EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 22. KÖIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1973, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 22
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1973, № 1

УДК 553.313:551.72(470.23)

Э. ПИРРУС

НАХОДКА ШАМОЗИТА В ПОЗДНЕВЕНДСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЛЕНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ

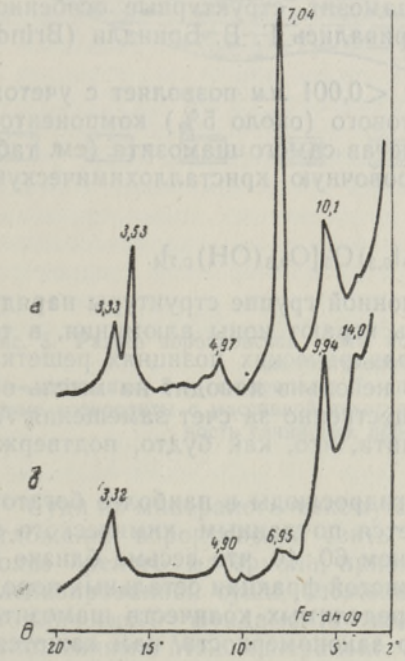
В ходе разработки вопросов стратиграфии пограничных отложений венда и кембрия на Севере Прибалтики в Институте геологии АН ЭССР систематическому литолого-минералогическому исследованию были подвергнуты отложения так наз. «надляминаритового горизонта», нижняя часть которого по новейшим стратиграфическим представлениям относится к позднему венду — к регрессивной фазе валдайского цикла осадконакопления (Kajak и др., 1967; Мардла и др. 1968; и др.) — и рассматривается в ранге самостоятельной воронковской свиты (Менс, Пиррус, 1971). В естественных обнажениях этой свиты на реках Систа и Воронка Ленинградской области (к западу — юго-западу от г. Ломоносова) были обнаружены прослои плотных пелитовых алевролитов, содержащих в глинистой части значительное количество железистого силиката типа шамозита. Первоначально этот минерал был диагностирован К. Утсалом по рентгеновским данным, а затем охарактеризован и другими методами анализа.

Факт присутствия данного минерала среди нормально-осадочных терригенных отложений с обычной гидрослюдисто-каолинитовой ассоциацией глинистых минералов заслуживает особого внимания, ибо эти признаки осадочного железорудного процесса не только позволяют пролить свет на геохимическую специфику формирования до сих пор сравнительно слабо изученных поздневендских отложений, но представляют также общетеоретический интерес в связи с проблемой образования самого силиката железа за счет перетрансформации начального глинистого компонента вмещающих отложений.

В обнажениях на реках Воронка и Систа шамозитовый минерал присутствует только в плотных зеленовато-серых глинистых алевролитах, концентрируясь при этом в наиболее тонких фракциях породы. Так, в одной из богатых шамозитом проб с реки Воронка (А-7) фракция $< 0{,}001$ *мм* содержит 16,61% FeO, а фракция 0,001—0,005 *мм* всего лишь 5,82%. В составе крупнопелитовой и алевритовой фракций шамозит практически отсутствует (FeO 2—3%).

Микроскопическое исследование показывает, что глинистая часть шамозитсодержащей породы не обнаруживает концентрически-оолитового строения, как это характерно для лептохлоритовых рудных накоплений, а представляет собой весьма однородную и тонкодисперсную массу гидрослюдисто-шамозитового состава, агрегатно погасающуюся в скрещенных николях. Структура породы типично алевропелитовая. Суммарные оптические показатели ориентированных агрегатов фракции $<0{,}001$ *мм* дают значения $Ng' = 1{,}615$; $Np' = 1{,}585$ и $Ng' - Np' = 0{,}030$, которые несколько ниже показателей хорошо окристаллизованного высокожелезистого шамозита (Иванова, Могилев, 1971).

Шамозит хорошо диагностируется по дифрактограммам фракции <0,001 *мм*, на которых, кроме базальных отражений от слюдистой решетки, отчетливо выделяются рефлексы при 7,03—7,06 и 3,53 Å (рис. 1, *а*). Дополнительная проверка этих отражений при большом разрешении на дифрактометре ДРОН-1 не обнаружила в шамозитсодержащих пробах каолинита, широко распространенного в остальных породах разреза и имеющего близкие значения дифракционных максимумов d_{001} и d_{002}. Обработка этиленгликолем не меняет дифракционной картины образца, а прокаливание при 500 °С в течение двух часов ведет к полному разложению шамозита (рис. 1, *б*), что характерно для двухслойных решеток типа каолинита. При этом появляется слабое отражение при 14 Å и сохраняется незначительный остаток рефлекса около 7 Å, что указывает на небольшую примесь хлорита, присутствующего в пробе либо в виде самостоятельных частиц, либо в виде отдельных участков, построенных по 14Å-мотиву в структуре самого шамозита. При дифференциальном термическом анализе фракции <0,001 *мм* шамозит не диагностируется: характер термограммы в данном случае наиболее близок к



