

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI
TOIMETISED

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

527

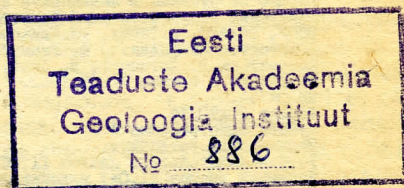
ALUSPÕHJA KIVIMITE
LITOSTRATIGRAAFIA JA MINERALOOGIA
ЛИТОСТРАТИГРАФИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ
КОРЕННЫХ ПОРОД

TÕID GEOLOOGIA ALALT
ТРУДЫ ПО ГЕОЛОГИИ
VIII

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
ALUSTATUD 1893. a. VIINIK 527 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ ■ 1893 г.

ALUSPÕHJA KIVIMITE
LITOSTRATIGRAAFIA JA MINERALOOGIA
ЛИТОСТРАТИГРАФИЯ И
МИНЕРАЛОГИЯ КОРЕННЫХ ПОРОД

TÕID GEOLOOGIA ALALT
ТРУДЫ ПО ГЕОЛОГИИ
VIII



ТАРТУ 1982

Redaktsioonikolleegium:

A. Rõõmusoks (vastut. toimetaja), A. Loog, A. Oraspõld.

Редакционная коллегия:

А. Рыumusокс (отв. ред.), А. Лоог, А. Ораспыльд.

Ученые записки Тартуского государственного университета.
Выпуск 527.

ЛИТОСТРАТИГРАФИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ КОРЕННЫХ ПОРОД.

Труды по геологии VIII.

На русском и эстонском языках.

Резюме на русском и английском языках.

Тартуский государственный университет.

ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Оликооли, 18.

Ответственный редактор А. Рыumusокс.

Корректоры В. Логинова, В. Ланг, Л. Кивимяги.

Подписано к печати 21.05.1982.

МВ 04344.

Формат 60x90/16.

Бумага типографская № 2.

Машинопись. Ротапринт.

Учетно-издательских листов II, 46.

Печатных листов II, 0+3 вклейки.

Тираж 400.

Заказ № 606.

Цена I руб. 70 коп.

Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Пялоона, 14.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАОЛИНИТА И ГИДРОСЛЮДЫ И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ В РАЗНЫХ ФРАКЦИЯХ ГЛИН В КАРЬЕРЕ ЙООЗУ

К. Утсал, В. Утсал

Глины месторождения Йоозу (в южной части Эстонии) относятся к буртниекиским слоям тартуского горизонта — D_{2tr}^{br} . Более 75 лет они используются различными организациями для производства керамических изделий.

Глины залегают среди песчаников в виде линз различных размеров. В разрезе одной линзы, полезной мощностью до 8 м, нами собраны почти с равномерным интервалом 17 образцов. Большинство образцов представлены плотными темно-серыми глинами, чередующимися с более светлыми алевролитовыми глинами. Рентгендифрактометрические определения каолинита и гидрослюды в этих образцах (фр. $<0,001$ мм) показали, что количество каолинита в пределах одного разреза изменяется от 35% (Й-12) до 60% (Й-5). Соответствующие дифрактограммы приведены на рис. 1. Самый верхний образец в разрезе обнажения обозначен Й-1 и самый нижний — Й-17. Остальные образцы размещаются в порядке номеров сверху вниз.

Темно-серые глинистые препараты (фр. $<0,001$) после прокаливания становятся более светлыми и кремовыми. Более наглядно это можно фиксировать на спектрофотометрических кривых рис. 2а, соответствующие дифрактограммы приведены на рис. 2б. Кремовый тон прокаленного препарата указывает на присутствие трехвалентного железа, а осветление произошло вследствие органического вещества.

Электронномикроскопические исследования методом реплики показали, что в образцах кроме каолинита и гидрослюды присутствуют еще кубики пирита размерами $0,1-0,2$ м, и круглые шарики размером около $0,1$ м, которые, по-видимому, относятся к микроспорам.

