

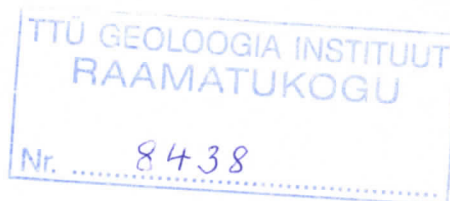
Tallinna Tehnikaülikool
Geoloogia Instituut
Mäeinstituut

**Eesti ja Läti paleosoilistest metabentoniitidest pärineva
sanidiini mineraloogilised uuringud**

Magistritöö

Toivo Kallaste

Juhendajad:
Jüri Nemliher, PhD
Tarmo Kiipli, geol.-min. kand.



Tallinn 2002

Sisukord

Resümee	3
Summary	3
Sissejuhatus	4
Metoodika	5
Rakendus	7
Tulemused	12
Arutelu	22
Kirjandus	23

EESTI JA LÄTI PALEOSOILISTEST METABENTONIITIDEST PÄRINEVA SANIDIINI MINERALOOGILISED UURINGUD

Resümee

Käesolevas magistritöös on esitatud autori poolt välja töötatud metoodika sette kivimite vulkano-geensetes kihtides (metabentoniitides) leiduva sanidiini uurimiseks röntgendifraktomeetria abil. Esitatakse üldotstarbelise tarkvara (MathCad 2000) baasil koostatud programmi tekst difraktogrammide matemaatiliseks töötlemiseks. Leiti, et püroklastilise sanidiini koostise alusel on võimalik samaaegseid kihte erinevates kohtades/puuraukudes ära tunda. Meetodi rakendamise põhitulemuseks on metabentoniitide faatsiesteüleste korrelatsioonide tabel.

MINERALOGICAL STUDIES OF SANIDINE FROM ESTONIAN AND LATVIAN PALAEOZOIC METHA- BENTONITES

Summary

In this work the original method of XRD patterns treatment, developed by author, described as being designed for studies of sanidines from metabentonites. The calculation basis is presented as programmed text, based on general software MathCad 2000. By application of XRD patterns treatment model, it is became evident that the isochronic layers can be recognized in different places/boreholes. As the main result of application of method, the over-facies correlation of metabentonites is presented.

Sissejuhatus

Metabentoniidide (bentoniidide, K–bentoniidide, siinkohal lühendatud MB) mineraloogia ning kemism on viimaste aastate jooksul olnud autori huviorbiidis (Kiipli et al., 2000b – artikkel 1; 2000b,c; Kiipli et al., 1997, 1999a, b; 2001, käsikiri 2). Läbiviidud tööde tulemusena on selgunud, et MB leiduva vulkanogeense (püroklastilise) K–Na sanidiini omadused on kihiti varieeruvad, selle mineraali koostis väljendab vulkaanipurske/tuhasaju individuaalsust ning võimaldab samaaegseid MB kihte ära tunda. Seega on MB mineraloogia alusel võimalik edukalt läbi viia stratigraafilist korrelatsiooni (artikkel 1, käsikiri 2).

Vaatamata K–Na sanidiini omadustel põhineva korrelatsiooni edukale rakendamisele on teadusartiklite piiratud mahu juures siiski raske esitada kõiki meetoodilisi probleeme. Autori poolt välja töötatud K–Na sanidiini röntgendifraktogrammide matemaatilise töötlemise – konvolutsiooni – meetoodilised aspektid on seetõttu jäänud stratigraafiliste, litoloogiliste jt. probleemide varju. Läbiviidud uuringutele baseeruv üldgeoloogiline info on siinkohal esitatud lisatud artiklites.

Käesolevas töös on põhirõhk pandud MB mineraloogia uurimise röntgendifraktomeetrilisele meetoodikale (2 ptk.), kirjeldatud on kvartsi-sanidiini reflekside sobitusmeetodi algoritmi (3. ptk.) ning selle rakendamisel saadud tulemusi (4. ptk.). Magistritöös esitatud meetoodika rakendamisel saadud stratigraafilisi väljundeid illustreerivad lisatud artikkel ning trükis olev käsikiri.

Metoodika

Proovide saamise ning töötlemise üldisem metoodika on esitatud lisatud artiklis (Kiipli et al., 2000b) ning trüki olevas käsikirjas (Kiipli & Kallaste 2002, in press). Uuritud Eesti ja Läti paleosoilised MB kihid erinevad mineraalse koostise poolest ümbriskivimist väga kontrastselt. Vulkaanilise tuha baasil (mitte tuhast, sest ainevahetus ümbritseva keskkonnaga on kindlasti toimunud) on tekkinud erinevas vahekorras kuni kolm MB kihi põhimineraali: segakihiline illiit-smektiit, autigeenne kaaliumpäevakivi, kaoliniit. Püroklastilise sanidiini uurimist segab autigeenne päevakivikomponent olulisel määral. Kui selle sisaldus MB kihis ületab 60–70%, siis ei saa kivimit ultraheliga disperseerida (nn. kõvad kihid) ja püroklastilisi teri separeerida, ka väiksema sisalduse korral (disperseeritav kivim) jääb ta sageli terafraktsiooni (s.o. $>0,04$ mm) domineerivaks komponendiks. Analüüsitavas difraktogrammi nurkvahemikus ($23,5\text{--}26,0^\circ 2\theta$) paikneb püroklastilise K-Na sanidiini refleksi sellisel juhul tugeva K-sanidiini refleksi jalamil, selle mõõtmiseks kõverate sobitusmeetodil on vaja profiilifunktsiooni, mis maksimaalse täpsusega kirjeldaks refleksi nõlva tegelikku kuju. Olukorda komplitseerib aparatuurse funktsiooni asümmeetrilisus nende küllalt väikeste difraktsiooninurkade korral ja K-sanidiiniga peaaegu kattuv kvartsi 100 refleksi.

Nende raskuste ületamiseks on autor edasi arendanud kõverate sobitamise meetodit, mis realiseeriti MathCad 2000 vahenditega, programmi tekst on lisatud käesolevale tööle koos kommentaaridega (vt. järgmine ptk.). Selles rakenduses sobitatakse mõõdetud difraktogrammiga tipu profiilifunktsiooni ja aparatuurse funktsiooni konvolutsioon, seega saame tulemusena uuritavat mineraali iseloomustava refleksi kuju ilma aparatuurse laienemiseta. Aparatuurse funktsioonina kasutati puhta kvartsi 100 refleksi. Pegmatiidi kvarts jahvatati kuulveskis, separeeriti 0,01 mm fraktsioon, töödeldi soolhappega veskest pärit raua eemaldamiseks ja K-hüdroksiidiga terade defektiderohke pinnakihi lahustamiseks, kuumutati 7 tundi 800°C juures, prepareeriti ilma täiendava peenestuseta ja mõõdeti samal viisil kui proove. Refleksi laiuse vähenemine eritöötlemise tulemusena oli märgatav võrreldes käsitsi uhmris peenestatud pulbriga.

Konvolutsiooni arvutamiseks kasutati kiire Fourier teisenduse algoritmi, mis võimaldas mahukad arvutused ühe difraktogrammi töötlemiseks teostada kaasaegse personaalarvutiga umbes 10 minutiga. Praktilises töös osutus otstarbekaks seada koonduvustolerantsi (convergence tolerance) väärtuseks 0,01 ja teha mitu sobitustsüklit, kuni hälvete ruutude summa enam märkimiväärselt ei kahanenud. Arvutusmahukas konvolutsiooni sobitamine on täpsem võrreldes kiirema dekonvolutsioonimeetodiga, sest viimasega kaasnev kõrgsagedusliku müra silumine moonutab refleksi kuju.

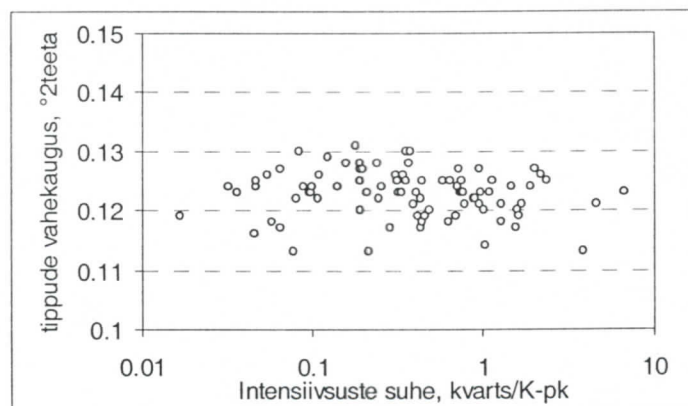
MB terafraktsiooni difraktogrammi nurkvahemikku ($23,5\text{--}26,0^\circ 2\theta$) modelleeriti 3 või 4 sümmeetrilise Pearson VII tüüpi profiilifunktsiooniga (kvarts, K-sanidiin ja püroklastilise K-Na sanidiini 1 kuni 2 komponenti). Kuna kasutatud mudelis kirjeldab profiilifunktsioon mineraali puhast refleksi, mille laienemine on põhjustatud vaid kristallvõre mikrodeformatsioonidest ja kristalliitide väikestest mõõtmetest, siis on sümmeetrilise profiilifunktsiooni kasutamine põhjendatud püsiva koostisega mineraalfaasidel (kvarts), kuid ka autigeense K-sanidiini refleksi osutus sümmeetriliseks. Püroklastilise sanidiini refleksi on sageli keerukama kujuga, selle modelleerimiseks katsetati mitmeid variante, kuid märkimisväärselt paremust kahe sümmeetrilise kelluka summaga võrreldes ei saavutatud. Nimetatud mudel sobis hästi kõigile uuritud metabentonitidele, tekkis isegi kahtlus, et tegemist võib olla reaalsete komponentidega. Lihtsamatel juhtudel on püroklastilise sanidiini refleksi kirjeldatav ühe sümmeetrilise profiilifunktsiooniga.

Korreleerimise aspektist osutus kõige stabiilsemaks näitajaks püroklastilise sanidiini refleksi põhikomponendi asukoha järgi arvutatud Na sisaldus, teise olulise parameetrina kasutati põhikomponendi laiust. Näiteks 6. ja 7. kihi (vt. tabel 1, Artikkel 2) eristamise kriteeriumiks on tipu laius. Teise komponendi parameetrid on enamasti hajuvad, samuti ka komponentide

intensiivsuste proportsioon, kuid ka need näitajad on abiks MB kihtide korreleerimisel. Püroklastilise sanidiini meetod töötab ka ümbriskivimi lisandiga proovidel, sest viimases see komponent puudub. Püroklastilise sanidiini ja kvartsi suhe MB terafraktsioonis on korreleeritud kihtides sarnane, enamusel juhtudel ei ületa erinevus kahte korda. Kvartsi osatähtsus on tavaliselt mõnevõrra suurem sügavaveelises keskkonnas kujunenud MB kihtides. Siiski ei ole nimetatud suhe korreleerimise aspektist eriti väärtuslik, sest esineb ka suuri lahknevusi, eriti Adavere lademe ülemise poole MB kihtides, kus esineb ussikäike ja vulkanogeenne materjal on kohati ümbriskivimiga segunenud. MB kihti iseloomustab ka biotiidi hulk terafraktsioonis, mis kõigub nullist domineeriva mineraalini. Biotiidi hulka hinnati kvalitatiivselt binokulaari all. MB korrelatsioonide tabeli (tabel 1, Artikkel 2) koostamisel arvestati kõiki ülaltoodud momente ja immobiilsete elementide mõõtmistulemusi.

