

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

---

ALUSPÕHJA KIVIMITE  
LITOSTRATIGRAAFIA JA MINERALOOGIA  
ЛИТОСТРАТИГРАФИЯ И  
МИНЕРАЛОГИЯ КОРЕННЫХ ПОРОД

TÕID GEOLOGIA ALALT  
ТРУДЫ ПО ГЕОЛОГИИ  
VIII



TARTU 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 УИИ.

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. Лауг, 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.

## О МЕТОДИКЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И МИНЕРАЛОГИИ ГРАПТОЛИТОВОГО АРГИЛЛИТА ЭСТОНИИ

К. Утсал, Э. Кивимяги, В. Утсал

### Введение

В геологическом разрезе Северной Эстонии выделяется толща темно-коричневых аргиллитов, которая, в виде тюрисалуской пачки, относится к пакерортскому горизонту нижнего ордовика.

На основе литологического изучения аргиллитов в тюрисалуской пачке выделены две разновозрастных фации (Кальо, Кивимяги, 1970). В отличие от западной фации, которая представлена практически только однородными темно-коричневыми горизонтально слоистыми аргиллитами, для таких же аргиллитов восточной фации характерны многочисленные маломощные (до 3—5 см) прослойки песчано-алевритового материала, которые связаны с белым аморфным кремнистым цементом, конкрециями пирита и антраконита. На месторождении фосфоритов Тоолсе, где распространены типичные аргиллиты восточной фации, тюрисалуская пачка по особенностям литологического строения разделяется снизу вверх на четыре слоя (комплекса): А, В, С и Д (Кивимяги, Теедумяз, 1971).

Как следует из вышесказанного, в тюрисалуской пачке, особенно в ее восточной фации, встречаются два резко отличающихся друг от друга типа пород: глинистая порода — однородный темно-коричневый горизонтально слоистый аргиллит (преобладающий тип) и терригенная порода — кварцевый алевролит и песчаник — от мелко — до крупнозернистого. Объектом настоящего более детального минералогического изучения является первый тип породы — аргиллит.

Минералогические исследования аргиллита до последнего времени почти не проводились, потому что не удавалось использовать те методы подготовки образцов для рентгеновских и электронномикроскопических исследований, которые обще-

приняты при исследовании глинистых пород. На первом этапе было необходимо разработать методы диспергирования образцов диктионемового аргиллита таким образом, чтобы не нарушить структуры глинистых минералов и получить более достоверные результаты гранулометрического состава.

Ранние литературные данные (Luha, 1946) показывают, что в диктионемовом аргиллите присутствует до 20% органического вещества в виде разных масел-керогенов. Они связывают минеральное вещество в аргиллите, в результате чего образцы не размокают в воде и не дают устойчивой суспензии для приготовления нормальных ориентированных препаратов на стекле, необходимых при дифрактометрических исследованиях глинистых минералов в разных фракциях аргиллита.

Только после различной химической обработки диктионемового аргиллита удалось получить устойчивые суспензии и выделить 5 фракций  $< 1 \mu$ .

Перед исследованиями предполагали присутствие в тонкой фракции монтмориллонита, с которым, возможно, связаны редкие элементы. Поэтому особое внимание в данной статье обратили именно на изучение фракции  $< 1 \mu$ .

Для установления минерального состава аргиллита в целом и в разных фракциях использовались рентгеновские методы исследования, а для характеристики морфологических особенностей частиц  $< 2 \mu$  — электронномикроскопические исследования.

Для региональной характеристики аргиллита были выбраны 2 образца из западной фации (№ D-273 и D-278; скважина № 4 около Элламаа), 2 образца — из переходной зоны (№ V<sub>m</sub>-3011 и D<sub>m</sub>-3017; скважина ф-137 около Вийтна) и 3 образца — из восточной фации (№ D<sub>m</sub>-10, D<sub>m</sub>-13 и D<sub>m</sub>-14; скважина № 519 на месторождении Тоолсе).

Образцы для характеристики минерального состава граптолитового аргиллита были собраны сотрудником Управления геологии СМ ЭССР Э. Кивимяги.