Многолетние рентгендифрактометрические исследования каолинит-гидрослюдистых глин Эстонии показали, что количественные отношения указанных глинистых минералов закономерно

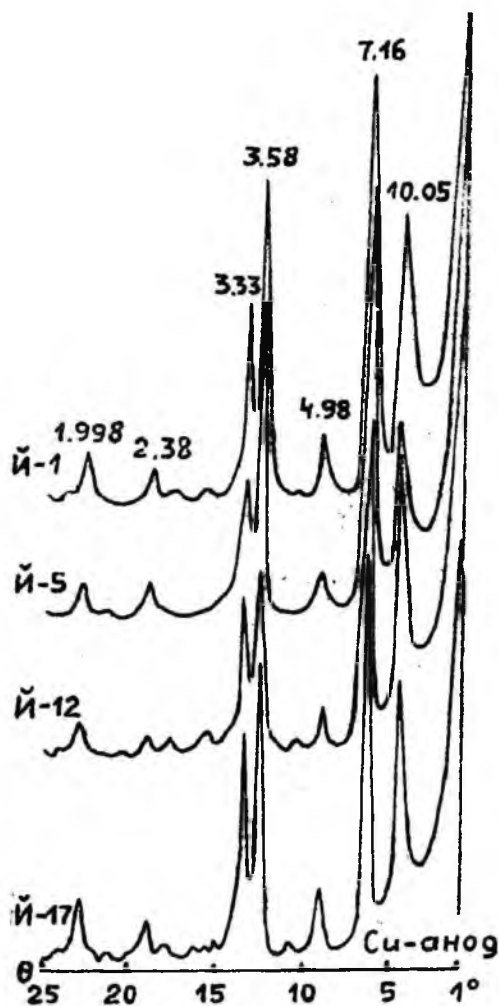


Рис. 1. Дифрактограммы с ориентированных препаратов.

изменяются в разных фракциях. Для более точного установления этих закономерностей, из коллекции образцов месторождения Йоозу выделяли следующие 10 фракций.

- | | |
|------------------------|------------------|
| 1. Менше 0,0002 мм | (6000 обор./мин) |
| 2. 0,0002 — 0,00035 мм | (5000 обор./мин) |
| 3. 0,00035 — 0,0005 мм | (4000 обор./мин) |
| 4. 0,0005 — 0,00075 мм | (3000 обор./мин) |

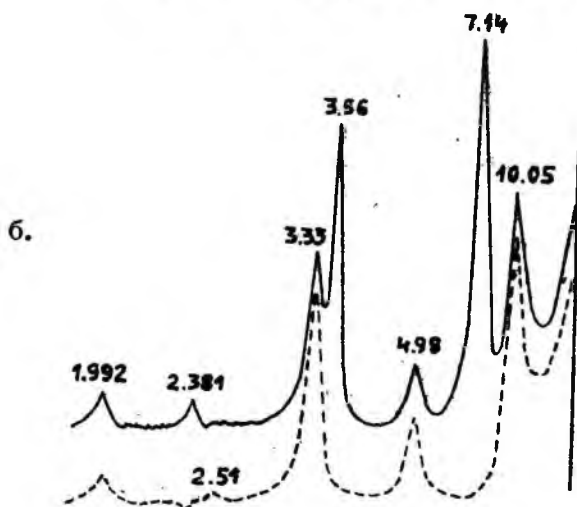
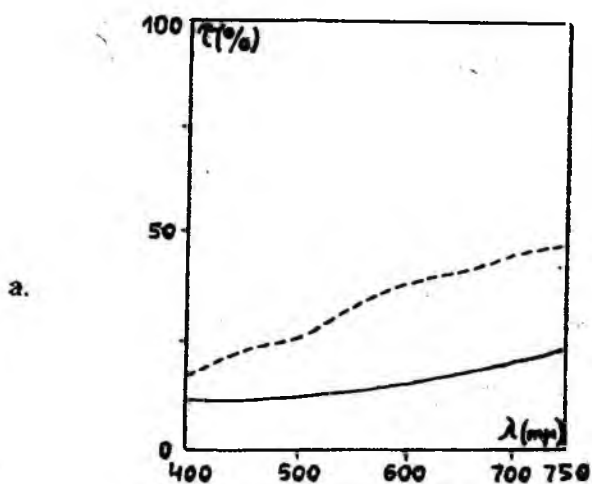


Рис. 2. Спектрофотометрические кривые (а) и дифрактограммы (б) природного и прокаленного препарата при температуре 500 °С в течение 2 часов (обр. П-13).

5.	0,00075—0,001	мм	(2000 обор./мин)
6.	0,001 —0,002	мм	(1000 обор./мин)
7.	0,002 —0,005	мм	
8.	0,005 —0,01	мм	
9.	0,01 —0,1	мм	
10.	0,1 —1,0	мм	

Первые шесть фракций были выделены на центрифуге ЦЛС-31М. Для полного выделения одной фракции приходилось центрифугировать ее до 40 раз. Время центрифугирования, при указанных оборотах в минуту, всегда равнялось 10 минутам.