Peamise karakteristikku, püroklastilise sanidiini refleksi põhikomponendi asukohta, mõõtmise täpsus on hea terava tipu korral, kuid väheneb tipu laiuse suurenedes. MB kihte, kus püroklastiline sanidiin on väga madala kristalliinsusega ja ilmutab end difraktogrammil vaid autigeense kaaliumpäevakivi refleksi sabana (vt. 4. ptk.), ei võimalda kirjeldatud meetod teistest samatüübilistest eristada. Need on kõvad, valdavalt autigeensest kaaliumpäevakivist koosnevad kihid, püroklastilist sanidiini saab mõningal määral rikastada vaid Ohessaare ja Aizpute savikamates proovides. Väga laia refleksi ehk saba kuju ja pikkus on kihiti muutlik, selgemalt väljendub see Ohessaare ja Aizpute proovidel, kuid korreleerida neid siiski ei õnnestunud. Võimalikud korrelatsioonid on välja pakutud sobivate sügavuste alusel.

Mõõtmistulemuste töötlemisel saadud kvartsi ja K-sanidiini reflekside vahekaugus difraktogrammil osutus vähemuutlikuks (vt. joonis 1), keskmiselt $0,123^{\circ}2\theta$ (standardhälve $0,004^{\circ}2\theta$).



Joonis 1. Kvartsi ja K-sanidiini reflekside vahekaugus võrrelduna nende intensiivsuste suhtega.

See näitab kõverate sobitamise mudeli (arvutatud refleksi kuju) head vastavust tegelikkusele. Näiteks kvartsi väiksema osatähtsuse korral ei ilmne mõõdetud kõveral mingeid märke kahest refleksist, kvartsi tipp ilmneb alles töötlemisega ja täpselt õigel kohal (vt. 4. ptk.). Väga väikese kvartsilisandi korral tippude vahekaugus fikseeriti (vt. 3. ptk. – piirang sobitamisel).

Teisest küljest näitab tippude konstantne vahekaugus kaaliumpäevakivi kristallstruktuuri ühetaolisust erinevates MB kihtides. Võttes aluseks kvartsi $d_{100} = 4,255 \text{ \AA}$, saame päevakivi $d_{201} = 4,234 \text{ \AA}$, mis langeb kokku Orville (1967) mõõdetud puhta K-sanidiini vastava väärtusega, seetõttu oli võimalik K-päevakivi kasutamine sisemise standardina. Analüüsitud MB kihtides esineva kaaliumpäevakivi osutumine rea äärelisemeks on kooskõlas kirjanduse andmetega autigeense päevakivi kohta (Kastner, 1979, Spötl, 1996, Harper, 1994, Woodard, 1971). Autigeense K-päevakivi Si/Al korrastatus võib olla väga erinev, sanidiinist mikrokliinini (Kastner, 1979). Analüüsitud MB kihtide K-päevakivi on monokliinne, autori varasemad katsed Si/Al korrastatuse täpsemaks mõõtmiseks 060 ja 204 reflekside vahekauguse meetodil andsid tulemuseks sanidiini

ja ortoklassi vahepealse struktuuritüübi. See tulemus vajab täpsustamist, sest osutatakse autigeense K-sanidiini anomaalsetele võreparameetritele (Wright & Stewart, 1968), mille tõttu Si/Al korrastatuse mõõtmise lihtsustatud meetod võib anda nihutatud tulemuse.

Rakendus

Sanidiini omaduste uurimiseks kasutati mõõdetud refleksidele sobitatud profiilifunktsioonide ja aparatuurse funktsiooni konvolutsiooni. Rakendus on programmeeritud kasutades MathCad 2000 keskkonda. Järgnevalt on esitatud Aispute 946.9 MB difraktogrammi töötlemise näide koos kommentaaridega. Väljatrükk on esitatud lk. 10.

$i := 0..255$ punktiloendaja (kiire Fourier teisenduse algoritm nõuab 2^m punkti, antud juhul $m=8$)

$j := 0..128$ Fourier kordajate loendaja (nende hulk on $1+2^{m-1}$)

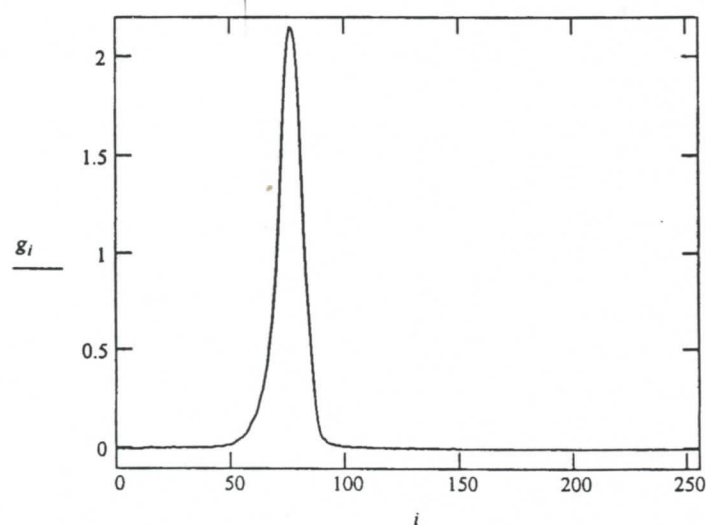
$psf(p,t) := p_0 \cdot \left[1 + \left(\frac{p_1 - t}{p_2} \right)^2 \right]^{-p_3}$ profiilifunktsiooni defineerimine
(4-parameetriline sümmeetriline Pearson VII tüüpi profiil)

$g :=$  D:\..Q800a.hz1 aparatuurse funktsiooni (kvartsi refleksi) lugemine)

$g_i := \begin{cases} \frac{g_i - 200}{10000} & \text{if } i < 151 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$ aparatuurse funktsiooni formeerimine
(fooni lahutamine graafiku alusel)

$s_j := \exp(1.4\pi \cdot j \cdot i)$ nihkekordajad, siin on i imaginaarühik

$sg := \overrightarrow{fft(g) \cdot s}$ aparatuurse funktsiooni Fourier kordajad



aparatuurne funktsioon
(kvartsi 4.255 Å refleks)

$dat :=$


D:\..lap9469s2.hz1

proovi difraktogrammi lugemine

$pos1 := 20$ $pos2 := 180$

fooni arvutamise vahemike keskpunktid

$$bg1 := \frac{1}{21} \cdot \sum_{k=pos1-10}^{pos1+10} dat_k$$

esimese fooni arvutamine

$bg1 = 388.048$

$$bg2 := \frac{1}{21} \cdot \sum_{k=pos2-10}^{pos2+10} dat_k$$

teise fooni arvutamine

$bg2 = 356.905$

$$bg_i := bg1 + \frac{(bg2 - bg1) \cdot (i - pos1)}{pos2 - pos1}$$

fooni (kaldsirge) väärtused kõigis punktides

$$dat_i := \begin{cases} \frac{(dat_i - bg_i)}{15} & \text{if } pos1 < i < pos2 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

möödetud difraktogrammist (impulsside arv mõõtepunktis) lahutatakse foon ja jagatakse mõõteajaga, otsad nullitakse

$$InPar := \begin{pmatrix} 252 & 96.7 & 15 & 17 \\ 75.24 & 87.47 & 113 & 131 \\ 1.65 & 9.5 & 12 & 13 \\ 1.58 & 1.5 & 1.5 & 2 \end{pmatrix}$$

algparameetrite maatriks (veerus on ühe refleksi parameetrid), mille muutmisega tehakse käsitsi kõverate graafiline algsobitus.

$$h_i := \sum_{m=0}^3 p_{sf}(InPar^{(m)}, i)$$

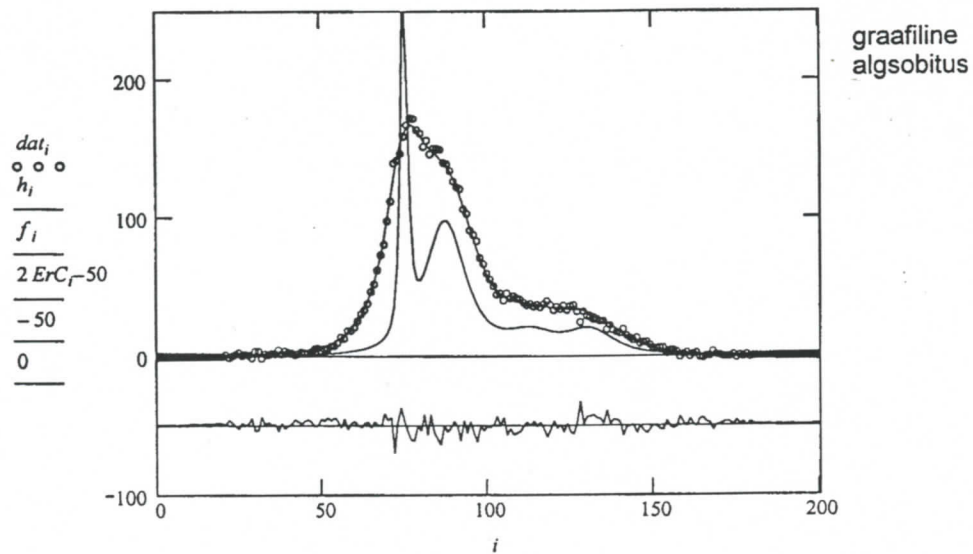
nelja refleksi summaarne kõver arvutatakse algparameetrite ja eelnevalt defineeritud profiilifunktsiooni alusel.

$$f := \overrightarrow{\text{ifft}(\text{fft}(h) \cdot sg)}$$

reflekside summa ja aparatuurse funktsiooni konvolutsioon, mida sobitatakse möödetud difraktogrammiga.

$ErC := f - dat$

veakõver



$OF(InPar) :=$ for $i \in 0..255$
 $h_i \leftarrow \sum_{m=0}^3 psf(InPar^{(m)}, i)$
 $f \leftarrow \text{ifft}(\overrightarrow{\text{fft}(h) \cdot sg})$
 $\sum_{k=pos1}^{pos2} (dat_k - f_k)^2$
objektfunktsioon (hävete ruutude summa), mille miinimumi otsitakse

$OF(InPar) = 944.677$

objektfunktsiooni väärtus algsobituse hindamiseks

Given

esimese sobitusbloki algus

$InPar_{3,2} = 1.5 \quad InPar_{3,3} < 2$

piirangud parameetritele (kasutati harva)

$InPar_{1,1} - InPar_{1,0} = 12.3$

$par := \text{Minimize}(OF, InPar)$

minimiseerimisfunktsioon

$OF(par) = 778.81$

objektfunktsiooni väärtus pärast esimest sobitustsükli

Given

teine sobitustsükkel

$par_{3,2} = 1.5 \quad par_{3,3} < 2$

$par_{1,1} - par_{1,0} = 12.3$

$par := \text{Minimize}(OF, par)$

$OF(par) = 766.502$

objektfunktsiooni väärtus pärast teist sobitustsükli

Uuritava proovi karakteristikute arvutamine

$$\lambda := 1.788965$$

Co $K\alpha_1$ lainepikkus

$$d(\theta) := \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\left(\frac{\theta \cdot \pi}{180}\right)}$$