Все химические обработки образцов и гранулометрические анализы проводились в кабинете минералогии ТГУ под руководством ст. инженера-химика В. Утсала, а рентгеновские исследования — под руководством ст. научного сотрудника К. Утсала. Электронномикроскопические исследования тонкой фракции  $< 2 \mu$  и их фотографирование проводились на электронном микроскопе УМВД-100 в Центральной Медицинской лаборатории ТГУ ст. научным сотрудником Ю. Кярнером, а полученные снимки интерпретированы нами.

## 1. Методика исследования

Методика дезинтеграции диктионемового аргиллита состоит из следующих этапов:

1. Механическое дробление диктионемового аргиллита до порошка размером меньше 0,1 мм.

2. Выделение органического вещества пергидролем.

Другие способы удаления органического вещества различными органическими растворителями оказались менее эффективными.

3. Выделение аморфных окислов железа и алюминия по методу Мира и Джексона (Mehra, Jackson, 1960), усовершенствованному нами в том смысле, что вместо дитионита натрия использовали отбеливатель для белья (производство завода «Флора» гор. Таллин).

4. Выделение аморфного кремнезема 2N раствором едкого натрия.

После вышеуказанных химических обработок выбранные пробы подвергали гранулометрическому анализу, чтобы выделить из образцов следующие фракции:

1. фр.  $< 0,2 \mu$
2. фр.  $0,2 - 0,35 \mu$
3. фр.  $0,35 - 0,50 \mu$
4. фр.  $0,50 - 0,75 \mu$
5. фр.  $0,75 - 1,0 \mu$
6. фр.  $1,0 - 2,0 \mu$
7. фр.  $2,0 - 5,0 \mu$
8. фр.  $5,0 - 10,0 \mu$
9. фр.  $10,0 - 100,0 \mu$ .

Первые шесть фракций до  $2 \mu$  выделяли центрифугированием, а остальные — методом отмучивания. Центрифугирование суспензий проводилось на центрифуге ЦЛС-3 с максимальной скоростью ротора до 6000 об/мин.

Электронномикроскопические исследования диктионемового аргиллита проводились для определения размера и морфологических особенностей частиц в разных фракциях  $< 2 \mu$ , выделенных центрифугированием. Для этой цели пользовались методом суспензии, реже — методом реплики. Электронномикроскопические наблюдения проводились при увеличении около 15000 раз, а если при исследовании попадались частицы около  $2 \mu$  и больше, то увеличение уменьшали до 6000 раз. Электронномикроскопические снимки были сделаны с тех мест препарата, которые более всего характеризуют препарат определенной фракции. По размерам частиц установлены пределы фракций на электронномикроскопических снимках.

Неоднократные попытки исследования поверхности раскола диктионемового аргиллита методом угольных реплик не дали качественных электронномикроскопических снимков, так как аргиллит полностью не растворялся в плавиковой кислоте, и

поэтому на угольной реплике остались многие частицы диктионемового аргиллита, в том числе круглые шарики керогена.

Методика рентгенографических исследований глинистых минералов подробно изложена ранее (Утсал, 1968 а и б; 1971; 1972). Поэтому здесь даны только конкретные приемы, используемые при исследовании диктионемового аргиллита.

Все выделенные гранулометрическим анализом фракции меньше 0,002 мм подлежали дифрактометрическому анализу в виде ориентированных препаратов, чтобы установить по базальным рефлексам фазовый состав глинистых минералов и присутствующие в разных фракциях неглинистые минералы. Количественные отношения минералов в разных фракциях обычно устанавливали по дифрактограммам, полученным с неориентированных препаратов. В виде неориентированных препаратов исследовались также остальные фракции 0,001 до 0,1 мм.

Нередко дифрактометрическим методом исследовались пришлифованные поверхности аргиллита. По полученным дифрактограммам можно определить 1) фазовый полуколичественный состав глинистых минералов, 2) доминирующие неглинистые минералы и примеси, 3) степень ориентации глинистых минералов в аргиллите и его микрослоистость (Утсал, 1968 б).

