

Ep. 5.66

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA

# TOIMETISED

# ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР

EESTI  
AKADEEMILINE  
RAAMATUKOGU

иженером по изучению горных пород Альбино С. К., а также геологам-литологам Григорьеву Илью А. и Бондаренко Геннадию Григорьевичем, а также инженером по изучению горных пород Павлову Юрию Ивановичу. Специальность геология. Годы обучения в университете: 1967-1971.

Специальность геология горных пород

80-673 и 80-674 лаб

Специальность геология горных пород: Маркелову Николаю Григорьевичу, инженером по изучению горных пород и геодезии Григорьеву Валентину Григорьевну, а также инженером по изучению горных пород Григорьеву Елену Григорьевну.

В Академии по результатам изучения горных пород: Юрию Григорьеву Илью Альбино и Юрию Григорьеву Илью Григорьевичу по специальности 80-673 и 80-674 лаборатории горного инженерства и геодезии. Руководитель: А. А. Григорьев.

Специальность геология горных пород: Юрию Григорьеву Илью Григорьевичу по специальности 80-673 и 80-674 лаборатории горного инженерства и геодезии. Руководитель: А. А. Григорьев.

KEEMIA  
GEOLOOGIA  
ХИМИЯ  
ГЕОЛОГИЯ

20|4

1971

KIRJASTUS «PERIOODIKA» TALLINN  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ПЕРИОДИКА» ТАЛЛИН

УДК 553.12:552.323:551.733 [474.2]

К. УТСАЛ, ЭРИКА ЮРГЕНСОН

## МИНЕРАЛОГИЯ МЕТАБЕНТОНИТОВ ЭСТОНИИ

Первые сведения о бентонитовых глинах в Балтоскандинавии были опубликованы рядом авторов в 40-х годах (Thorslund, 1945; Waern et al., 1948; Jaanusson, 1948). В Эстонии первыми являются работы Э. Юрженсон (1958; 1964).

Бентонитовые глины Прибалтики, а частью и Скандинавии, по своему составу отличаются от собственно бентонитов. Для того чтобы подчеркнуть их своеобразие, обусловленное подводным выветриванием, а возможно, и влиянием катагенетических процессов, было предложено назвать их метабентонитами (Strachan, Jaanusson, 1954; Юрженсон, 1958).

Первые подробные описания минералогии бентонитовых глин Скандинавии дала М. Бюстрём (Byström, 1954), отметившая присутствие смешанно-слойных минералов и иллита в глинистой фракции, а также биотита, кварца, полевых шпатов и каолинита в алевритовой фракции. Минералогическая характеристика прибалтийских метабентонитов приведена в работах Э. Юрженсон (1958; 1964), Р. Ульст (1964), Л. Гайлите и др. (1967) и П. Лапинская (1965). Из глинистых минералов были установлены гидрослюдя, каолинит, монтмориллонит; из минералов алевритовой фракции — кварц, полевые шпаты, биотит и циркон.

На присутствие смешанно-слойных минералов в глинистой фракции эстонских метабентонитов впервые обратил внимание К. Утсал (Utsal, 1970). Глинистые минералы (в основном смешанно-слойные) метабентонитов Прибалтики описываются также в статье М. Ратеева и В. Градусова (1970).

В Эстонии, как и в соседней Латвии и Литве, а также в Польше и Скандинавии бентонитовые глины установлены среди ордовикских и силурийских отложений (Юрженсон, 1958; 1964).

Прослои метабентонитов распространяются среди толщ известняков, мергелей и грaptолитовых аргиллитов, залегая в соответствии с ними почти горизонтально. Мощность прослоев в Эстонии колеблется от нескольких миллиметров до десятков сантиметров. Более значительные мощности установлены в Западной Эстонии и на островах. В Средней и Восточной Эстонии все метабентонитовые прослои постепенно выклиниваются или замещаются прослоями мергеля. Макроскопически выделяются зеленоватые пластичные, а также белые или синеватые непластичные метабентониты. Характерным является большое содержание биотита. Текстура метабентонитов горизонтально-слоистая, структура пелитовая, порфиробластовая, иногда сетчато-петельчатая.

Содержание алевритовой фракции (0,01—0,1 мм) в эстонских метабентонитах обычно колеблется в пределах 20—45%. Иногда отмечается и примесь мелк песчаной фракции (0,1—0,25 мм), содержание которой местами достигает 20% (скв. Охесааре, гл. 323,20—323,24 м). Присутствие более крупных зерен (биотит, полевые шпаты, циркон) в пелитовой основной массе обуславливает порфиробластовую структуру породы.

В данной работе освещаются основные вопросы минералогии эстонских метабентонитов. Для сравнения приведено несколько анализов из Западной Латвии, Швеции и Польши. Минералогические исследования выполнены в тонкопелитовой, диаметром менее 1 мк, и песчано-алевритовой, диаметром от 0,01 до 0,25 мм, фракциях. Исследование фракции диаметром 0,001—0,01 мм предусмотрено в ближайшем будущем. В основу данного обзора выбраны результаты исследования более 100 образцов из разных метабентонитовых прослоев (рис. 1). Более подробному исследованию подвергались метабентониты в разрезе скв. Охесааре (рис. 2). Химический состав определялся во фракции <2 мк (20 анализов). Определение минералов песчано-алевритовой фракции проводилось в шлифах и иммерсионных препаратах (45 анализов). Химические и минералогические анализы песчано-алевритовой фракции сделаны в Институте геологии АН ЭССР.

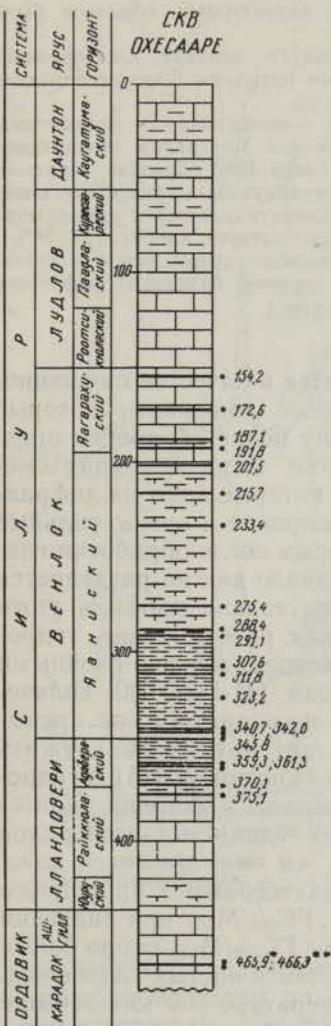


Рис. 2. Расположение метабентонитовых прослоев в разрезе Охесааре и места взятия проб.