После каждого центрифугирования и выливания фракций, оставшихся в суспензии, к образцам в пробирках центрифуги добавляли дистиллированную воду и затем взбалтывали на сконструированном нами механическом вибрационном диспергаторе в течение 10 минут.

Фракции, выделяемые центрифугированием, исследовались в виде ориентированных препаратов дифрактометрическим методом. Фракции более 0,002 мм выделяли методом отмучивания и последнюю фракцию просеивали через сито с отверстиями 0,1 мм. Эти четыре фракции также исследовались дифрактометрическим методом, но уже в виде неориентированных препаратов (Утсал, 1971^a, 1971^b).

Размер частиц каолинита и гидрослюды в разных фракциях меньше 0,002 мм определяли под электронным микроскопом УЭМВ-100В методом суспензии. На рис. 3 приведены электронномикроскопические снимки одного образца по шести фракциям. На этих снимках частицы более изометрической формы и с расплывчатыми краями принадлежат гидрослуде, частицы с более острыми краями относятся к каолиниту. Размеры частиц больше 0,002 мм определены по общепринятой методике (Викулова, 1957).

Весовые соотношения разных фракций устанавливали взвешиванием на аналитических весах, чтобы охарактеризовать granulометрический состав изученных образцов (табл. 1).

Систематические исследования глинистых минералов на базе месторождения глин Йоозу показали, что количество каолинита во фракции меньше 0,0002 мм всегда самое минимальное, а гидрослюды — максимальное. В более чистых глинах содержание каолинита достигает максимального значения во фракции 0,0005—0,00075 мм, в то же время в более алевритовых глинах оно постепенно возрастает до фракции 0,002 мм и затем опять уменьшается. Более наглядно это видно на рис. 5, где на ординат оси откладывали количество каолинита в процентах, а на абсциссе — разные фракции до 0,002 мм. Как видно из рис. 5, количество каолинита в пределах одного образца, но в разных фракциях может колебаться от 37% до 61% — обр. Йоозу 9 — алевритовая глина, а в более глинистых образцах — от 56% до 71% — обр. Йоозу 5.

Количественные соотношения каолинита и гидрослюды определяли по специально изготовленному графику. Последний был составлен по искусственным смесям каолинит-гидрослюда с интервалами в 10%. Эталоны для изготовления искусственных смесей выбирали мономинеральные фракции гидрослюды и као-