Дифрактометрические исследования проводились на дифрактомерах ДРОН-05 и УРС-50 ИМ с сцинтилляционным счетчиком, а проверка некоторых результатов — на ДРОН-1. При дифрактометрическом анализе применялось отфильтрованное  $\text{FeK}\alpha$  и  $\text{СоK}\alpha$  — излучение. Фотометод использовался для определения политипной модификации гидрослюда и установления ее характерного рефлекса 060 во фракциях менее 0,001 мм.

## 2. Гранулометрические и минералогические особенности аргиллита

Изучение аргиллита показало, что в его составе можно выделить три составных компонента:

1. Органическое вещество — ориентировочно — 10—15%;
2. Кристаллическая минеральная фаза — ориентировочно 65—70%;
3. Аморфная неорганическая фаза — около 20%.

Последняя фаза, которая состоит в основном из соединений окислов железа и кремнезема, выделена из аргиллита впервые, но она осталась практически неизученной. Ниже излагаются самые первые результаты изучения гранулометрического и минерального состава кристаллической минеральной фазы, т. е. основного вещества аргиллита.

Результаты гранулометрического анализа (табл. 1) пока-

Таблица 1

Результаты гранулометрического анализа кристаллического вещества аргиллита (в % %)

№ пл	Фракция в $\mu$ -ах	№№ проб							Среднее в % %	Пределы колеба- ния	
		D-273	D-278	B <sub>m</sub> -3011	D <sub>m</sub> -3017	D <sub>m</sub> -10	D <sub>m</sub> -13	D <sub>m</sub> -14		от	до
1	<0,2	14,39	16,09	13,70	14,40	13,91	18,22	18,09	15,54	13,70	18,22
2	0,2 — 0,35	0,59	0,91	0,74	0,48	0,82	1,0	1,27	0,83	0,48	1,27
3	0,35— 0,5	0,73	1,18	1,26	0,76	1,08	1,19	1,42	1,09	0,73	1,42
4	0,5 — 0,75	1,23	1,75	1,94	1,09	1,54	1,59	1,98	1,59	1,09	1,94
5	0,75— 1,0	1,76	2,21	2,79	1,70	2,28	2,38	2,90	2,29	1,70	2,90
6	1,0 — 2,0	5,59	6,71	6,12	5,93	6,09	5,15	6,39	6,0	5,15	6,71
7	2,0 — 5,0	30,38	40,63	42,43	31,49	32,82	32,72	41,34	35,97	30,38	42,43
8	5,0 — 10,0	24,00	12,54	11,56	21,25	17,23	14,72	13,36	16,38	11,56	24,00
9	10,0 —100,0	21,33	18,08	19,46	22,90	24,23	23,05	13,25	20,33	13,25	24,23
	Всего	100,0	100,10	100,00	100,00	100,00	100,02	100,00	100,02		

зывают, что изучаемое вещество состоит полностью из пелитовых и алевритовых частиц, т. е. из частиц мельче 100  $\mu$  (0,1 мм). При этом преобладают пелитовые частицы ( $<5 \mu$ ), среднее количество которых составляет 63,3% (пределы колебания от 53,2 до 74,9%). Среди пелитовых частиц встречаются самые мелкие ( $<0,2 \mu$ ) и самые крупные (2—5  $\mu$ ) фракции. Если учитывать, что органическое и аморфное вещество аргиллита по размерам частиц относится также к пелитовой фракции, то количество последнего в аргиллите увеличивается в среднем до 75%.

В вертикальном разрезе обеих фаций тюрисалуской пачки наблюдается заметное уменьшение алевритовой фракции в аргиллите сверху вниз. Исключением является слой «D» в верхней части разреза восточной фации, где наблюдается также минимальное содержание этой фракции. Обратная зависимость выражается по всем пелитовым фракциям. Особенно ярко это видно по самой мелкой фракции, минимальные содержания которой наблюдаются в слое «D» восточной фации, а самые максимальные — в нижней части разреза этой же фации.