1 — известняки; 2 — глинистые известняки; 3 — мергели; 4 — глины; 5 — метабентониты; 6 — глубина взятия проб.

\* Образец в кейласком горизонте;

\*\* образец на границе кейлаского и юхвиского горизонтов.

рентгеновские камеры РКД-57,3 и РКУ-114,6. Источником излучения была трубка с кобальтовым и железным анодами без фильтра.

Для выяснения закономерностей чередования монтмориллонитовых и гидрослюдистых слоев в структуре неупорядоченных смешанно-слойных образований метабентонитов использовался метод фурье-преобразований в форме, окончательно выработанной Ю. Дьяконовым (1962). Расчеты, связанные с фурье-преобразованиями (для более, чем 30 образцов), проводились в вычислительном центре ТГУ по схеме, рекомендованной В. Дрицем. Некоторые разновидности глинистых минералов исследовались дополнитель-



Рис. 1. Схема расположения обнажений и буровых скважин.

1 — Киргессааре ( $O_2car$  — 2 образца); 2 — Пääsküла ( $O_2car$  — 4); 3 — Алувере ( $O_2car$  — 4); 4 — Таадиквере ( $O_2car$  — 2); 5 — Нурме ( $S_1ln$  — 2, w — 2); 6 — Кирникукюла ( $S_1w$  — 2); 7 — Селисте ( $O_2car$  — 2); 8 — Пиirnu ( $O_2car$  — 2,  $O_2ash$  — 2,  $S_1ln$  — 5, w — 4); 9 — Тори ( $S_1ln$  — 3, w — 1); 10 — Икла ( $S_1w$  — 2); 11 — Каря-Пärsama ( $S_1w$  — 2); 12 — Мустяяла ( $S_1ln$  — 1, w — 2); 13 — Бэзiku ( $S_1w$  — 1); 14 — Мeedla ( $S_1w$  — 1); 15 — Кингисепп ( $O_2ash$  — 1,  $S_1w$  — 2); 16 — Охесааре ( $O_2car$  — 2,  $S_1ln$  — 14, w — 29); 17 — Колка ( $S_1ln$  — 4, w — 4); 18 — Талса ( $S_1w$  — 2,  $S_2ld$  — 1).

Рентгенографические исследования глинистых минералов в метабентонитах проводились в кабинете минералогии Тартуского государственного университета. При массовых исследованиях использовался дифрактометр УРС-50 ИМ с медным и железным анодами, а более точные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-1 с медным, железным и кобальтовым анодами. Скорость счетчика в первом случае составляла 2 град/мин, при более точных исследованиях — 1 град/мин. Во всех случаях использовался  $\beta$ -фильтр. Дифрактометрический метод применялся главным образом для исследования базальных рефлексов, а фотометод — для характеристики рефлексов ( $h k l$ ) и, в особенности, рефлекса (060). При фотометоде использовались рент-

тельно под электронным микроскопом. Для наиболее характерных образцов были сделаны химические и термические анализы.

Оrientированные препараты для дифрактометрического анализа изготавливались ускоренным методом (Утсал, 1969). Всего рентгеновскими методами было исследовано более 100 образцов.

Поскольку метабентониты Эстонии переслаиваются с известняками, доломитами, домеритами и мергелями, то для характеристики глинистых минералов вмещающих пород нами исследовались также глинистые минералы более 1000 образцов нерастворимого остатка карбонатных пород. Оказалось, что доминирующим глинистым минералом в ордовикских и силурийских породах является диоктаэдрическая гидрослюдя полиморфной модификации 1Md. Кроме гидрослюдь, присутствует хлорит (до 30%). Хлориты в силурийских карбонатных породах окристаллизованы лучше, чем в ордовикских. Гидрослюдь силура и ордовика характеризуются сериями базальных рефлексов с  $d_{001}=10,0 \text{ \AA}$ ;  $d_{002}=5,0 \text{ \AA}$ ;  $d_{003}=3,33 \text{ \AA}$ ;  $d_{004}=2,50 \text{ \AA}$ ;  $d_{005}=2,00 \text{ \AA}$ .

**Рентгеновский анализ.** В данной статье в качестве смешанно-слойных условно приняты только те глинистые минералы, которые заметно изменяют свою дифракционную картину после обработки органическими жидкостями и термической обработки. Первую группу смешанно-слойных минералов образуют минералы, которые дают на дифрактограмме природного образца относительно широкие и очень сильные базальные рефлексы с  $d=10,2 \div 10,5 \text{ \AA}$  и у которых после обработки глицерином или этиленгликолем в названном интервале пик не разделяется на два рефлекса или незначительно изменяется только профиль этого пика. Эти минералы рассматриваются нами как разбухающие гидрослюдь. По существу они также являются неупорядоченно-слойными образованиями типа монтмориллонит-гидрослюдь (М-ГС), где количество монтмориллонитовых слоев в структуре, по-видимому, не превышает 10—15% (Weaver, 1956). В таких образцах трудно обнаружить какую-нибудь тенденцию чередования монтмориллонитовых (М) и гидрослюдистых (ГС) слоев. Смешанно-слойные минералы в Эстонии широко распространены и образуют отдельную группу глинистых минералов метабентонитов. Нередко во фракции  $<0,001 \text{ mm}$  они являются даже мономинеральными и характеризуются на дифрактограммах природного образца очень сильным базальным рефлексом  $\text{GC}_{001}/\text{M}_{001}$  при значении  $d=10,1 \div 10,5 \text{ \AA}$ . Остальные рефлексы, такие как  $\text{GC}_{002}/\text{M}_{003}$  около 5,00 и  $\text{GC}_{003}/\text{M}_{005}$  около 3,33  $\text{\AA}$ , гораздо слабее и шире, чем у чистых гидрослюд. Даже термическая обработка образца при температуре 500°C в течение 2 ч заметно не изменяет дифракционную картину, только интенсивности рефлексов около 5,0 и 3,33  $\text{\AA}$  немного увеличиваются. Обработка образца катионами  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  не вызывает заметного изменения в дифракционных картинах.