← Рис. 1. Дифрактограммы фракции <0,001 *мм* шамозитсодержащей пробы А-7.
а — необработанный образец; *б* — образец, прокаленный при 500 °С в течение 2 часов.

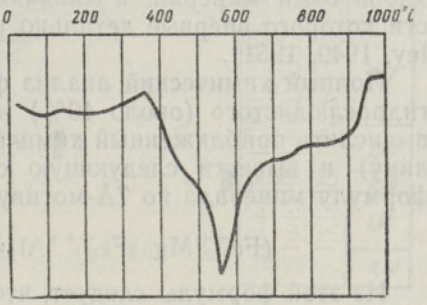


Рис. 2. Термограмма фракции <0,001 *мм* шамозитсодержащей пробы А-7.

термограмме смеси гидрослюда-каолинит (рис. 2), что также свидетельствует о двухслойной структуре железистого минерала. Двухстадийная дегидратация высокотемпературной воды, наблюдаемая обычно у крупнокристаллического шамозита, здесь выражена очень слабо, что обусловлено, очевидно, высокой дисперсностью минерала, подтвержденной также и экспериментальными работами (Иванова, Могилев, 1971).

Для дополнительной проверки основного структурного мотива строения исследуемого шамозита была проведена обработка образцов раствором NaOH согласно методике, предложенной В. В. Власовым и В. И. Ремизниковой (1965). Съемка порошковых рентгенограмм обработанного образца обнаружила сильные рефлексы Na-содалита (6,33 и 3,65 Å), образующегося, по данным этих авторов, именно за счет разложения двухслойной 7Å-структуры.

Химический состав фракции < 0,001 *мм* шамозитсодержащей пробы А-7 и вычисленный по ним состав шамозита, %

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Сумма
Фракция <0,001 *мм*	38,22	1,35	23,51	3,83	16,61	0,62	3,00	2,72	0,06	10,09	100,01
Поправка на другие компоненты *	22,02	1,35	9,87	2,10	3,13	0,62	1,75	2,72	0,06	3,32	46,94
Остаток	16,20	—	13,64	1,73	13,48	—	1,25	—	—	6.77	53 07
Шамозит	30,53	—	25,70	3,26	25,40	—	2,36	—	—	12,75	100,00

* При вычислении поправки использованы приближенные кристаллохимические формулы гидрослюд и хлоритов котлинской свиты (Пиррус, 1970).

Таким образом, все проведенные анализы показывают весьма однозначно, что в исследованных породах содержится не железистый лептохлоритовый минерал, а типичный 7Å-шамозит, структурные особенности которого впервые детально рассматривались Г. В. Бриндли (Brindley, 1949, 1951).

Полный химический анализ фракции <0,001 *мм* позволяет с учетом гидрослюдистого (около 40%) и хлоритового (около 5%) компонентов вычислить приближенный химический состав самого шамозита (см. таблицу) и вывести следующую ориентировочную кристаллохимическую формулу минерала по 7Å-мотиву:

$$(Fe^{++}_{1,2}Mg_{0,2}Fe^{+++}_{0,1}Al_{1,5})\,(Si_{1,7}Al_{0,3})\,O_5\,[O_{0,3}(OH)_{0,7}]_4.$$

Из этой формулы следует, что в катионной группе структуры наряду с закисным железом значительную роль играют ионы алюминия, в то время как количество последних в тетраэдрических позициях решетки сравнительно невелико. Эта особенность невольно наводит на мысль об образовании данного шамозита преимущественно за счет замещения Al на Fe^{++} в первичной структуре каолинита, что, как будто, подтверждается и общегеологическими данными.

Так, процентный состав шамозита и гидрослюды в наиболее богатой этими минералами пробе А-7 оценивается по данным химического и рентгеноструктурного анализов отношением 60 : 40, что весьма близко к отношению каолинит : гидрослюда в глинистой фракции остальных пород воронковской свиты, не содержащих определимых количеств шамозита (Менс, Пиррус, 1971). Объяснить такую закономерность, нам кажется, возможно лишь исходя из признания вторичности процесса образования шамозита, т. е. его наложения на первичную терригенную ассоциацию глинистых минералов. Пролить свет на механизм такого постседиментационного замещения алюминиевого силиката железистым в некоторой степени позволяют особенности геологического строения самой воронковской свиты, носящей описанные шамозитопроявления.

