определяется не столько валовым химическим составом породы, сколько минеральным. Как существенная составная часть глинистой фракции элювия монтмориллонит-гидрослюда наблюдается в скважинах Пээри Ф18, Селисте 173, Тапа, Отепя 2, Каазиксааре Ф 8, Тюрсамяэ Ф 7 и в других.

На дифрактограммах ориентированных препаратов монтмориллонит-гидрослюда устанавливается по сильному базальному рефлексу с d=10,60—11,50 Å и по слабым базальным отражениям  $\dot{c}$   $\dot{d}=4,80-4,95$  Å и d=3,24-3,25 Å (рис. 36). После обработки препаратов этиленгликолем отражение в области 10,60—11,50 А расщепляется на два пика c d = 9.70 - 19.0 Å и d = 12.0 - 13.0 Å. Интенсивности возникших рефлексов зависят от того, является ли монтмориллонит-гидрослюда в образце мономинеральной или присутствует вместе с гидрослюдой. В первом случае расщепление зависит еще от количества монтмориллонитовых слоев в монтмориллонит-гидрослюды. Межплоскостные расстояния остальных базальных рефлексов после насыщения препарата этиленгликолем увеличиваются соответственно до 5,20 Å и 3,30—33,3 Å. Прокаленные при 500° С в течение двух часов образцы обнаруживают базальные рефлексы с межплоскостными расстояниями 9,80—10,10Å, 4,90—5,00 Å и 3,30 Å. Интенсивности рефлексов второго и третьего порядка значительно увеличиваются по сравнению с интенсивностями природного образца.

Указанные сочетания рефлексов позволяют определять данный минерал как смешанно-слойное образование с неупорядоченной структурой, состоящее из гидрослюдистых и разбухающих (монтмориллонитовых) слоев. По значению рефлекса d (060) = 1,50—1,51 Å (табл. IX) монтмориллонит-гидрослюда принадлежит к диоктаэдрическому ряду. Разбухающая способность изученных монтмориллонит-гидрослюд колеблется, что указывает на вариации количества монтмориллонитовых слоев в структуре. Определения по методу Брауна и Мак Юана (1950) показывают, что разбухающий компонент составляет обычно 10—30%, иногда больше.

Рентгеновскими методами чистая монтмориллонит-гидрослюда или ассоциирующая с хлоритом и каолинитом диагносцирует-

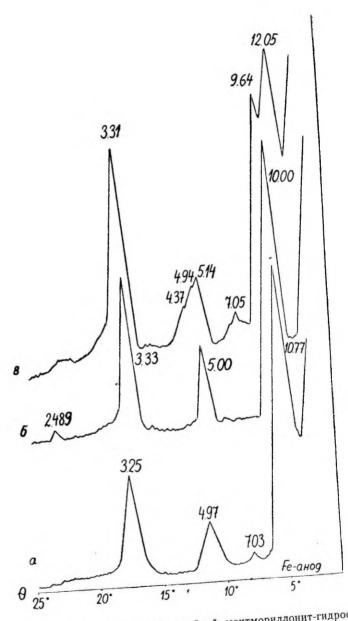


Рис. 36. Дифрактограммы смешанно-слойной монтмориллонит-гидрослюды со следами шамозита: скв. 173 (Селисте), обр. 5924, гл. 573,0 м.

Таблица IX

## Данные порошковой рентгенограммы монтмориллонит-гидрослюды

Ф-7	обр. 58, 237,0 м	Интерпре- тация
I	d (Å)	
5 1 2 10 1 1 2 2 1 2 1 10	11,00 7,14 4,86 4,46 4,12 3,87 3,56 3,24 3,01 2,84 2,69 2,57 2,39 2,18	М-ГС К М-ГС М-ГС К М-ГС
1 1 2 2 9 1 1 1 3	2,01 1,836 1,696 1,654 1,497 1,459 1,437 1,349 1,294	Гем Гем М-ГС <sub>060</sub>

Условия съемки: БСВ-4, Fe-излучение, без фильтра; 4 mA; 25 kV; РКД-57,3 мм;  $d\!=\!0,4$  мм.

ся легко (рис. 36, 11, 13, 18). Трудности возникают, когда монтмориллонит-гидрослюда встречается в смеси с гидрослюдой.

Макроскопически глинистые породы, содержащие монтмориллонит-гидрослюду, окрашены в зеленоватые цвета, в бледно-зеленые, зеленовато-серые и буровато-зелено-пестрые. Присутствие монтмориллонит-гидрослюды установлено в землистых светло-зеленых и желтовато-зеленых агрегатах, которые в ходе описания керна обычно принимались как гидрохлоритовые. Вследствие смешанно-слойной природы монтмориллонит-гидрослюда под микроскопом диагносцируется с трудом и только при учете комплекса признаков: форм нахождения, способности к разбуханию и оптических свойств. Одной из наиболее характер-

ных черт монтмориллонит-гидрослюды является и форма нахождения в виде псевдоморфоз по темно-цветным силикатам. Это подтверждено рентгеновскими определениями в точечных и гнездовых пробах (обр. 9523, скв. Селисте 173, глуб. 5720 м; обр. 4082 4088, скв. Отепя 2, глуб. 619,00 м и 626,60 м). По внешнему виду псевдоморфозы напоминают сапонитовые, а в предшествовавших микроскопических исследованиях описывались как боулингитовые. Они слагаются тонковолокнистым агрегатом с параллельным расположением волокон, что нередко создает впечатление монокристалла. Однако при больших увеличениях, особенно в скрещенных николях, выявляется волокнистое строение псевдопорфоз. Двупреломление монтмориллонит-гидрослюды колеблется, но оно относительно высокое, составляя около 0.020— 0,035; показатели преломления выше, чем у монтмориллонита, но несколько ниже гидрослюдистых. Окраска в шлифе светлозеленая, редко бесцветная, иногда же густо-зеленая. Зеленые разновидности обладают ясным плеохроизмом: по Ng — синевато-зеленый или зеленый, по Np — светло-зеленый или желтовато-зеленый. У таких монтмориллонит-гидрослюд отмечается способность к окислению с изменением окраски в бурую в результате нагревания в окислительном пламени паяльной трубки и изредка в ходе изготовления шлифа (обр. 6523 и 9524, скв. Селисте 173; шл. 6523, скв. Ристикюла 174). Это свидетельствует о вхождении в структуру монтмориллонит-гидрослюды, по-видимому, в монтмориллонитовые слои некоторого количества двухвалентного железа.

На фоне общей целостности псевдоморфозы неоднородны и обладают своеобразным ячеистым строением, выражающимся в неравномерном развитии гидрослюдистого компонента по периферии псевдоморфоз, по секущим трещинам ѝ по унаследованным от силикатов трещинам спайности. Гидрослюда узнается благодаря несколько большему показателю преломления по сравнению с остальным смешанно-слойным агрегатом, более компактному сложению и, по-видимому, за счет этого — более высоким цветам интерференции. В ядрах ячеек структура псевдоморфоз нередко нарушается; здесь наблюдаются крипточешуйчатые агрегаты неопределяемых глинистых минералов, а порою хлорита и каолинита.

Разбухающая способность монтмориллонит-гидрослюды в шлифе проявляется так же, как у монтмориллонита, только менее отчетливо.

Наиболее часто наблюдаются псевдоморфозы мотнмориллонит-гидрослюды по гиперстену (скв. Отепя 2, Тоотси 175 и др.). Для них свойственны кривые пересекающиеся трещины, возникающие при любых вторичных изменениях гиперстена; вдоль этих трещин и ограничений кристалла нередко развиваются красные окислы железа. Закономерная смена в профилях снизу вверх монтмориллонитовых (сапонитовых) псевдоморфоз монтмориллонит-гидрослюдистыми, развитие гидрослюдистого компонента по периферии и трещинам псевдоморфоз, а также наблюдающиеся иногда остатки монтмориллонита в псевдоморфозах свидетельствуют о том, что данная монтмориллонит-гидрослюда образуется в результате аградационной трансформации монтмориллонита, возникшего в свою очередь за счет гиперстена. Иными словами ряд превращений имеет следующий вид: гиперстен монтмориллонит (сапонит) монтмориллонит-гидрослюда.

Псевдоморфозы монтмориллонит-гидрослюды по клинопироксену отмечены в шл. 5525 (скв. Хяядемээсте 172, глуб. 639,80 м). Они отличаются бесцветностью и наличием примеси карбоната.

Псевдоморфозы по роговой обманке наблюдаются в шл. 8926 (скв. Тоотси 175, глуб. 445,30 м). Они встречаются здесь вместе с псевдоморфозами по гиперстену, четко отличаясь от последних отсутствием примеси окислов железа, очень слабой окраской и более однородным строением. Нужно отметить, что в ходе разложения роговой обманки сапонит не образуется. По крайней мере в изученном материале сапонитовые псевдоморфозы по роговой обманке не наблюдались. В разрезе породы со свежей роговой обманкой переходят в породы, в которых амфибол замещен монтмориллонит-гидрослюдой. Эта закономерность отражается и в более общем плане: в коре выветривания амфиболсодержащих пород, лишенных пироксена (скв. Ваки 66 П, Арду, Палукюла 379, Кейла), монтмориллонит-гидрослюда развита широко, а монтмориллонит не установлен. Следовательно, имеющиеся данные свидетельствуют об образовании монтмориллонит-гидрослюды по роговой обманке прямо, без промежуточных стадий: роговая обманка -> монтмориллонит-гидрослюда.

Таким образом, основной формой нахождения монтмориллонит-гидрослюды являются псевдоморфозы по гиперстену, роговой обманке и клинопироксену. Что касается высокоглиноземистых гнейсов, то последние микроскопически почти не изучены. Косвенно можно предполагать, что монтмориллонит-гидрослюда в них образуется за счет кордиерита, возможно, через стадию хлорита или монтмориллонита. Кроме того, согласно микроскопическим наблюдениям, не исключена возможность образования монтмориллонит-гидрослюды в небольших масштабах по микротрещинам в полевых шпатах (например, скв. Отепя 2, шл. 4079, глуб. 611,90 м) и как деградационная по гидробиотиту (некоторые образцы из скв. Хяядемээсте 172).

Образование монтмориллонит-гидрослюды в литературе интерпретируется различно. В работе по коре выветривания кристаллических пород Русской платформы основным путем формирования ее считается деградация гидрослюд (Ерощев-Шак и др., 1969), хотя описывается также ее образование по микрокли-

ну, пироксенам и монтмориллониту (Грайзер и др., 1969). В нашем случае уверенно устанавливаются аградационная трансформация сапонитового монтмориллонита (гидрослюдизация монт-

мориллонита) и новообразование по роговой обманке.

Каолинит является преобладающим глинистым минералом коры выветривания как по частоте встречаемости (рис. 23), так и по общему количеству в глинистом элювии: он часто встречается в больших содержаниях (рис. 24). Мономинерально каолинит встречен в 27 образцах. Из 30 рентгенографически изученных разрезов каолинит присутствует во всех, кроме скв. Селисте. В последней вместо каолинита содержится более поздний, наложенный шамозит. Не исключена возможность, что здесь в смеси с шамозитом в небольшом количестве находится и каолинит, так как рентгенографическая идентификация смеси этих двух фаз затруднена. Во многих профилях, в верхних горизонтах, каолинит образует самостоятельные каолинитовые зоны, характеризующиеся равномерно высоким содержанием каолинита (скв. Вока 315, Вока Ф2, Тапа, Тюрсамя Ф7 и др.). Приуроченность каолинита к верхам разрезов выявляется и статистически из всей совокупности определений каолинита (рис. 26, табл. IV). Каолинит типичный минерал пород III степени разложения, хотя в подчиненных количествах он встречается и среди менее выветренных пород.

Ассоциирует каолинит главным образом с гидрослюдой, монтмориллонит-гидрослюдой и хлоритом (рис. 25). Из неглинистых минералов совместно с каолинитом часто наблюдаются окислы-

гидроокислы железа — гетит и гематит (рис. 37).

Рентгенографическим методом каолинит диагносцируется по базальным отражениям первого, второго и третьего порядков, с межплоскостными расстояниями соответственно 7,14 Å, 3,57 Å и 2,38 Å (рис. 15). После двухчасового прокаливания при 500° С эти рефлексы исчезают — структура каолинита разрушается. При обработке каолинита 10%-соляной кислотой в течение двух часов при 80° рефлексы сохраняются (рис. 35). Эти виды обработки служили основными критериями отличия каолинита от хлорита, который при нагревании не разрушается, а в HCl растворяется.

Согласно микроскопическим наблюдениям каолинит полигенетичен в отношении исходной фазы, а соответственно и механизма образования. Из первичных силикатов каолинит образуется прямо по полевым шпатам, как по плагиоклазу, так и по калишпатам. Каолинитизация происходит на различных горизонтах профиля, причем в нижней части разреза она ограничена трещинами и отдельными гнездами. Кроме того, на средних и верхних горизонтах коры выветривания каолинит возникает за счет стадиальных глинистых минералов: гидрослюды, монтмориллонит-гидрослюды, частично, возможно, и за счет хлорита и монтмориллонита. Все указанные пути возникновения каолинита

характеризуются значительной перестройкой структуры и классифицируются, по Ж. Милло (Милло, 1968), как новообразования.

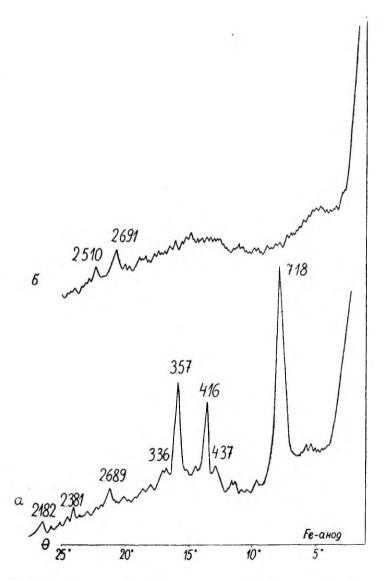


Рис. 37. Дифрактограммы каолинита с примесью гетита: скв.  $\Phi 2$  (Вока), обр. 10, гл. 232,4 м.

 $T\ a\ f\ n\ u\ ц\ a\quad X$  Данные порошковой рентгенограммы каолинита

<b>Ф</b> 7 обр. 53 гл. 230,0 м		Каолинит		<b>Ф</b> 7 обр. 53 гл. 230,0 м		Қаолинит	
I	d Å	I	d Å	I	d Å	I	d Å
I       9       1       10       10       2       3       7       2       2       9       1       2       2       1       3       2       1       3       2       1       3       1       2       1       3       1       1       1       1       1       2       2       1       2       2       2       1       2       2       2       1       2       2       2       1       2       2       2       2       2       2       2       3       4       4       5       6       3       1       2       2       2       2       2       2       2       3	7,18 4,96 4,44 4,18 3,87 3,66 3,56 3,39 3,12 2,82 2,75 2,57 2,49 2,44 2,34 2,29 2,18 2,14 1,985 1,946 1,836 1,786 1,715 1,695 1,664 1,615 1,578 1,543 1,488	П 10 4 5 5 3 4 4 2 10 4 3 3 3 6 4 4 4 6 9 8 2 2 6 4 3 2 2 6 4 4 2 2 2 6 6 4 5 ш 8 2 4 ш 8 2 4 ш 8 2 4 ш	d Å  7,16  4,46 4,36 4,18 4,13 3,845 3,741  3,573 3,372 3,144 3,097  2,753 2,558 2,526 2,491  2,378 2,338 2,288 2,247 2,181 2,136 2,061 1,989 1,939 1,896 1,839 1,899 1,781 1,707 1,685 1,662 1,619 1,584 1,542 1,489 1,489 1,489 1,489 1,489	4 4 4 2 2 2 3 3 2 2 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	d Å  1,337 1,305  1,282 1,265 1,247 1,234  1,202 1,191 1,169 1,136 1,124 1,118 1,097 1,078 1,060 1,052  1,024 1,013 0,998 0,990 0,987  пя съемки: , Fе-излучен 25 kV  17,3 мм, d=1	4 6ш 2 5 3 3 1 1 3 2 1 2 2 2 2 2	1,338 1,305 1,292 1,282 1,264 1,246 1,235 1,217 1,200 1,168 1,124 1,094 1,082 1,057 1,049 1,039 1,039 1,021 1,013
I I 1	1,451 1,410 1,391 1,372	4 2 2 2 2	1,429 1,403 1,390 1,371				

Можно предполагать, что каолиниты с различной историей становления имеют свои отличительные черты в тонкой структуре. В литературе имеются указания на то, что каолиниты, возникающие из переходных минералов (например, из монтмориллонита), обладают менее совершенной структурой по сравнению с каолинитами, образовавшимися за счет полевых шпатов (Ерощев-Шак и др., 1969). Каолиниты древней коры выветривания Эстонии в этом аспекте детально не исследовались, но и на основе имеющихся данных намечаются разные по степени совершенства структурные разновидности.

В основном каолиниты коры выветривания относятся к хорошо окристаллизованным разностям, характеризуясь полной

Таблица XI Данные порошковой рентгенограммы каолинита с примесью гетита и гематита

Интерпретация					Интерпретация				
Ф-3 обр. 30 гл. 231,5 м		Другие мине- ралы	Ka	олинит	Ф-3 обр. 30 гл. 231,5 м		Другие мине- ралы	Каолинит	
1	d Å		I	d A	I	d Å		I	d Å
9 3 3 10 2 2 6 5 4 9 2 8 9 2 7 1 6 6 5	7,16 4,96 4,58 4,17 3,98 3,72 3,57 3,38 2,99 2,70 2,59 2,52 2,44 2,35 2,30 2,26 2,20 2,10 2,00 1,849 1,806	Гет     Гет     Гет     Гет, Гем     Гет     Гет     Гет     Гет     Гет     Гет     Гет	10 8 10 8 8 8 8 9	7,18 4,48 3,58 2,56 2,50 2,386 2,341 2,206 1,989	8 7 2 5 - 8 6 7 8 3 3 3 6 2 2 3 Hz 2 2	1,713 1,691 1,668 1,603 1,562 1,511 1,492 1,456 1,418 1,394 1,314 1,287 1,263 1,243 1,152 1,142 1,142 1,103 1,056	Гет Гем Гет Гем, Гет Гет Гем, Гет Гет Гет, Гем Гет Гет Гет	5 1 10 3 2 2 1 1 1 1 2 3 3 1 1 1 1 2 1 3 3	1,666 1,541 1,488 1,458 1,432 1,375 1,339 1,310 1,284 1,265 1,250 1,237
			4	1,789	2	1,082			

Условия съемки: БСВ-4; Fе-иэлучение, без фильтра; 4mA; 25 кV; PKД-57,3 мм; d=0.4 мм.