Bragg'i valem

$$\theta(d) := \frac{180}{\pi} \arcsin\left(\frac{\lambda}{2 \cdot d}\right)$$

$$m := 0..3$$

tippude loendaja

$$\theta_{qm} := \theta(4.255) + 0.005 \cdot (par_{1,m} - par_{1,0})$$

tippude difraktsiooninurkade ja d-väärtuste arvutamine kvartsi 4.255 Å refleksi baasil

$$dq_m := d(\theta_{qm})$$

$$\theta_{sm} := \theta(4.234) + 0.005 \cdot (par_{1,m} - par_{1,1})$$

tippude difraktsiooninurkade ja d-väärtuste arvutamine kaaliumsanidiini 4.234 Å refleksi baasil

$$ds_m := d(\theta_{sm})$$

$$\Delta := 0.01 \cdot (par_{1,1} - par_{1,0})$$

kvartsi ja kaaliumsanidiini tippude vahekaugus ($^{\circ}2\theta$)

$$Na(d) := \frac{(4.234 - d)}{0.2}$$

Naatiumi moolprotsendi arvutusvalem sanidiini refleksi nihke järgi (puhta kaaliumsanidiini korral 4.234 Å, albiidil 0.2 Å võrra väiksem)

$$h_{i,m} := psf(par^{(m)}, i)$$

sobitatud refleksid (256 x 4 maatriks) graafilise esituse jaoks

$$h_sum_i := \sum (h^T)^{(i)}$$

4 refleksi summa

$$f := \text{ifft}(\overrightarrow{\text{fft}(h_sum) \cdot sg})$$

4 refleksi summa ja aparatuurse funktsiooni konvolutsioon (graafikule)

$$ErC := dat - f$$

veakõver (graafikule)

$$int_m := 0.01 \int_{par_{1,m}-100}^{par_{1,m}+100} psf(par^{(m)}, t) dt$$

reflekside integraalsed intensiivsused nurkvahemikus 2 kraadi

$$ibr_m := \frac{int_m}{par_{0,m}}$$

reflekside integraalsed laiused

AP9469s2.HZ1

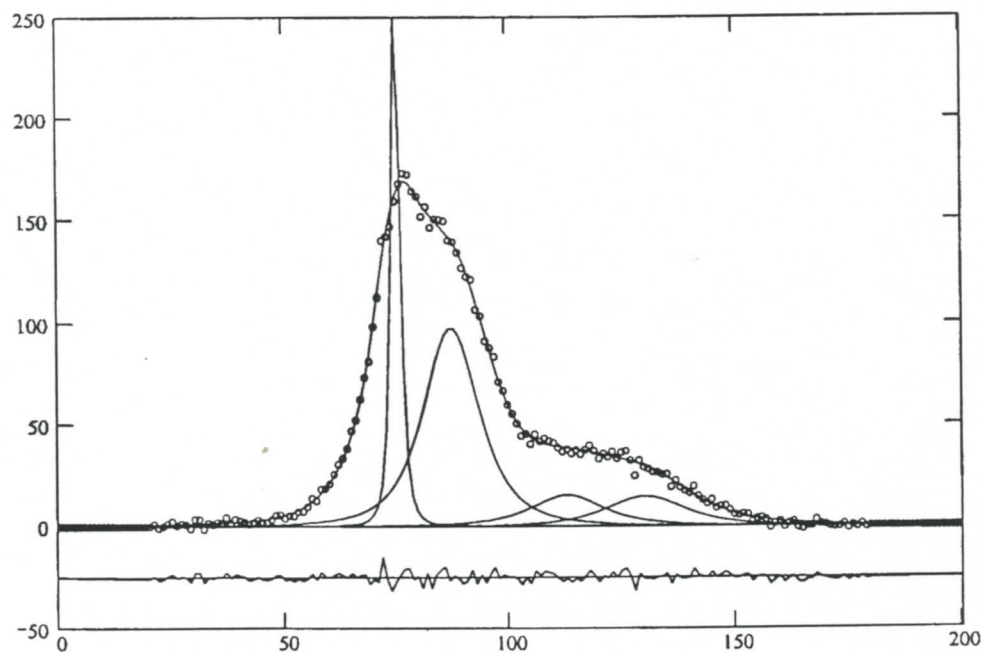
Aispute 946,9 MB(püritne) terafr.

$$par = \begin{pmatrix} 259.563 & 97.43 & 15.214 & 14.453 \\ 75.267 & 87.513 & 113.008 & 130.28 \\ 1.619 & 10.339 & 12.27 & 16.129 \\ 1.579 & 1.712 & 1.5 & 2 \end{pmatrix} \quad \Delta = 0.122 \quad OF(par) = 766.502$$

$$int = \begin{pmatrix} 8.023 \\ 17.9 \\ 3.706 \\ 3.656 \end{pmatrix} \quad \frac{int}{int_0} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2.231 \\ 0.462 \\ 0.456 \end{pmatrix} \quad ibr = \begin{pmatrix} 0.031 \\ 0.184 \\ 0.244 \\ 0.253 \end{pmatrix}$$

$$2\theta q = \begin{pmatrix} 24.27 \\ 24.393 \\ 24.648 \\ 24.821 \end{pmatrix} \quad dq = \begin{pmatrix} 4.255 \\ 4.234 \\ 4.191 \\ 4.162 \end{pmatrix} \quad \begin{aligned} Na(dq_1) &= 0.02\% \\ Na(dq_2) &= 21.584\% \\ Na(dq_3) &= 35.94\% \end{aligned}$$

$$2\theta s = \begin{pmatrix} 24.27 \\ 24.393 \\ 24.648 \\ 24.82 \end{pmatrix} \quad ds = \begin{pmatrix} 4.255 \\ 4.234 \\ 4.191 \\ 4.162 \end{pmatrix} \quad \begin{aligned} Na(ds_2) &= 21.564\% \\ Na(ds_3) &= 35.92\% \end{aligned}$$



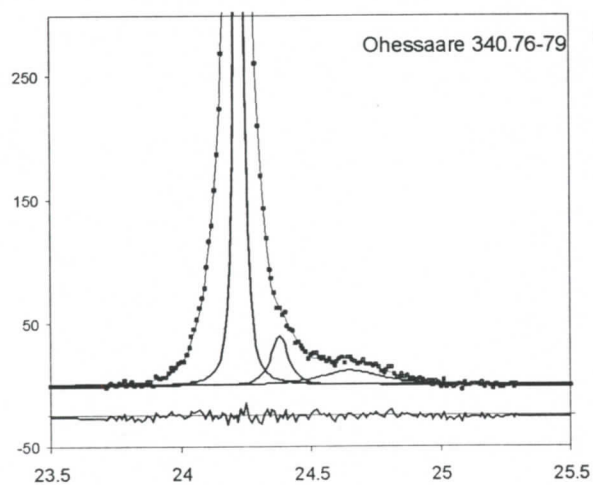
Tulemused

Käesolevas töös esitatud meetodiliste lahenduste põhitulemiuseks on allpool esitatud korrelatsioonitabel. Lisaks tuuakse igast kihist paarikaupa esindajad koos töötlemisel ilmutatud kõveratega.

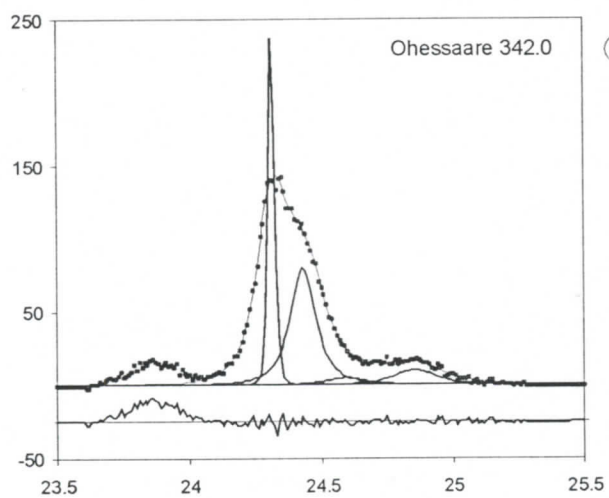
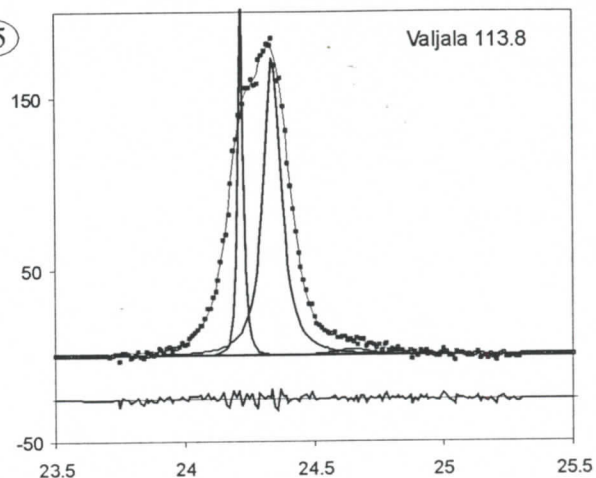
No	Kirikuküla	Viirelaid	Lõetsa	Pahapilli	Valjala	Mustjala	Nässu-maa	Viki	Tehumardi	Kaugatuma	Ohessaare	Aizpute	Pyroclastic K-Na-sandine, main component parameters	
													NaAlSi ₃ O ₈ mol%	peak width, °2θ
25					113.80						340.76		much of biotite & quartz, little sanidine	
24								115.02		236.90	342.08	917.10	35.2-35.8	0.19-0.34
23				20.85	119.80			121.03		243.20	345.83	925.80	38-40	0.25-0.35
22a						69.80		131.10		256.00	351.72	931.80	36.2-37.8	0.08-0.12
22	12.59					82.08	199.70	145.75	163.91	258.90	359.31		very wide reflection	
20	15.80	65.90	44.40	40.30			200.70	147.50			361.30		45.2-46.3	0.12-0.20
19								148.00		261.10	361.70	938.00	42.0-42.8	0.18-0.27
18	17.20					85.40		148.80	165.90		362.23	941.35	very wide reflection	
17	17.85	66.60	45.10			85.79	201.80	149.40	166.70	261.50	362.46		45.7-46.4	0.05-0.09
		67.75						151.80		263.10	364.76	943.90	very wide reflection	
16		68.30	47.20	45.20							365.08	946.90	very wide reflection	
14				46.20				152.10				950.10	very wide reflection	
										264.80	367.39	951.20	45.0-45.8	0.12-0.17
12	28.25			51.50		94.00		156.80	170.30	264.90	367.60	951.70	very wide reflection	
											369.12	953.99	45.5	0.09
11a		76.45									369.72		22.6	0.05
11		76.70	56.80	61.70		105.95	219.40	169.60		267.00	369.75	954.20	22.9-23.3	0.04-0.06
9		77.60	57.70	64.60		109.63		171.95		267.10			much of biotite & quartz, little sanidine	
8		78.11		65.65	153.40			173.10	184.03		369.98	957.10	38.7-40.3	0.10-0.16
7		78.20				111.95		174.40	185.10	267.20		957.75	25.8-26.7	0.07-0.10
6		78.48		67.00				175.55	185.80		370.09		25.5-26.2	0.25-0.30
5		79.13		68.50					186.70		370.44		20.5-24.1	0.30-0.34
4a		79.38						178.80	187.65		370.63	960.20	28.1-28.8	0.07-0.08
4									188.10			958.25	40.1-40.6	0.17-0.19
3a						117.80			190.30	268.60			24.5-25.3	0.05-0.11
3								181.80					very wide reflection	
2				72.20				182.30	191.95		370.77		45.2-47.6	0.12-0.17
1								184.35				963.80	very wide reflection	
0	38.16	85.00	66.00	78.35	165.40	124.70	235.10	185.10	193.70	269.60		964.40	20.7-21.5	0.05-0.09

Poolpaksum kirjast on esitatud uuritud kihtide sandiin;
mikroelementide alusel korreleeritud kihid on tavalises kirjast
Väiksem kiri - oletatavad korrelatsioonid

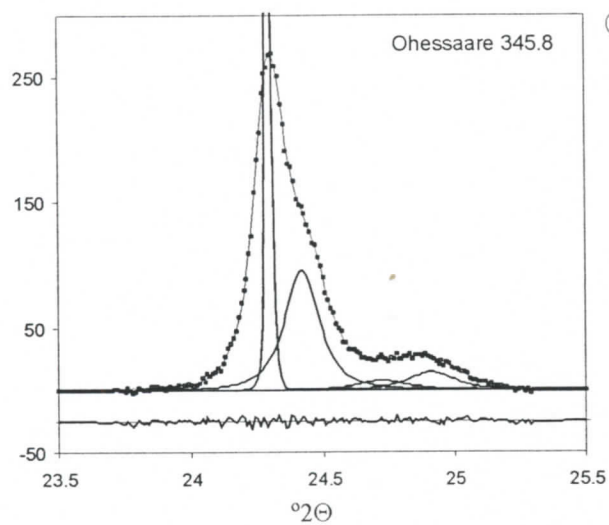
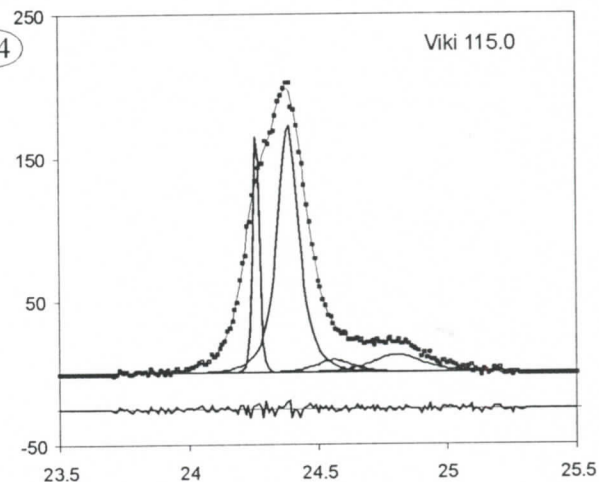
Number ovaali sees vastab korreleeritud paaride kihinumbrit tabelis leheküljel 11. Number sobitatud tipu kohal vastab $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ mol% vulkaanilise K-Na sandiini põhikomponendis.