Вторая группа смешанно-слойных образований типа М-ГС не менее распространена в метабентонитах Эстонии. Минералы этой группы характеризуются на дифрактограмме необработанных ориентированных препаратов очень сильным и широким рефлексом  $\text{GC}_{001}/\text{M}_{001}$  при  $d=10,6 \div 10,9 \text{ \AA}$ . Остальные рефлексы около 5,1; 3,24 и 2,01  $\text{\AA}$  сильно ослаблены.

Так как приведенные выше значения базальных рефлексов сильно зависят от влажности образца и окружающего воздуха, то для характеристики чередования монтмориллонитовых и гидрослюдистых слоев образцы обрабатывались этиленгликолем и глицерином. Обработка органическими жидкостями вызывает в структуре смешанно-слойных образований М-ГС некоторую упорядоченность. Межплоскостное расстояние монтмориллонитовых слоев увеличивается (слой разбухают) в глицерине до 17,8  $\text{\AA}$ , а в этиленгликоле только до 16,67  $\text{\AA}$ ; для гидрослюдистых же слоев оно не изменяется —  $d=10,0 \text{ \AA}$ . Изменения в дифракцион-

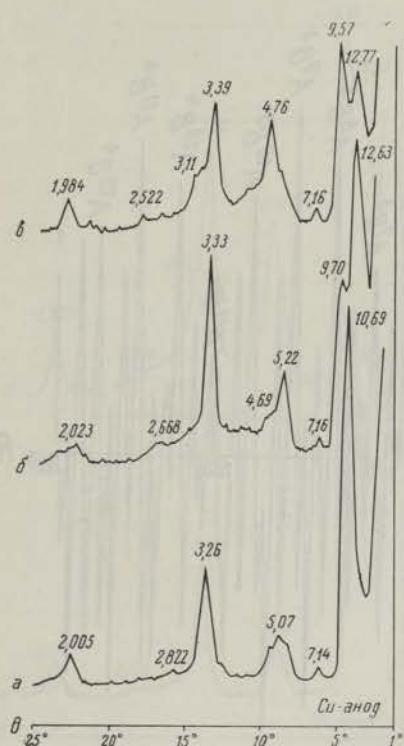


Рис. 3. Дифрактограммы образца из скв. Охесааре с гл. 228,33—228,35 м. Содержит М-ГС 100%.  
а — необработанный; б — насыщенный этиленгликолем; в — глицерином.

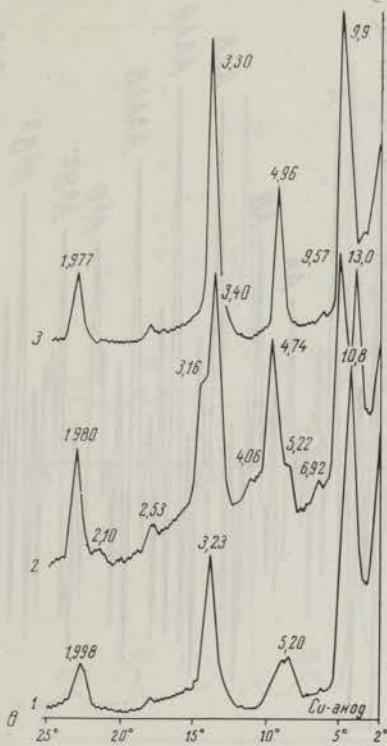


Рис. 4. Дифрактограммы образца из скв. Охесааре с гл. 215,60—215,65 м. Содержит М-ГС 100%.

1 — необработанный; 2 — насыщенный глицерином; 3 — прокаленный при 500° С в течение 2 ч.

ной картине, полученные после обработки образца этиленгликолем и глицерином, видны на рис. 3. Различие состоит не только в значениях межплоскостных расстояний, но и в относительных интенсивностях рефлексов (см. табл. 1). Возможно, что интенсивности рефлексов при боль-

Таблица 1

Дифрактометрические данные образцов из скв. Охесааре с глубины 288,33—288,35 м, обработанных этиленгликолем и глицерином  
(М — монтмориллонит; ГС — гидрослюдя; К — каолинит)

Обработаны этиленгликолем			Обработаны глицерином		
I	d, Å	hkl	I	d, Å	hkl
100	12,63	M <sub>001</sub> /ГС <sub>001</sub>	63	12,77	M <sub>001</sub> /ГС <sub>001</sub>
59	9,70	M <sub>002</sub> /ГС <sub>001</sub>	100	9,77	M <sub>002</sub> /ГС <sub>001</sub>
5	7,16	K <sub>001</sub>	10	7,16	K <sub>001</sub>
37	5,22	M <sub>003</sub> /ГС <sub>002</sub>	28	5,16	M <sub>003</sub> /ГС <sub>002</sub>
15	4,69	M <sub>004</sub> /ГС <sub>002</sub>	56	4,76	M <sub>004</sub> /ГС <sub>002</sub>
86	3,33	M <sub>005</sub> /ГС <sub>003</sub>	61	3,39	M <sub>005</sub> /ГС <sub>003</sub>
5	2,668	M <sub>006</sub> /ГС <sub>004</sub>	22	3,11	M <sub>006</sub> /ГС <sub>003</sub>
8	2,023	M <sub>008</sub> /ГС <sub>005</sub>	6	2,522	M <sub>007</sub> /ГС <sub>004</sub>
			20	1,984	M <sub>009</sub> /ГС <sub>005</sub>