По имеющимся данным средний гранулометрический состав аргиллита тюрисалуской пачки в отдельных районах обеих фаций практически одинаков.

Интересные данные получены в результате **минералогического анализа** отдельных (деяти) выделенных фракций кристаллического минерального вещества аргиллита. Как видно из таблицы 2, самая мелкая пелитовая фракция ( $<0,2 \mu$ ) состоит полностью из смешаннослойного минерала М-ГС, который в генетическом ряду находится между монтмориллонитом и гидрослюдой. Следующие три фракции (до 0,75  $\mu$ ) практически полностью состоят из нормальных гидрослюд, но во всех этих фракциях присутствует уже некоторое количество кварца и ортоклаза. В следующих двух фракциях (до 2  $\mu$ ) постепенно уменьшается количество гидрослюды и увеличивается роль кварца и ортоклаза. Следующая крупнопелитовая фракция (2—5  $\mu$ ) характеризуется уже тремя минералами, из которых все же преобладает еще гидрослюда (в среднем 40,7%) но значительно увеличилась роль кварца (24,2%) и ортоклаза (34,29%). При этом заметно преобладание ортоклаза над кварцем.

Начиная с фракции 5,0—10,0  $\mu$  минеральный состав изучаемого образца основательно изменяется. Гидрослюды в этой фракции уже не обнаруживаются. Из породообразующих минералов ортоклаз преобладает над кварцем. Появляются чешуйки слюды (мусковита) и некоторые кристаллики пирита.

Полученные результаты минералогического анализа аргиллитов подтверждают, что 5  $\mu$  является естественной границей между пелитовыми и алевритовыми частицами.

Таблица 2

## Средний минеральный состав отдельных фракций кристаллического вещества аргиллита

№ пп	Фракция в м-ах	Минеральный состав (в % %)							Всего
		М-ГС	Разбу- хающая гидро- сляуда + гидро- сляуда	Слю- да	Хло- рит	Кварц	Орто- клаз	Пирит	
1	<0,2	100	—	—	—	—	—	—	100,00
2	0,2 — 0,35	—	93,57	—	1,43	2,14	2,86	—	100,00
3	0,35 — 0,5	—	92,14	—	—	5,00	2,86	—	100,00
4	0,5 — 0,75	—	93,57	—	—	2,14	4,29	—	100,00
5	0,75 — 1,0	—	84,29	—	—	7,14	8,57	—	100,00
6	1,0 — 2,0	—	76,43	—	1,43	8,00	14,14	—	100,00
7	2,0 — 5,0	—	40,71	—	0,71	24,29	34,29	—	100,00
8	5,0 — 10,0	—	—	19,29	—	35,43	43,71	1,57	100,00
9	10,0 — 100,0	—	—	10,29	0,57	37,86	50,14	1,00	99,86

Последняя крупноалевритовая фракция (10,0—100,0 м) состоит уже практически полностью из ортоклаза и кварца. Заметно содержание мусковита и пирита.

Хлорит в изученных фракциях встречается довольно редко. Относительно больше его наблюдается в слое «D» восточной фации.

Вышеприведенный характерный минеральный состав отдельных фракций наблюдается у всех аргиллитов, отобранных из разных фаций или из разных уровней тюрисалусской пачки.

Результаты гранулометрического и минералогического анализа изучаемых образцов по выделенным фракциям позволяют нам высчитать средний минеральный состав всего кристаллического вещества аргиллита, а также отдельно по изученным пробам (см. таблица 3).

Из приведенной таблицы видно, что основными породообразующими минералами в изучаемой кристаллической фазе являются:

1. Разные 10 Å-ые минералы (монтмориллонит-гидрослюда, разбухающая гидрослюда, нормальная гидрослюда, и слюда-мусковит) — 45,52%;

2. Полевые шпаты (ортоклаз) — 30,54%;

3. Кварц — 22,96%.