серией рефлексов. Они свойственны профилям скважин Тюрсамяэ Ф7, Каагвере 1, Отепя 2, Вийвиконна 44п, Вока 315. Пример наиболее хорошо окристаллизованного каолинита приводится в табл. X.

Плохо окристаллизованные каолиниты встречены в коре выветривания скважин Вока  $\Phi 2$  и Вока  $\Phi 3$ . Они характеризуются диффузной полосой в области межплоскостных расстояний 4,5—3,5 Å и отсутствием рефлексов между отражениями (002) (d=3,57 Å) и (201) (d=2,56 Å). По этим признакам каолиниты относятся к неупорядоченным по оси в (Robertson et al, 1954) (табл. XI). Менее резко неупорядоченность структуры выражена у некоторых каолинитов из профиля скв. Тоотси. У них иногда присутствует слабый рефлекс с межплоскостным расстоянием d=4,18 Å (табл. XII).

Из вышеуказанного материала как будто намечается некоторая связь степени окристаллизованности с характером исходной для каолинита фазы. Плохо окристаллизованные каолиниты свойственны коре выветривания магнетитовых кварцитов. Последние содержат полевые шпаты прослоями и в небольшом количестве. Следовательно, образование каолинита шло в основном через стадийные глинистые минералы, через монтмориллонит-гидрослюду, гидрослюду и, возможно, хлорит. Наоборот, исходные породы хорошо окристаллизованных каолинитов представлены относительно богатыми полевошпатовой составляющей породами: биотитовыми, высокоглиноземистыми и биотито-пироксеновыми гнейсами и габбро-норитами. Исходной фазой каолинита служили как прямо полевые шпаты, так и различные переходные минералы слоистой структуры.

У некоторых каолинитов из коры выветривания основных пород (скв. Тоотси 175, Отепя 2 и Тапа) на дифрактограммах наблюдается расхождение интенсивности рефлексов (002) и (003) против обычного, а также колебания соотношения интенсивностей (001) (002) (рис. 15). Некоторые дифрактограммы каолинита совсем лишены рефлекса (003). В то же время рентгенограммы, полученные порошковым фотометодом, мало отличаются от типично каолинитовых.

Особую проблему еще составляет условно выделяемый т. н. «зеленый каолинит». «Зеленым каолинитом» названа разновидность каолинита, дающая рентгенограмму обычного или несколько неупорядоченного по оси в каолинита и обладающая зеленоватой макроскопической окраской. Она наблюдается в верхних горизонтах коры выветривания скважин Тоотси 175, Пярну, Ристикюла 174, т. е. в разрезах Юго-западной Эстонии, подвергнутых наложенным изменениям в восстановительных условиях, включающих шамозитизацию, образование 14 Å-ого хлорита и карбоната. Наиболее характерная черта «зеленого каолинита» состоит в способности его окисляться при прокаливании с пробу-

Таблица XII

Данные порошковых рентгенограмм каолинитов

Скв. 175 (Тоотси) обр. 8922 гл. 439,3 м	Интерпре- тация	(То обр	в. 175 ротси) р. 8922 438,8 м	Интерпре- тация	
I d Å		I	d Å		
10 7,14 3 4,46 3 4,18 2 3,87 9 3,57 8 2,70 9 2,53 6 2,38 2 2,309 3 2,21 1 2,13 1 2,10 1 2,06 2 1,998 7 1,848 7 1,699 2 1,668 1 1,648 2 1,610 5 1,556 8 1,493 6 1,459 2 1,315 1 1,288 2 1,264 1 1,239 2 1,174 2 1,145 3 1,110 3 1,060	К К К К Гем Гем К Гем К Гем К Гем К К К К К К К К К К К К К К К К К К К	10 9 6 5 10 1 1 2 5 7 8 7 4 2 1 4 4 4 1 1 3 3 1 4 1 4 1 8 3 2 2 3 1 1 3 1 1 2 1 1 2 1 1 1 1 1 1 1	7,18 4,48 4,18 (3,90) 3,56 3,38 3,22 2,98 (2,83) 2,70 2,57 2,50 2,35 2,29 2,21 2,13 1,992 1,841 1,803 1,755 1,697 1,664 1,623 1,548 1,490 1,455 1,420 1,335 1,312 1,286 1,241	K K K K K K K, Fem K K K, Fem K K K K, Fem K K K K	

Условия съемки: БСВ-4; Fe-излучение, без фильтра; 4 mA;  $25~{\rm kV};~{\rm PK}\mbox{\it H}-57,3~{\rm mm};~d=0,4~{\rm mm}.$ 

рением образца. Это происходит при термической обработке дифрактометрических препаратов, при прокаливании образца под паяльной трубкой, но и при кипячении образца в канифоле перед изготовлением шлифа. Неокисленный «зеленый каолинит» под микроскопом обладает оптическими свойствами обычного каолинита: он бесцветен, прозрачен, с каолинитовыми показателями преломления. В окисленном виде он приобретает заметный

плеохроизм в желтых и бурых тонах (желтый или бесцветный по Np', бурый по Ng'), хорошо прослеживаемый в более крупных червеобразных агрегатах (скв. Тоотси 175, обр. 8922, глуб. 438,8 м).

В интерпретации природы «зеленого каолинита» возможно несколько вариантов. На первый взгляд напрашивается вывод, что имеется однородная каолинитовая фаза, в решетке которой часть октаэдрических позиций заселена Fe<sup>++</sup>, окисляющимся при прокаливании. Замещение алюминия железом может быть незначительным, не отражающимся на рентгенограмме. В свете имеющихся данных более вероятно, однако, что «зеленый каолинит» представляет собой каолинит с небольшой примесью шамозита. Возможно, что червеобразные агрегаты каолинита шамозитизированы частично, маломощными слоями по базальным плоскостям, не выявляемыми под микроскопом. В пользу такой интерпретации говорят редкие шамозитовые отражения, наблюдающиеся иногда на рентгенограммах зеленых каолинитов скв. Тоотси (табл. XII), а также неоднородность распределения окраски в окисленном каолините.

Шамозит. Шамозит рентгенографически определен в коре выветривания двух скважин: скв. 173, Селисте и скв. 171, Арэ. Присутствие его зарегистрировано всего в 12 образцах. По микроскопическим данным наличие шамозита предполагается еще в профилях скв. 174, Ристикюла и 175, Тоотси. В мономинеральном виде не встречен; в обр. 7723 из скв. Арэ содержание его доходит до 95%; преимущественно же он наблюдается в количествах 30—40% (рис. 24). Шамозит ассоциирует главным образом с монтмориллонит-гидрослюдой (скв. Селисте) и с гидрослюдой (скв. Арэ). Реже в смеси с шамозитом отмечаются каолинит,

хлорит и монтмориллонит (рис. 25).

Шамозит размещается в верхних частях профилей, слагаемых породами II и в меньшей мере I степени разложения. Он образует неправильной формы тонкодисперсные массы в верхних горизонтах и гнезда и прожилки в более глубоких горизонтах. Шамозит встречается, в основном, в коре выветривания метаморфитов основного состава, или же пироксен- и амфиболсодержащих гранито-гнейсов (скв. Арэ). Регионально распространение ограничено Юго-Западной Эстонией, где на кристаллический фундамент прямо налегают отложения нижнего кембрия.

Все имеющиеся данные свидетельствуют о том, что шамозит является наложенным на первичную кору выветривания минералом, образовавшимся по глинистым продуктам верхних горизонтов коры выветривания в период захоронения ее под нижнекембрийскими осадками. Возникновение шамозита является только частью наложенных изменений, происходивших в восстановительной и щелочной среде и приводивших кроме шамозитизации к образованию карбонатов (доломита и сидерита), «зеленого

каолинита» и 14 **Å**-го хлорита (раздел «Наложенные изменения глинистых минералов»).

Макроскопически агрегаты шамозита имеют весьма характерную светло-зеленую или серовато-зеленую окраску; обычно они обладают матовой поверхностью, но при наличии мелких поверхностей скольжения и стеклянным блеском. Шамозит, как правило, образует весьма тонкодисперсные агрегаты, вследствие

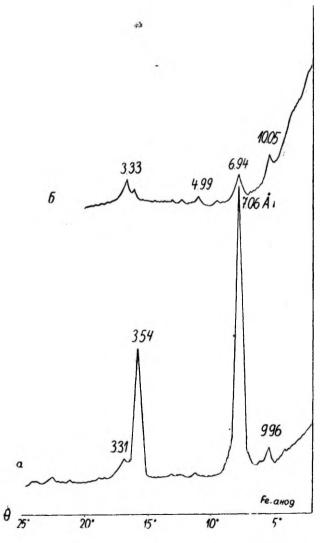


Рис. 38. Дифрактограммы шамозита: (скв. 171 Арэ), обр. 7723, гл. 449,4 м

чего под микроскопом он диагносцируется с трудом. От узнается по относительно высокому показателю прелом ления, составляющему порядка 1,6, по зеленоватой краске и по свойству легко окисляться. При окислении шамозит буреет, окислением Fe<sup>++</sup> в F<sup>+++</sup>. При этом первоначальный относительно слабый плеохроизм в зеленоватых тонах — от бледно зеленого до почти бесцветного — меняется на более резкий плеохроизм в бурых тонах, от бурого по Ng до бледно-желтого по Np. Окисление происходит при прокаливании образца под паяльной трубкой и при кипячении образца в канифоле перед изготовлением шлифа. По этой причине большинство шлифов из существенно выветренных пород содержит только бурый, окисленный шамозит.

Оптические свойства шамозита лучше прослеживаются в шлифах из скв. Арэ (например, в шл. 7724, глуб. 453,10 м), где шамозит образует листоватые агрегаты относительно крупных размеров, достигающих иногда десятых долей мм. Здесь видно, что шамозит обладает несколько более высоким двупреломлением по сравнению с каолинитом, составляющим около 0,010—0,015. Жильные тонкодисперсные формы типичны для пород скв. Селисте, 173.

Шамозит образуется за счет преобразования гипергенных глинистых минералов, в первую очередь, за счет каолинита. Т. н. «зеленый каолинит», возможно, следует рассматривать как промежуточное звено в превращении каолинита в шамозит (см. описание каолинита). Кроме того, в профиле скв. Селисте наблюдается развитие шамозита по смешанно-слойной монтмориллонит-гидрослюде (шл. 9523, глуб. 572,0 м).

Рентгеновские данные шамозита приведены в табл. XIII и на рис. 38.

Для шамозита характерны рефлексы с межплоскостными расстояниями 7,06 Å (001) и 3,54 Å (002). По порошкограммам, полученным фотометодом, значение d (060) составляет 1,56 Å, что является одним из основных критериев отличия шамозита от каолинита. После пропитывания образцов органическими жидкостями положения рефлексов не изменяются. Прокаливание при 500° С в течение двух часов вызывает исчезновение всех рефлексов; первоначально зеленовато-серый образец при этом превращается в бурый или красный (происходит окисление железа).

Сепиолит. В ходе рентгенографического исследования глинистых минералов коры выветривания кристаллического фундамента Эстонии в профиле скв. Ульясте 45п (Северо-восточная Эстония) был обнаружен сепиолит. Это первая находка сепиолита в горных породах Эстонии. Сепиолит определен в двух образцах; в обоих случаях предполагается его гидротермальное происхождение.

Таблица XIII

Данные порошковых рентгенограмм шамозита

скв. Арэ гл. 449,4 м обр. 7723		Шамозит (по Brindley, 1951)			
1	d (A)	I	d(A)		
10 4	7,04 4,66	10 2 2 1/2	7,05 4,67 4,57	001	
5 10 1 1	3,91 + β 3,53 3,33 3,16 3,00	1 10	4,28 3,90 3,52	002	
4 5 9	3,00 2,82+β 2,68 2,52	? 4 9 4	2,80 2,678 2,519		
9	2,35	1/2	2,404 2,337		
2 1	2,28	1/2	2,273		
2 8 1	2,21 2,15	6	2,141		
1	2,10 2,03 1,96β	1	2,011		
6	1,77	4 ?	1,768		
1 6 2 2 1 9 7 3 5 5	1,72β 1,67β 1,63	1/2	1,693 1,665		
9	1,558	7	1,555	060	
7 3	1,521 1,486	3   каолиі	1,523		
5	1,476	1 1	1,473		
5	1,424	1 1	1,425		
5ш	1,347 1,324 1,260	1/2 1/2	1,347 1,326		
1 2 2 2 2 2 3ш	1,248 1,171 1,075 1,048 1,010				

Условия съемки: БСВ-4, Fe-излучение, без фильтра; 4 mA; 25 kV;  $PK\mathcal{I}$ -57,3 мм; d=0,4 мм.

Мономинеральный сепиолит встречен в выветренном и гидротермально измененном форстеритовом мраморе на глубине 164,45 м (обр. 45—85).

Сепиолит образует белые спутанно-волокнистые массы, кото рые тонким слоем обвалакивают стенки пустот диаметром 0,5—3,0 см. Как правило, сепиолит встречается наросшим на кальцит, причем поверхность кристаллов кальцита заметно раство рена.

Во втором образце (обр. 45—144<sup>A</sup>, глуб. 211,90 м) сепиолинаблюдается в качестве материала выполнения трещин средь свежих кварцитов. Материал этот макроскопически состоит из двух тонких слоев мощностью около 0,2 мм белого и зеленовато

1204

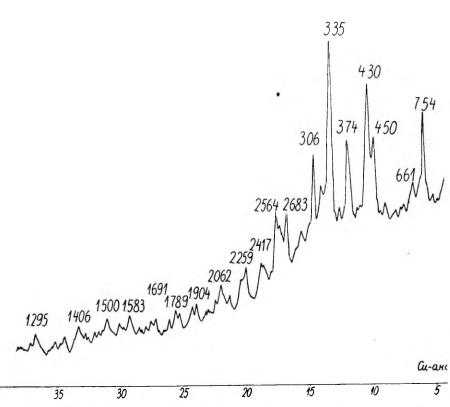


Рис. 39. Дифрактограмма сепнолита: скв. 45п (Ульясте), обр. 45—85, гл. 164,45 м.

Таблица XIV Ланные порошковых рентгенограмм талька

скв. 45п	5—148В (Ульясте) 22,80 м		Тальк+		
I	d Å	1 1	d Å		
10 2	8,27 5,08	70	9,30		
-	0,00	10	4,65		
9	4,57	80	4,57		
2	3.50		,		
8	3,13	70	3,10		
9 2 8 1 1 2 8 1	2,90				
1	2,70				
2	2,61	60	2,60		
8	2,48	100	2,48		
	2,21	20	2,20		
1	2,10	10	2,10		
. 1		5	1,92		
1 2 2 4	1,88 1,76 1,72	20	1,86		
$\frac{2}{2}$	1,76		. 50		
2	1,72	10	1,72		
4	1,68	5ш	1,67		
		10	1,56		
10	1,524	70	1,52		
.	1 455	10	1,51		
1	1,455	10	1,46		
1 - 1	1,448	00	1.20		
	1,394	20	1,39		
4	1,322	10	1,33		
1	1,293				
1	1,197 1,060				
3	1,000				

<sup>+</sup> Рентгенометрическая картотека, карточка 3-0887 и Грунера (Gruner, 1934).

Условия съемки: БСВ-4; Fе-излучение, без фильтра; 4 mA; 25 kV; РКД-57,3 мм;  $d=0,4\,$  мм.

черного землистого вещества. Согласно дифрактометрическому определению здесь сепиолит присутствует в смеси с магнезиальным монтмориллонитом.

Дифрактограмма сепиолита приведена на рис. 39.

Тальк. Тальк обнаружен в одном образце из скв. Ульясте 45п (обр. 45—148<sup>в</sup>, глуб. 222,80 м). Тальк слагает выполнение трещины мощностью 8 мм среди невыветренных сливных графит, пирротин- и пироксеносодержащих кварцитов. Агрегат талька имеет плотное неясновыраженное колломорфное строение; окра-

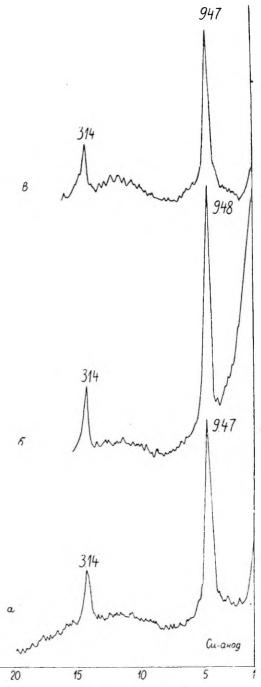


Рис. 40. Дифрактограммы талька: скв. 45п (Ульясте), обр. 45—148В, гл. 222,80 м.

H

шен в бледно-зеленый цвет и обладает шелковистым блеском. В массе талька наблюдаются мелкие (диаметром до 6—7 мм) гнезда кальцита и пирита. По тончайшим трещинам и в мелких пустотах наблюдаются почковидные выделения гетита.

Ассоциация талька с кальцитом и пиритом, а также локализация его в зоне гидротермальных изменений позволяют отнести тальк к гидротермальным образованиям, наложенным на вывет-

ривание.

Данные дебаеграммы талька полностью сходятся с литера-

турными (табл. XIV и рис. 40).

Вермикулит зафиксирован в одном образце из скв. Селисте 173 (обр. 9532, глуб. 591,10 м) в смеси с хлоритом, но нужно отметить, что полной уверенности нет даже в этом единственном определении.

Как понимать факт практически полного отсутствия вермикулита в коре выветривания кристаллического фундамента Эстонии? Ведь работами Ю. С. Дьяконова и других установлено, что при гидрадации биотита обычно возникает смешанно-слойное

образование вермикулит-биотит.