Благодаря весьма выдержанному составу и строению, отложения данной свиты хорошо прослеживаются в многочисленных скважинах вдоль южного берега Финского залива — от западных районов Эстонии вплоть до окрестностей Ленинграда (рис. 3). В нижней части они представлены преимущественно алеврито-глинистыми породами, которые вверх по разрезу замещаются почти мономинеральными песчаниками. Эти мелководные отложения накопились отчасти в краевых фациях крупного поздневалдайского бассейна, отчасти в самостоятельных, целиком отшну-

рованных от материнского бассейна, прибрежно-равнинных водоемах. Этим объясняется частичное переслаивание пестроцветных алевролитов низов свиты с отдельными прослоями типичных ляминаритовых глин (скв. Эллавере, Тапа, Эссу), а также преимущественно трансгрессивное залегание их на котлинской свите более восточных районов (Менс, Пирус, 1971).

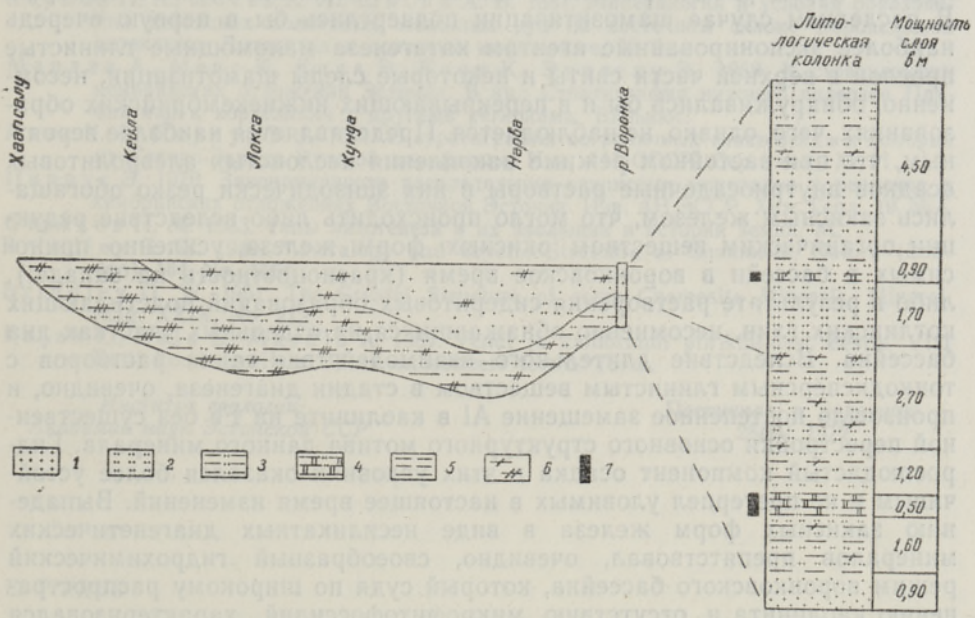


Рис. 3. Разрез воронковской свиты по южному берегу Финского залива с указанием шамозитопроявлений на р. Воронка.
1 — песчаники, *2* — алевролиты, *3*— пелитовые алевролиты и алевроглины, *4* — пелитовые алевролиты с массивной текстурой, *5* — глины, *6* — относительная красноцветность глинистых пород, *7* — шамозитопроявления.

Судя по минералогическому составу подстилающей котлинской свиты, отложения воронковской свиты образовались за счет минералогически более зрелого материала, привнесенного в бассейн с ближайшей пенепленизированной суши, сложенной сильно выветрелыми породами кристаллического фундамента или ранее образовавшимися вендскими отложениями. Мономинеральность песчаного материала совместно с каолинитовой составляющей глинистого компонента пород указывает на интенсивное химическое разложение в это время исходного материала. Об этом свидетельствует также красноцветность пород глинистых прослоев, фракция $<0{,}001$ *мм* которых местами содержит до 17—18% тонкодисперсного гематитового пигмента (скв. Ухтна, Кунда, Синимяэ). К востоку красноцветность отложений постепенно затухает, и в западных районах Ленинградской области она проявляется лишь в виде небольших фиолетово-красных пятен и разводов в глинистых прослоях свиты. К этой, преимущественно закисной зоне формирования осадка, приурочены и описанные шамозитопроявления воронковской свиты, которые в разрезах рек Воронка и Систа расположены в ее нижней части (обычно на 2—4 *м* выше границы с котлинской свитой) и связаны исключительно с определенным типом пород — сероцветным пелитовым алевролитом, не обладающим видимой слоистой текстурой.