Уточнения требует содержание пирита (0,43%) и хлорита (0,5%), так как полуколичественное рентгенографическое определение этих минералов в порошке породы дает результаты значительно выше — соответственно 5,0% и 3,0%. Возможно,

## Средний минеральный состав кристаллического вещества аргиллита

	№№ образца	Минеральный состав (в %)							Всего
		М-ГС	Гидро- слюда + разбу- хающая гидро- слюда	Слюда	Хло- рит	Кварц	Орто- клаз	Пи- рит	
1	D <sub>m</sub> — 10	13,91	22,59	9,12	0,04	24,90	29,44	—	100,00
2	D <sub>m</sub> — 13	18,22	24,39	6,15	—	20,67	30,59	—	100,02
3	D <sub>m</sub> — 14	18,09	31,68	3,33	—	16,51	29,59	0,67	99,87
4	B <sub>m</sub> —3011	13,70	29,61	5,19	3,51	20,51	27,25	0,02	99,79
5	D <sub>m</sub> —3017	14,40	20,56	5,43	—	20,69	38,28	0,64	100,00
6	D — 273	14,39	17,86	6,37	—	32,48	27,75	1,15	100,00
7	D — 278	16,09	25,22	2,35	0,05	24,96	30,88	0,54	100,09
	Среднее	15,54	24,56	5,42	0,51	22,96	30,54	0,43	99,96
	Пределы колебания	13,7— 18,22	17,86— 31,68	2,35— 9,12	0,04— 3,51	16,51— 32,48	27,52— 38,28	0,02— 1,15	

что заметное количество пирита растворяется при выделении из породы аморфного вещества.

На основе имеющихся данных вычислен следующий ориентировочный средний минералогический состав аргиллита:

1. Глинистые минералы	30%
2. Ортоклаз	20%
3. Кварц	15%
4. Аморфное вещество + пирит	20%
5. Органическое вещество	15%
Всего: 100%	

При этом процентное соотношение глинистых минералов в среднем следующее:

1. Гидрослюда + гидр. ГС	16,0%	от всей породы
2. Разбухающая гидрослюда + М-ГС	10,0%	—,,—
3. Слюда (мусковит)	3,5%	—,,—
4. Хлорит	0,5%	—,,—
Всего: 30,0%		

Приведенный минеральный состав аргиллита соответствует результатам химического анализа породы. В таблице 4 дана взаимосвязь между главными породообразующими минералами и основными химическими компонентами аргиллита. При этом необходимо учесть, что некоторое количество SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и F<sub>2</sub>O<sub>3</sub> входит в состав малоизученного аморфного вещества.

Связь между главными породообразующими минералами и основными химическими компонентами аргиллита

Основные химические компоненты	Среднее содержание в породе	Минералы и их среднее содержание в породе					
		кварц 15%	ортоклаз 20%	гидрослюды 26%	мусковит 3,5%	хлорит 0,5%	пирит 0,5—5,0%
SiO <sub>2</sub>	48—52%	+	+	+	+	+	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10—12%		++	+	++	+	
K <sub>2</sub> O	6—7%		+	+	+		
MgO	1%			(+)		+	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ.	5—6%			(+)		+	+
S общ.	2—3%						+

Необходимо также отметить, что в ходе проведенных минералогических исследований в аргиллите не обнаружено Al-K квасцов. Следовательно, название «квасцовые сланцы», которое употребляется в литературе для аргиллитов нижнего ордовика в Швеции, не обосновано для материалов Эстонии.

Учитывая характер гранулометрического и минерального состава, изучаемая порода представляет собой **полиминеральный аргиллит**.

Вышеописанный общий минеральный состав характеризует аргиллит как западной, так и восточной фации на всех уровнях тюрисалусской пачки. На этом фоне наблюдаются некоторые небольшие, но закономерные изменения в содержании отдельных минеральных компонентов (см. табл. 3). Самый интересный минерал в аргиллите — это монтмориллонит-гидрослюда, встречающаяся только в самой мелкой мономинеральной фракции <0,2 м. Количество этого минерала в кристаллическом веществе аргиллита от 13,7% до 18,22% (среднее содержание 15,54%). Как в западной, так и в восточной фации наблюдается общее увеличение содержания этого минерала в аргиллите сверху вниз по вертикальному разрезу пачки. Среднее содержание названного минерала по всей пачке увеличивается с западной к восточной фации. Но при этом самое минимальное содержание монтмориллонит-гидрослюды определено в слое «D» восточной фации, где нормальная гидрослюда встречается в довольно больших количествах. В отличие от глинистых минералов количество кварца в аргиллите увеличивается снизу вверх по вертикальному разрезу обеих фаций, только в слое «D» восточной фации его количество ниже среднего. Среднее содержание кварца в аргиллите увеличивается также, как глинистых минералов, с востока на запад. Интересно отметить, что коли-