Вопрос о присутствии или отсутствии вермикулита очевидно требует более глубинных исследований. По-видимому, установление вермикулита во многом зависит от того, какой материал подвергается исследованию — крупнокристаллические образцы или тонкодисперсные массы, а также от понимания содержания термина «вермикулит». Мы придерживались определения, которой вермикулит — 14 Å-вый минерал, у которого это отражение при нагревании сокращается до 9,3 А и не изменяется в ходе обработки органическими жидкостями. В тонкой фракции выветренных пород, даже обогащенных гидробиотитом, такая фаза не была обнаружена. Состав богатых гидробиотитом образцов интерпретировался как смесь гидрослюды и хлорита (например, в скв. Вийвиконна 44п). В общем такие же результаты полуавторов, изучавшим кору выветривания чены коллективом кристаллических пород Русской платформы; вермикулит встречен исключительно редко (Грайзер и др., 1969).

## Наложенные изменения глинистых минералов

В принципе возможные наложенные процессы можно подразделить на четыре категории в зависимости от характера процесса и времени проявления: 1. наложение эпох выветривания различного возраста, 2. изменения при захоронении коры выветривания под действием среды трансгрессирующего бассейна, 3. изменения в погребенном элювии и 4. наложенные гидротермальные изменения.

1. Наложение эпох выветривания различного возраста. Как известно, кристаллический фундамент Эстонии

являлся областью денудации в течение длительного промежутка времени, общей протяженностью возможно до 1 миллиарда лет (от завершения свекофенской складчатости, примерно, 1750—1850 млн. лет тому назад до перекрытия осадками венда возрастом приблизительно 650 млн. лет). За это время тектонические и климатические условия выветривания могли неоднократно изменяться. Имеющиеся данные, однако, не позволяют выделить различные эпохи в формировании коры выветривания. Наоборот, из единства характера зональности создается впечатление, что по крайней мере изученные выветренные образования формировались в течение одной эпохи, возможно довендской.

2. Изменения при захоронении коры выветривания под воздействием среды трансгрессирующего бассейна обнаруживаются в коре выветривания кристаллического фундамента Эстонии. Они устанавливаются в самых верхах разрезов. Выдвигаются два типа изменений глинистых минералов, имеющих региональный характер в зависимости от природы кровли: гидрослюдизация и шамозитизация.

Гидрослюдизация наблюдается в ряде разрезов Северо-Восточной и Южной Эстонии, где кора выветривания перекрывается алевролитами и песчаниками гдовской свиты (скв. 44п, Вийвиконна; ФЗ, Вока; Ф1, Йыхви; Ф18, Пээри; 2, Отепя). Кроме того, более позднее образование гидрослюды отмечается в одном профиле из Юго-Западной Эстонии, в частично перемытых продуктах выветривания скв. 171, Арэ.

Гидрослюдизация выражается в появлении гидрослюды или в обогащении ею маломощных зон (до 0,5—1—2 м) верхних частей разрезов, непосредственно под покровом осадочных по-

род.

Все названные выше разрезы отличаются повышенной трещинноватостью — относятся к трещинно-сквозному типу, иногда с уклоном к трещинному; существенно каолинитовая зона развита относительно полно (скв. Отепя, Вока ФЗ, Пээри) или большей частью размыта (скв. Вийвиконна). В наиболее полно сохранившихся профилях сквозного типа гидрослюдизация не отмечается. Наоборот, в них прослеживается закономерное убывание гидрослюды кверху (скв. 315, Вока; Ф2, Вока; Тапа).

Очень вероятно, что тенденция обогащения гидрослюдой верхов профилей связана с воздействием просачивающейся сверху морской воды, содержавшей в относительно высокой концентрации ионы калия. Каолинит, как считают некоторые иследователи (Милло, 1968), в таких условиях малоустойчив, и, по-видимому, претерпевает частичное превращение в гидрослюду. Процесс этот мог иметь место как в стадию седиментации, так и в стадию диагенеза осадков. Наложенный характер гидрослюды иногда прослеживается макроскопически по развитию

зидрослюды в виде тонких пленок с серебристым или перламуровым блеском по трещинам в выветренных породах верхних горизонтов коры выветривания (скв. 44п, Вийвиконна). Под иикроскопом развитие гидрослюды по каолиниту достоверно устанавливается в шл. 7722 (скв. 171, Арэ, глуб. 446,50 м).

Подобная рассмотренной гидрослюдизация верхних горизонгов коры выветривания описывается в литературе для восточных

районов Русской платформы (Бобров, Щипакина, 1969).

В связи со сказанным возникает вопрос, не обязан ли процессу превращения каолинита в гидрослюду наблюдающийся резкий контраст в составе глинистых фракций покрывающих осадков и выветренных кристаллических пород.

Пробы из базальных слоев осадочных образований и из самих осадков показывают резкое увеличение количества гидрослюды, достигающего 40-60% (в смеси с каолинитом). Учитывая, что даже в нижних горизонтах коры выветривания гидрослюда не пользуется распространением, сравнимым с тем в осадках, приходится, по-видимому, допускать новообразование гидрослюды в морском бассейне в весьма широком масштабе.

Следует однако отметить, что масштабы гидрослюдизации каолинита нам не известны и что существуют еще другие более потенциальные источники гидрослюды при формировании осадочных пород. Одним таким источником является смешаннослойная монтмориллонит-гидрослюда, которая в выветренных образованиях по количеству, по-видимому, занимает второе место после каолинита. В каолинитовой зоне коры выветривания монтмориллонит-гидрослюда неустойчива и превращается в каолинит, частично возможно и в гидрослюду. Неустойчива она и при гидротермальном воздействии. Для осадочных терригенных толщ Эстонии монтмориллонит-гидрослюда не характерна; по данным многочисленных рентгенографических определений она отмечается только в прослоях метабентонита (Utsal, 1970).

Поэтому весьма вероятно, что монтмориллонит-гидрослюда в присутствии катионов в растворе претерпевает аградационную трансформацию в гидрослюду.

Очевидно, история монтмориллонит-гидрослюды в осадочном процессе, а прежде всего факт исчезновения-превращения ее, заслуживают внимания при объяснении формирования состава глинистых фракций осадочных толщ Эстонии.

Шамозитизация устанавливается в верхних горизонтах профилей коры выветривания Юго-Западной Эстонии. Здесь кора выветривания погребена под нижнекембрийскими светлосерыми глауконитсодержащими песчаниками лонтоваской и пиритаской (?) свит (Мардла и др., 1968; устные сообщения Э. Пирруса и А. Мардла). Профили коры выветривания вне зоны наложенных изменений аналогичны профилям других районов Эстонии (по возрасту догдовским). Поэтому правдоподобно рассматривать кору выветривания Юго-Западной Эстонии как догдовскую (а не как донижнекембрийскую), претерпевшую частичный размыв в связи с раннекембрийской трансгрессией.

Под явлением шамозитизации объединен по существу целый комплекс изменений (табл. XV), включающих развитие шамози-

Таблица XV Наложенные изменения в профилях коры выветривания Юго-Западной Эстонии

NºNº nn	Скважина	Размы- тость профиля	Кровля	Новообразован- ные минералы	Мощ- ность зоны нзмене- ния
1.	СГ2, Кингисепп	+ ++	серый песчаник Ст <sub>1</sub> рг	_	
2.	175, Тоотси	-	серый песчаник	Карбонаты, зеле-	
3.	171, Арэ	+	Сп₁lп светло-серый алевролит Ст₁lп	ный К, Ш? Дол (сферические агрегаты), Ш по К и М-ГС; в переотложенной части	3—8 м ~12 м
4.	173, Селисте	+	серый песчаник	Дол (сфер. агр.),	
5.	Пярну	+	Ст <sub>1</sub> In светло-серый песчаник Ст <sub>1</sub> In	Ш по К и М-ГС Сид (сфер. агр.), зеленый К	~19 M ?
6.	174, Ристикюла	++	серая алеври- товая глина Ст <sub>1</sub> ln	Карбонаты (сфер. агр.), 14 Å X, зеле- ный К? Ш?	2
7.	172, Хяяде- мээсте	+	серый песчаник Ст <sub>1</sub> ln? pr?		

Примечание: 1) — неразмытый; 2) + мало размытый; 3) ++ размытый; 4) +++ сильно размытый.

та, т. н. «зеленого каолинита», 14 Å-го хлорита и карбонатизации. Шамозит рентгенографическим методом определен в разрезах скважин 171, Арэ и 173, Селисте, но присутствие его в небольших количествах предполагается и в некоторых других профилях. Он образуется, по-видимому, за счет каолинита и монтмориллонит-гидрослюды. «Зеленый каолинит» в типичном виде встречается в профилях скважин Пярну и 175, Тоотси, 14 Å хлорит и в скв. 172, Хяядемээсте. Карбонатизация верхних горизонтов коры выветривания — одна из характернейших черт всех разрезов Юго-Запада Эстонии (за исключением скв. СГ2, Кингисепп, в которой кора

яветривания сильно размыта и наложенные изменения не отечаются). Карбонаты присутствуют начиная с самых верхов рофилей и преимущественно в виде мелких (диаметром 0,5—5 мм) сферических агрегатов. Реже встречаются тонкие жиликарбоната. Сферические агрегаты карбоната представлены деритом (скв. Пярну) и доломитом (скв. 173, Селисте; 171, рэ). Совместное развитие сферического доломита и шамозита этко наблюдается в профиле скв. Селисте 173, в обр. 9523 (глуб. 71,0 м), где шамозит и доломит слагают жилоподобное образование среди выветренной породы.

Отсутствие или слабое развитие каолинитовой зоны и назлыные степени разложения пород указывают на то, что промли с наложенной шамозитизацией (в широком смысле) всег-

а в той или иной мере размыты (табл. XV).

Наложенные изменения в целом протекали в восстановительых условиях и в щелочной среде. Процесс восстановления трехалентного железа в двухвалентное выражается в развитии азличных глинистых минералов зеленого цвета, вследстие чего верхние горизонты рассматриваемых профилей окранены в зеленовато-серые тона. Только в скв. 175, Тоотси порода ятнами сохранила вишнево-бурую (от дисперсного гематита) краску, причем зеленоватые глинистые минералы («зеленый аолинит» и, возможно, шамозит) развиваются в виде жилок скв. 175, Тоотси; обр. 8922, глуб. 438,8 м). Новообразованные зеные глинистые минералы при прокаливании окисляются, преващаются в бурые.

Из литературы известны многие случаи наложения шамозиизации на выветренные образования (Никитина, 1964; Милло, 968; Бобров, Щипакина, 1969). Шамозитизация обычно сопроождается появлением сидерита и пирита. Последний минерал в

ревней коре выветривания Эстонии не встречается.

3. Теоретически трансформации глинистых минеал ов мыслимы в погребенной коре выветриваия, т. е. период после диагенеза покрывающих осадков до натоящего времени, вследствие изменения состава и режима груновых вод или других факторов. Эти изменения однако при дан-

ом уровне изученности не устанавливаются.

4. Наложенные на кору выветривания гидроер мальные изменения. Гидротермальные полиметаллиеские проявления известны в ряде профилей коры выветривания Эстонии. Это скважины Ульястеской группы, Кайдма 312, Тустайыэ 311<sup>A</sup>, Палукюла 379. Проявления представлены убоой прожилковой или вкрапленной галенит-сфалеритовой минеализацией, причем с галенитом и (или) сфалеритом ассоциирут пирит, карбонаты (кальцит, доломит), хлорит. Рудные минеалы размещаются в выветренных породах (прожилками и в вежих) и не обнаруживают признаков гипергенного изменения.

Следовательно, гидротермальные процессы наложились на уж сформировавшуюся кору выветривания. На основе аналогии минерализации кристаллического фундамента и осадочного чехла высказано предположение, что полиметаллическое оруде нение имеет возраст не древнее среднего девона (Пуура и др. 1966).

Некоторые изменения, обусловленные низкотемпературными гидротермами, описаны ранее по данным макро- и микроско пических описаний (Пуура и др., 1963; Пуура и др., 1966). Преобразования глинистых минералов изучены впервые. Прев ращения изучались в общем плане, исходя из сравнения гидро термально обработанных глинистых ассоциаций с обычными ас социациями выветривания. Критерием гидротермального воз действия служило наличие галенит-сфалеритовой минерализа ции или пирито-хлорито-карбонатных прожилок.

В гидротермальном процессе из глинистых минералов воз никают хлорит, гидрослюда, тальк, сепиолит, частично, возмож но, монтмориллонит.

Наиболее характерными гидротермальными продуктами яв ляются хлорит и гидрослюда, повышенные количества которых наблюдаются во всех вышеназванных профилях. Они встреча ются либо отдельно, либо совместно и образуются как по све жим и слабовыветренным породам в прожилках, так и в суще ственно выветренных породах за счет преобразования глинистых минералов. Одним из неустойчивых в гидротермальных услоглинистым минералом оказывается смешанно-слойная монтмориллонит-гидрослюда, которая в минерализованных участках профилей исчезает, заменяясь хлорито-гидрослюдистой ассоциацией (скв. Палукюла 379, Кайдма 312, Мустайыэ 311А Ульясте 47 п). В скв. Ульясте 47 п в зоне минерализации наблюдается своеобразная сложная глинистая ассоциация, включающая в небольшом количестве монтмориллонит. Вопрос о природе монтмориллонита (гидротермальное новообразование или реликт) требует дальнейших исследований.

Тальк и сепиолит обнаружены в скважине Ульясте 45 п в единичных образцах. Их гидротермальная природа не вызывает сомнений.

В целом продукты гидротермальных преобразований свидетельствуют о восстановительном и щелочном характере гидро-

<sup>1)</sup> Пуура В., Кууспалу Т., Кивисилла Я., Кихно Х., Коппельмаа Х., Мосина В., Отчет по теме: «Металлогеническая карта Эстонской ССР м-ба 1:500000». т. III: Рудопроявления в кристаллическом фундаменте участков Иыхви и Ульясте. 1966, ЭГФ.

<sup>2)</sup> Пуура В., Вахер Р., Кууспалу Т., Эрисалу Э. Отчет о результатах поисковых работ на полиметаллические руды на участках Ульясте и Синимяэ (С-В Эстония) за 1961—1962 г. г. 1963, ЭГФ.

термальных растворов, что вполне согласуется с общими представлениями о гидротермальном процессе (Бетехтин, 1955).

Для более глубокого понимания гидротермальных изменений в коре выветривания кристаллического фундамента Эстонии необходимы дополнительные детальные исследования.

#### ЛИТЕРАТУРА

Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудооборудования. В кн.: «Основные проблемы в изучении о магматогенных рудных месторождениях». Изд. АН СССР, 1955. Бобров Е. Т., Щипакина И. Г. Восток и юго-восток Русской платфор-

мы. В кн.: «Додевонские коры выветривания Русской платформы».

Изд. «Наука», Москва, 1969.

Вахер Р. М., Кууспалу Т. И., Пуура В. А., Эрисалу Э. К. О геологическом положении сульфидных рудопроявлений в районе Ульясте. В сб.: Литология палеозойских отложений Эстонии. ИГ АН ЭССР,

Таллин, 1964.
Васильев В. А. Древние коры выветривания кристаллического фундамента Южной Прибалтики. Труды Института геологии, г. Вильнюс, вып. 7.

Вильнюс, 1969.

Гинзбург И. И., Никитин К. К. Термины и понятия, относящиеся к коре выветривания. В сб.: «Обзор геологических понятий и терминов в применении к металлогении». Изд. АН СССР, 1963.

Грайзер М. И., Ерощев-Шак В. А., Нестеренко И. П. Центральная часть Русской платформы. В кн.: «Додевонские коры выветрива-

ния Русской платформы. Изд. «Наука», Москва, 1969.

Ерощев-Шак В. А., Бобров Е. Т., Волочаев Ф. Я., Грайзер М. И., Нестеренко И. П., Трубина К. Н. Некоторые закономерности формирования древних кор выветривания в пределах Русской платформы. В кн.: «Додевонские коры выветривания Русской платформы». Изд. «Наука», Москва, 1969.

Мак-Юан Д. М. К. Монтмориллонитовые минералы. В кн.: «Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов». Изд. «Мир»,

Москва, 1965.
Мак-Юан Д. М. К., Руиз Анил А., Браун Г. Смешанно-слойные глинистые минералы. В кн.: «Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов». Изд. «Мир», Москва, 1965.
Мардла А. К., Менс К. А., Каяк К. Ф., Эрисалу Э. К

К стратиграфии кембрийских отложений Эстонии. В сб.: «Стратиграфия нижнего палеозоя Прибалтики и корреляция с другими регионами». Изд. «Минтис», Вильнюс, 1968.

Милло Ж. Геология глин (выветривание, седиментология, геохимия). Изд.

«Недра», 1968.

Нестеренко И. П. Смешанно-слойные минералы в коре выветривания пород основного состава северной части Среднего Приднепровья. Докл. АН СССР, 172, № 6, 1967. Никитина А. П. Древняя латеритная кора выветривания докембрийских

пород Воронежской антеклизы. В сб.: «Латериты», к XXII сессии МГК. Изд. «Недра», 1964.

Петров В. П. Основы учения о древних корах выветривания. Изд. «Недра», Москва, 1967.

Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. Под ред. Г. Брауна. Изд. «Мир», Москва, 1965.

Трубина К. Н. Западный блок Русской платформы. В кн.: «Додевонские коры выветривания Русской платформы». Изд. «Наука», Москва, 1969.

Brown, G., Mac-Ewan D. M. C. The interpretation of X-ray diagrams of soil clays, Part II, I. Soil. Sci., 1, 1950.

Robertson, R. H. S., Brindley G. W., Mackenzie R. C. Kaolin clays from Pugu, Tanganyika, Am. Mineral., 39, 1954.

Utsal K. Eestis leiduvatest savimienzalidest. ENSV TA juures asuva Loodus-

uurijate Seltsi Aastaraamat. 60 köide, 1970.

Weaver C. E. The distribution and indentification of mixedlayer clays in sedimentary rocks. Am. Mineralogist, 41, N 3-4, 1956.