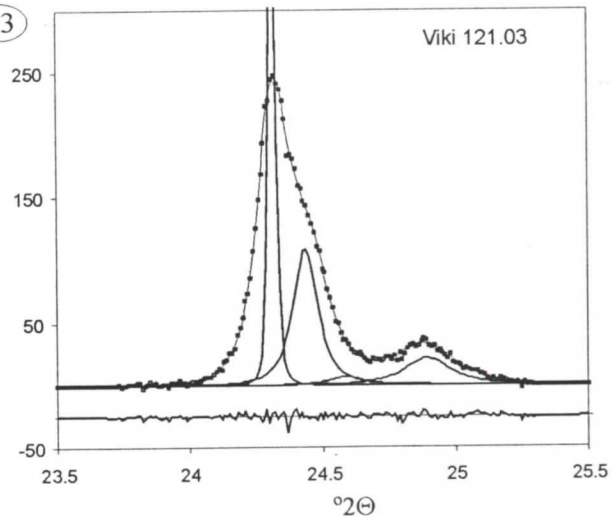
25



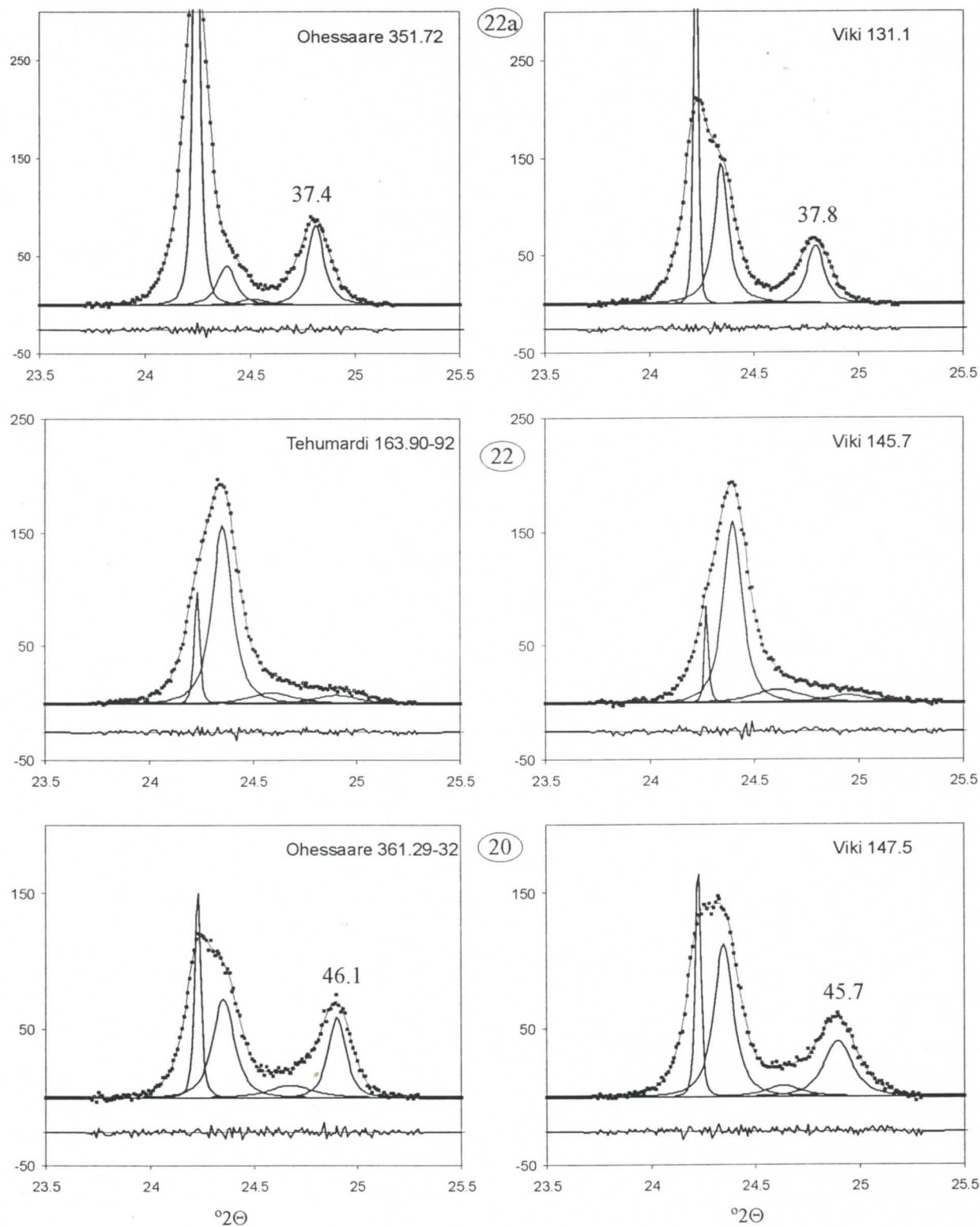
24



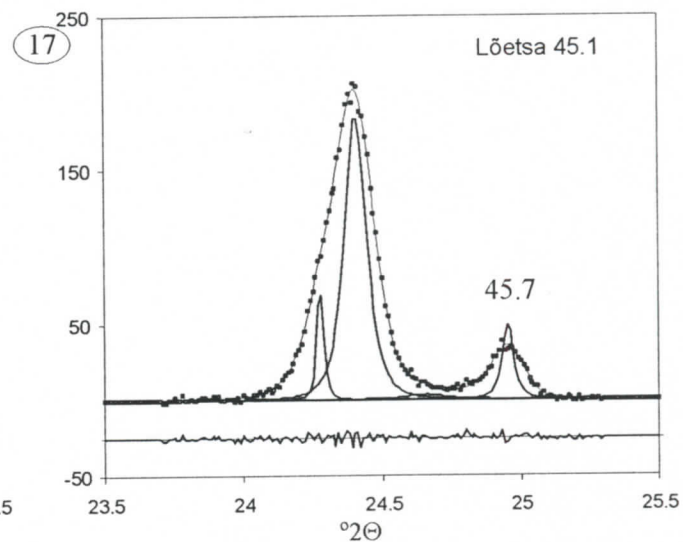
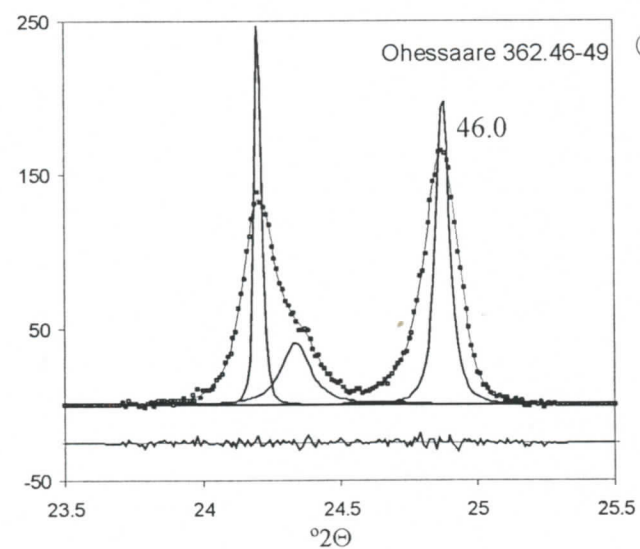
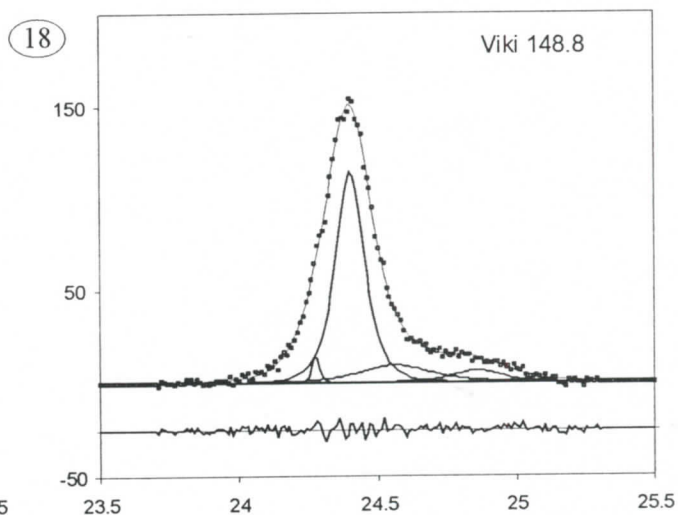
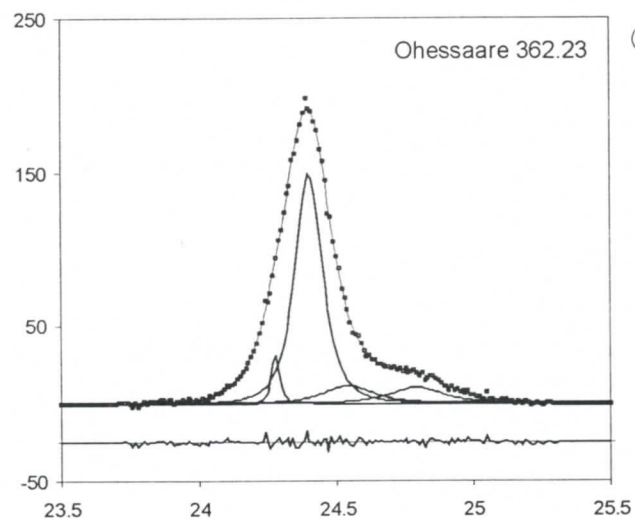
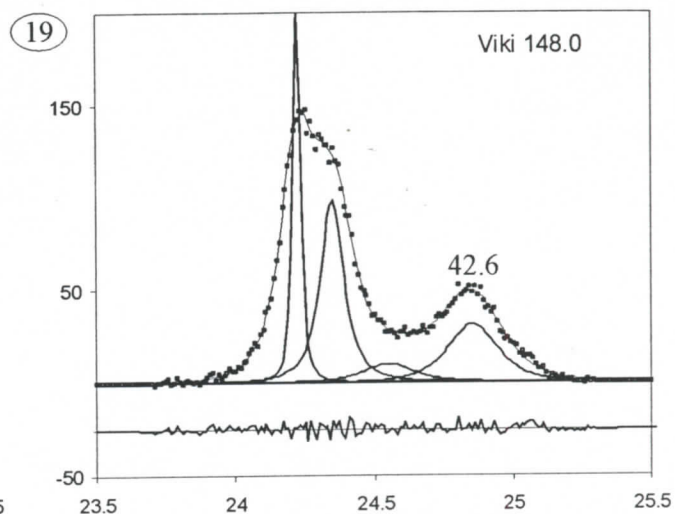
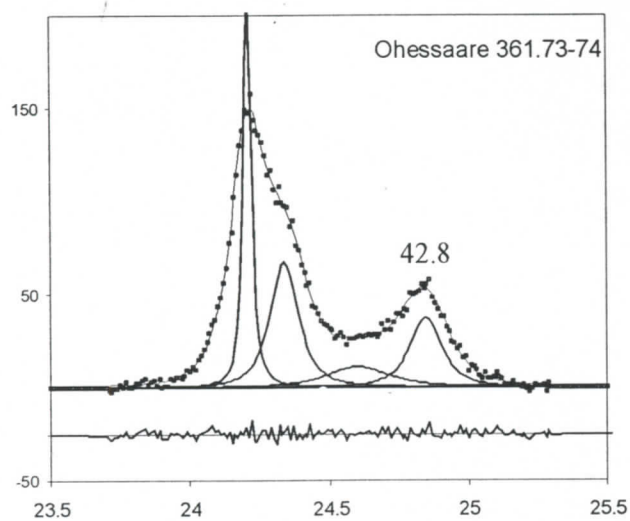
23