чество кварцевого материала в виде алевритовых и песчаных прослоев в аргиллите в целом увеличивается по всей тюрисалуской пачке, наоборот, с запада на восток. Содержание ортоклаза в аргиллите довольно своеобразное: в западной фации его содержание увеличивается сверху вниз; в восточной фации практически одинаково по вертикальному разрезу пачки; среднее содержание ортоклаза в аргиллите наибольшее в переходной зоне двух фаций.

### 3. Структурные и морфологические особенности гидрослюдов в разных фракциях

Благодаря точному гранулометрическому анализу аргиллита удалось исследовать структурные и морфологические особенности гидрослюдов в разных фракциях.

Следует отметить, что для упрощения математической обработки результатов нами произвольно приняты за гидрослюды все 10 Å-ые минералы с  $d$  9,93—10,49 Å, хотя, по существу, межплоскостные расстояния более 10,1 Å уже указывают на присутствие в образце смешаннослойного минерала типа монтмориллонит-гидрослюды (М-ГС), где количество монтмориллонитовых слоев в изученных нами аргиллитах от 5 до 20%. В то же время межплоскостное расстояние 9,98—10,0 Å является характерным для слюды мусковитового ряда.

Чтобы охарактеризовать структурные особенности гидрослюдов по дифрактограммам ориентированных препаратов, для разделения гидрослюдов можно использовать следующие признаки:

1. Межплоскостные расстояния первого базального рефлекса в Å-ах;
2. Полуширину первого базального рефлекса в градусах  $\Theta$ .

$$3. \text{ Относительные интенсивности } \frac{J_{\text{ГС}001}}{J_{\text{ГС}002}}.$$

$$4. \text{ Относительные интенсивности } \frac{J_{\text{ГС}001}}{J_{\text{ГС}005}}.$$

5. Сумму относительных интенсивностей  $\sum \text{ГС}_{001}$ , где  $l = 1$  до 5, и интенсивности первого рефлекса 001, принятого за 100.

Последний признак трудно использовать, если во фракциях аргиллита присутствует кварц, дающий характерный рефлекс с  $d$  3,34 Å, совпадающий с рефлексом гидрослюды 003. В этом случае критерием для установления кварца в препарате является межплоскостное расстояние 4,26 Å. Этот рефлекс учитывался при введении поправок в значение  $J_{\text{ГС}003}$  за счет кварца.

Чтобы охарактеризовать гидрослюды в разных фракциях, первый признак условно разделили на следующие группы:

1. Слюды с  $d=9,93—9,99 \text{ \AA}$  ( $\pm 0,03 \text{ \AA}$ );
2. Настоящие гидрослюды (ГС) с  $d=10,0—10,10 \text{ \AA}$  ( $\pm 0,03 \text{ \AA}$ );
3. Гидратизированные ГС с  $d=10,11—10,20 \text{ \AA}$  ( $\pm 0,03 \text{ \AA}$ );
4. Разбухающие ГС с  $d=10,21—10,30 \text{ \AA}$  ( $\pm 0,03 \text{ \AA}$ );
5. Смешаннослойные минералы типа М-ГС с  $d \geq 10,31 \text{ \AA}$ .

В аргиллите тюрисалусской пачки установлены все перечисленные разновидности 10 Å-ого минерала. По соответствующим межплоскостным расстояниям первого базального рефлекса гидрослюды в разных фракциях составлен график на рис. 1.