Viiding H., Kala E., Pobul E. Paluküla mõistatus laheneb. Eesti Loodus, nr. 8, 1969.

## EESTI ALUSKORRA MURENEMISKOORIKU MINERALOOGIAST

T. Kuuspalu, V. Vanamb, K. Utsal

Resümee

Töös antakse esmakordselt üldistus aluskorra murenemiskooriku savimineraalide uurimisest röntgenograafiliste meetoditega. Täiendavalt on kasutatud mikroskoopilisi vaatlusi. Uurimus teostati Tartu Riikliku Ülikooli mineraloogia kabineti juures lepingu-

liste tööde käigus.

Kasutatud on 30 puursüdamikust pärineva 350 käsipala röntgenograafilise analüüsi tulemusi (joon. 1). Kui varasemad väheste debaegrammide andmed näitasid, et aluskorra murenemiskoorikus põhilisteks savimineraalideks on kaoliniit ja hüdrovilk, siis käesolev uurimus toob esile terve rea uusi savimineraale. Nii tuvastatakse mitmesuguse korrapärasusastmega segakihiliste savimineraalide, nagu montmorilloniit-hüdrovilk ja montmorilloniit-kloriit ning montmorilloniidi, kloriidi, šamosiidi, sepioliidi, vermikuliidi ja talgi esinemist. Segakihiliste savimineraalide määramine õnnestus tänu difraktomeetrilise meetodi kasutamisele.

Töö koosneb kahest osast. Esimeses osas antakse ülevaade aluskorra murenemiskooriku reast detailsemalt uuritud puurprofiilidest, teises osas savimineraalide mineraloogiast ja tekkest.

Hüpergeensete muutuste iseloomustamisel kasutatakse neljaastmelist skaalat: 0, I, II ja III. 1) 0-astmega tähistatakse praktiliselt värsket kivimit, milles hüpergeensed muutused on märgatavad üksikute väikeste pesadena või lõhede pindadel. 2) I astme kivimid on säilitanud esialgse tekstuuri ja struktuuri; mineraalid on osaliselt lagunenud. 3) II astme kivim koosneb põhiliselt savikatest porsumisproduktidest, väheste jääk- ja püsivate mineraalidega. 4) III aste - savikas kivim, mis on kaotanud täielikult lähtekivimi struktuuri ja tekstuuri. Need porsumisastmed on kasutatavad iga konkreetse kivimipala korral.

Iga läbilõike juures on ära märgitud temale omane porsumiskooriku tüüp, kasutades mõisteid «lõheline», «läbiv» ja «lõhelis-

läbiv».

Murenemiskooriku läbilõiked on jagatud 9 gruppi kivimilise koostise järgi: I — biotiitgraniidid, II — biotiit-päevakivigneisid, III — kõrge alumiiniumoksiidi-sisaldusega gneisid, IV — amfiboliidid ja aluselise koostisega gneisid-kildad, V — gabrod, VI — serpentiniidid, VII — magnetiitkvartsiidid, VIII — vahelduvate kivimitüüpidega läbilõiked ja IX — läbilõiked selgete hilisemate hüdrotermaalsete muutuste ilmingutega. Iga kivimigrupi kohta tuuakse üks või mitu detailsemalt uuritud läbilõiget, kusjuures need on illustreeritud graafilise materjaliga (petrograafiline iseloomustus, savimineraalide kvantitatiivsed suhted, proovivõtmise kohad). Huvitavamate läbilõigete korral on toodud ka iseloomulikud savimineraalide difraktogrammid.

Savimineraalide mineraloogia peatükis esitatakse röntgenograafiliste määrangute tõenäosuse analüüs ning seejärel ülevaade savimineraalide leviku kohta (joon. 23). Esinemissageduse järgi murenemiskoorikus võib savimineraalid reastada järgmiselt: kaoliniit, hüdrovilk, kloriit, montmorilloniit-hüdrovilk, montmorilloniit, montmorilloniit-kloriit, šamosiit ning üksikute leidudena sepioliit, vermikuliit ja talk. Savimineraalid aluskorra murenemiskoorikus esinevad harva puhtal kujul, moodustades tavaliselt kaheja kolmekomponendilisi segusid. Enamikul juhtudel on savimine-

raalide paigutuses läbilõikes märgata seaduspärasust, mis väljendub savimineraalide tsonaalses esinemises (kuni 5 tsooni).

Savimineraalide leviku iseloomustamiseks on koostatud graafikud nende kvantitatiivse sisalduse, kivimi porsumisastme ja loomulike assotsiatsioonide järgi (joon. 24, 25, 26 ja tabel IV).

Üksikute savimineraalide kirjeldamisel esitatakse nende röntgenograafiline iseloomustus nii difraktomeetriliste kõverate näol kui ka fotomeetodil saadud röntgenogrammide andmete põhjal. Samas on püütud välja tuua ka savimineraalide struktuurseid iseärasusi ning neid siduda makroskoopiliste ja mikroskoopiliste vaatlustega. Toetudes petrograafilistele uuringutele antakse põgus ülevaade savimineraalide tekkest. Paljudel juhtudel antakse savimineraalide mikroskoopiline iseloomustus ja tunnused nende diagnoosimiseks.

Artikli lõnus antakse ülevaade hilisematest savimineraalide muutustest. Käsitletakse nelja muutuste kategoorjat:

1) erivanuseliste porsumisepohhide esinemise võimalikkust,

2) transgresseeruva basseini mõju murenemiskoorikule (hüdrovilgustumine ja šamosiidistumine),

3) savimineraalide võimalikku muutumist maetud murenemis-

koorikus ja

4) murenemiskoorikut mõjustanud hüdrotermaalseid muutusi. Põhjalikumalt vaadeldakse neist hüdrovilgustumist, šamosiidistumist ja hüdrotermaalseid muutusi.

# ABOUT THE MINERALOGY OF THE CRUST OF WEATHERING OF THE ESTONIAN CRYSTALLINE BASEMENT

T. Kuuspalu, V. Vanamb, K Utsal

Summary

For the first time a generalized account is given of the mineralogy of the crust of weathering of the crystalline basement on the basis of investigation with X-ray methods. In addition the results of microscopic observations are used. The investigation was carried out in the Cabinet of Mineralogy of the Tartu State University in the course of contractual work.

The results of the X-ray analysis of 350 hand specimens from 30 core samples were used (Fig. 1). The data of a few early Debye-Scherrer patterns showed that the main minerals in the crust of weathering of the crystalline basement are kaolinite and hydromica. However, this work brings out a large number of new clay minerals. The occurrence of mixed-layered clay minerals with a various degree of order such as montmorillonite-hydromica, montmorillonite-chlorite and montmorillonite, chlorite, chamosite, sepiolite, vermiculite and talc was established.

This work consists of two parts. In the first part a review is given of the more thoroughly investigated sections of the crust of weathering of the crystalline basement and the second part deals with the mineralogy and genesis of clay minerals.

A scale of 0, I, II and III is used for characterizing the hyper-

gene changes.

1) Degree 0 denotes a practically fresh rock in which hypergene changes are observed as separated little nests or on the planes of crevices.

2) The rocks of Degree I have preserved their original texture

and structure; the minerals are partially decomposed.

3) The rocks of Degree II consist mainly of clayey products of chemical weathering with small amondts of residual and resistant minerals.

4) A clayey rock which has fully lost the structure and texture of the source rock belongs to Degree III. Every concrete rock specimen can be classified in terms of the degrees referred to above.

In every section the characteristic type of the crust of chemical

weathering is denoted by using the terms.

The sections of the crust of weathering are divided into the following 9 groups according to their rock content: I — biotite granites, II — biotite-feldspar-gneisses, III — gneisses with a high content of aluminium oxide, IV — amphibolites and gneisses-shales with a basic content, V — gabbroes, VI — serpentinites, VII —

magnetitie quartzites, VIII — sections with variable rock types and IX — sections where later hydrothermal changes are clearly observed. In every group of rocks at least more thoroughly investigated section is given and they are illustrated with graphic material (petrographical characterization, quantitative rations of clay minerals, localities of sample collection). In the case of more interesting sections typical difractograms of clay minerals are

The chapter on the mineralogy of clay minerals comprises the analysis of probability of X-ray identifications and a review about the occurrence of clay minerals (Fig. 23). The density of occurrence of clay minerals can be arranged in the following order: kaolinite, hydromica, chlorite, montmorillonite-hydromica, chamosite and sepiolite; vermiculite and talc are met with in some cases. In the crust of weathering of the crystalline basement clay minerals occur rarely in a pure form; usually they constitute mixtures of two or three components. In most cases a regularity of locating can be observed which is expressed as a zonal occurrence of clay minerals (up to 5 zones).

The occurrence of clay minerals is characterized graphically in accordance with their quantitative content, the degree of chemical weathering of a rock and natural associations (Figs. 24, 25, 26

and Table III).

A few clay minerals are roentgenographically described both by means of diffractometrical curves and on the basis of the data of Debye-Scherrer patterns. In the same place an attempt is made to bring out the specific features of the structure of clay minerals in connection with macroscopic and microscopic observations. On the basis of petrographic investigations a short review of the genesis of clay minerals is given. In many cases a microscopic characterization of clay minerals and marks for their diagnosis are given.

At the end of this work a review is given of the later changes of clay minerals. The following four categories of change are

discussed:

I) The possibility of epochs of chemical weathering with different ages.

2) The influence of a transgressing basin on the crust of wea-

thering (the formation of hydromica and chamosite).

3) Possible changes induced by underground waters of clay

minerals buried in the crust of weathering.

4) Hydrothermal changes that have had an influence on the crust of weathering. The categories 2 and 4 are more fully discussed.

## О МИНЕРАЛЬНОМ СОСТАВЕ И ВОЗРАСТЕ ГОЛОЦЕНО-ВЫХ ПРЕСНОВОДНЫХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД В ЮЖНОЙ ЭСТОНИИ

#### Э. Лыокене, К. Утсал

Пресноводные карбонаты — озерная известь и источниковый туф имеют среди голоценовых отложений Эстонии широкое распространение. По данным Т. Бартоша (1966) осаждение пресноводных карбонатов в Европейской части СССР происходит главным образом между 52—64 параллелями. Большая часть этого пояса из голоценового возраста известковых залежей находится в северо-западной части Русской платформы.

Особо благоприятные условия для образования карбонатов в голоцене были в Прибалтике. Предпосылкой тому были геологическое строение и развитие изученного района. На территории Эстонии палеозойские карбонатные породы обнажаются или находятся под относительно тонким покровом четвертичных отложений. Благодаря этому, глациальные четвертичные отложения богаты карбонатами.

Подземные и поверхностные воды Эстонии в большинстве случаев гидрокарбонатные магниево-кальциевые. Редко может локально встречаться вода с иной минерализацией. По данным В. Каризе (1969) подземные воды в песках-гравиях содержат  $40-45~\rm Mr/л$  кальция,  $10-30~\rm Mr/л$  магнезия. Преобладающим ионом является  $HCO_3$ , содержание которого достигает  $400~\rm Mr/л$ .

На исследование карбонатных отложений в связи с обширной распространенностью, с их практическим употреблением для нейтрализации почв с кислой реакцией и с теоретической важностью отражающих условия палеоклиматических изменений заслуженно обращено в Прибалтийских союзных республиках много внимания. По вышеуказанным причинам пресноводные карбонатные отложения исследованы исходя из многих аспектов.

В Эстонии пресноводные карбонаты как удобрение изучал основательно О. Халлик (1948, 1965).

Распространение известковых отложений, условия их зале-

гания и стратиграфию рассматривают в своих работах Р. Мянниль (1964) и Э. Лыокене (1961, 1963, 1968<sup>a</sup>, 1968<sup>b</sup>).

Но до сих пор относительно мало занимались изучением

минерального состава пресноводных карбонатов.

В настоящей статье дается первоначальный обзор о минеральном составе озерной и источниковой извести Южной Эстонии. При исследовании минерального состава использован рентгенографический метод изучения. Электронно-микроскопическую методику изучения использовали только при единичных образцах, пока еще со скромными результатами.

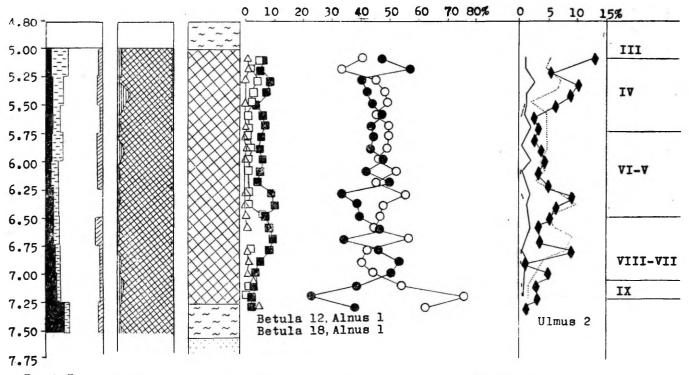
Кроме определения минерального состава, анализирован химический состав известковых отложений, а также их возраст. Для характеристики известкового туфа исследовались отложения двух местонахождений — Тооме (Тарту) и Рыуге (Выруский р-он). Для характеристики озерной извести анализировались отложения со дна озера Выртсъярв с южной (скв. 2) и средней (скв. 18) частей его низины.

## Характеристика изученных залежей

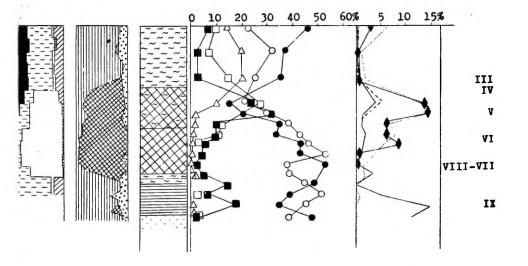
Озерно-известковые залежи. В озере Выртсъярв находится озерная известь толщиной от нескольких десятков сантиметров до 6 м. Подстилающим слоем извести является в низководной прибрежной части песок, в средней же части озераглина с ленточной слоистостью. Покрывающим слоем является органогенный сапропель. В нижней части озерной извести находится в виде примеси глина и алеврит. Донные слои содержат местами также органику. Граница между озерной известью и покрывающей ее сапропелью часто бывает переходной — верхняя часть извести богата органикой, нижняя часть сапропели известковая.

Скважина 2 (рис. 1) находится в южной узкой части озера Выртсъярв, с восточного берега приблизительно 1,5 км, от западного берега 0,5—0,6 км. Глубина воды 1,8 м. При бурении выявился следующий разрез:

- 4,80 м темно-коричневый сапропель, нижняя часть на протяжении 1,40 м светлее и известковый сапропель;
- 0,25 м сильно известковый сапропель, в нижней части слоя находится много субфоссилей (переходный слой от сапропели в известь);
- 2,25 м серовато-белая озерная известь, верхняя часть содержит в изобилии песок, послойно встречаются богатые органикой темные полосы, толщиной в миллиметр. В глубинном направлении озерная известь превращается постепенно в более чистую и светлую;



Рпс. 1. Диаграмма химического и минерального состава осадков оз. Выртсъярв (скв. 2), геологическая колонка и пыльцевая диаграмма (условные обозначения рис. 2).



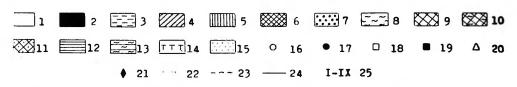


Рис. 2. Диаграмма химического и минерального состава осадков оз. Выртсыярв (скв. 18), геологическая колонка и пыльцевая диаграмма. Условные обозначения (используемые и при рис. 1, 3 и 4): 1 — CaCO<sub>3</sub>: 2 — органика и вода; 3 — нерастворимый в соляной кислоте остаток; 4 — CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и др. растворенные соединения; 5 — кварц; 6 — кальцит; 7 — доломит; 8 — сапропель; 9 — озерная известь; 10 — сапропельсодержащая озерная известь; 11 — известковый туф; 12 — глина; 13 — известь и сапропельсодержащая глина; 14 — лимонит; 15 — песок; 16 — береза (Betula); 17 — сосна (Pinus); 18 — ольха (Alnus); 19 — сумма пыльцы широколиственных пород (Quercetum mixtum); 20 — ель (Picea); 21 — орешник (Corylus); 22 — вяз (Ulmus); 23 — липа (Tilia); 24 — дуб (Quercus); 25 — фазы развития лесов по Л. Посту.

0,30 м — темно-серый плотный известковый ил или илистая известь:

0,10 м — глинистый песок.

Скважина 18 (рис. 2) находится в средней части озера, от восточного берега 3,5 км, от западного берега 7 км. Глубина воды 2,70 м. При бурении получился следующий разрез:

1,20 м — темный зеленовато-бурый сапропель;

0,80 м — сапропель, содержащий озерную известь, содержание сапропели уменьшается в глубинном направлении;

0,90 м — серовато-белая озерная известь, в верхней (0,40 м) части содержится довольно много терригенной примеси, нижняя (0,50 м) часть светлая, белая, почти чистая озерная известь, вблизи подстилающей поверхности прибавляется песок;

0,20 м — глина, содержащая обильно озерную известь;

0,60 м — глина ленточной слоистости;

0,10 м — песок.

11

Залежь известкового туфа Тооме образовалась в ложбине Раади-Маарьямыйза наполняющих флювиоглациальных гравиях и песках на месте пересечения подземного потока с долиной Эмайыги. Известковый туф является основанием здания Тартуского государственного университета; нахождение извести установлено также под зданиями химического корпуса, гимнастическим залом ТГУ и под развалинами церкви Яани. Можно предполагать, что известковый туф встречается на склоне Тоомемяги на протяжении всей старой ложбины и выклинивается в направлении к Эмайыги. Более детально изучен известковый туф шурфов и скважин под главным зданием ТГУ.

В основании главного здания ТГУ находится до 3 м известкового туфа. Верхняя часть залежи наверно отстранена при строительстве, из-за чего самые молодые слои отсутствуют.

Разрез известкового туфа в шурфе 6 А следующий (рис. 3): 2,30 м — слоистый, зернистый известковый туф. Крупнозернистая, рыхлая, светлая, желтовато-белая известь чередуется с более окаменелой и из-за содержания лимонита со слабым ржаво-коричневым оттенком или с ржаво-бурой пестрой комковатой известью. Встречаются относительно мягкие, мелкозернистые и с примесью гумуса испачканные светло-серые прослойки.