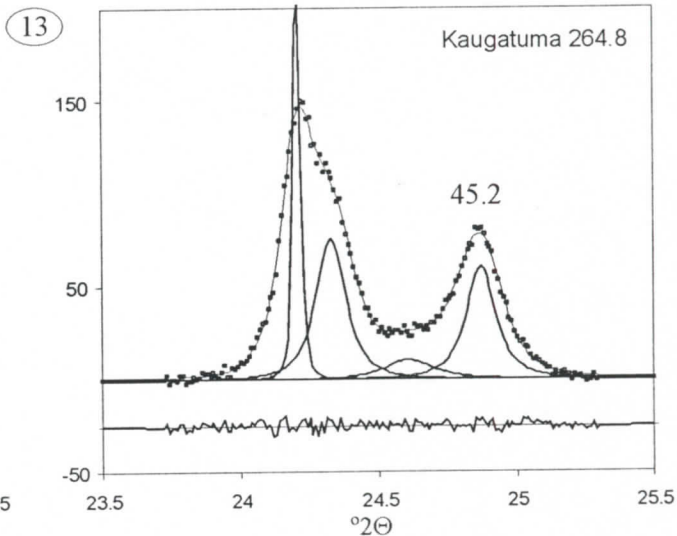
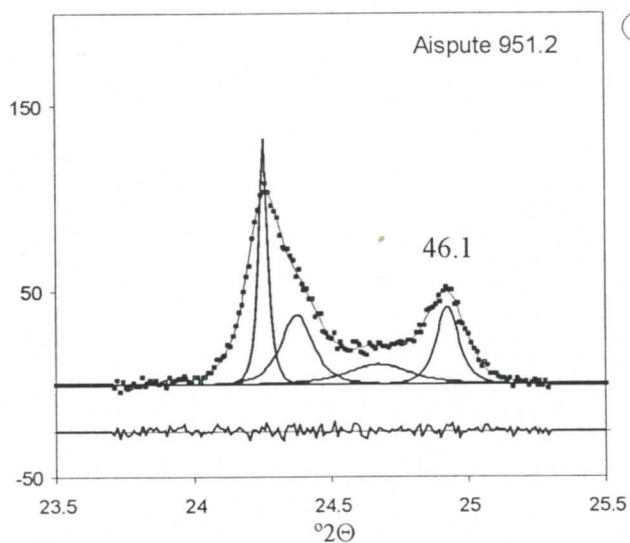
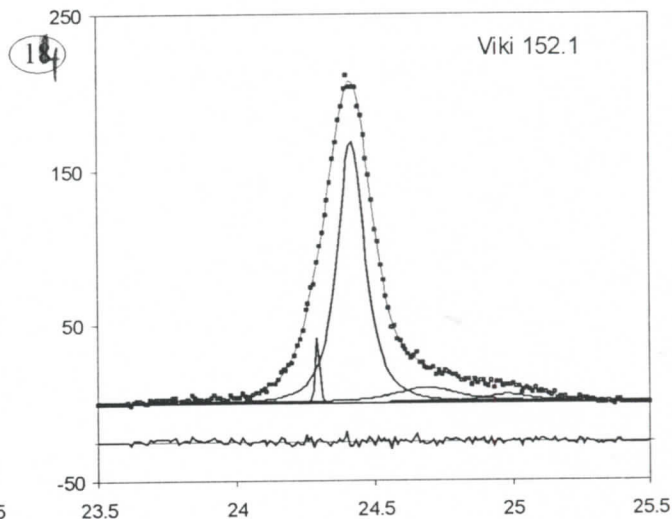
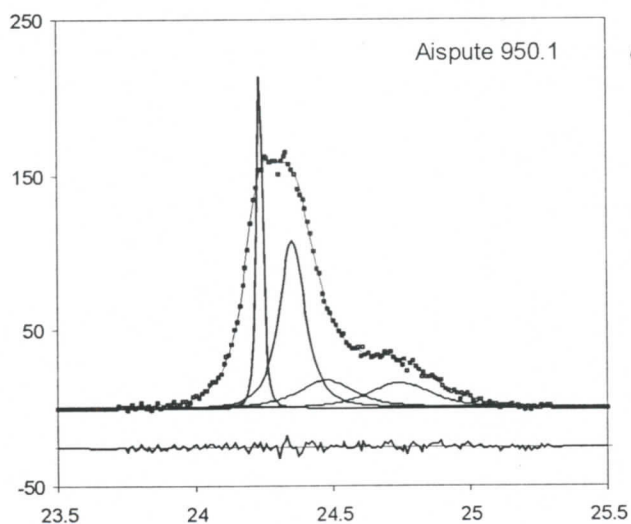
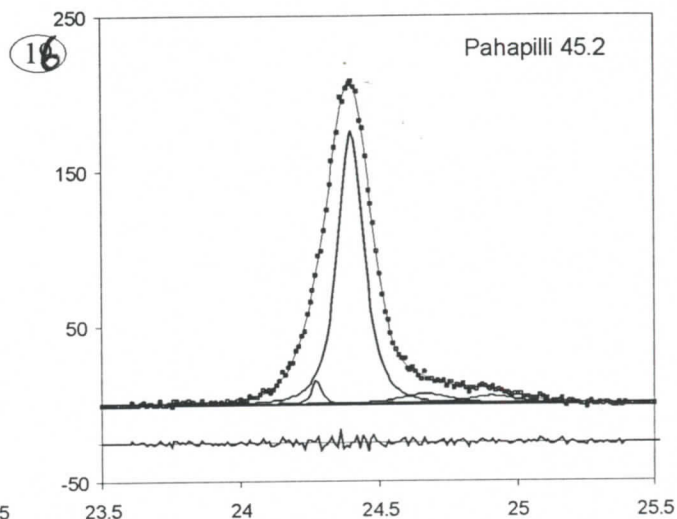
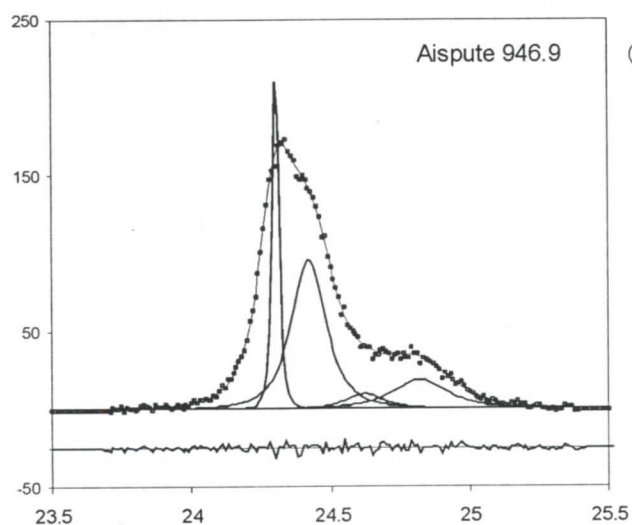
Number ovaali sees vastab korreleeritud paaride kihinumbril tabelis leheküljel 11. Number sobitatud tipu kohal vastab $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ mol% vulkaanilise K-Na sanidiini põhikomponendis.



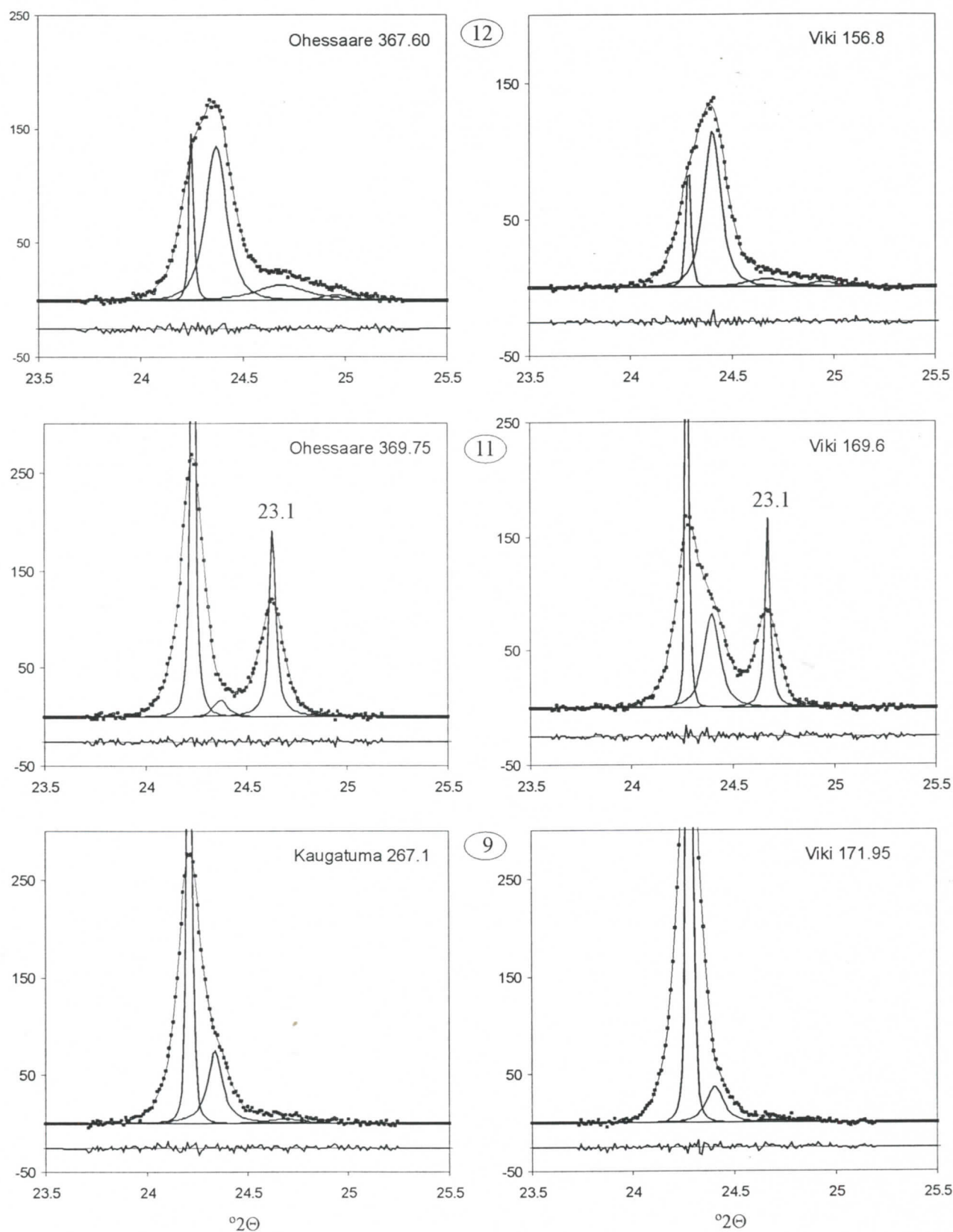
Number ovaali sees vastab korreleeritud paaride kihinumbrit tabelis leheküljel 11. Number sobitatud tipu kohal vastab $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ mol% vulkaanilise K-Na sandiini põhikomponendis.