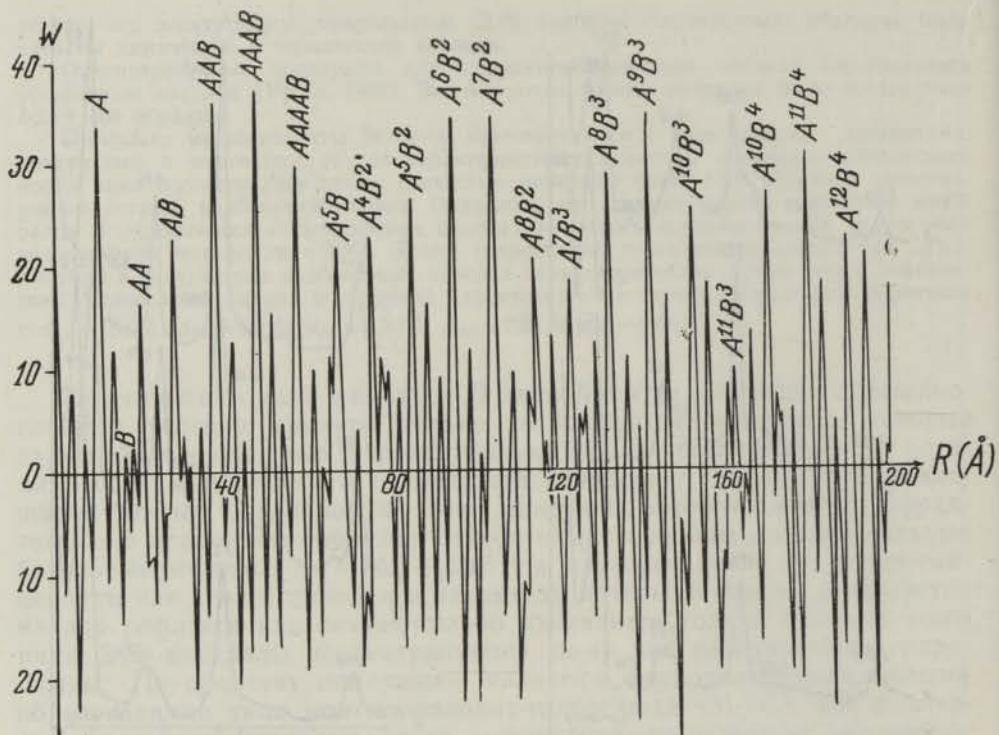


Рис. 5. Фурье-преобразование базальных отражений. Образец из скв. Охесааре с гл. 215,60—215,65 м.

Таблица 2

Сравнение результатов фурье-преобразований наблюдаемых и рассчитанных высот пиков  
(А — гидрослюдя (10 Å), В — монтмориллонит (17,8 Å))

Пик	Наблюдаемые высоты пиков			Рассчитанные высоты пиков		
	Образец скв. Охесааре*	MacEwan, 1956	Byström, 1954	При условии BB-0 для образца скв. Охесааре*	Структурный тип	
					AAB	AAAB
A	0,78	0,76	0,68	0,78	0,67	0,75
B	0,22	0,24	0,32	0,22	0,33	0,25
AA	0,49	0,48	0,36	0,56	0,33	0,50
AB	0,57	0,67	0,64	0,44	0,67	0,50
A <sup>3</sup>	0,15	0,30	0,19	0,40	0	0,25
AAB	0,87	0,66	0,66	0,54	1,00	0,75
A <sup>4</sup>	—	0,12	0,10	0,29	0	0
A <sup>5</sup> B	0,94	0,56	0,52	0,55	0	1,00
A <sup>5</sup>	—	0,20	0,05	0,20	0	0
ABB	—	—	—	0,06	0	0

\* Образец взят с глубины 215,60—215,65 м; содержит во фракции < 0,001 мм 100% М-ГС.

ших углах ( $\Theta > 15^\circ$ ) немного уменьшаются за счет недостаточной толщины ориентированного препарата (около 0,03 мм).

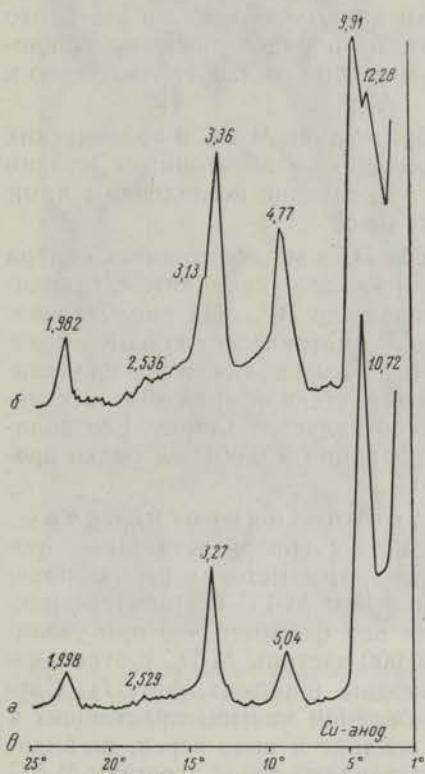


Рис. 6. Дифрактограммы образца из скв. Селисте 173 с.гл. 401,4 м. Содержит М-ГС 100%.  
а — необработанный; б — насыщенный глицерином.

Для всех исследованных нами смешанно-слойных образований этой группы характерен аномально высокий фон при малых углах  $\Theta \approx 1-2^\circ$ . Вследствие этого надежная фиксация рефлексов  $32,7 \text{ \AA}$  после обработки образца глицерином затруднительна (Morelli et al., 1967).

Термическая обработка смешанно-слойных минералов в течение 2 ч при  $500^\circ$  вызывает сокращение набухающих слоев, и в зависимости от их количества и типа обменного катиона появляется рефлекс при  $d = 9,8 \pm 10,0 \text{ \AA}$ . Остальные рефлексы имеют средние значения, получающиеся при взаимодействии слоев, имеющих близкие значения ( $00l$ ) — слоя  $10 \text{ \AA}$  со слоем  $9,6 \text{ \AA}$ .

На базе фурье-преобразований базальных рефлексов смешанно-слойных систем второй группы можно доказать, что количество монтмориллонитовых слоев в них колеблется от 15 до 25%.

На рис. 4. приведены дифрактометрические кривые одного характерного образца из силура, а на рис. 5 соответствующие результаты фурье-преобразований. По этим экспериментальным данным было найдено, что коэффициенты вероятности (относительные высоты пиков для гидрослюд (A) и монтмориллонитов (B)) соответственно равны  $p_A = 0,78$  и  $p_B = 0,22$ .