0,10 м — известковый торф;

0,30 м — мелкозернистый, пыльный делювиальный песок;

0,15+м — флювиоглациальный гравий и песок.

Залежь известкового туфа Рыуге находится в северо-восточной части склона Рыугеской долины. Известковый карьер, из которого отобраны образцы для анализа, находится приблизительно в 200—300 м от устья долины Ээбикуорг в направлении к верховью Рыугеской долины. Там же выходят источники с большим дебитом. Залежь извести тянется почти до 1 км вдоль северо-восточного склона долины. Залежь Рыуге мощностью 5—6 м является одной из самых больших залежей в Эстонии (Lōokene, 1968<sup>а</sup>).

Водоупорным ложем подземных вод являются тонкослоистые фиолетово-серые или буро-красные доломитовые мергели снетогорского горизонта, обнажающиеся в долине Ээбикуорг. Грунто-

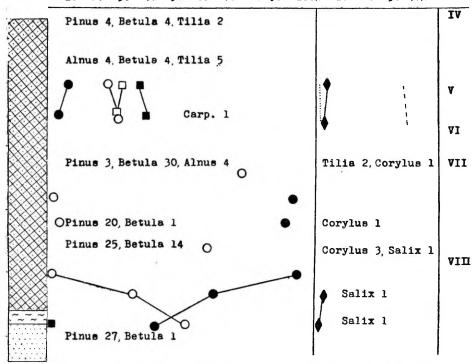


Рис. 3. Пыльцевая диаграмма известкового туфа залежи Тооме (условные обозначения при рис. 2). Анализировала Э. Вальт

вые воды, находящиеся в морене и гравии, которые лежат на названных доломитовых мергелях, питают источники с большим дебитом. Обильный выход подземных вод служит причиной отложения известкового туфа.

В профилях получился следующий разрез (рис. 4):

0,30 м — грязно-серая, зернистая известь с примесью почвы; 3,70 м — белые или из-за лимонидизации буровато- до ржаво-бурых, пористые и комковатые слои извести, перемежающиеся с более тонкими слоями, содержащими примесь гумуса, с грязно-серой и мелкозернистой (глинистой консистенции) скользкой известью. Последняя содержит тонкие, толщиной 1—2 см черные, плотные волнистые прослойки илистого осадка. Встречаются в обилии субфосилы. Большую часть из описанного слоя образует пористая, крупнозернистая и комковатая известь.

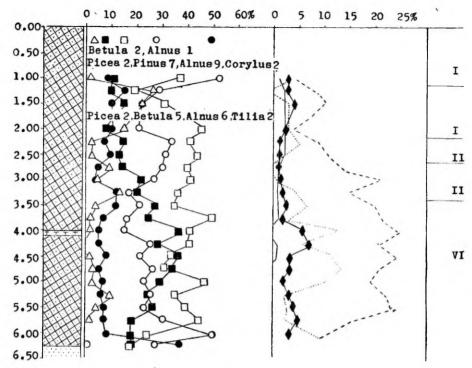


Рис. 4. Пыльцевая диаграмма из известнякового туфа залежи Рыуге (условные обозначения при рис. 2). Анализировала X. Кессель.

0,10 м — ржаво-бурый порошковый лимонит;

2,15 м — крупнозернистая и послойно окаменелые куски содержащая известь, в которой встречаются прослойки супеси. Отсутствуют черные илистые прослойки:

 $0.25\ {\rm M}\ -$  грязный, серовато-желтый мелкозернистый делювиальный песок.

## Методика исследования пресноводных карбонатных отложений рентгеновскими методами

Рентгенографические исследования проводились, главным образом, дифрактометрическим методом, в кабинете минералогии ТГУ. Массовые исследования (500 дифрактограмм) выполнили на дифрактометрах УРС-50 ИМ. Источником рентгеновских лучей служила трубка БСВ-6 с медным и железным анодом. Повторные контрольные определения проводились на дифракто-

метре ДРОН-1 с кобальтовым анодом. Реже использовали фотометод рентгеновскими камерами РКД-57,3 мм и РКУ-114,6 мм.

В связи с тем, что рентгеновскими методами испытывали определение фазового минерального состава карбонатных, глинистых и других минералов, то на дифрактометрах применяли режим работы, описанный в статье «О технике и методике исследования глинистых минералов рентгеновскими методами» (см. статью. К. Утсала в нашем сборнике). Только напряжение и силу тока на трубке не изменяли, чтобы была возможность сравнить интенсивности рефлексов по высоте при всех образцах, собранных из одной скважины или разреза.

Препараты для дифрактометрических исследований приготовлялись из образцов, заранее механически измельченных и просеянных через сито с отверстиями 0,1 мм. Этот просеянный порошок насыпали на специальное стекло и сглаживали ровным гладким стеклом. Нет сомнения, что такой способ подготовки образцов для дифрактометрического анализа вызывает некоторую преимущественную ориентацию карбонатных и глинистых минералов.

Большинство образцов из оз. Выртсъярв исследовались в пределах углов  $\Theta$  от  $1-45^\circ$  (Си<sub>ка</sub> -излучение), при скорости счетчика  $2^\circ$  в минуту. Чтобы повысить точность измерения угла  $\Theta$  отдельных рефлексов, многие образцы еще дополнительно исследовались при более медленной скорости счетчика —  $1/4^\circ$  в минуту. Последний способ использовали, главным образом, для более точного определения рефлекса (104) кальцита (d=3.035 Å) и доломита (d=2.886 Å). Если кварц присутствовал в исследуемом образце, то его использовали как внутренний стандарт и поправки в значениях углов отражений проводили по кварцу.

По данным химического анализа воды из озера Выртсъярв было известно (по устным сообщениям Х. Стараста), что количество Mg<sup>\*\*</sup> в воде до 10 раз превышает количество, необходимое для химического осаждения доломита.

Так как присутствие доломита В химических осадках оз. Выртсъярв мало вероятно, то возникла мысль, что очень подвижный катион Mg поселился в решетку кальцита. По литературным данным (Михеев, 1957), это легко узнается по межплоскостному расстоянию рефлекса (104) кальцита. Но выполненные нами неоднократно повторные исследования на дифрактометрах УРС-50 ИМ и ДРОН-1 уверенно не показали смещения пика (104) кальцита в сторону больших углов. Наблюдаемые разницы в значениях с рефлекса (104) кальцита (3,030—3,035Å) только немного превышают пределы точности измерения Контрольные химические анализы озерной извести показали, что количество MgO в образцах не превышает 2,3%, как можно было полагать по рентгеновским данным.

Так как в озерных осадках кроме кальцита нередко присутствовали кварц и доломит, то мы пытались по дифрактограммам определить количественные соотношения этих трех минералов. Для этого многие образцы повторно исследовались на дифрактометре УРС-50 ИМ при скорости счетчика 1° в минуту, в пределах углов  $\Theta$  от  $10-20^\circ$  (при  $Cu_{\kappa\alpha}$ -излучении). Напряжение в силу тока на трубке выбирали так, что самый сильный пик достигал почти края дифрактометрической ленты, а фон снижали с помощью регулирования «уст. нуля».

Для исследования выбирали следующие рефлексы: кварц — с d=3,343Å, кальцит с d=3,035Å и доломит — с d=2,886Å. Под этими пиками вычертили линию фона и измеряли площади отдельных пиков. Эти площади суммировали и умножали на 100. Далее были найдены количественные отношения отдельных компонентов по следующим формулам:

1) 
$$A = \frac{a}{a+b+c} \cdot 100;$$

2) 
$$B = \frac{b}{a+b+c} \cdot 100;$$

3) 
$$C = \frac{c}{a+b+c} \cdot 100$$
.

А, В и С соответственно относительное количество кальцита, доломита и кварца; а, b и с — площади рефлексов кальцита, доломита и кварца в мм²-ах.

Нет сомнения, что такая методика количественной оценки не дает точного процентного содержания отдельных трех компонентов в исследуемом образце, так как при этом не учитывается количество глинистых и других минералов, присутствующих в варьирующем количестве. Кроме того, измеренные интегральные интенсивности рефлексов кварца, кальцита и доломита на дифрактограмме не являются вполне пропорциональными с содержанием их в образце. Более трудным является учитывание влияния аморфного вещества в сапропелевых отложениях.

Несмотря на вышеуказанные недостатки метода, такой способ все-таки показывает тенденцию изменения и позволяет изображать полученные данные в цифровых значениях. Эти данные использовались при составлении колонок на рис. 1 и 2.

О количестве органического вещества, особенно в сапропелевых отложениях, можно только очень грубо судить по внешнему виду дифрактограмм и по высоте фона, на котором проявляются слабые пики.

Количественные отношения глинистых минералов определяли только в нерастворимом остатке озерных и источниковых известей. В других случаях ограничивались только фазовым составом.

### Химический состав

Для характеристики пресноводных карбонатных отложений как удобрения для нейтрализации кислых почв О. Халлик (1948, 1965) изучал основательно их химический состав. В своей сжатой сводке он использовал результаты анализов образцов, соб-

ранных больше чем из 70-ти залежей извести.

Озерная известь содержит, по данным О. Халлика (1965), карбоната кальция 78,8 (59,7—89,7)%. Окиси магния содержится в озерной извести в среднем 0,92%, часто до 1%. Сесквиоксида и пентаокиси фосфора вместе ( $R_2O_3+P_2O_5$ ) в озерной извести 1,07 (02,—2,18)%. О. Халлик (1965) использует данные Р. Калмета о содержании микроэлементов в пресноводных известковых отложениях. Озерная известь содержит марганца 50 мг/кг, цинка 15 мг/кг, меди 13 мг/кг, бора 3—4 мг/кг, молибдена 0,24 мг/кг и кобальта 0,1 мг/кг. Содержание нерастворимого остатка в обработанной соляной кислотой извести по анализам О. Халлика — 2,42%.

Известковый туф, по данным того же автора, содержит карбоната кальция 90,2 (76,8—97,0)%. Окиси магния меньше в известковом туфе, чем в озерной извести, и всегда ниже одного процента, в среднем 0,63%. Сесквиоксида и пентаокиси фосфора содержится в известковом туфе 1,36 (0,2—6,3)%. Относительно большее содержание сесквиоксида в известковом туфе, как отмечает О. Халлик, зависит главным образом от частого наличия гидроокиси железа. По данным Р. Калмета, содержание микроэлементов следующее: марганца 125 мг/кг, цинка 12 мг/кг, меди 6 мг/кг, бора 2—3 мг/кг, молибдена 0,07 мг/кг, кобальта 0,05 мг/кг. По О. Халлику (1965), содержание нерастворимого остатка известкового туфа достигает 1,24%.

Приведенные данные показывают, что содержание микроэлементов в пресноводных известковых отложениях очень маленькое, только марганца встречается в известковом туфе заметно больше по сравнению с другими микроэлементами. Для характеристики химического состава озерной извести залежи оз. Выртсъярв в данной статье изпользовались результаты анализов Эстонского научно-исследовательского института земледелия и мелиорации. Проанализированы 79 образцов из 8-ми скважин. Для определения химического состава известковых осадков в двух скважинах (2 и 18) уже минералогически рассмотренных, проанализировано 17 образцов. Анализировалось содержание остатка от сжигания озерной извести, нерастворимого остатка, кальция, магния, углекислого газа, азота, калия, железа, марганца и пентаокиси фосфора. Результаты химического анализа выражены в весовых процентах, за исключением в очень малом количестве присутствующих марганца и пентаокиси фосфора, которые выражены в мг/кг. Химические анализы

характеризуют средний состав керна протяженностью 25 см. Содержание кальция определено при помощи кальциметра, учитывая то, что часть  $CO_2$ , выделенная из образцов, связана с магнием, остальная же часть встречается в основном в виде  $CaCO_3$ . Содержания окиси кальция и окиси магния — вычислены.

Химических анализов известкового туфа в Рыуге, как уже отмечено, не проведено. В известковом туфе залежи Тооме определено содержание окиси кальция и магния, углекислого газа и нерастворимого остатка (анализы проведены при кафедре аналитической химии ТГУ).

Ниже дается химический состав озерной извести залежи Выртсъярв.

Содержание окиси кальция в озерной извести оз. Выртсъярв 35,0 (20,9—54,5) %. Образцы, взятые из скважин 2 и 18, содержат СаО и 39,5 (27,3—54,5) %.

Отложенные в оз. Выртсъярв известковые осадки, в сравнении со средним составом озерной извести Эст. ССР, содержат несколько меньше карбоната кальция, потому что верхняя часть залежи богата примесью органического вещества. Очень часто трудно провести границу между известковым сопропелью и сапропельсодержащей известью. По направлению к глубине количество органики уменьшается. В близкой ко дну части залежи, примерно на протяжении 25 см, уменьшается содержание карбоната кальция за счет обильной примеси кластического материала.

В средней, более чистой части залежи карбоната кальция обыкновенно больше 70% (см. нерастворимый остаток стр. 175).

Окиси магния в озерной извести оз. Выртсъярв содержится 1,4 (0,9-2,3) % (среднее 79 образцов). Из минералогически исследованных скважин (2 и 18) взятые образцы содержат окиси магния 1,1 (0,9-1,4) %.

Как видно из приведенных данных, озерная известь оз. Выртсъярв является относительно богатой магнием. Несмотря на то, что в среднем содержание окиси магния 1,4%, в большинстве образцов она содержится в пределах 1-1,3%. В единичных образцах (в 6-ти из 79-ти) содержимость окиси магния превышает 2%.

Железа (Fe<sup>-</sup> + Fe<sup>-</sup>) в озерных известковых осадках содержится 1,5 (0,3—4,6) %. Содержание железа в собранных из разных скважин образцах довольно сильно варьируется, но очень редко превышает 3%. В осадках скважин 2 и 18 находится 1,3 (0,6—1,4) % железа. По сравнению с покрывающей озерную известь органической сапропелью содержание железа в извести уменьшается в 2—3 раза. Большим содержанием железа отмечаются верхние, богатые органикой и кластическим материалом слои озерной извести. В нижней части известковой залежи в из-

вести с примесью глины и алеврита и нижележащих глинистых осадках резко увеличивается содержание железа.

О содержании в озерной извести калия у О. Халлика отсутствуют данные. Известь оз. Выртсъярв содержит очень мало калия 0,2 (0,07—0,42) %. В образцах, взятых из скважин 2 и 18, содержится калия 0,12 (0,07—0,33) %. Несмотря на малое количество, калий находится во всех проанализированных образцах. В покрывающей озерную известь органической сапропели калия обыкновенно в 2—5 раз больше, чем в озерной извести

Азота содержится в озерной извести оз. Выртсъярв 0,33 (0,06—1,47) %. В осадках скв. 2 и 18 находится его 0,32 (0,18—0,90) %. Содержание азота в разных скважинах и даже в разных образцах из одной и той же скважины колеблется. В относительно чистой озерной извести содержится азота около 0,1—0,3%. В покрывающей озерную известь органической сапропели обыкновенно в несколько раз больше азота, чем в самой извести.

Марганца в озерной извести оз. Выртсъярв встречается 23,6 (0—60) мг/кг. В осадках скв. 2 и 18 находится его 28,6 (0,0—56) мг/кг. В покрывающей известковые осадки сапропели марганца встречается несколько меньше.

Пентаокиси фосфора содержит известь оз. Выртсъярв 780 (430—1470) мг/100г. Но сравнение ее ссдержания со средним содержанием пентаокиси фосфора невозможно, так как у О. Халлика (1965) содержание пентаокиси фосфора дано вместе с сесквиоксидом.

Нерастворимого остатка в озерной извести оз. Выртсърв — 19,1 (5,3—53,7) %, в осадках скважин 2 и 18 — 15,8 (5,3—28,2) %. Много нерастворимого остатка находится в верхней части залежи, которая содержит органику, и в ее донных слоях, где к осадкам извести примешивается много кластического материала. В середине залежи, в относительно чистой озерной извести, находится 5—15% нерастворимого остатка.

Озерная известь оз. Выртсъярв, по сравнению со средним составом озерной извести Эстонии, значительно богаче примесями. Одной причиной, как уже отмечено, является оодержание органического вещества, а другой — что в большом и низководном озере примешивается под действием волн к озерной извести много кластического материала. Часть терригенного материала принесена в озерные осадки текучими водами. Как показывает минералогический анализ (рис. 5 и 6), озерная известь оз. Выртсъярв содержит почти всегда кварц.

Содержание остатка от сжигания органического вещества определялось с помощью накаливания воздушносухих образцов при температуре 600°С. Среднее содержание остатка от сжигания озерной извести оказалось — 86,2 (62,6—96,2)%. Следовательно, содержание органического вещества и воды в воздушносухой озерной извести — 13,8 (3,8—37,4)%.

Среднее содержание остатка от сжигания в скважинах 2 и 18 — 89.4 (70.9—96.2) %, содержание органики и воды — 10.7 (3.8—29.1) %.

От содержания магния зависит образование минералов и ценность пресноводных осадков извести как материала удобрения. Из вышеприведенного видно, что количество магния всегда больше в озерной извести, чем в известковом туфе. По данным О. Халлика (1965), отношение MgO/CaO в озерной извести в среднем 1/50.6 в известковом туфе — 1/78.7. Это явление объясняется тем, что различие растворимости карбоната магния и гидрокарбоната магния не такое большое, как различие растворимости карбоната кальция и гидрокарбоната кальция При выходе подземных вод температура их повышается и часть растворимого в <u> Углекислого газа улетучивается</u>, в результате часть растворенного гидрокарбоната кальция осаждается в виде карбоната кальция (известкового туфа). Гидрокарбонат магния. находящийся в подземной воде, при аэрации не осаждается, он уносится с грунтовой водой в озера в результате чего озерная известь обогащается магнием. В озерной извести в оз. Выртсъярв отношение MgO/CaO в среднем 1/34.5 т. е. значительно больше (в пользу MgO), чем среднее отношение MgO/CaO озерной извести Эстонии. В осадках скважин 2 и 18 встречается отношение MgO/CaO соответственно 1/34 и 1/37.