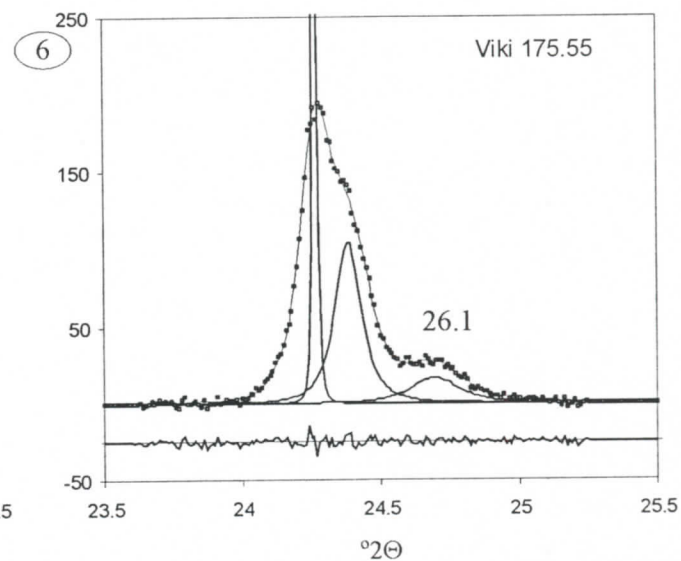
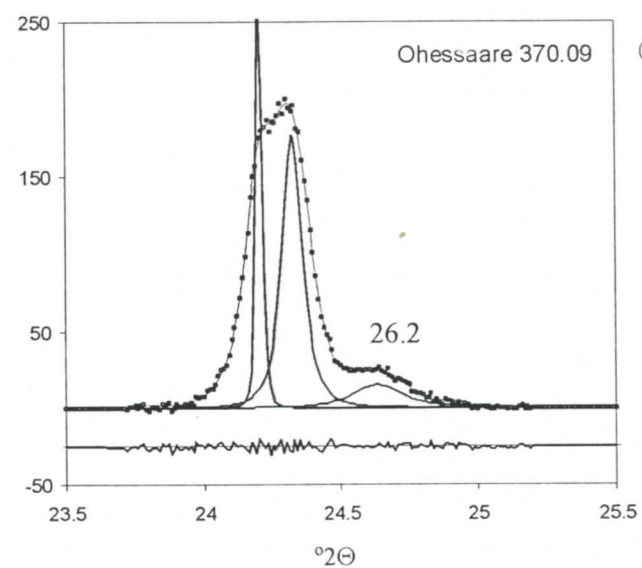
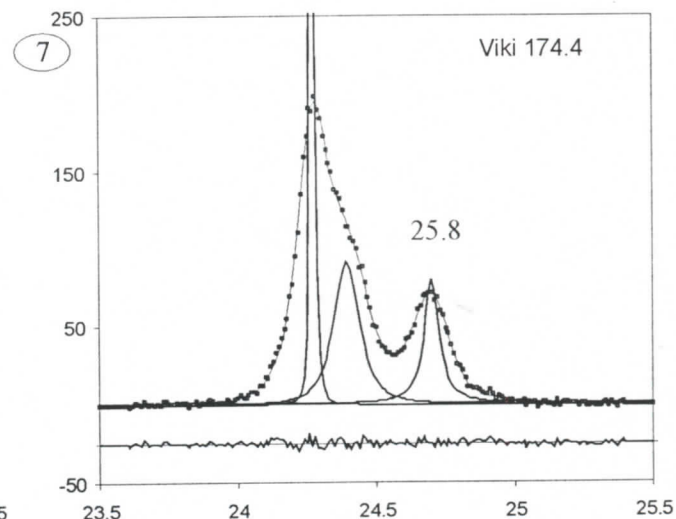
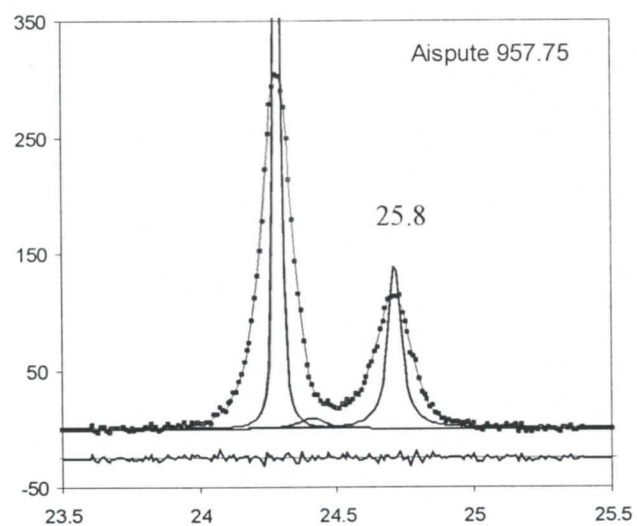
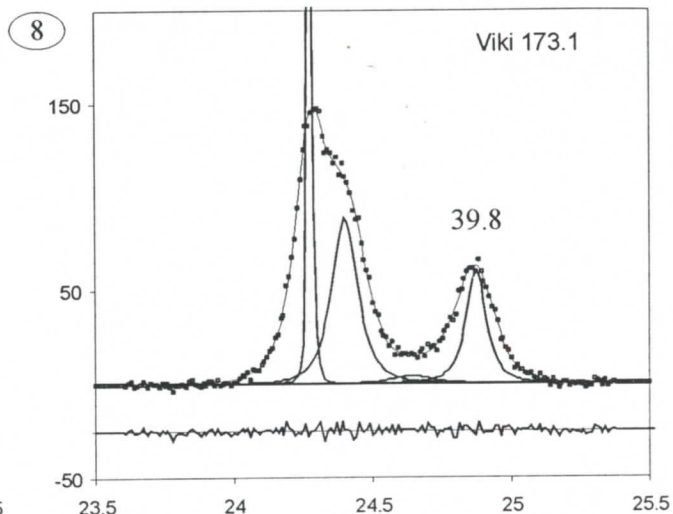
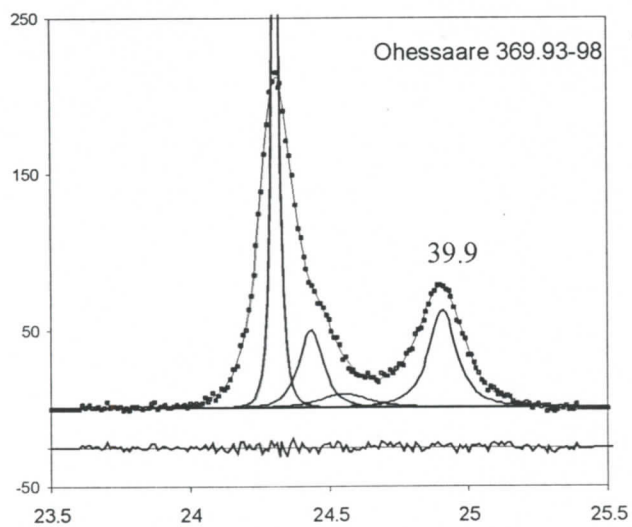
Number ovaali sees vastab korreleeritud paaride kihinumbrit tabelis leheküljel 11. Number sobitatud tipu kohal vastab $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ mol% vulkaanilise K-Na sandiini põhikomponendis.



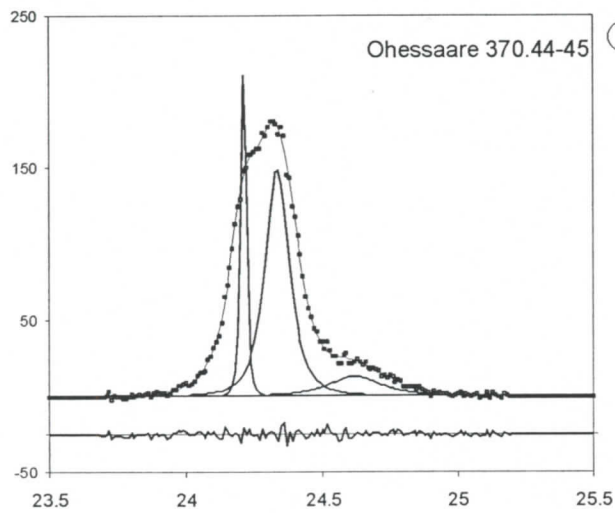
Number ovaali sees vastab korreleeritud paaride kihinumbrit tabelis leheküljel 11. Number sobitatud tipu kohal vastab $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ mol% vulkaanilise K-Na sandiini põhikomponendis.



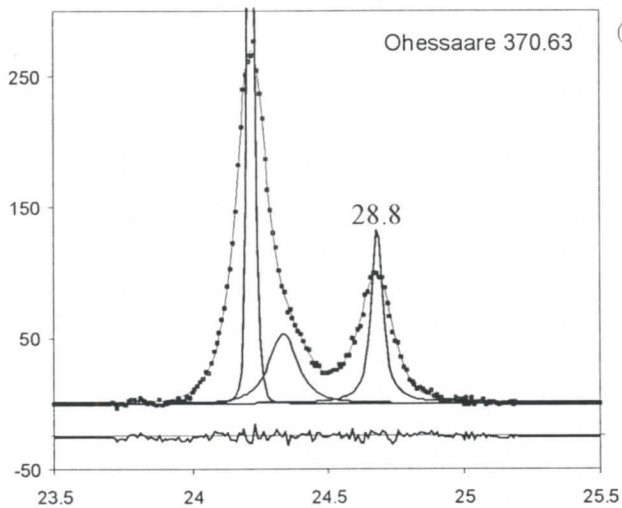
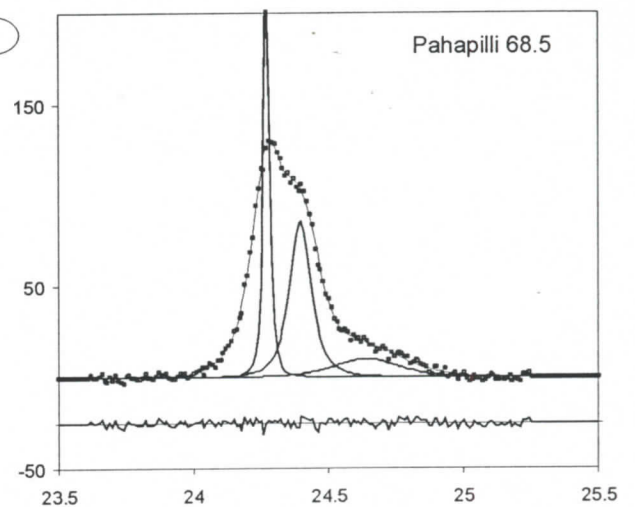
Number ovaali sees vastab korreleeritud paaride kihinumbrit tabelis leheküljel 11. Number sobitatud tipu kohal vastab $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ mol% vulkaanilise K-Na sanidiini põhikomponendis.