Определенное положение в разрезе, а также факт наличия шамозита только в прослоях очень труднодоступной различным вторичным растворам породы — массивного пелиталевролита с раковистым изломом — заставляют рассматривать процесс образования шамозита прежде всего как постседиментационно-диагенетический, а не наложенный катагенетический процесс, протекавший, например, после трансгрессивного перекрытия пород рассматриваемой свиты отложениями нижнего кембрия. В последнем случае шамозитизации подверглись бы в первую очередь наиболее экспонированные агентам катагенеза маломощные глинистые прослои в верхней части свиты и некоторые следы шамотизации, несомненно, обнаруживались бы и в перекрывающих нижнекембрийских образованиях, чего, однако, не наблюдается. Представляется наиболее вероятным, что при застойном режиме накопления неслоистых алевролитовых осадков внутриосадочные растворы в них эпизодически резко обогащались закисным железом, что могло происходить либо вследствие редукции органическим веществом окисных форм железа, усиленно приносимых в бассейн в воронковское время (красноцветность на западе!), либо в результате растворения сидеритовых образований подстилающих котлинских глин, несомненно обнажавшихся на отдельных участках дна бассейна. Вследствие длительного взаимодействия таких растворов с тонкодисперсным глинистым веществом в стадии диагенеза, очевидно, и произошло постепенное замещение Al в каолините на Fe без существенной перестройки основного структурного мотива данного минерала. Гидрослюдистый компонент осадка в этих условиях оказался более устойчивым и не претерпел уловимых в настоящее время изменений. Выпадению закисных форм железа в виде несиликатных диагенетических минералов препятствовал, очевидно, своеобразный гидрохимический режим воронковского бассейна, который судя по широкому распространению каолинита и отсутствию микрофитофоссилий, характеризовался сильно пониженной соленостью и, возможно, даже кислой реакцией среды седиментации.

Представленная гипотеза наиболее полно согласуется с имеющимися в нашем распоряжении геологическими материалами и косвенно подтверждается данными по другим шамозитопроявлениям (Карпов и др., 1967). Она не объясняет только самого механизма вытеснения алюминия из структуры каолинита, специальное изучение которого резко затруднено высокой дисперсностью данного материала и отсутствием в нем мономинеральных образцов.

Следует отметить, что описанные шамозитопроявления в воронковской свите отражают все же довольно исключительные условия формирования осадка, ввиду чего их следствия не представляют особого промышленного интереса, даже несмотря на выход соответствующих отложений на северо-западе Ленинградской области. Количественный пересчет шамозитопроявлений на всю горную массу дает содержание железа, лишь незначительно превышающее кларковое. Следовательно, железорудный осадочный процесс остановился в данном случае, пользуясь терминологией Н. М. Страхова (1963), на эмбриональной стадии развития и представляет вследствие этого только геохимико-минералогический интерес. Однако для закисной зоны образования самой воронковской свиты процесс шамозитообразования все же весьма характерен — об этом свидетельствует обнаружение данного минерала нами и в соответствующих отложениях Восточной Латвии (скв. Лудза, гл. 820,0 *м*), в которых шамозитовый компонент составляет также около 40% от фракции $<0{,}001$ *мм* массивной алеврито-глинистой породы.

ЛИТЕРАТУРА

Власов В. В., Ремизникова В. И. 1965. К рентгенографической диагностике каолинита и некоторых глинистых минералов и слоистых силикатов. Литология и полезные ископаемые, № 2.

Иванова В. П., Могилев А. Е. 1971. Шамозитовые конкреции в угленосных отложениях карбона восточного склона Урала. Литология и полезные ископаемые, № 5.

Карпов П. А., Лосев А. Л., Шилин А. В. 1967. Минералогия и условия образования девонских оолитовых железных руд на восточном склоне Воронежской антеклизы. Литология и полезные ископаемые, № 3.

Мардла А., Менс К., Кала Э., Каяк К., Эрисалу Э. 1968. К стратиграфии кембрийских отложений Эстонии. В кн.: Стратиграфия нижнего палеозоя Прибалтики и корреляция с другими регионами. Вильнюс.