В залежи Тооме содержится известкового туфа 96,7 (94,0—98,3) %  $CaCO_3$ . Содержание же MgO незначительное, оно колеблется в пределах от 0,1—0,4%. В относительно чистом известковом туфе содержится в соляной кислоте нерастворимого остатка только 0,2—1,5%. В отложениях с органической примесью содер-

жание нерастворимого остатка достигает 5,6%.

## Литология и минеральный состав

Пресноводные известковые отложения являются у нас наиболее изученными голоценовыми осадками. Изучено их распространение, условия залегания, химический состав и возраст. На минеральный состав до сих пор обращали мало внимания. То же самое можно сказать об изученности голоценовых карбонатов в соседних союзных республиках. Минеральный состав пресноводных карбонатов в общих чертах рассматривает Ю. Аболкалис (1959). Но главное внимание в названном исследовании уделено возрасту и литологии известковых отложений Рассматриваются текстура и структура осадков, величина зерен кальцита и агрегатов, сцементированность отложений и очень кратко минеральный и химический составы. Ю. Аболкалнс (1959) характеризует отложения четырех залежей, в том числе и озерные известковые залежи у Пухья в ЭССР.

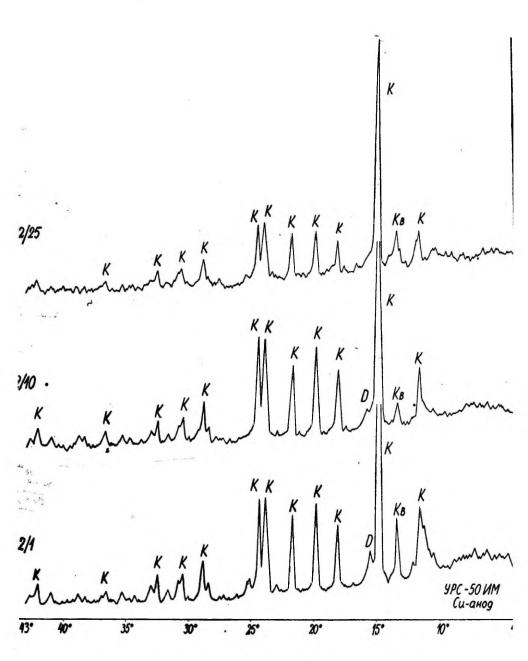


Рис. 5. Дифрактограммы озерной извести (скв. 2) оз. Выртсъярв. Условн обозн.: K — кальцит; Д — доломит; K — кварц. Образцы 2/1; 2/10 и 2/25 из озерной извести с уровней соответственно — 5,10 м, 6,00 м и 7,50 м.

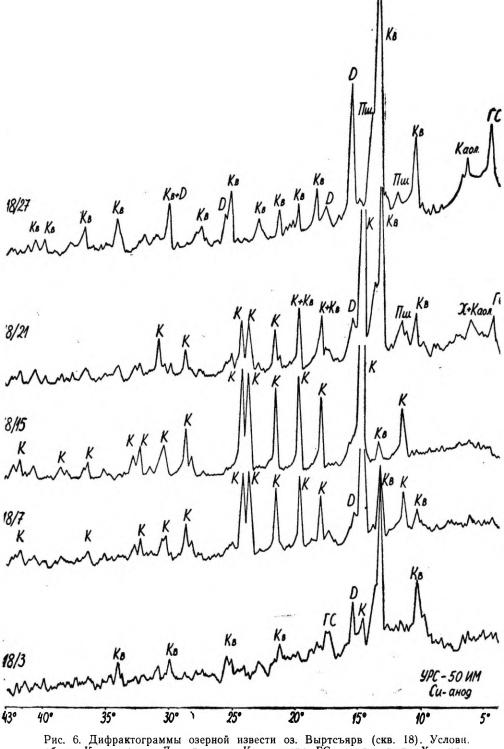


Рис. 6. Дифрактограммы озерной извести оз. Выртсъярв (скв. 18). Услови. обозн.: К — кальцит; Д — доломит; Кв — кварц; ГС — гидрослюда; Х — хлорит; Каол — каолинит; Пш — полевой шпат. Образцы 18/3 сапропель с уровня 0,50 м; 18/15 — озерная известь с уровня 2,30 м; 18/21 — озерная известь из нижележащего слоя, уровень 2,90 м; 18/27 — глина с уровня 3,50 м.

В результате исследований Ю. Аболкалнс утверждает, что микроструктуре известковых отложений не свойственно существовать единичными кристалликами, а они существуют в виде маленьких групп кристалликов. Кальцитным образованиям свойственна незначительная степень связанности. Предполагают, что некоторую роль в этом имеет органическое вещество, которое озерные извести содержат почти всегда в довольно большом количестве. Ю. Аболкалнс (1959) полагает, что органическое вещество, которое осаждалось одновременно с известью, соединило кристаллики кальцита, вследствие чего известковые отложения бассейного типа не образуют плотной массы.

По данным Ю. Аболкалнса величина агрегатов около  $30,5-130,5\mu$ , в среднем  $60\mu$ . Диаметр одиночных кристаллов кальцита  $4,35-6,52\mu$ , но бывают и зерна диаметром  $30,45-34,80\mu$ . Часто бывают в осадках пеллитные частицы, диаметром

ниже 4,35μ.

В исследовании утверждается, что в Эстонии в залежи Пухья минеральный состав пресноводных известковых осадков не отличается от таковых в Латвии. Диаметр одиночных зерен — 1—45µ, величина агрегатов — 24—150µ. В озерной извести встречаются сферокристаллы пирита и кластический материал — кварц, полевой шпат, слюда. Кристаллы кальцита округленные или же ромбоэдрической формы.

Озерная известь в озере Выртсъярв, а также в других изученных залежах Эстонии, является рыхлой и богатой органическим веществом. Сцементированной извести в залежах озерной извести не имеется. Озерная известь слоистой текстуры. Содержание органического вещества послойно то больше, то меньше. Базальная и верхняя части залежи содержат обыкновенно больше органики, чем средняя ее часть. В самых нижних слоях извести встречается и кластический материал.

В залежах известкового туфа, в отличие от залежи озерной извести, встречаются слои довольно крепко сцементированной извести и куски ее с диаметром несколько десятков сантиметров. Окаменелые куски извести и слои бывают обыкновенно светло-коричневатого, ржаво-коричневатого цвета или же ржаво-коричнево-пестрые. Они содержат довольно много гидроокиси железа. В залежах извести встречаются мелкозернистые, богатые органикой, иногда от глинистой консистенции загрязненные темно-серые прослойки известкового ила, а в некоторых случаях торфянистые прослойки. В залежах известкового туфа, как и в залежах озерной извести, базальная часть богата органикой. Здесь часто встречаются в кластических осадках прослойки песка и супеси.

На структуру осадков — величину зерен и агрегационность, обращено относительно мало внимания. При исследовании одиночных образцов известкового туфа методом электронной мик-

роскопии выяснилось, что кальцит в ней кристаллизирован в видеромбоэдров, величиной  $0.3\mu-1.6\mu$ . Названные кристаллики объединены в агрегаты. Для их характеристики мало данных, потому что при изготовлении препаратов для электронной микроскопии были нарушены агрегаты кристаллов.

В южной части озера Выртсъярв (скв, 2) проанализирован только минеральный состав относительно чистой озерной извести и находящийся в ее подошве плотный известковый ил на протяжении 5,10—7,50 м (25 обр.).

По данным рентгеноструктурного анализа озерная известь состоит главным образом из кальцита, доломит встречается в малом количестве (рис. 1 и 5). Приблизительное отношение кальцита, доломита и кварца в минеральном компоненте следующее: кальцита 91.9 (74-98) %, доломита 0.8 (0-3) %, кварца 6.5(1,2-25) %. В большинстве образцов находится 96% кальцита. Кварц входит в состав всех образцов без исключения. Больше всего находится кварца в верхней и нижней частях озерной извести. Чрезвычайно большое содержание (25%) кварца находится на глубине 5,40 м (4 обр.). В большинстве образцов доломит не содержится. Его максимальное содержание — 3—4% находится в верхней части озерной извести на глубине 5,10—5,30 м. В той же самой части озерной извести встречается в малом количестве слюда и в одиночных образцах — полевые шпаты. В нижней части озерной извести в более богатой кластическим материалом кварц, каолинит и слюда образуют нерастворимый оста-TOK.

В середине низины оз. Выртсъярв (скв. 18) определен минеральный состав всего разреза (0—3,6 м; 29 обр.). В покрывающем озерную известь сапропели (0—1,2 м; обр. 1—5) преобладает в минеральном компоненте кварц. Относительно большое и содержание доломита, но кальцит или отсутствует, или же представлен в очень малом количестве. Относительное содержание кальцита, доломита и кварца в сапропели следующее: кальцита 2,2 (0—6,0) %; доломита 11,6 (6—15) %; кварца 86 (79,0—94,0) % (рис. 2 и 6).

В подошве сапропели мощностью 0,80 м, в содержащем органику озерной извести (1,20-2,00 м; обр-цы 6-12) находится кальцита приблизительно 80,0 (67,0-88,0) %, доломита 4,5 (2,0-8,0) %, кварца 15,4 (10,0-27,0) %. В относительно чистой озерной извести в середине залежи (2,00-2,90 м; обр-цы 13-20) преобладает кальцит 91,0 (83,0-97,0) %, доломит встречается послойно -3,0 (0,0-11,0) %. Кварц содержится на протяжении всего разреза -7,0 (2,0-17,0) %. Озерная известь содержит также послойно немного полевых шпатов и глинистых минералов — слюду и хлорит.

Самая нижняя, лежащая на глине прослойка (2,80—2,90 м; обр. 21) содержит кальцита 40%, доломита 7% и кварца 53%. В

глине с ленточной слоистостью, которая является подошвой озерной извести,  $(2,90-3,80~\mathrm{M};$  обр-цы 22-29) кальцит или отсутствует, или встречается послойно от  $0~\mathrm{do}~3\%$ . Но в то же время увеличивается содержание доломита от  $5~\mathrm{do}~30\%$ . Относительное же содержание кварца — 70-90%.

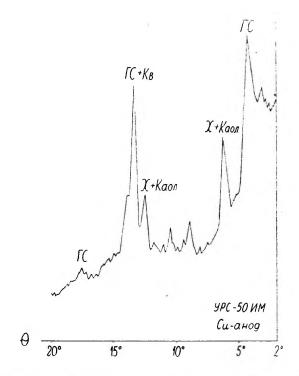


Рис. 7. Дифрактограмма нерастворимого остатка озерной извести (скв. 2) оз. Выртсъярв. Условн. обозн.: Кв — кварц,  $\Gamma C$  — гидрослюда; Каол — каолинат; X — хлорит.

Из глинистых минералов рентгеновскими методами установили, что в образцах нерастворимого остатка из озера Выртсъярв доминирует диоктаэдрическая гидрослюда (до 80—90%), мало каолинита (до 10%) и примесь хлорита (рис. 7). Все глинистые минералы, по-видимому, принесены в бассейн оз. Выртсъярв реками и имеют аллотигенное происхождение.

При определении минерального состава известкового туфа из залежи Тооме выяснилось, что известковый туф состоит почти полностью из относительно хорошо окристаллизованного кальцита (рис. 8). Только в одном образце (уровень 0,75 м; обр.

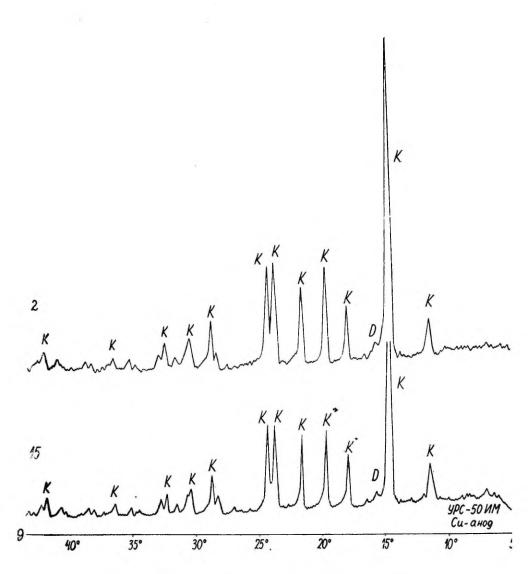


Рис. 8. Дифрактограммы известкового туфа из залежи Тооме (обр. № 2) и Рыуге (обр. № 15).

3) находился в малом количестве кварц и в одном образце (уровень 1,03—1,08 м; обр. 5) присутствовал каолинит. Каолинитсодержащий слой является из-за примеси гумуса грязно-серым, с относительно плохой кристаллизованностью. В торфе, являющемся подошвой известкового туфа, имеется в виде минерального компонента кальцит, а может быть и каолинит в очень малом количестве. На дифрактограммах не отражается содержание лимонита, который послойно окрашивает известковый туф в желтоватые и ржаво-коричневые тона. По-видимому, лимонит присутствует в образце в виде аморфной гидроокиси железа и большей частью встречается в малом количестве.

В залежи Рыуге, как и в залежи Тооме, известковый туф состоит почти полностью из относительно хорошо окристаллизованного кальцита. В верхней части залежи (уровень 0,25

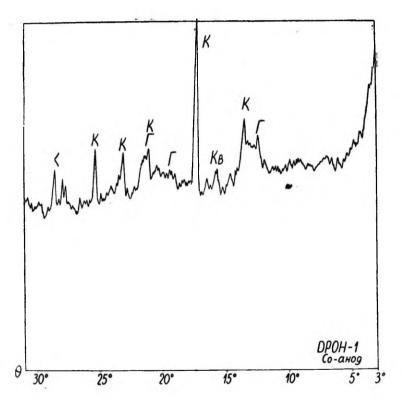


Рис. 9. Дифрактограмма образца, взятого из прослоя лимонита (4,0—4,10 м) залежи известкового туфа в Рыуге. Условн. обозн.: K — кальцит;  $\Gamma$  — гетит; K — кварц.

(Высокий фон на дифрактограмме, по-видимому, обусловлен аморфной и очень плохо кристаллизованной гидроокисью железа).

и 0,75 м, обр-цы 1 и 3) и в середине ее (уровень 3,00 м, обр. 12) установлено очень мало доломита. На глубине 2,25 м (обр. 9) находится малое количество примеси каолинита. Еще больше, чем в залежи Тооме, встречается в известковом туфе Рыуге лимонит как примесь. В известных слоях осадок лимонита является доминирующим компонентом (4,00—4,10 м). При исследовании соответствующего осадка выяснилось, что он состоит из аморфной и очень плохо окристаллизованной гидроокиси железа с примесью кальцита (рис. 9). Аморфная гидроокись железа и является примесью, окрашивающей известковый туф в желтый и ржаво-коричневый цвета в большинстве залежах.

Ржаво-коричневая и -желтая озерная известь встречается реже. Химические анализы озерной извести оз. Выртсъярв показывают, что озерные осадки, особенно сапропель и базальный кластический материал, как и более богатая органикой ее часть, содержат железо. Чистая озерная известь содержит во много раз меньше железа, чем лежащая на ней сапропель. Как видно, в известковом туфе находится железо в основном в виде аморфной гидроокиси, но в озерных отложениях, особенно в органической сапропели, может встречаться железо как составная часть доломита. В пользу последнего утверждения говорит также то, что в химически определенных сапропели и озерной извести увеличивается содержание железа совместно с минералогически определенным доломитом (анкеритом). Часть железа может встречаться в озерных отложениях в виде аморфной гидроокиси железа (лимонита).

# О возрасте пресноводного карбоната

Возраст озерной извести Эстонии более основательно анализировала Р. Мянниль (1964). В результате исследований она пришла к заключению, что осаждение озерной извести в Эстонии началось в пребореальной стадии (IX фаза) и продолжается до настоящего времени. Время и интенсивность осаждения карбонатов были в разных местах также разные. В общем, самым максимальным считают осаждение озерной извести во время пребореальной и бореальной климатической стадии скорость осаждения приблизительно 0,5 мм/г. Осаждение значительно уменьшалось во второй половине атлантического времени, до 0,2 мм в году. По данным Р. Мянниль, в пребореальное время осаждалось около 25% извести от общей толщи залежи, в бореальное время -35%, в атлантическое время -30%, в суббореальное — 10% и в субатлантическое время до 1%. На равнине оз. Выртсъярв озерная известь образовалась, по Р. Мянниль, в первой половине пребореальной и бореальной климатической стадии, но отчасти и в первой половине атлантической

климатической стадии. В остальных областях Южной Эстонии, по данным Р. Мянниль, интенсивное осаждение карбонатных осадков было, главным образом, в первой половине атлантической климатической стадии. По данным Л. Орвику (1958) в низине оз. Выртсъярв в бореальное время образовалось озеро Суур-Выртсъярв, где происходило отложение озерной извести (в VIII и частично в VII фазе). В атлантическое время известковые отложения покрывались песком (разрез Карикюла) или сапропелью и торфом (разрез Ракке).

Так как климатические условия в Эстонии и Латвии более или менее аналогичны, то представляют интерес выводы, сделан-

ные авторами Латвии о возрасте карбонатных осадков.

И. Даниланс (1957) изучая пыльцевые спектры многих более крупных залежей извести, используя в то же время литературные данные, частью их переоценивая, приходит к выводу, что самое интенсивное отложение пресноводных осадков (озерной извести и известкового туфа) и происходило в бореальное время. На участках повторного осаждения произошло это в суббореальное время, хотя с меньшей интенсивностью. Во время атлантической стадии климата, по мнению И. Даниланса, осаждение пресноводных осадков извести прекратилось или сильно задержалось, а во впадинах озер началось образование сапропели и торфа. Он не отрицает возможности, и даже приводит некоторые примеры образования известковых осадков в ат-

лантическую и суббореальную климатическую стадии.