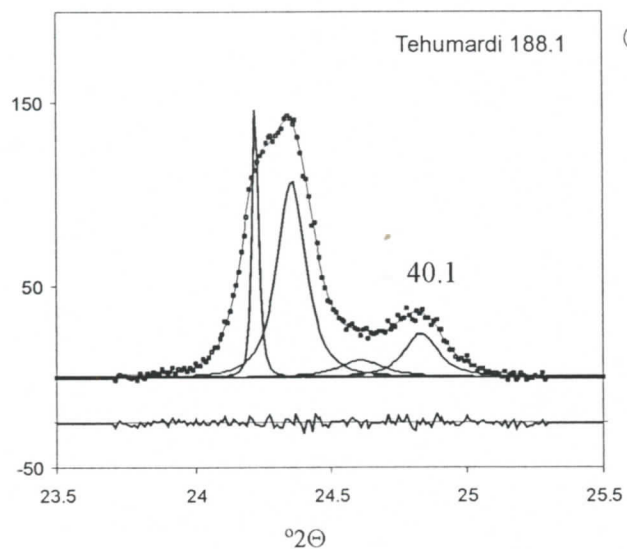
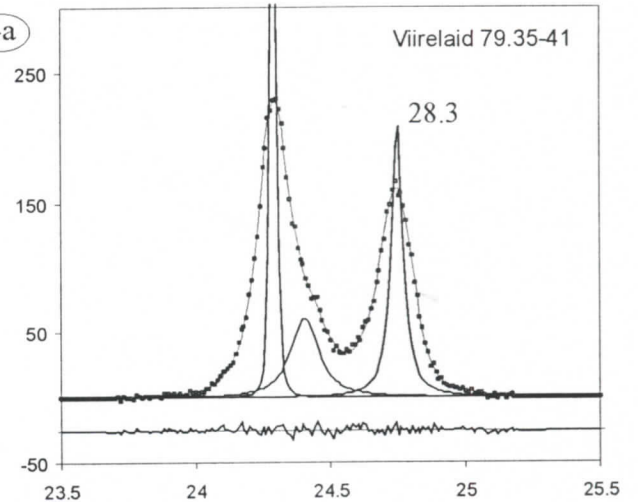
Number ovaali sees vastab korreleeritud paaride kihinumbrit tabelis leheküljel 11. Number sobitatud tipu kohal vastab $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ mol% vulkaanilise K-Na sandiini põhikomponendis.



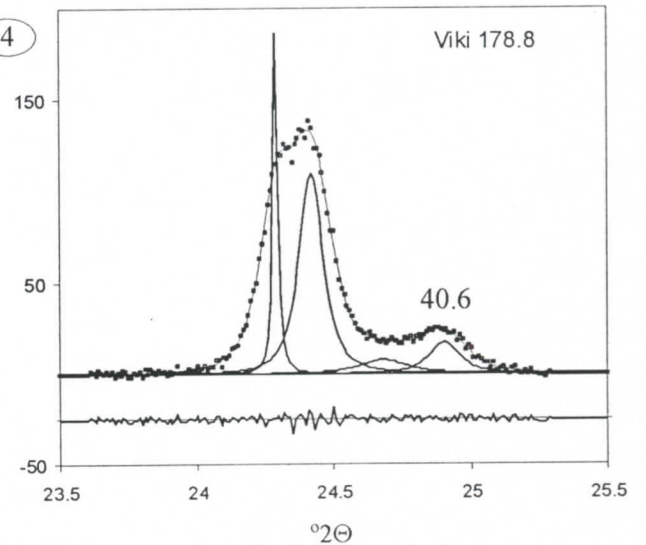
5



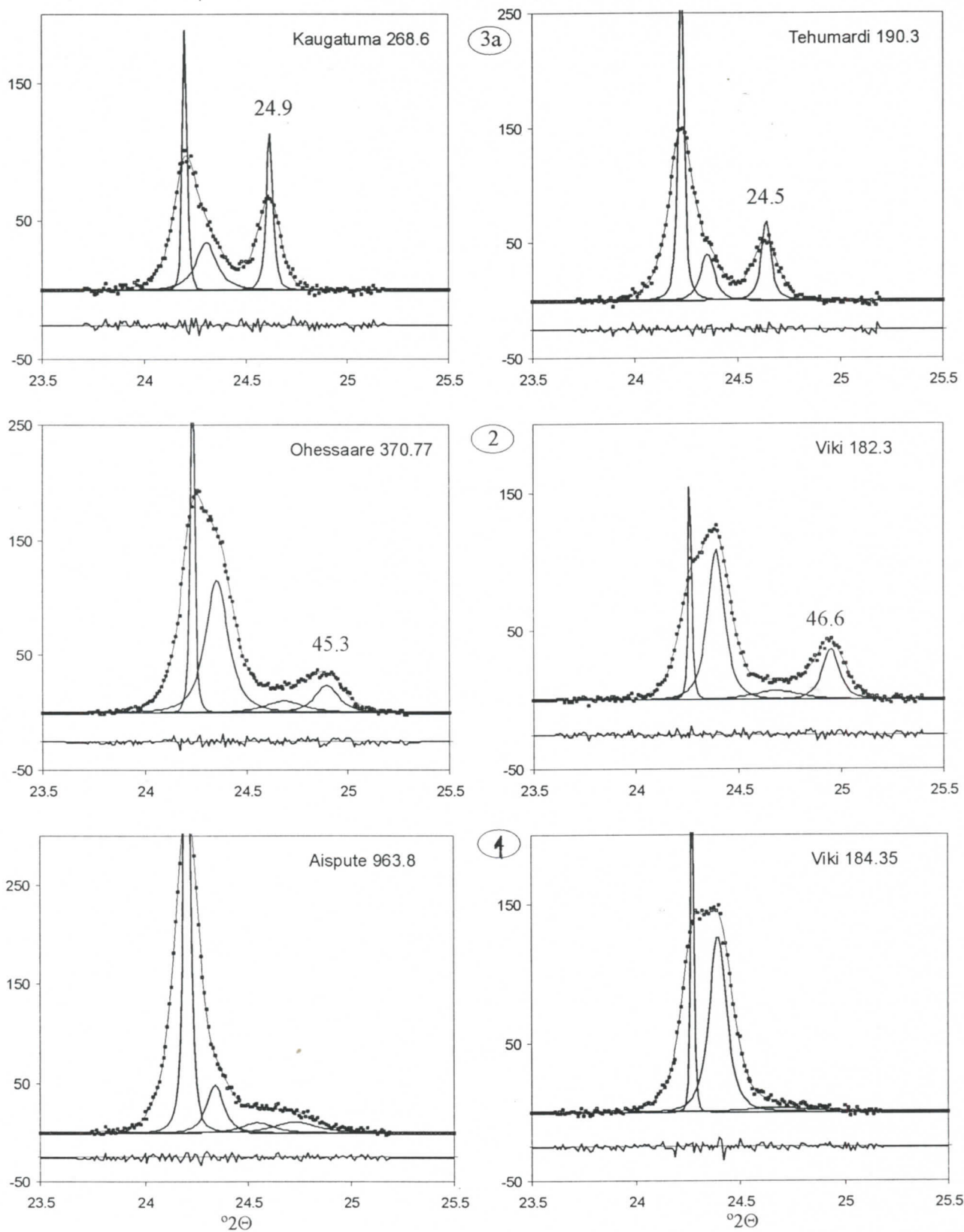
4a



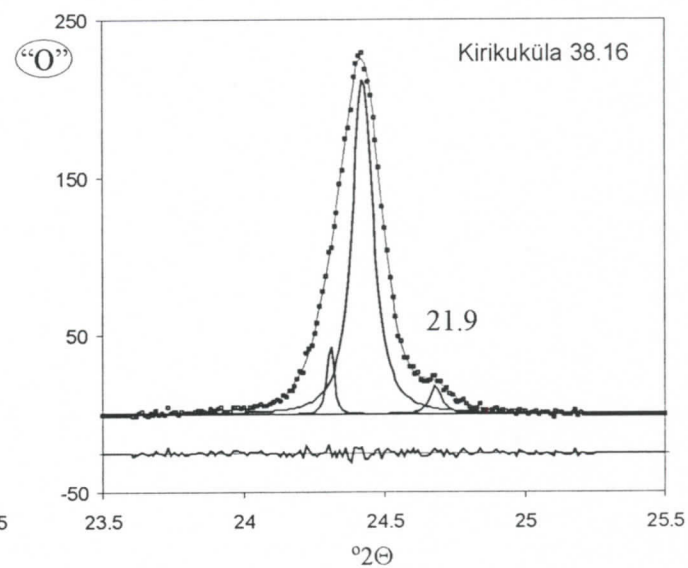
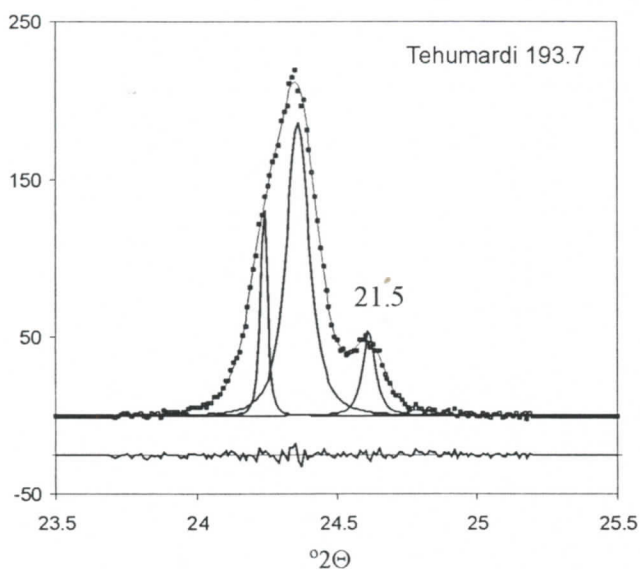
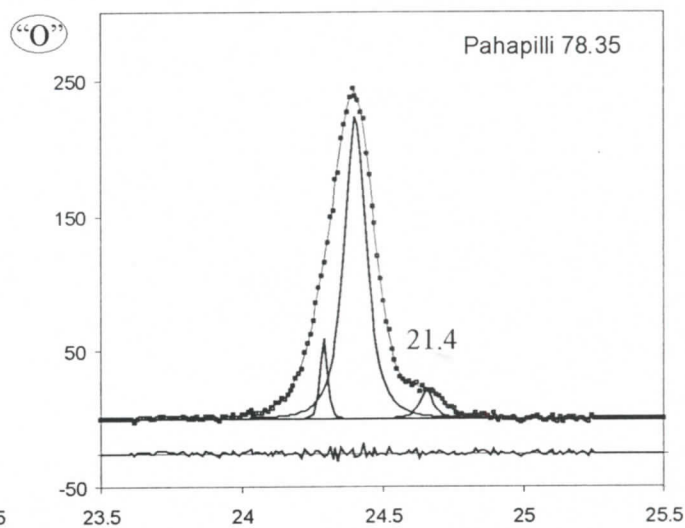
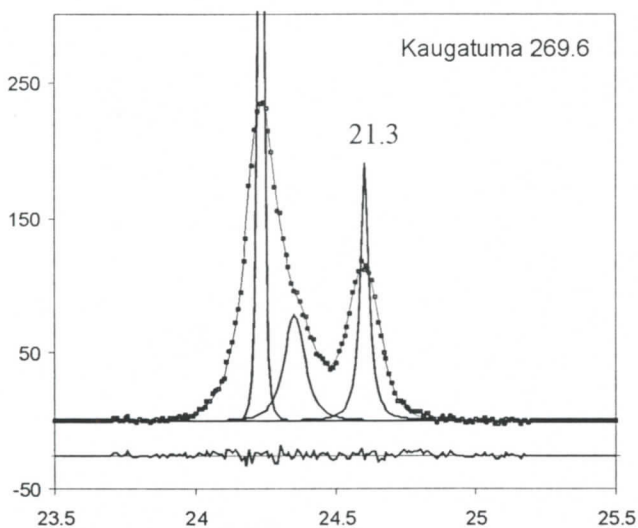
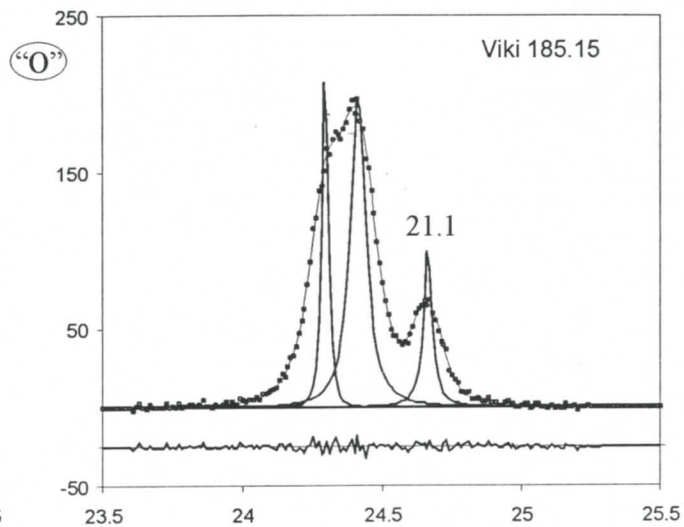
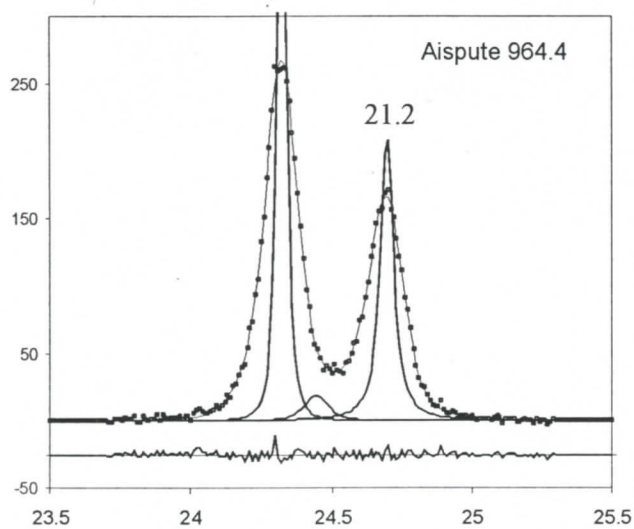
4