Коэффициенты вероятности, рассчитанные по этим данным для неупорядоченных систем при условии  $p_{BB} = 0$  (отсутствует пик около  $36 \text{ \AA}$ ), для структурных типов ААВ и АААВ приведены в табл. 2. В таблице для сравнения приведены и экспериментальные результаты других авторов

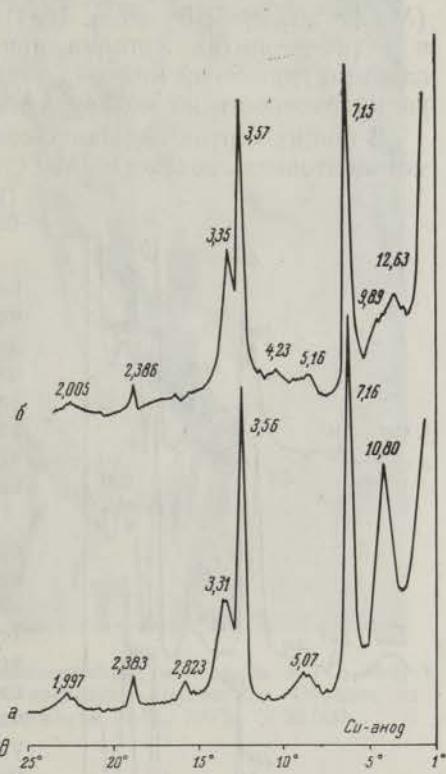


Рис. 7. Дифрактограммы образца из скв. Охесааре с гл. 369,92—969,96 м. Содержит каолинита 70% и М-ГС 30%.  
а — необработанный; б — насыщенный этиленгликолем.

(MacEwan, 1956; Byström, 1954). По этим данным можно доказать, что в метабентонитах Эстонии присутствует неупорядоченный смешаннослойный глинистый минерал типа М-ГС, имеющий сильную тенденцию к упорядоченности по мотиву ААВ.

В общих чертах смешанно-слойное образование М-ГС в ордовикских метабентонитах похоже на М-ГС из силурийских метабентонитов Эстонии (рис. 6). Последние исследованы нами более детально.

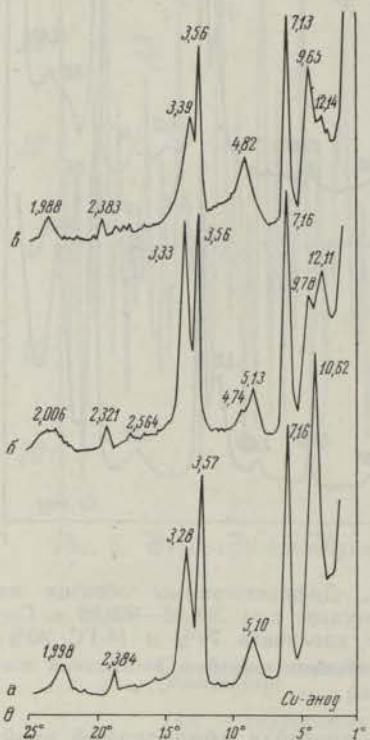


Рис. 8. Дифрактограммы образца из скв. Охесааре с гл. 362,26–362,29 м. Содержит каолинита 50%, М-ГС 50%.

*a* — необработанный; *b* — насыщенный этиленгликолем; *c* — глицерином.

Кроме М-ГС в метабентонитах силура нередко встречается каолинит. Его количество доходит до 70%. На рис. 7 приведены дифрактометрические кривые образца с максимальным количеством каолинита. Менее характерной примесью для метабентонитов является хлорит. Его количество во фракции <0,001 мм редко превышает 20%.

Электронно-микроскопический анализ поверхности ориентированных препаратов методом реплик показал, что частицы М-ГС не имеют характерной для них формы и что при увеличении  $\times 80\,000$  частицы М-ГС в отдельности не заметны (таблица, фиг. 1). Случайные скопления частиц, приставших к угольной реплике в виде зерен, по-видимому, представляют собой агрегаты М-ГС (таблица, фиг. 2). Иную картину можно проследить на поверхности ориентированных препаратов, в которых по дифрактометрическим данным было известно присутствие каолинита до 70%. По этим репликам можно легко узнать пластинки каолинита, которые имеют псевдогексагональный хабитус и покрыты сверху тонкодисперсным М-ГС (таблица, фиг. 3 и 4). Пластинки каолинита в десятки раз и более превышают размеры частиц М-ГС, поэтому понятно, почему на дифрактограмме все рефлексы каолинита остreeе рефлексов М-ГС (рис. 8).

Химические анализы тонкопелитовой фракции метабентонитов в основном подтверждают результаты, полученные другими методами определения состава (табл. 3). Максимальное содержание  $\text{SiO}_2$  отмечается в гидрослюдистых глинах. Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  увеличивается в глинах, содержащих больше каолинита. Характерным для химического состава метабентонитов нужно считать большое содержание щелочей, особенно калия в гидрослюдистых глинах, и относительно малое содержание воды. Такой состав, по-видимому, говорит о сильных изменениях, происходивших после отложения вулканического материала.

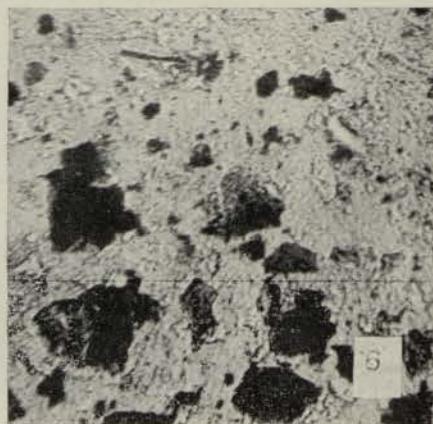
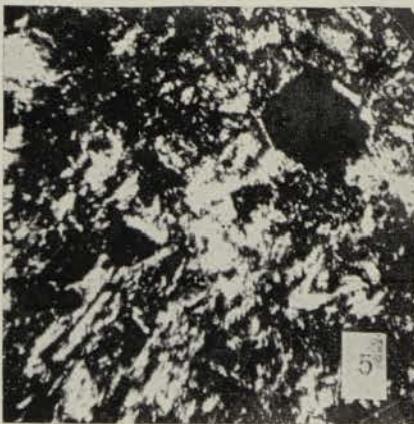
Определение поглощенных катионов было проведено в образцах без применения фракционирования (табл. 4). Выяснилось, что обменная способность катионов в метабентонитах невелика и сумма поглощенных катионов колеблется в пределах 5–40 экв. мг на 100 г сухого мате-



Фиг. 1. Электронная микрофотография смешанно-слойных минералов М-ГС, полученная методом реплик с поверхности ориентированного препарата. Образец из скв. Охесааре с гл. 215,66—215,70 м; содержание М-ГС 100%;  $\times 32\,000$ .



Фиг. 2. Электронная микрофотография. Частицы М-ГС образуют агрегаты, прилипшиеся к реплике. Образец из скв. Охесааре с гл. 288,33—288,35 м; содержание М-ГС 100%;  $\times 32\,000$ .