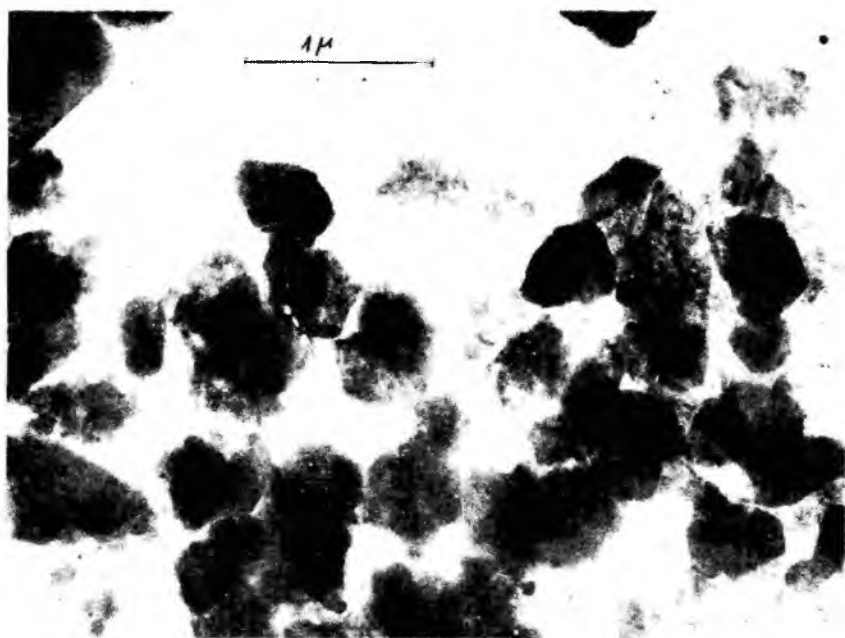
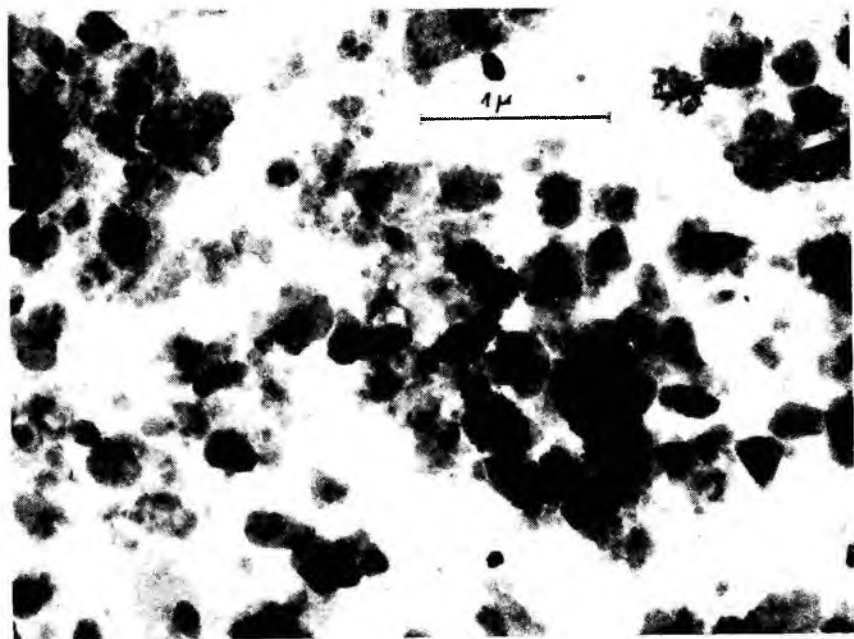
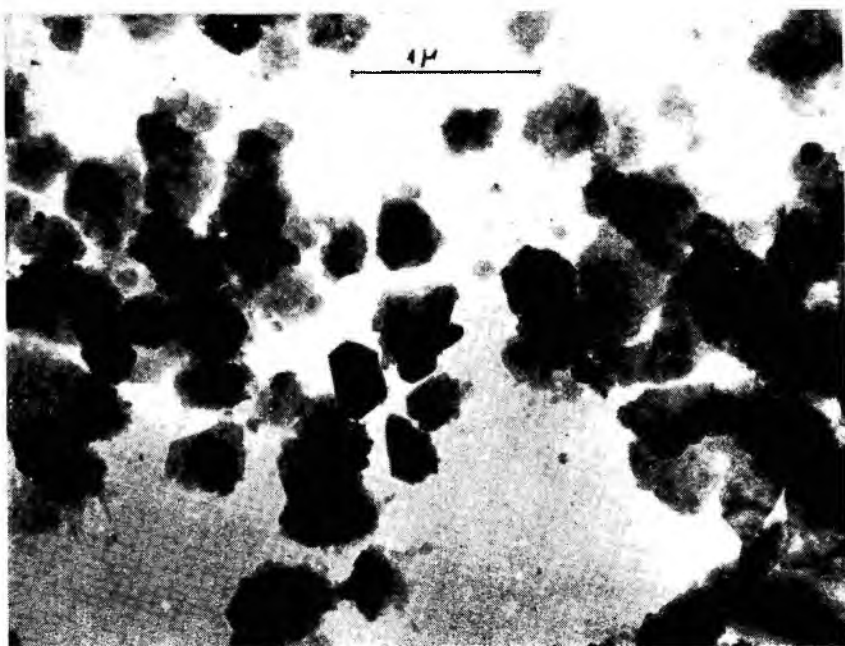


Рис. 3 (I, II, III, IV, V, VI). Электронномикроскопические снимки образцов П-6 по шести фракциям.