Менс К. А., Пиррус Э. А. 1971. О стратиграфии пограничных слоев венда и кембрия на Северо-Западе Русской платформы. Изв. АН СССР, Сер. геол., № 11.

Пиррус Э. 1970. Закономерности распределения глинистых минералов в вендских и кембрийских отложениях Восточной Эстонии. Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **19**, № 4.

Страхов Н. М. 1963. Типы литогенеза и их эволюция в истории земли. М.

Brindley G. W. 1949. Mineralogy and Crystal Structure of Chamosite. Nature (London), **164**, No. 4164.

Brindley G. W. 1951. The Crystal Structure of some Chamosite Minerals. Mineral. Mag. **XXIX**, No. 212.

Kajak K., Kala E., Mardla A. 1967. Vendi ja kambriumi piirikihtidest Eestis. VIII Eesti Loodusuurijate Päeva ettekannete teesid. Tartu.

Институт геологии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
28/IV 1972

E. PIRRUS

SAMOSIIT LENINGRADI OBLASTI HILISVENDI SETETEST

Leningradi oblasti loodeosas paljanduvates hilisvendi voronka kihistu kivimites leiti mitmelt tasemelt kahevalentse raua silikaati — šamosiiti, mis siin on koondunud peamiselt fraktsiooni <0,001 mm, moodustades viimasest kuni 40%. Röntgenostruktuurne difraktsioonipilt (joon. 1) ja NaOH-ga töötlemise tulemused viitavad mineraali kuuluvusele kahekihilise kristallvõrega silikaatide, mitte aga kloriidi tüüpi ühendite hulka. Kõrgetemperatuuriline dehüdratsiooniefekt termoanalüüsil ei kahestu (joon. 2), kuna mineraali disperssusaste on kõrge. Keemilise analüüsi põhjal arvutatud kristallokeemiline karakteristika (tab.) ning kaoliniidi reeglipärane vahetumine šamosiidiga lubab arvata, et viimane ongi kujunenud kaoliniidist sekundaarsete asendusreaktsioonide toimel. Arvestades klimaatilistest tingimustest põhjustatud rauaühendite intensiivset sissekannet voronka-aegsesse settebasseini ja teisi kihistu ehituse erijooni (joon. 3), peab autor kõige tõenäolisemaks terrigeense kaoliniitse komponendi ümberkorraldumist trioktaeedriliseks šamosiidi tüüpi võreks diageneesi staadiumil. Normaalsest tunduvalt magedamaveelise režiimi tingimustes puudusid eeldused sulfiidsete ja karbonaatsete diageneetiliste mineraalide kujunemiseks, mistõttu kahevalentne raud fikseeruski settes peamiselt peendispersse silikaatühendina. Šamosiidiilmingute seos kindla settetüübiga, nimelt massiivse, kihistumata peliitaleuroliidiga, lubab pidada šamosiidi diageneetilisi kujunemistingimusi setete moodustumise üldisel foonil küllaltki erandlikeks. Seetõttu ei moodusta nad ulatuslikumaid kontsentratsioone ning pälvivad üksnes mineraloogilist huvi.

E. PIRRUS

CHAMOSITE IN LATE-VENDIAN SEDIMENTS OF THE LENINGRAD REGION

Ferrous chamosite has been found in the northwestern part of the Leningrad Region where the Voronka formation of Late Vendian is exposed. The mineral is concentrated mainly in the <1μ-fraction (up to 40 per cent of its content). X-ray difractogram (Fig. 1) and the results of treatment with NaOH suggest the mineral being a silicate with a two-layered crystal lattice, thus excluding the possibility of its being a chlorite. Owing

to a high degree of dispersion of the mineral, its high-temperature dehydration effect does not redouble in the course of the thermal analysis (Fig. 2). The diagenetic origin of chamosite is motivated by the crystallochemical characteristic, calculated on the basis of the chemical analysis (Table), and by regular replacement of chamosite with kaolinite. There may have taken place a transition from kaolinite to chamosite, in which the lattice of terrigenous kaolinite was rearranged into a trioctahedral lattice of chamosite, that process being caused by an intense inflow of iron in the basin and by other peculiarities of the Voronkan sedimentation (Fig. 3). Hydrochemical conditions of the basin were brackish, and so there were no preconditions for a diagenetic formation of sulphides and carbonates. The ferrous iron was mainly fixed as a finely-dispersed silicate. Chamosite occurs chiefly in massive unlayered pelitic siltstone, which is a relatively rare phenomenon and therefore gives no essential concentrations of the mineral. Thus the occurrence of chamosite is barely of mineralogical interest.