Number ovaali sees vastab korreleeritud paaride kihinumbrist tabelis leheküljel 11. Number sobitatud tipu kohal vastab $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ mol% vulkaanilise K-Na sanidiini põhikomponendis.



Number ovaali sees vastab korreleeritud paaride kihinumbrit tabelis leheküljel 11. Number sobitatud tipu kohal vastab $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ mol% vulkaanilise K-Na sandiini põhikomponendis.



Metbentoniitide uurimisel saadud tulemused võimaldavad arendusi mitmes suunas. Allpool esitletakse mõningaid põhilisi rakendusvaldkondi.

1. Stratigraafia. Trükis olev Telychi MB korrelatsioonide tabel võimaldab olemasolevat stratigraafilist skeemi täpsustada. Eriti oluline on selle meetodi ulatumine üle fatsiaalsete piiride. Selgelt joonistub välja aeglase kuid pideva sedimentatsiooni etapp Velise kihistiku Viirelaiu ja Ohessaare läbilõikes (kondenseerumine kuni 10 korda). Paraku on selgeks saanud ka meetodi rakendatavuse piirid. Püroklastiline K–Na sanidiin on üsna ebapüsiv juba kerge metamorfismi tingimustes. Norra Telychi metabentoniitidest ei õnnestunud seda mineraali leida, kuigi illiit-smektiit pole illiidistunud ja on üsna hästi dispergeeritav. Ukraina (Podoolia) metabentoniidid on veel suuremaid muutusi läbi teinud. Ka mõned Ameerikast pärit proovid andsid negatiivse tulemuse. Seega joonistub välja Eesti, Läti, tõenäoliselt Rootsi (Gotlandi), võibolla veel Leedu ulatusega piirkond, kus paleosoiliste metabentoniitide püroklastiline sanidiin on säilinud. Pertiidiks lagunenud teri saab ka mikroanalüsaatoriga uurida, kuid selles osas vajab meetod edasist arendamist.

Hästikorreleeritav komplekt metabentoniite on praegu teada vaid Adavere lademes. Ordoviitsiumi suur (Kinnekulle) bentoniit Jõhvi/Keila piiril on hästi äratuntav ka püroklastilise sanidiini järgi, varasemad korrelatsioonid leidsid kinnitust. Idavere MB kihid (puuraugust K1) näitasid vaid madala kristalliinsusega mittekorreleeritavat sanidiini (osa veel analüüsimata). Lootus on tugipunkte leida Wenlockist, Ohessaare 20 kihti on samuti proovitud. Rakendatavuse piirides, mida ehk saab ka laiendada, on MB stratigraafia kindlasti kasulik lisameetod.

2. Geokeemia. MB kihtide järgi täpsustatud stratigraafia võimaldab võrrelda sama tekkeajaga kivimeid erinevates läbilõigetes, mis annab senisest kindlama aluse diageneesiprotsesside modelleerimiseks. Näiteks ilmnes punasevärviliste kivimite tsooni ajaline nihe Aizputest Saaremaani (Artikkel 1 - Kiipli et al., 2000).

Teiseks, MB koostise muutusi (fatsiaalset sõltuvust) saab nüüd uurida igas korreleeritud kihis eraldi. Täpsustades immobiilsete elementide meetodit olemasolevate korrelatsioonide järgi saab selle rakendamise võimalusi laiendada.

Mineraalset kooslust iseloomustavad kogu kivimi difraktogrammide on võetud kõigist MB kihtidest. Leidis kinnitust, et autigeenne K-päevakivi tekib eelistatult madalaveelises karbonaatsemas keskkonnas, illiit-smektiit on üleminekumineraal, mille osatähtsus segus K-päevakiviga suureneb koos ümbriskivimi savikusega. Kaoliniit tekib ainult sügavaveelises happelises keskkonnas, seda mineraali leiti vaid Aizpute, Ohessaare ja Kaugatuma MB proovides (vt. joonis 2, artikkel 2 - Kallaste & Kiipli 2002). Korrelatsioone arvestades näeme selgemini, et vulkaanilise algmaterjali mõju MB koostisele on olnud üsna suur. Näiteks MB tüüp, kus püroklastiliste mineraalide hulgas on vähe kvartsi ja biotiiti ning vulkaaniline sanidiin on madala kristalliinsusega, on põhikoostiselt reeglina suure autigeense K-päevakivi osatähtsusega ka sellises keskkonnas, kus enamik MB kihte on kaoliniitsed. Difraktogrammide analüüs seostatuna MB elementkoostisega, mille mõõtmine praegu toimub, võimaldab saada detailsema pildi selles valdkonnas.

MB proovide savifraktsioon säilitati terade separeerimisel, on võimalus analüüsida segakihilise illiit-smektiidi koostise muutusi piki MB kihti.

3. Paleovulkanoloogia. Ülimalt huvipakkuvaks temaatikaks on Telychi vulkaanilist päritolu kihtide väga varieeruv püroklastiliste mineraalide kooslus, mis ilmselt on seoses ka algse vulkaanilise tuha (vulkanismi) tüübiga. Püroklastilise sanidiini ja kvartsi suhe muutub kihiti alates 0,1 kuni 10...100. Biotiit on mõnel juhul terafraktsiooni domineeriv mineraal, osades kihtides aga puudub täielikult. Mõned kihid sisaldavad märkimisväärsel hulgal magnetiiti, ilmeniiti või apatiiti. Arvestades ka vulkaanilise sanidiini koostist ja kristalliinsust ning

immobiilsete elementide sisaldusi saab eristada MB tüüpe, tõmmata paralleele kaasaegse vulkanismiga, jälgida vulkaanide evolutsiooni.

Kokkuvõtteks tuleb märkida, et päevakivide röntgendifraktomeetriline uurimine on igati perspektiivikas meetod ning pakub laia ringi geoloogilisi ning muid rakendusi tasemel, mis traditsiooniliste vahenditega ei ole hõlmatavad.

Kirjandus

- Harper D. A., Longstaffe F. J., Wadleigh M. A., McNutt R. H., 1995. Secondary K-feldspar at the Precambrian–Palaeozoic unconformity, southwestern Ontario. *Canadian J. of Earth Sci.*, **32**, 1432–1450.
- Kastner, M & Siever R., 1979. Low temperature feldspars in sedimentary rocks. *American J. of Sci.*, **279**, 435–479.
- Kiipli T. & Kallaste T., 2002. Correlation of Telychian sections from shallow to deep sea facies in Estonia and Latvia based on sanidine composition of bentonites. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Geology* **51**, in press.
- Kiipli, E., Kallaste, T., Kiipli, T. 2000a. Hematite and goethite in Telychian marine red beds of the East Baltic. *GFF*, **122**, 281–286.
- Kiipli, T., Männik, P., Batchelor, R. A., Kiipli, E., Kallaste, T. & Perens, H. Correlation of Telychian (Silurian) altered volcanic ash beds in Estonia, Sweden and Norway. *Norsk Geologisk Tidsskrift*. **81**, pp.179–194. Trondheim 2001.
- Kiipli, E., Kiipli, T., Kallaste, T. 2000b. Early diagenetic chalcopyrite occurrence in Telychian marine red beds of West Estonia and West Latvia. *Proc. of Estonian Acad. Sci. Geology*, **49**, 277–290.
- Kiipli, T., Tsegelnjuk, P. D., Kallaste, T. 2000c. Volcanic interbeds in the Silurian of southwestern part of the East European Platform. *Proc. of Estonian Acad. Sci. Geology*, **49**, 163–176.
- Kiipli, T., Hints, O., Kallaste, T., Kiipli, E. 1999a. Authigenic silicate formation from volcanic ash in the Kinnekulle bed (Middle Ordovician, Baltic region). Conference of the European Clay Groups Association, Sept. 5–9, 1999, Krakow, Poland, 1999. Abstracts, 100.
- Kiipli, T., Kallaste, T., Kiipli, E., Männik, P. 1999b. Metabentonitide korreleerimisest keemiliste tunnuste alusel. *Eesti Geoloogia Seltsi bulletään*, **4**, 18.
- Kiipli, T., Männik, P., Batchelor, R.A., Kiipli, E., Kallaste, T., Perens, H. 1999. Correlation of Telychian (Silurian) metabentonites in Estonia. The Fourth Baltic Stratigraphical Conference. Problems and Methods of Modern Regional Stratigraphy. Abstracts. Riga: University of Latvia. 45–46.
- Kiipli, T., Kiipli, E. & Kallaste T., 1997: Metabentonite composition related to sedimentary facies in the Lower Silurian of Estonia. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Geology* **46**, 93–104.
- Orville P. M., 1967. Unit cell parameters of the microcline – low albite and the sanidine high albite solid solution series. *American Mineralogist*, **52**, 55–86.
- Spötl C., Kralik M., Kunk M. J., 1996. Authigenic feldspar as an indicator of palaeorock/water interactions in Permian carbonates of the northern calcareous Alps, Austria. *J. of Sed. Res.*, **66**, 139–146.
- Woodard H. H., 1972. Syngenetic sanidine beds from Middle Ordovician Saint Peter sandstone, Wisconsin. *J. of Geology*, **80**, 323–332.
- Wright T. L., Stewart, B. D., 1968. X-ray and optical study of alkali feldspar I. Determination of composition and structural state from refined unit-cell parameter and 2V. *Am. Mineralogist*, **53**, 38–87.