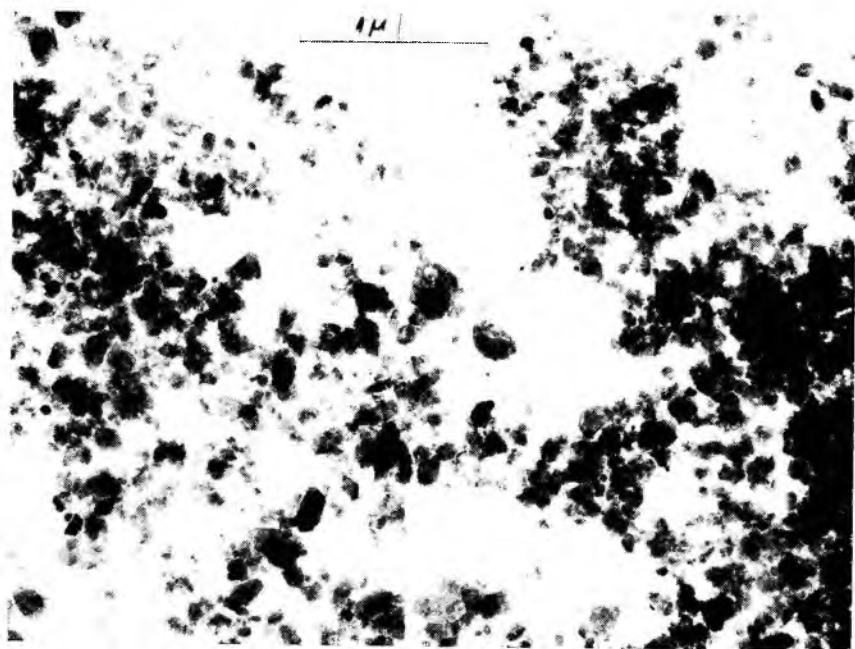
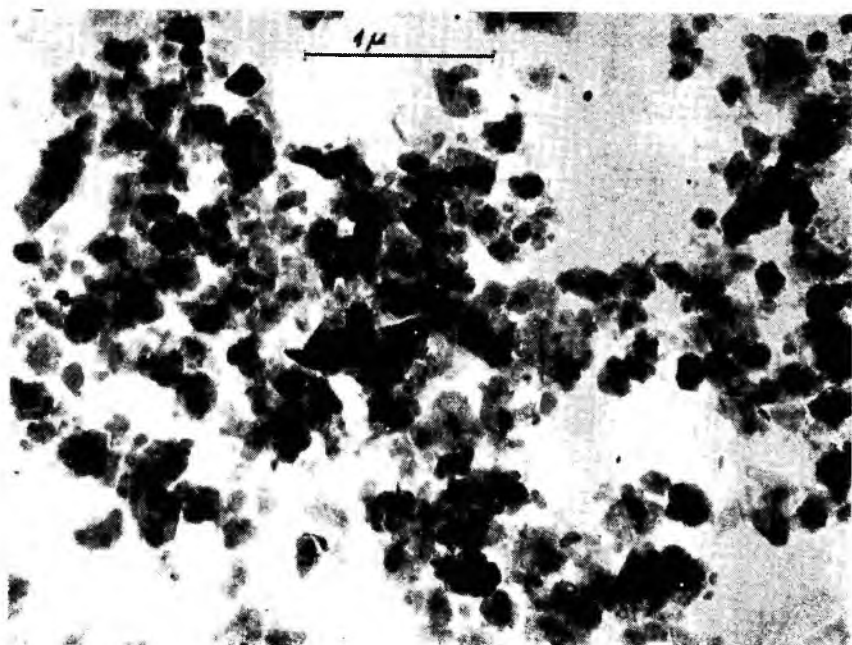


Таблица 1

Результаты гранулометрического состава образцов из месторождения Йоозу (в % %-ах)

№ обр.	Фр. <0,0002 мм	Фр. 0,0002 —0,00035 мм	Фр. 0,00035 —0,0005 мм	Фр. 0,0005 —0,00075 мм	Фр. 0,00075 —0,001 мм	Фр. 0,001 —0,002 мм	Фр. 0,002 —0,005 мм	Фр. 0,005 —0,01 мм	Фр. 0,01 —0,1 мм	Фр. 0,1 —1,0 мм
И— 2	20,51	4,97	6,28	6,10	8,26	11,22	21,27	5,61	14,6	1,2
И— 5	24,6	6,2	8,0	7,8	11,3	14,4	16,9	3,5	7,2	0,1
И— 6	25,1	6,1	8,1	7,6	10,6	13,6	18,9	3,2	6,5	0,3
И— 7	6,8	1,0	1,3	1,3	1,6	2,1	4,4	2,1	59,9	19,5
И— 9	6,6	1,3	1,8	1,8	2,4	2,9	4,8	3,2	47,2	28,0
И—12	10,1	1,8	2,7	2,9	4,0	4,7	4,6	4,2	62,4	2,6
И—16	15,2	4,0	5,4	5,4	7,5	8,0	11,8	5,2	36,4	1,1

Таблица 2

Изменение межплоскостного расстояния и полуширины рефлекса 10 А-ого минерала по фракциям