Ю. Аболкалис (1959) придерживается несколько другого мнения и утверждает, что образование известковых отложений началось в Латвии в больших залежах, хотя и очень ограниченно, уже в пребореальную климатическую стадию. В то время отложенная известь содержала много терригенного материала. Самое интенсивное наслоение известковых осадков началось не в бореальную, а в атлантическую климатическую стадию. Осажденные в бореальную и атлантическую климатическую стадию извести бывают с большим содержанием карбоната кальция. Уменьшение содержания СаСО3 зависит местами от примеси органики. Результаты исследований Ю. Аболкалиса можно резюмировать следующим образом: образование пресноводных известковых осадков происходило то с большей, то с меньшей интенсивностью через весь голоцен и продолжается до сих пор. Осаждение карбонатов в целом было очень неравномерное. Перемежающиеся влажные и сухие, теплые и прохладные стадии климата то благоприятствовали, то замедляли осаждение. Временами могло быть даже прекращение наслоения. Все климатическое изменения оставили свои следы как на пресноводных карбонатах, так и на совместных с ними осадках. Выяснение истории и условий образования этих осадков помогает реконструировать палеоклиматические условия во время их образования.

Г. Бартош (1966) утверждает, что в Латвии карбонатные осадки образовались уже в аллереде или в верхнем дриасе, таким образом уже в субарктическую климатическую стадию, и их осаждение происходило с разной интенсивностью через весь голоцен. Самое интенсивное осаждение карбонатов происходило в бореальную климатическую стадию.

В настоящей статье охарактеризованные озерные и источниковые известковые осадки отлагались, главным образом, в нижнем и среднем голоцене, таким образом, более или менее в то же время. что показывают данные ранних исследований возраста

пресноводных осадков извести в Эстонии.

В южной, узкой части оз. Выртсъярв, в скв. 2, начинается карбонатсодержащих озерных отложений загрязненной темно-серой илистой известью. В осадках находятся только единичные пыльцовые зерна березы, ольхи и вяза. Этот карбонатный илистый осадок отлагался, вероятно, уже в начале пребореального времени, когда отступали воды Юрг-Выртсъярв и образовался мелководный бассейн. В последующей 2.25 м толщине, в относительно чистой озерной извести резко увеличивается количество пыльцы деревьев. Судя по спектру пыльцы (рис. 1) озерная известь отлагалась начиная с пребореальной климатической стадии до первой половины суббореальной климатической стадии, включая последнюю (IX—IV фазы). В суббореальной стадии (III фаза) отложение озерной извести прекратилось и заместилось отложением органической сапропели, в нижней части которой все же еще встречается карбонатная примесь. Возраст покрывающей сапропели и минральный состав не определены.

Озерная известь того же возраста находится и в 4-ой скважине (в узкой южной части озера). Здесь большая часть озерной извести отложилась в бореальное и атлантическое время. Образование известковых осадков сокращается на третьем этапе раз-

вития лесов.

В средней части оз. Выртсъярв, в скв. 18, находится нижележащим слоем озерной извести прослойка глины толщиной в 0,20 м, с довольно обильной примесью извести. Последняя лежит на глине с ленточной слоистостью, в которой имеется незначительная карбонатная примесь. Ленточнослоистая глина, по данным пыльцевого анализа, осаждалась в пребореальной стадии IX фазы развития лесов. Лежащий на ней богатый карбонатами слой глины (кальцита 40%) отлагался уже в бореальное время (VIII фаза). Во второй половине бореального времени происходило осаждение относительно чистой озерной извести (VII фаза) и продолжалось в первой половине атлантической стадии климата. Во второй половине этой стадии к озерной извести прибавилось уже довольно много органической сапропели, количество которого в суббореальной стадии (IV фаза) резко увеличивается.

В конце IV фазы или в начале III фазы отложение озерной извести заменяется осаждением сапропели (рис. 2). В сапропели находится довольно много минеральной примеси, главным обра-

зом кварца, но довольно много и карбонатов.

Учитывая определения абсолютного возраста в разные стадии климата отложенных голоценовых осадков (Ильвес, 1970), осаждение озерной извести происходило в южной части низины оз. Выртсъярв (скв. 2) в бореальное время со скоростью приблизительно 0,20 мм/г, в атлантическое время 0,36 мм/г. В середине оз. Выртсъярв (скв. 18) средняя скорость отложения в бореальной стадии климата была около 0,35 мм/г, в атлантической — 0,50 мм/г. Таким образом, скорость осаждения во время атлантической стадии климата по сравнению с бореальной стадией почти удваивалась.

В залежи известкового туфа Рыуге началось осаждение извести на границе бореальной и атлантической стадий климата и продолжается до сих пор. В настоящее время можно наблюдать образование известкового туфа в непосредственной близости от залежи и во врезанной в склон Рыугеской долины V-образной долины Тинди. Здесь можно наблюдать беспрерывный переход известковой коркой покрытого зеленого мха в окаменелый буровато-серый известковый туф (Lōokene, 1961) с моховой струк-

турой.

Нижняя часть (2,15 м) известкового туфа осаждалась в атлантической климатической стадии. Верхняя часть (3,70 м) откладывалась начиная с суббореальной климатической стадии до настоящего времени (рис. 4). Скорость отложения известковых осадков в атлантической климатической стадии, по сравнению с до сих пор известными данными, была очень большая—1,5 мм/г. Начиная с суббореальной климатической стадии до настоящего времени, извести осаждалось около 0,6—0,7 мм/г. Учитывая изменения климата, осаждение извести в указанном периоде было не одинаковой интенсивности, но можно заметить, что оно было более медленным, чем в атлантической стадии климата.

Образование залежи извести Тооме (Тарту) началось в бореальную стадию климата (VIII фаза). В верхней части разреза находящиеся слои откладывались, по всей вероятности, в атлантическую стадию климата. Самая верхняя часть залежи удалена при строительстве и поэтому нет данных о времени отложения. В общем, к оценке возраста этой известковой залежи, особенно относительно верхних слоев, нужно относиться с некоторой осторожностью, так как первоначальное положение слоев может быть несколько испорченным, хотя при описании разреза шурфа они казались природными. Пыльца встречается также очень мало в описанной залежи, что в свою очередь уменьшает убедительность результатов. По полученному спектру пыльцы осаждение

известкового туфа могло начаться все-таки в бореальную стадию климата и продолжиться еще в атлантическую стадию климата. В пользу последнего предположения говорит нахождение пыльцы широколиственных деревьев в верхней части спектра (рис. 3).

Возраст известкового туфа определен еще в залежах Тикси (Пыльваский р-он) и Алликмяэ (Рынгу) на возвышенности Отепя (анализы Х. Кессель и Э. Лыокене). В обеих названных залежах осаждение известкового туфа началось в пребореальную стадию. Главная часть травертина осаждалась в бореальную стадию климата. В обоих случаях прекратилось возникновение травертина в атлантической стадии климата. Скорость осаждения в бореальное время была в залеже Тикси 0,75 мм/г, в залежи Алликмяэ 0,97 мм/г.

Определение возраста и относительной интенсивности осаждения озерной извести оз. Выртсъярв, известкового туфа залежей Рыуге и Тооме хорошо согласуются с точкой зрения Р. Мянниль (1964) и Ю. Аболкалнса (1954). Полученные данные расходятся с мнением Ю. Даниланса (1959), что самое интенсивное осаждение пресноводных известковых осадков произошло в бореальное время и заканчилось или резко задержалось в атлантической стадии климата.

В оз. Выртсъярв самое интенсивное осаждение озерной извести было в атлантической стадии климата. Во второй половине суббореальной стадии замещается осаждение озерной извести органической сапропелью, в которой карбонатные минералы встречаются, как примесь. Количество последних уменьшается к настоящему времени.

Отложение известкового туфа происходило в различных участках в разное время. Как в бореальной, так и в атлантической стадии климата интенсивность образования известкового туфа была в 3—4 раза больше, чем интенсивность образования озерной извести в оз. Выртсъярв.

# Зависимость минерального состава от времени и условий осаждения пресноводных карбонатов в голоцене

Изменения карбонатной системы природных вод очень сложные и зависят при насыщенных растворах от многих факторов. О. Алекин и Н. Моричева (1959) доказывали экспериментально, что в известных условиях карбонаты могут не осаждаться при пересыщении в несколько десятков и даже сотен раз. По мнению названных авторов, препятствующее действие на отложение карбонатов проявляют высокомолекулярные гумусовые вещества растительного происхождения. Особенно сильное влияние имеют находящиеся в болотистых водах органические соединения. Адсорбция органического вещества на поверхность

маленьких кристаллов кальцита влияет не только как стабилизатор равновесия карбонатного режима, но является главной предпосылкой осаждения органики. По О. Алекину и Н. Моричевой (1964) озерная растительность оказывает стабилизирующее действие также на карбонатную систему, потому что вследствие отделения  $CO_2$  при фотосинтезе, в близлежащем к растениям микрослоє образуется большое пересыщение  $CaCO_3$ . Из экспериментов тех же авторов выяснилось, что самым существенным фактором, способствующим осаждению  $CaCO_3$ , являются тонкие кристаллики кальцита, находящиеся в воде. В том же направлении, но заметно меньше, влияют и другие природные примеси, которые содержат  $CaCO_3$ . Немного уменьшает пересыщение растворов, т. е. способствует осаждению, в воде находящийся песок.

По исследованиям X. Стараста (рукописные материалы) пресыщение  $CaCO_3$  в настоящее время происходит в воде оз. Выртсъярв по определенным периодам до 8 раз, но химическое осаждение кальцита пока еще не доказано.

Химический состав воды оз. Выртсъярв со временем изменен как способствующей осаждению карбонатной взвесью, так и содержанием органики, задерживающим осаждение. Изменения в минеральном составе осадков не вызываны только климатическими изменениями, довольно важную роль сыграло своеобразное геологическое развитие озера, что частично было функцией климатических изменений, но и зависело также от неотектонических движений земной коры. В работе Л. Орвику (1958) представлена до сих пор самая полная история развития оз. Выртсъярв. В отдельных стадиях развития озера изменился его уровень, а в связи с тем и его площадь. Изменилось и питание озера, т. е. направление вливания и вытекания. Названные изменения отражаются на характере отложения осадков.

Как явствует из изложенного, соотношение карбонатов, органического вещества и кластического материала изменяется в вертикальном разрезе озерных отложений, и вместе с тем изменяется содержание доломита в осадках. Возникает вопрос: осаждался ли доломит в озере в виде химического осадка, образовался в процессе диагенеза или принесен в озерные осадки терригенным материалом. Относительно большое содержание магния в осадках оз. Выртсъярв, а также в воде современного озера позволяет предполагать первую возможность. Так как осаждение доломита в настоящее время является очень редким явлением и известно только в единичных случаях, то химическое осаждение доломита в названном озере является маловероятным и требует более детального изучения.

В пользу того, что доломит механически принесен в осадочный бассейн говорит тот факт, что содержание доломита повышается с повышением количества терригенного материала.

Выявляется известная закономерность между изменением состава осадков и стадиальным развитием озера. После отступания вод оз. Юрг-Выртсъярв акваторий оз. Выртсъярв уменьшался, уровень спадал. Оз. Выртсъярв питалось в то время, главным образом, находящимися на выходе карбонатных пород текучими реками (р. Пыльтсамаа, Педья, Лаэва). Влияние с юга через Вяйке-Эмайыги пока не было. Такое положение было в пребореальной климатической стадии и, может быть, даже в начале бореальной стадии. В южной части этого мелководного оз. Выртсъярв отложились известковый ил и илистая глина, а также глинистая и илистая известь. Из карбонатов в осадках, отложенных в то время преобладающим является доломиг.

В бореальной климатической стадии в котловине современного оз. Выртсъярв находилось оз. Суур-Выртсъярв. Стока в восточном направлении еще не было. Питание озера с севера, где выход силурийских карбонатных пород продолжалось, вследствие чего в бассейн попали карбонаты в виде раствора и взвеси. Болота были еще в начальной стадии развития и их влияние на химический состав поверхностных вод оказалось слабым. Таким образом, во время бореальной климатической стадии, когда возникли соответствующие условия для осаждения карбонатов в оз. Выртсъярв, начинается осаждение относительно чистой озерной извести. Во время атлантической климатической стадии продолжается осаждение озерной извести и становится даже более интенсивным. Основой этому мог быть относительно теплый и богатый осадками климат. В то же время начинается вытекание из озера в восточном направлении и уровень воды начинает понижаться. В суббореальное время реки Пыльтсамаа, Педья и Лаэва превратились в притоки р. Суур-Эмайыги, и озеро питается, главным образом, водами с выхода девонских песчаников Карбонатность воды оз. Выртсъярв уменьшалась из-за осаждения озерной извести, так как нового карбонатного материала приносилось мало. Под влиянием болот содержание органического вещества значительно увеличилось и осаждение озерной извести замещалось постепенно отложением органического сапропеля. Содержание карбонатов в последних уменьшается постоянно. Содержание доломита увеличивается с возрастанием количества кластических осадков, содержание же кальцита уменьшается. Можно предполагать, что из механически принесенных карбонатов в бассейне осаждения в основном растворился кальцит, но доломит осаждался вместе с другим кластическим материалом и кемогенное образование карбонатов в оз. Выртсъярв приостановилось или происходило очень ограниченно. Химическое осаждение карбонатов могло продолжаться, но условия явились более благоприятными для образования доломита, чем для кальцита. По данным рентгеноструктурного анализа видно, что в осадках оз. Выртсъярв, особенно в сапропеле, часто находится железосодержащий доломит-анкерит. С появлением последнего может быть связано также относительно большее содержание железа в сапропеле, чем в озерной извести.

Учитывая относительно большую содержимость магния в эсадках оз. Выртсъярв, а также в нынешнем оз. Выртсъярв, можно предполагать изоморфное замещение магнием в пространственной решетке кальцита и образование магнезиального кальцита. Исследования этого вопроса с помощью рентгеноструктурного знализа пока не дали положительных результатов.

Встречаемый в Эстонии известняковый туф имеет слойную текстуру. В известных периодах прекратилось осаждение известнового туфа на короткое время, что видно по чередованию трослоек ила и торфа. Таким образом, хотя осаждение известкового туфа происходило в течение всего голоцена, его осаждение имеет все-таки периодический характер (Lookene, 1961).

Минеральный состав известкового туфа в голоцене мало изменился. Как отмечено, разновозрастный известковый туф в залежи Тооме (бореальной и атлантической климатической стации), также как и в залежи Рыуге (с начала атлантической климатической стадии до теперешнего времени) содержит очень чезначительное количество примеси. Судя по дифрактограммам, полученным при структурном анализе, известковый туф состоит из хорошо окристаллизованного кальцита.

Известковый туф зележи Тооме почти не содержит доломита. В залежи известкового туфа Рыуге наблюдалось послойно незначительное количество доломита. Так как подошвой водоносных глациальных осадков и отчасти также водоносным горизонтом является доломитовый мергель снетогорского горизонта, то выясняется, что доломит механически принесен в известковый туф.

Судя по окраске, в известковом туфе содержится довольно много гидроокиси железа. На дифрактограммах, как уже отмечено, содержание аморфной гидроокиси железа не отражается. В залежи Рыуге находящийся прослой аморфной гидроокиси железа осаждался в атлантической стадии во время максимума широколиственных деревьев. Возможно, что осаждение соединений железа связано с известными климатическими условиями, но может быть богатые гидроокисью железа слои означают только изменения своевременных уровней подземных вод или обусловлены различной пористостью пород.

При установлении возраста известкового туфа выяснилось, что в разных местах он отложился в разное время, но осаждение происходило во время всего голоцена. Из этого вытекает, что осаждение известкового туфа зависит в большей мере от геологического строения данного участка, меньше от климата.

Так как минеральный состав осадков разновозрастных залежей очень однородный, то кажется, что исследование известко-

вого туфа для выяснения палеоклиматических условий дает меньше данных, чем исследование озерной извести.

#### ЛИТЕРАТУРА

Аболкалис Ю. Я. Условия и ход образования голоценовых карбенатных отложений на крупнейших месторождениях Латвии. Материалы по изучению пресноводных известковых отложений, 1, Рига, 1959.

Алекин О. А., Моричева Н. II. Стабильность карбонатной системы в природных водах. Труды III Всесоюзного гидрологического съезда, том

10, Ленинград, 1959.

- Алекин О. А., Моричева Н. П. Факторы, нарушающие пересыщенность растворов карбоната кальция. Гидрохимические материалы, том XXXVII,
- Бартош Г. Д. Стратиграфия голоценовых пресноводных известковых отложений Европейской части СССР. Сб. Палинол. в геол. исследов. При-

балтики. Рига, 1966. Даниланс И.Я. Голоценовые пресноводные известковые отложения Лат-

вии. Академия Наук Латвийской ССР. Рига, 1957.

Ильвес Э. О. Синтез некоторых жидких носителей природного радиоуглерода и их применение для датирования голоценовых отложений Эстонии. Автореферат, Таллин, 1970.

Каризе В. Ю. Воды четвертичных отложений Южной Эстонии и формиро-

вание их состава. Автореферат, Таллин, 1969.

- Лыокене Э. А. К геологии и распространению известкового туфа Эстонии. Материалы по изучению пресноводных известковых отложений, И. Рига, 1963.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., 1957. Мянниль Р. П. Распространение и стратиграфия озерных известковых отложений в Эстонии. Автореферат, Таллин, 1964.

Орвику Л. Ф. Новые данные о геологии озера Выртсъярв. АН Эст. ССР,

Труды Института геологии, III. Таллин, 1958.

Hallik, O. Lõuna-Éesti põllumuldade lubjasus ja kohalike magevee-lubisetete tähtsus selle reguleerimisel. Eesti NSV TA Bioloogiliste Teaduste osakond, Põllumajanduse Instituut, nr. 1. Tartu, 1948.

Hallik, O. Happeliste muldade lupjamine Eesti NSV-s. Kirjastus «Eesti Raa-

mat». Tallinn, 1965.

Lõokene, E. Allikalubja geoloogiast Eesti NSV-s. ENSV TA Geoloogia Institaudi Uurimused VII. Tallinn, 1961.

Lõokene, E. Allikalubja levik ja iseloom Haanja kõrgustikul. Tartu Riikliku Ülikoolj Toimetised nr. 213. Töid geoloogia alalt IV. Tartu, 1968a. Lõokene, E. Allikasetete levik ja iseloom Otepää kõrgustikul. Tartu Riikliku Ülikooli Toimetised nr. 213. Töid geoloogia alalt IV. Tartu, 1968b.