Фиг. 3, 4. Пластинки (чешуйки) каолинита, покрытые тонкодисперсным М-ГС. Образцы из скв. Охесааре: 3 — гл. 187,07—187,15 м, содержание каолинита 70%, М-ГС 30%; 4 — гл. 369,92—369,96 м, содержание каолинита 70%, М-ГС 30%;  $\times 32\,000$ .

Фиг. 5. Порфиробластовая-петельчатая структура метабентонита. Виден шестигранник биотита. Образец из скв. Охесааре с гл. 323,3 м;  $\times 40$  при скрещенных николях.

Фиг. 6. Биотит в метабентонитах. Образец из скв. Охесааре с гл. 154,25 м;  $\times 40$ .

Таблица 3

Химический состав фракции  $< 2 \text{ мк}$  метабентонитов Эстонии, %  
(В числителе — предельные колебания; в знаменателе — среднее содержание)

	Смешанно-слойные минералы (100%) 5 анализов	Гидрослюды 5 анализов	Каолинит 7 анализов	Монтмориллонит (90%)	Гидрослюда (80%) + хлорит (20%)
SiO <sub>2</sub>	51,8—57,1 54,2	53,7—63,9 58,1	35,5—49,5 43,5	52,0	45,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + + TiO <sub>2</sub>	19,5—22,0 20,9	16,2—19,8 18,0	25,1—34,8 31,0	24,5	17,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9—2,1 1,4	0,5—2,7 1,3	0,3—14,9 2,4	0,1	1,6
FeO	0,2—1,5 1,0	0,2—0,4 0,2	0,4—0,5 0,4	0,5	2,1
CaO	0,0—4,6 2,4	0,0—6,8 2,3	0,0—0,5 0,3	0,8	10,1
MgO	0,2—3,9 2,4	0,4—2,2 1,1	1,2—1,6 1,4	4,3	4,5
K <sub>2</sub> O	7,0—9,4 8,4	7,5—11,6 10,4	1,2—2,2 1,6	1,8	3,7
Na <sub>2</sub> O	0,7—1,8 1,4	0,1—3,3 2,0	0,6—0,8 0,6	3,4	0,8
CO <sub>2</sub>	0,5—4,8 2,5	0,3—7,3 3,1	—	—	9,5
H <sub>2</sub> O—	1,1—4,0 2,2	0,5—0,9 0,7	0,3—2,1 0,9	0,9	1,3
H <sub>2</sub> O+	7,6—8,8 8,1	1,5—7,8 3,8	12,2—17,8 14,4	12,0	14,3

Таблица 4

Обменная способность катионов метабентонитов, экв. мг

№	Местонахождение	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Сумма
1	Пяэскюла (средний ордовик)	4,6	0,2	0,6	0,1	5,4
2	Пярну (верхний лландовери)	5,0	4,0	1,6	0,7	11,3
3	Охессааре (верхний лландоверий)	6,8	2,7	1,3	5,1	15,9
4	Охессааре (венлок)	12,0	6,2	2,3	8,1	28,6
5	Кирикуюла (венлок)	4,4	2,8	0,9	0,5	8,6
6	Талсы (лудлов)	15,3	5,0	2,3	21,6	44,2

риала, что явно свидетельствует о влиянии гидрослюдистых и каолинитовых минералов.

Минералогический анализ песчано-алевритовой фракции. Как уже отмечалось раньше (Юргенсон, 1958; 1964), для легкой фракции песчано-алевритового материала характерно преобладание полевых шпатов над кварцем. Содержание полевых шпатов дости-

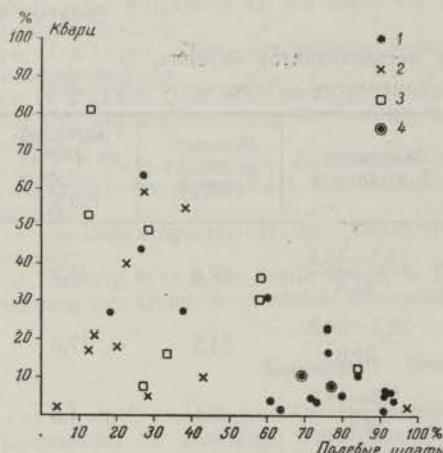


Рис. 9. Зависимость между содержанием кварца и полевых шпатов в алевритовой фракции по отдельным типам метабентонитов.

1 — породы с преобладающим содержанием смешанно-слойных глинистых минералов типа М-ГС; 2 — с преобладанием гидрослюд; 3 — каолинита; 4 — с содержанием монтмориллонита больше 20%.

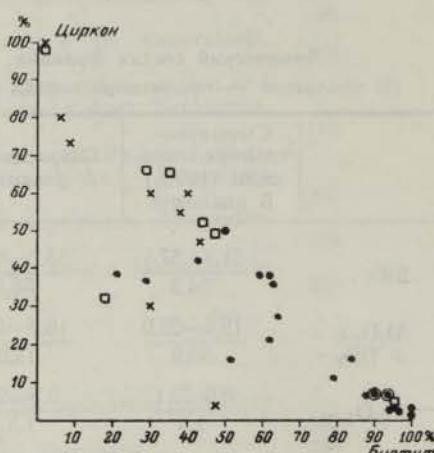


Рис. 10. Зависимость между содержанием циркона и биотита в алевритовой фракции по отдельным типам метабентонитов.

Условные знаки см. рис. 9.

гает местами 98% легкой фракции. Особенно высоко оно в самом верхнем прослое метабентонита в яагарахуском горизонте (скв. Охесааре, гл. 154,25 м). Высокое содержание полевых шпатов характерно для тех метабентонитов, где в глинистой фракции преобладают смешанно-слойные минералы (рис. 9). По данным рентгенометрического анализа основная часть полевых шпатов представлена санидином. Такие же результаты получила М. Бюстрём (Byström, 1954). Зерна полевых шпатов имеют таблитчатую форму (ромбоэдры по спайности). Отмечается много выветрелых зерен, особенно в метабентонитах Восточной Эстонии. Содержание кварца в легкой фракции в основном ниже 40%. В количестве более 50% он встречается лишь в некоторых метабентонитах яаниского горизонта. Повышенным содержанием кварца характеризуются обычно метабентониты, в глинистой фракции которых преобладает каолинит или гидрослюд (рис. 9). Характерные для метабентонитов кварцевые зерна имеют клиновидную, угловатую форму и содержат мелкие включения пузырьков газа. При скрещенных николях часто отмечается облачное погасание.