№ обр.	Фр. <0,0002 мм		Фр. 0,0002— 0,00035 мм		Фр. 0,00035— 0,0005 мм		Фр. 0,0005— 0,00075 мм		Фр. 0,00075— 0,001 мм		Фр. 0,001— 0,002 мм	
	d	1/2 l	d	1/2 l	d	1/2 l	d	1/2 l	d	1/2 l	d	1/2 l
И— 2	10,45	1,40	10,33	1,00	10,29	0,98	10,20	0,92	10,10	0,68	10,02	0,61
И— 5	10,45	1,25	10,25	1,18	10,14	0,90	10,10	1,00	10,10	0,60	10,07	0,59
И— 6	10,39	1,37	10,33	1,14	10,20	1,09	10,14	0,86	10,02	0,70	10,02	0,54
И— 7	10,69	1,70	10,55	1,3	10,49	1,15	10,29	1,10	10,25	0,95	10,10	0,84
И— 9	10,86	1,80	10,49	1,3	10,39	1,20	10,33	1,10	10,29	0,87	10,10	0,65
И—12	10,53	1,40	10,39	1,20	10,37	1,10	10,25	1,05	10,20	0,85	10,07	0,61
И—16	10,65	1,50	10,29	1,20	10,29	1,20	10,25	1,00	10,25	0,89	10,10	0,73

линита фракцией меньше 0,001 мм, которые по дифрактограммам и электронномикроскопическим снимкам похожи на каолинит и гидрослюда месторождения глин Йоозу. Этот график приведен на рис. 4. Для определения по этому графику количества каолинита в процентах необходимо на дифрактограмме ориентированного препарата измерить интенсивности первых базальных рефлексов каолинита (K_{001}) и гидрослюды ($ГС_{001}$). Интенсивности мы измеряли по высоте пиков над фоном и затем установили соотношение $Y = \frac{IK_{001}}{IGC_{001}}$. Зная значение этих

соотношений, можно уже по графику определить количество каолинита в двухкомпонентных системах.

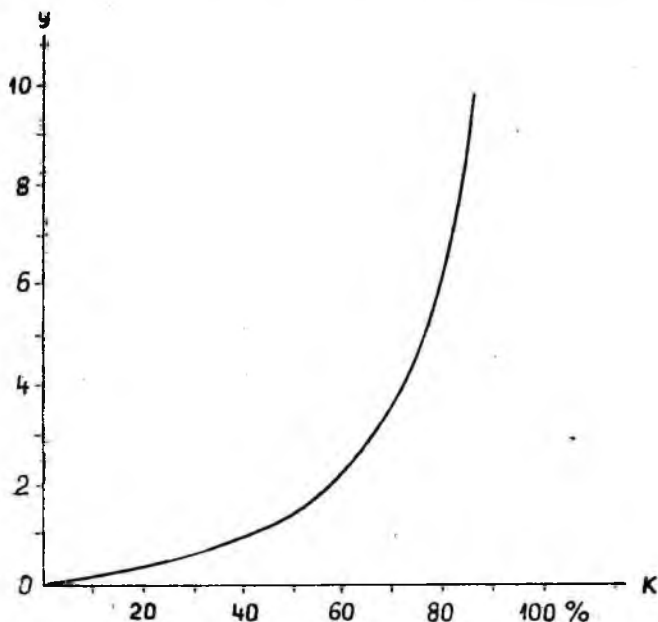


Рис. 4. График для определения количества каолинита в системе каолинит-гидрослюда.

Анализ изменения межплоскостного расстояния первого базального рефлекса гидрослюды показал, что межплоскостные расстояния закономерно изменяются от фракции к фракции. Межплоскостные расстояния 10 Å-го минерала постепенно уменьшаются в сторону более грубых фракций. Если во фракции меньше 0,0002 мм 10 Å-ый минерал характеризуется значением d около 10,5 Å и более, то во фракции больше 0,01 мм этот рефлекс имеет d менее 10 Å.

По существу, во фракции меньше 0,0002 мм мы имеем дело с неупорядоченными смешаннослойными образованиями типа монтмориллонит-гидрослюда, которые после обработки глицерином дают рефлекс с $d=9,93 \text{ \AA}$. После термической обработки при температуре 500°C в течение 2 часов отмечается также сокращение межплоскостного расстояния до $10,0 \text{ \AA}$. В то же время во фракции более 0,01 мм $10 \text{ \AA}$ -ый минерал уже представлен тонкодисперсным мусковитом.