# HOLOTSEENSETE MAGEVEELISTE KARBONAATSETE SETETE MINERAALSEST KOOSTISEST JA VANUSEST LÕUNA-EESTIS

E. Lõokene, K. Utsal

Resümee

Antakse ülevaade Võrtsjärve järvelubjalasundi, Rõuge (Võru raj.) ja Toome (Tartu) allikalubjalasundi setete lasumistingimustest, keemilisest, mineraalsest, litoloogilisest koostisest ja vanusest

Võrtsjärve lasundi järvelubi sisaldab kahe puuraugu (2 ja 18) setete analüüsi tulemuste järgi 39,5 (27,3—54,5)% CaO-d ja 1,1 (0,9—1,4)% MgO-d. Toome lasundi allikalubi sisaldab 53,6 (52,0—54,3)% CaO-d ja väga vähe, 0,1—0,4% MgO-d.

Uuritud karbonaatsete setete mineraalne koostis määrati rönt-

geni-struktuurianalüüsimeetodil,

Suhteliselt puhta järvelubja mineraalses koostises on 91,9 (74,0—98,0) % kaltsiiti, 1,1 (0,0—11,0) % dolomiiti, 6,2 (1,2—25,0) % kvartsi. Vähese lisandina on lubisetetes vilku, kloriiti, kaoliniiti ja päevakive (joon. 5, 6 ja 7).

Allikalubi koosneb peaaegu täiesti hästikristalliseerunud kaltsiidist (joon. 8). Kihiti on väga vähe kvartsi ja kaoliniiti. Amorfse või väga nõrgalt kristalliseerunud rauahüdroksiidi sisaldus on

kohati üsna suur (joon. 9).

Järvelubi on kobe, orgaanilise aine rikas kihiline sete. Lasundi ülemises ja alumises osas on orgaanilise materjali ja klastilise lisandi sisaldus suurem. Väikesed kaltsiidikristallid on liitunud väikeste mõõtmetega agregaatideks. Kivistunud järvelupja ei esine. Allikalubi on järvelubjaga võrreldes enam tsementeeritud

ja jämedateralisem.

Võrtsjärves algas lubisetete tekkimine juba preboreaalsel kliimastaadiumil ja kestis subboreaalse kliimastaadiumini. Subboreaalsel kliimastaadiumil asendus järvelubja settimine orgaanilise sapropeeli ladestumisega (joon. 1 ja 2). Järvelubja settimise kiirus järve eri osades on olnud mõnevõrra erinev. Boreaalsel kliimastaadiumil settis järvelupja 0,20—0,35 mm/a, atlantilisel kliimastaadiumil 0,36—0,50 mm/a.

Toome lasundi teke algas juba boreaalsel ja jätkus veel ka atlantilisel kliimastaadiumil (joon. 3). Rõuge lasundi allikalubja settimine algas boreaalse ja atlantilise kliimastaadiumi piiril ja on kestnud kuni tänapäevani (joon. 4). Allikalubja settimise kiirus oli Rõuge lasundis atlantilisel kliimastaadiumil 1,5 mm/a, hiljem umbes 0,6—0,7 mm/a. Seega oli nii boreaalsel kui ka atlantilisel kliimastaadiumil allikalubja settimise intensiivsus 3—4 korda suurem kui järvelubja ladestumise kiirus Võrtsjärves.

Võrtsjärves ladestunud järvelubja karbonaatide, orgaanilise aine ja klastilise materjali suhtvahekord muutub vertikaalläbilõikes. Ilmneb teatud seaduspärasus setete koostise muutumise ja Võrtsjärve arengustaadiumide vahel.

Preboreaalsel kliimastaadiumil, võib-olla ka boreaalse staadiumi alguses, pärast ürg-Võrtsjärve vete taandumist, settis küllalt suure karbonaatide sisaldusega muda ja mudane savi. Karbonaatidest on sellel ajal ladestunud setetes ülekaalus dolomiit.

Boreaalsel kliimastaadiumil kujunenud Suur-Võrtsjärve toitsid peamiselt siluri karbonaatsete kivimite avamusel voolavad jõed. Järvebasseini kandus rohkesti karbonaate nii lahusena kui ka heljumina. Kujunesid soodsad tingimused karbonaatide settimiseks ning algas suhteliselt puhta järvelubja teke. Atlantilisel kliimastaadiumil järvelubja settimine jätkus ja isegi intensiivistus. Selle põhjuseks oli tõenäoliselt soe ja sademeterikas kliima. Subboreaalsel kliimastaadiumil järve toitumine karbonaatsete kivimite avamusalalt lakkas, karbonaatide settimist pidurdava orgaanilise aine sisaldus soode ja rabade mõjul suurenes ning järvelubja settimine asendus orgaanilise muda settimisega. Keemiline karbonaatide settimine Võrtsjärves muutus piiratuks või isegi lakkas.

Allikalubja settimine on toimunud kogu holotseeni vältel, kuid on olnud mõnevõrra perioodilise iseloomuga. Allikalubja mineraalne koostis on väga vähe muutunud. Erivanuseliste lasundite setted on ühesuguse ja väga ühtlase mineraalse koostisega. Paleoklimaatiliste tingimuste selgitamiseks annab allikalubja

mineraalse koostise uurimine vähe materjali.

# THE MINERAL COMPOSITION AND AGE OF HOLOCENE FRESH-WATER CARBONATE SEDIMENTS IN SOUTHERN ESTONIA

E. Lõokene, K. Utsal

Summary

A review is given of the mode of occurrence, chemical, mineral and lithological composition and age of sediments of the alm deposit of Lake Võrtsjärv and the travertine deposits of Rõuge

(Võru District) and Toome Hill (Tartu).

The results of analysis of the sediments from two bore-holes (2 and 18) show that the alm of the Võrtsjärv deposit contains 39.5 (27.3—54.5) per cent of CaO and 1.1 (0.9—1.4) per cent of MgO. The travertine from the Toome deposit contains 53.6 (52.0—54.3) per cent of CaO and about 0.1—0.4 per cent of MgO.

The mineral composition of the sediments investigated was

determined by means of X-ray analysis.

The mineral composition of relatively pure alm includes 91.9 (74.0—98.0) per cent of calcite, 1.1 (0.0—11.0) per cent of dolomite and 6.2 (1.2—25.0) per cent of quartz. Mica, chlorite, kaolinite and feldspar are represented in the calcareous sediments in small amounts as mineral impurities (Figs. 5, 6, and 7).

The travertine consists almost fully of well-crystallized calcite (Fig. 8). Very small amounts of laminated quartz and kaolinite are present. The content of amorphous or very slightly crystalli-

zed iron-hydroxide is quite great in some places (Fig. 9).

The alm is a mellow laminated sediment containing abundant organic material. The content of organic material and clastic

impurities is higher in the upper and lower parts of the deposit. Crystallites of calcite are united into small aggregates. There is no petrified alm. The travertine is more cemented and more coarse-

grained as compared with alm.

The genesis of the calcareous sediments in Lake Võrtsjärv began in the Pre-Boreal phase already and continued till the Sub-Boreal phase. In the Sub-Boreal phase the sedimentation of the alm was relieved by the deposition of organic sapropel (Figs. 1 and 2). The rate of deposition has been somewhat different in the different parts of the lake. In the Boreal phase the rate of deposition was about 0.20—0.35 mm per year and in the Atlantic phase it was about 0.36-0.50 mm per year.

The genesis of the Toome deposit began in the Boreal phase already and continued till the Atlantic phase (Fig. 3) The sedimentation of travertine in the Rouge deposit began on the boundary of Boreal and Atlantic phases and has continued up to the present (Fig. 4). The rate of deposition of travertine was in the Rouge deposit 1.5 mm per year in the Atlantic phase and later it was about 0.6-0.7 mm per year. Consequently, the rate of deposition of travertine in both the Boreal and the Atlantic phase exceeded the rate of deposition of the alm in Lake Vortsiärv 3-4 times.

The relative content of carbonates, organic material and clastic material in the alm deposit of Lake Vortsjärv is different in the vertical section. A certain relationship was found between the change of the composition of sediments and the evolution stages of Lake Võtrsjärv.

In the Pre-Boreal phase and perhaps also at the beginning of the Boreal phase after the recession of waters of the primeval Lake Vortsjärv, the mud with a relatively high content of carbonates and silty clay settled. In the carbonates deposited at that time dolomite dominates

Greater Lake Võrtsjärv, which was formed in the Boreal phase, was mainly fed by rivers flowing over the protrusion of Silurian carbonaceous rocks. Carbonates were transported abundantly into the lake basin both as solution and as suspension. Favourable conditions were formed for the sedimentation of carbonates and the formation of relatively pure alm began. In the Atlantic phase the sedimentation of alm continued and even became more intensive. It was probably caused by a warm and pluvial climate. In the Sub-Boreal phase the supply of water from the region of the protrusion of carbonatic rocks stopped and as a result of the influence of swamps and high moors the content of organic material hindering the sedimentation of carbonates increased and instead of the sedimentation of alm the organic mud began to settle. The chemical sedimentation of carbonates became limited or it even ceased.

The sedimentation of travertine has proceeded during all of the Holocene, but it has been of a somewhat periodical nature. The mineral composition of travertine has changed very slightly. The sediments from the deposits of different ages have a similar and very uniform minerogene composition. The investigation of the mineral composition of travertine provides few data about the paleoclimatic conditions.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

К. Утсал. О технике и методике исследования глинистых минералов рент-	
геновскими методами	3
K. Utsal. Savimineraalide röntgenograafilise uurimise tehnikast ja me-	
toodikast. Resümee	50
K. Utsal. About the Technique and Methods in the X-ray Investigation	
of Clay Minerals. Summary	51
Т. Кууспалу, В. Ванамб, К. Утсал. О минералогии коры выветривания	
кристаллического фундамента Эстонии	52
T. Kuuspalu, V. Vanamb, K. Utsal. Eesti aluskorra murenemis-	
kooriku mineraloogiast. Resümee	160
T. Kuuspalu, V. Vanamb, K. Utsal. About the Mineralogy of	
the Crust of Weathering of the Estonian Crystalline Basement.	
Summary	162
Э. Лыокене, К. Утсал. О минеральном составе и возрасте голоценовых	
пресноводных карбонатных пород в Южной Эстонии	164
E. Lõokene, K. Utsal. Holotseensete mageveeliste karbonaatsete	
setete mineraalsest koostisest ja vanusest Lõuna-Eestis. Resümee	190
E. Lõokene, K. Utsal. The Mineral Composition and Age of Holo-	
cene Fresh-Water Carbonate Sediments in Southern Estonia.	
Summaru	192

# О ТЕХНИКЕ И МЕТОДИКЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ РЕНТГЕНОВСКИМИ МЕТОДАМИ

#### К. Утсал

Ученые записки Тартуского гос. университета, вып. 286. Тарту, 1971, стр. 3—51.

За последние годы (1965—1970) в кабинете минералогии ТГУ проводились массовые исследования глинистых минералов современных осадков, терригенных и карбонатных пород и коры выветривания кристаллического фундамента Эстонии, других районов Советского Союза и некоторых зарубежных стран. Количество исследованных образцов по Эстонии превышает 4000 и из других мест около 3000.

На базе исследований излагается некоторый опыт автора, полученный при исследовании глинистых минералов разного возраста — от докембрийских до

современных.

Образцы для рентгенографического анализа были получены из разных геологических управлений и институтов в пределах Советского Союза, главным образом из разрезов буровых скважин, максимальной глубиной до 4807 м. Небольшие размеры и вес образцов (несколько граммов и меньше) обусловили необходимость выработать специальную методику подготовки образцов для рентгенографического анализа. Поэтому более подробно описывается методика и техника подготовки образцов для массовых исследований глинистых минералов дифрактометрическим методом. Довольно детально рассматривается порядок исследования образцов в зависимости от состава и качества глинистых минералов.

В исследованных нами образцах почти всегда преобладала гидрослюда. Второе место занимал каолинит. Поэтому более точно описывается методика количественного определения этих минералов. При анализе дифрактограмм для определения каолинита и хлорита глин использовали дополнительные способы, известные по литературе и проверенные автором на большом материале.

Большое внимание в статье уделяется вопросам техники безопасности при проведении рентгенографических исследований, автоматизации процессов работы, повышению производительности труда, обеспечивающей проведение как массовых исследований глинистых минералов, так и более точных определений.

Целью статьи является — внедрение в практику геологических работ рентеновских исследований и поэтому некоторые теоретические вопросы дифракции рентгеновских лучей изложены в упрощенном виде.

Рис. 21; библиография 29 наименований.

### О МИНЕРАЛОГИИ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФУНДАМЕНТА ЭСТОНИИ

### Т. Кууспалу, В. Ванамб, К. Утсал

Ученые записки Тартуского гос. университета, вып. 286, Тарту, 1971, стр. 52—163.

Рассматриваются вопросы распределения глинистых минералов и их генезис в коре выветривания кристаллического фундамента Эстонии. При помощи рентгенографического анализа здесь впервые найдены глинистые минералы: монтмориллонит-гидрослюда, монтмориллонит-хлорит, монтмориллонит, шамозит, хлорит, сепиолит, вермикулит и тальк. Ранее были известны каолинит и гидрослюда.

В отдельной части работы дается характеристика более детально изученных разрезов коры выветривания кристаллического фундамента. Разрезы коры выветривания по составу исходных пород разделены на 9 групп. При описании отдельных разрезов даются минералого-петрографическая характеристика исходных пород, количественные соотношения глинистых минералов и распределение их по профилю. В большинстве случаев в распределении глинистых минералов по разрезу отличается зональность; лучший пример в этом отноше-

нии представляет детально изученный разрез скв. Отепя.

Во второй части работы приводится рентгенографическая характеристика, микроскопические и макроскопические диагностические признаки и генезис названных глинистых минералов в коре выветривания кристаллического фундамента. В виде графического материала приводятся диаграммы количественных соотношений и естественных ассоциаций глинистых минералов, распределение глинистых минералов в зависимости от степени выветренности пород, а также характерные дифрактограммы. Кроме того, дается характеристика наложенных на выветривание процессов изменения глинистых минералов, таких как гидрослюдизация, шамозитизация и гидротермальные изменения. Таблиц — 15: рис. 40:

библиография — 21 наименование.

# МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И ВОЗРАСТ ГОЛОЦЕНОВЫХ ПРЕСНОВОДНЫХ КАРБОНАТНЫХ ОСАДКОВ В ЮЖНОЙ ЭСТОНИИ

Э. Лыокене, К. Утсал

Ученые записки Тартуского гос. университета, вып. 286, Тарту, 1971, стр. 164—194

Рассматриваются условия залегания, химический, минеральный и литологический составы и возраст залежи озерной извести оз. Выртсъярв и двух залежей известкового туфа в Южной Эстонии (залежи Рыуге и Тооме). В минеральном составе относительно чистой озерной извести находится кальцита 91,9 (74,0—98,0)%, доломита 1,1 (0,0—11,0)% и кварца 6,2 (1,2—25)%. В незначительном количестве встречается также слюда, хлорит, каолинит и полевой шпат. Известковый туф состоит почти только из кальцита. Послойно можно найти очень слабо окристаллизованную гидроокись железа.

Озерная известь в оз. Выртсъярв осаждалась от пребореальной до конца суббореальной климатической стадии. Самое интенсивное осаждение происходило в бореальную, особенно же в атлантическую климатическую стадию. Известковый туф осаждался на протяжении всего голоцена, различные залежи являются разновозрастными. Минеральный состав разновозрастной озерной извести несколько различается, но состав известкового туфа во времени не

Рис. 9; библиография — 16 наименований.

# **УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

### труды по геологии

- 1. (Уч. зап. ТГУ № 75). А. Рыымусокс. Академик Ф. Б. Шмидт основатель геологии Эстонии. А. Рыымусокс. Strophomenoidea ордовика и силура Эстонии 1. Род Sowerbyella Jones. А. Ораспыльд. Некоторые представители надсемейства Orthacea из верхнего ордовика Эстонии. Р. Мянниль. Новые представители рода Hoplocrinus из среднего ордовика Эстонии. Х. Тедер. О гермолюминесценции карбонатных пород верхнего ордовика Эстонии. Э. Лыокене. Геоморфология северной части Сакалаской возвышенности. К. Каяк. Геология долины реки Вяйке-Эмайыги.
- II. (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 вопросы литолого-минералогического анализа песчанс-алевритовых пород Прибалтики. Э. Лауенкрапча. К вопросу о методике исследования терригенной части каменноугольных отложений в пределах северо-западной части Польско-Литовской впадины. В. Василяуской свит девона Литвения минералогического состава швентойской 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. Зависимостьминералогического состава и закономерности его распределения от гранулометрии и фациального типа современных аллювиальных отложений (на примере р. Волги). Резолюция первого семинара минералогов Прибалтики.
- IV. (Уч. зап. ТГУ № 213). Е. Lõokeпe. Allikalubja levik ja iseloom Haanja kõrgustikul. — Е. Lõokeпe. Allikasetete levik ja iseloom Otepää kõrgustikul.
- V. (Уч. зап. ТГУ № 221). К. Утсал. О рентгенографическом исследовании глинистых минералов среднедевонских отложений Эстонии. К. Утсал. Исследование минерального состава поверхностей скольжения глинистых пород среднего девона Эстонской ССР с помощью дифрактометрического анализа. К. Утсал. Исследование микрослоистости глинистых пород дифрактометрическим методом. К. Утсал. Переоборудование стандартной рентгеновской камеры РКД-57,3 мм для изучения глинистых минералов. А. Лоог. О литологии песчано-алевритовой толщи пакерортского горизонта на полосе выхода.

### замеченные опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
25 1	14 сверху	J гидрослюда <sub>001</sub>	J каолинит <sub>001</sub>
	14 сверху	J гидрослюда <sub>001</sub>	J гидрослюда <sub>001</sub>
34	Рис. 17	кабине	кабинете
41	8 сверху	определениях	определителях
121	2 снизу	РДК-57,3	РКД-57,3
123	20 сверху	0001	0,001 mm

Заказ 2347.

Цена 1 руб. 30 коп.