В легкой фракции встречаются еще мелкие агрегаты халцедона (около 10% легкой фракции). Диаметр зерен последних колеблется в пределах 0,01—0,2 мм, форма их беспорядочная. Зерна халцедона имеют пузырчатую микроструктуру (скв. Охесааре, гл. 172,62—172,63 м, яагарахуский горизонт). Складывается впечатление, как будто пенистый первичный материал перекристаллизовался в халцедон, причем халцедоном заполнены и первичные пустоты. Диаметр таких пузырьков около 0,01 мм, очертания их округлые. Около 2—3% легкой фракции составляют мусковит, гипс, хлорит и глауконит.

Содержание тяжелых минералов в песчано-алевритовой фракции метабентонитов колеблется в пределах 1—3%. Характерными минералами являются биотит и циркон.

Биотит составляет от 20 до 90% тяжелой фракции. Большое содержание биотита отмечается в метабентонитах из более западных рай-

онов. К востоку содержание биотита постепенно уменьшается, причем одновременно уменьшаются и размеры зерен (от 0,3 до 0,1 мм). Во многих случаях повышенное содержание биотита совпадает с повышенным содержанием полевых шпатов. Как видно из рис. 10, большим содержанием биотита характеризуются метабентониты, в глинистой фракции которых преобладают смешанно-слойные минералы. Лишь некоторые метабентониты адавереского горизонта из скв. Охесааре содержат в большом количестве как биотит, так и каолинит. Преобладающая часть биотита представлена коричневыми, хорошо сохранившимися чешуйками-шестигранниками (таблица, фиг. 5, 6). У небольшой части биотитовых зерен обнаружены следы выветривания: появляется гидратация, а иногда и замещение их глауконитом или пиритом. На краях некоторых выветрелых зерен обнаружены следы хлоритизации, что, возможно, и является одним из источников появления хлорита в глинистой фракции.

Содержание циркона в тяжелой фракции колеблется от 20 до 60%, редко больше. Изменение содержания циркона в метабентонитах обычно противоположно биотиту (рис. 10). Большим содержанием циркона характеризуются некоторые яаниские, адавереские и райкюлаские метабентониты в разрезах скважин Охесааре и Нурме, а также ордовикские метабентониты из скв. Пярну. Кристаллы циркона идиоморфные, удлиненные, призматические, часто с хорошо сохранившимися пирамидальными кончиками. Длина кристаллов колеблется от 0,05 до 0,1 мм.

Остальные минералы тяжелой фракции, такие как апатит, турмалин, гранат и титанистые минералы, имеют в метабентонитах меньшее значение. В некоторых метабентонитах ордовика и силура скважин Охесааре и Селисте отмечено небольшое содержание барита.

Из аутигенных непрозрачных минералов для метабентонитов характерен пирит, где его содержание, как правило, составляет не больше 10% всей песчано-алевритовой фракции. Повышенное содержание пирита отмечается в метабентонитах яаниского и райкюлаского горизонтов (до 75%). Метабентониты с большим содержанием пирита обычно являются непластичными, синеватыми. Часто такие прослои непосредственно связаны с поверхностями размыва. Размеры кристаллов колеблются около 0,03 мм, более крупные кристаллы и агрегаты встречаются редко.

Минеральный состав эстонских метабентонитов несомненно зависит от их генезиса. Широкое распространение отдельных прослоев, текстурные и структурные особенности, а также минеральный состав свидетельствуют о том, что исходным материалом для их образования служил вулканический пепел. Далее, минеральный состав складывался в зависимости от продолжительности подводного выветривания и характера дия- и катагенетических процессов. Происходила девитрификация стекла пепла. Как считает М. Бюстрём (Byström, 1956), большое содержание  $K_2O$  в бентонитовых глинах Балтоскандинии, а также формирование гидрослюды являются результатом фиксации катиона  $K^+$  из морской воды.

Смешанно-слойный минерал М-ГС, по-видимому, возник из монтмориллонита, в структуре которого межслоевая вода частично, но по определенным тенденциям замещалась катионом  $K^+$ , а  $Mg^{++}$  в октаэдрических пустотах частично замещался катионом  $Al^{+++}$ . Вследствие этого, по данным порошковых рентгенограмм, все исследованные нами М-ГС оказались диоктаэдрическими ( $d_{000} = 1,500 \text{ \AA}$ ; табл. 5).

Из вулканогенного материала мог возникнуть и каолинит. Хорошо окристаллизованные пластинки его указывают на их аутигенный генезис, исходным материалом которого являлся пепел (Sudo, 1959). Часть каолинита могла образоваться и позже при выветривании полевых шпатов. Присутствие терригенного каолинита, как это предполагали М. Ратеев

и Б. Градусов (1970), кажется маловероятным, так как во вмещающих породах каолинит отсутствует.

Подытоживая изложенное выше, следует сказать, что основными минералами тонкоглинистой фракции эстонских метабентонитов, как силурийских, так и ордовикских, являются разбухающие гидрослюды (неупорядоченные смешанно-слойные минералы типа М-ГС с содержанием монтмориллонитовых слоев менее 10—15%), смешанно-слойные минералы М-ГС (с некоторой упорядоченностью и содержанием монтмориллонитовых слоев 15—25%) и каолинит. Реже встречаются примеси хлорита. Метабентониты, в которых преобладают гидрослюды, содержат сравнительно много  $\text{SiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , но мало  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Обменная способность катионов невелика. В алеврите меньше полевых шпатов и биотита, больше кварца и циркона. В случае преобладания смешанно-слойных минералов М-ГС содержится больше воды, меньше  $\text{K}_2\text{O}$  и наблюдается несколько повышенная обменная способность катионов. В алеврите преобладают полевые шпаты и биотит. Метабентониты с преобладанием каолинита содержат в максимальной степени  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и в минимальной  $\text{K}_2\text{O}$ . Обменная способность катионов и состав алеврита сходны с таковыми в случае преобладания гидрослюд. Такой минеральный состав метабентонитов указывает, что они являются своеобразными глинистыми породами, отличающимися от обычных глин и нерастворимого остатка вмещающих ордовикских и силурийских пород. С другой стороны, они отличаются и от настоящих бентонитов ордовика и силура соседних регионов, состоящих преимущественно из монтмориллонита. Исключением среди прибалтийских метабентонитов является пока лудловский прослой из скв. Талсы (Латв. ССР), где нами обнаружен чистый монтмориллонит.