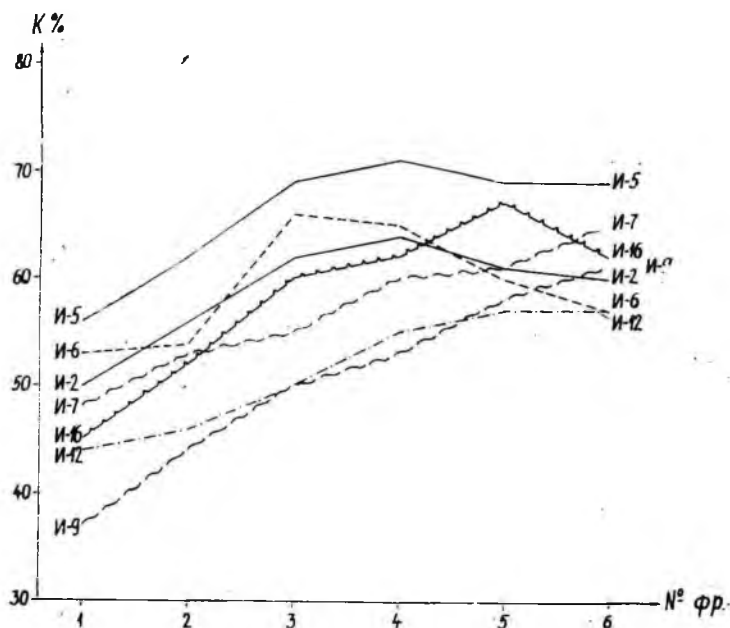


Рис. 5. Зависимость количества каолинита от размера фракции.

Во всех фракциях $10 \text{ \AA}$ минерал является диоктаэдрическим с $d = 1,495-1,500 \text{ \AA}$.

Также изменяется полиморфная модификация 1 M d , характерная для первых фракций (до $0,00075 \text{ мм}$), а 1 M — для других фракций — до $0,01 \text{ мм}$. Во фракциях больше $0,01 \text{ мм}$ установление полиморфной модификации затруднительно, так как в них всегда присутствуют кварц и полевые шпаты.

Изменение межплоскостного расстояния d (в $\text{\AA}$ -ах) и полуширины рефлекса $10 \text{ \AA}$ -ого минерала $1/2 l$ (в градусах θ для Fe-анода) по фракциям приведено в таблице 2.

Если придерживаться разделенных нами ранее групп $10 \text{ \AA}$ -ых минералов (см. предыдущую статью этого сборника — Киви-

мяги, Утсал К., Утсал В. и Утсал К., Утсал В., 1976) в глинах из месторождения Йоозу, то можно выделить следующие разновидности:

1. Смешаннослойные минералы типа монтмориллонит-гидрослюда с $d=10,31-10,86 \text{ \AA}$;
2. Разбухающие гидрослюды с $d=10,21-10,30 \text{ \AA}$;
3. Гидратизированные гидрослюды с $d=10,11-10,20 \text{ \AA}$;
4. Настоящие гидрослюды с $d=10,0-10,10 \text{ \AA}$ и
5. Слюды с $d=9,93-9,99 \text{ \AA}$.

Как видно из таблицы 2, все эти разновидности в пределах одного образца связаны с определенными фракциями.

Обычно при массовых исследованиях, где изучается только одна фракция менее 1 или 2 микронов, $10 \text{ \AA}$ пик считается гидрослюдой или иллитом.

В то же время анализ межплоскостных расстояний каолинита показал, что они практически не изменяются в разных фракциях.

Исследования полуширины базальных рефлексов гидрослюды ($10 \text{ \AA}$ -ые минералы) показали, что максимальные значения всегда имеет первый базальный рефлекс гидрослюды во фракции $0,0002 \text{ мм}$. Эти величины постепенно уменьшаются в сторону более грубых фракций. Если при исследовании $10 \text{ \AA}$ -ых минералов установлено уменьшение полуширин первого базального рефлекса от фракции менее $0,0002$ до $1,0 \text{ мм}$ примерно в 10 раз, то для каолинитов полуширина рефлекса 001 уменьшается только в 2 раза.

Из этого можно сделать вывод, что $7 \text{ \AA}$ минерал в виде каолинита в терригенных осадках при транспортировке более устойчив, чем $10 \text{ \AA}$ -ые минералы.

Вышеуказанные закономерности для $10 \text{ \AA}$ -ого минерала установлены нами в более молодых отложениях (четвертичные морены и ленточные глины) и в старых (ордовикские диктione-мвые сланцы) отложениях Эстонии (Утсал К. и Утсал В., 1976).

Этими исследованиями удалось установить, почему первый базальный рефлекс гидрослюды иногда имеет асимметричную форму, если исследовать только фракцию около $0,001 \text{ мм}$ и меньше. В этом случае на дифрактограмме получают суммарный рефлекс, который состоит из многих рефлексов, не разделяемый даже современными дифрактометрами. Поэтому местоположение максимума $10 \text{ \AA}$ -ого минерала определяется гранулометрическим составом глин во фракции меньше $0,001 \text{ мм}$.

ЛИТЕРАТУРА

- Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин. Под рук. М. Ф. Викуловой. М., 1957.
- Утсал К. 1971а. О технике и методике исследования глинистых минералов рентгеновскими методами. — Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 286. Труды по геологии VI, Тарту.
- Утсал К. Р. 1971б. О подготовке образцов глин для дифрактометрического анализа. Рентгенография минерального сырья, сб. 8. М.
- Утсал К. Р., Утсал В. И. 1976. Количественное распределение каолинита и гидрослюда в разных фракциях и их структурные особенности. Тезисы докладов XI Всесоюзного Совещания по изучению и использованию глин и глинистых минералов. 26 ноября — 29 ноября 1975 года, в Ленинграде. М.

QUANTITATIVE DISTRIBUTION OF KAOLINITE AND HYDROMICA AND THEIR STRUCTURAL CHARACTERISTICS IN DIFFERENT FRACTIONS OF CLAYS FROM THE PIT OF JOOSU

K. Utsal, V. Utsal

Summary

On the basis on numerous x-ray investigations of the different fractions of kaolinitic-hydromicaceous clays from Estonia and Latvia and from other regions some regular changes in the quantitative ratios of these clay minerals were established. In the course of the investigations the samples were divided into the following 10 size fractions according to particle sizes.

1. Particles less than 0.0002 mm.
2. 0.0002 to 0.00035 mm.
3. 0.00035 to 0.0005 mm.
4. 0.0005 to 0.00075 mm.
5. 0.00075 to 0.001 mm.
6. 0.001 to 0.002 mm.
7. 0.002 to 0.005 mm.
8. 0.005 to 0.01 mm.
9. 0.01 to 0.1 mm.
10. 0.1 to 1.0 mm.

The first six fractions were separated by means of centrifugation and the oriented specimens were examined with a diffractometric technique.

In the case of fractions Nos 7 to 10 sedimentary fractionation and sieving through a 150-mesh screen were used. The unoriented specimens from the powders of these fractions were also examined with a diffractometric technique.

The particle sizes of kaolinite and hydromica in fractions Nos

1 to 6 were determined with an electron microscope using the suspension technique. The quantities of different fractions in a sample were weighed on an analytical chemical balance and the corresponding quantitative ratios were calculated.

In the following the results of the systematic investigations of clay minerals from the pit of Joosu (South Estonia) are summarized.

Fractions No. 1 always contained the largest amount of hydromica, the amount of kaolinite in this fraction was minimal. In clays of high purity the kaolinite content attained its highest value in fraction No. 4, whereas in more aleuritic clays the kaolinite content at first increased with increasing particle sizes, reaching the highest value in fraction No 6. and then decreased in more coarse fractions. In the rocks of the Joosu pit the kaolinite content in the fraction with particle sizes less than 0.001 mm ranged between 35 and 60%. In the case of a given sample the kaolinite content in fractions of different size, varies between 37 and 54% (sample Joosu 9 — aleuritic clay).

It was established that the interplanar spacings (d values) corresponding to the first basal reflections of hydromica and kaolinite as well as the half-widths of these reflections depend on the sizes of particles in the specimen.

The d value of a 10-Å mineral decreased with increasing particle sizes in the fraction. In fraction No. 1 d_{001} hydromica had a value of about 10.5 Å or more, whereas in fraction No. 10 the corresponding d value is less than 10.0 Å. Actually a mica with a such d value belongs to the muscovite series. It must be mentioned that the d values for kaolinite remained almost unchanged in different fractions.

The half-width of the basal reflection (d_{001}) of the hydromica attained its highest value in fraction No. 1. In more coarse fractions the half-width of this basal reflection decreased gradually. It was established that the d_{001} of hydromica decreased about 10 times in fractions Nos. 1 to 10, whereas the corresponding decrease in the case of kaolinite was only about 2 times.

These investigations helped to establish why the first basal reflection of hydromica in some cases may be of asymmetrical form. When investigating samples with particle sizes of about 0.001 mm or less variations in the particle sizes of hydromica may result in asymmetry of the d_{001} reflection.