Данные порошковых рентгенограмм\* для образца из скв. Охесааре с глубины 215,60—215,65 м; фракция <0,001 мм; содержание М-ГС 100%  
(ш — широкий рефлекс)

<i>I</i>	<i>d</i> , Å
10ш	10,90
3	4,94
10	4,48
2	3,67
7	3,28
4	2,85
10	2,57
6ш	2,38
2	2,25
2	2,12
2ш	1,998
1	1,823
3	1,702
6	1,652
8	1,501
1	1,434
1ш	1,347
4ш	1,299
2	1,246

Несмотря на слабую изученность минерального состава от простирания, нам кажется, что метабентониты с преобладанием смешанно-слойных минералов больше распространены в Западной, а с преобладанием гидрослюд — в Восточной Эстонии. Монтмориллонит приурочен ближе к очагам извержения.

\* Съемка проводилась на установке УРС-55а в камере РКД-57,3. Источником рентгеновских лучей служила рентгеновская трубка БСВ-2 с железным анодом, работающая в режиме *I* = 15 а, *U* = 33 кв без фильтра.

## ЛИТЕРАТУРА

- Дьяконов Ю. С. 1962. О прямой расшифровке рентгенограмм смешанно-слойных минералов при помощи метода преобразования Фурье. Рентгенография минерального сырья, вып. I.  
Гайлите Л. К., Рыбникова М. В., Ульст Р. Ж. 1967. Стратиграфия, фауна и условия образования силурийских пород Средней Прибалтики. Рига.

- Лапинская П. П. 1965. Метабентониты нижнего силура Литвы. Геология и нефтеносность палеозоя Южной Прибалтики. Тр. Ин-та геол., вып. 1. Вильнюс.
- Ратеев М. А., Градусов Б. П. 1970. Структурный ряд смешанно-слойных образований из метабентонитов силура-ордовика Прибалтики. ДАН СССР, 194, № 5.
- Ульст Р. 1964. Грaptolitовые зоны силура Латвийской ССР. Изв. АН ЛатвССР, № 10 (207).
- Утсал К. Р. 1969. Рентгенографическое исследование глинистых минералов среднедевонских отложений Эстонии. Автэрэф. кандид. дисс. Тарту.
- Юргенсон Э. А. 1958. Метабентониты Эстонской ССР. Тр. Ин-та геол. АН ЭССР, II.
- Юргенсон Э. А. 1964. Силурейские метабентониты Эстонской ССР. В сб.: Литология палеозойских отложений Эстонии. Таллин.
- Byström A. M. 1954. "Mixed layer" minerals from the Ordovician bentonite beds at Kinnekulle, Sweden. Nature, 173.
- Byström A. M. 1956. Mineralogy of the Ordovician bentonite beds at Kinnekulle, Sweden. Sver. Geol. Undersökn. Ser. C, No. 540.
- Jaanusson V. 1948. Vulkaanilise tegevuse jälgí Lääne-Baltoskandia ordoviitsiumi settekivimeis. Kogumik Estonia, Karlsruhe.
- MacEwan D. M. C. 1956. A study of an interstratified illite-montmorillonite clay from Worcestershire, England. In: Clays and Clay Minerals.
- Morelli G. L., Favretto L., Byström-Asklund A. M. 1967. Determination of the stacking in a mixed-layer clay mineral from Kinnekulle. Clay Minerals, 7, No. 1.
- Strachan J., Jaanusson V. 1954. Correlation of the Scandinavian Middle Ordovician with the Graptolite Succession. Geol. Fören. Förhandl., No. 479.
- Sudo T. 1959. Mineralogical Study on Clays of Japan. Tokyo.
- Thorslund P. 1945. On bentonitlager i Sveriges kambrosilur. Geol. Fören. Förhandl., 67, 2.
- Utsal K. 1970. Eestis leiduvatest savimineraalidest. Loodusuuri jate Seltsi Aastaraamat, 60.
- Waern B., Thorslund P., Henningsmoen G. 1948. Deep boring through Ordovician and Silurian strata at Kinnekulle, Västergötland. Bull. Geol. Inst. Upsala, 32.
- Weaver C. E. 1956. Mixed-layer clays in sedimentary rocks. Am. Mineral., 41.

Институт геологии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
20/V 1971

K. UTSAL, ERIKA JÜRGENSEN

### EESTI METABENTONIITIDE MINERALOOGIA

Eesti ordoviitsiumi ja siluri metabentoniitide peene savifraktsiooni röntgenograafiline, elektronmikroskoopiline ja keemiline analüüs osutavad sellele, et neis esinevad kolme olulisema saviminaeralina 1) segakihilised montmorilloniti-hüdrovilgu tüüpi savimineraalid (M-GC), 2) hüdrovilgud (paisuvad) (GC) ja 3) kaoliniit. Vähem esineb kloriiti. Aleuriidi fraktsioonis domineerivad päevakivid, kvarts, kaltsedon, biotit, tsirkoon, turmaliin ja apatiit.

K. UTSAL, ERIKA JÜRGENSEN

### THE MINERALOGY OF ESTONIAN METABENTONITES

The mineralogical composition of metabentonites was studied (about 100 samples) in two fractions —  $< 1\text{ }\mu$  and 0.01—0.25 mm (Figs 1, 2). According to the X-ray diffraction data, electronmicroscopy and chemical analysis the main clay minerals of the fine pelitic fraction are mixed-layer montmorillonite-hydromica (illite) (M-GC), hydromica (expansive) (GC) and kaoliniite (K) (Figs 3, 4, 6—12; Tables 1, 3—5). The mixed-layer montmorillonite-hydromica has been characterized by the Fourier' transform, too, (Fig. 5; Tab. 2) which shows an amount of montmorillonite layers ranging from 15 to 25 per cent. The most common minerals of a fraction 0.01—0.25 mm are feldspar (sanidine), quartz, chalcedone, biotite, zircon, tourmaline, apatite. The comparison of the two

fractions shows an association of mixed-layer montmorillonite-hydromica with feldspar and biotite, and the kaolinite and hydromica with quartz and zircon (Figs 15, 16). The first association is more widely distributed in the metabentonites of Western Estonia and the second one in Central and Eastern Estonia. The wide distribution of the metabentonites, their structural and textural peculiarities and the mineralogical composition are evidence of the material having primarily been a volcanic ash which later underwent changes on the sea-bottom.