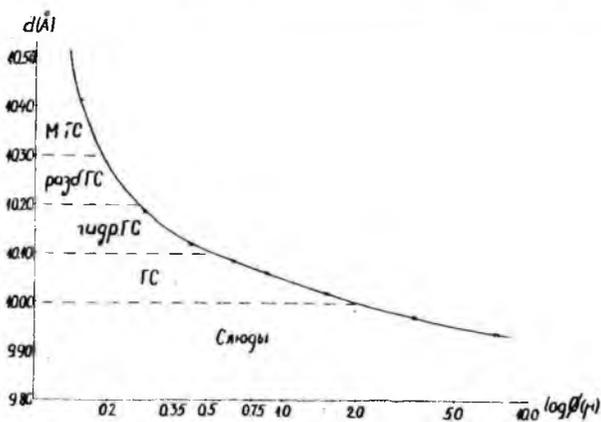


Рис. 1. Зависимость межплоскостного расстояния от размера частиц.

По данным, приведенным на рис. 1, можно сделать вывод, что значение  $d$  является функцией от количества монтмориллонитизированных слоев в структуре гидрослюды.

В зависимости от замещений катиона  $K^+$  и молекулы воды в структуре гидрослюды, закономерно изменяются также интенсивности базальных рефлексов.

Если слюды (мусковитового ряда) и настоящие гидрослюды характеризуются очень сильными базальными рефлексами 001 и 003, то у гидратизированных и особенно у разбухающих гидрослюд интенсивность рефлекса 003 заметно уменьшается. Такую же тенденцию имеют смешаннослойные образования типа монтмориллонит-гидрослюда и особенно монтмориллонит.

Чтобы более объективно охарактеризовать по дифрактограммам структурные особенности гидрослюды в разных фракциях, пришлось с большой точностью измерить межплоскостное расстояние первого базального рефлекса около 10 Å.

Для характеристики формы рефлекса около  $10 \text{ \AA}$  можно измерить полуширину этого рефлекса на дифрактограмме. Результаты этих измерений излагаются на графике, рис. 2. Для составления графиков были использованы средние значения 7 образцов.

На рис. 1 и 2 видна общая закономерность, заключающаяся в том, что межплоскостные расстояния и полуширина первого базального рефлекса гидрослюда постепенно уменьшается в сторону более крупных фракций.

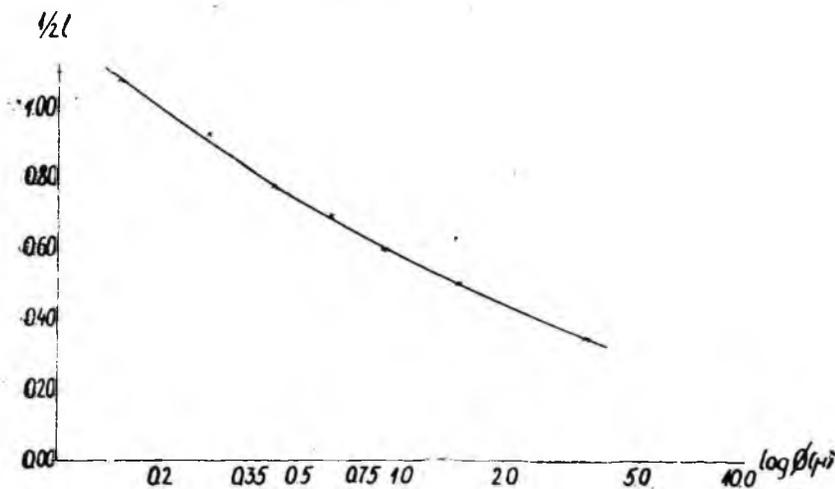


Рис. 2. Зависимость полуширины рефлекса от размера частиц.

Теоретически известно, что более тонкие частицы должны давать на дифрактограмме более широкие рефлексы — самые большие значения полуширины (Klug, Alexander, 1954). Такая закономерность хорошо видна на рис. 2. Относительно плавный ход кривой на рис. 2 указывает на качественный эксперимент выделения разных фракций центрифугированием и методом отмучивания.

Если придерживаться межплоскостных расстояний ранее разделенных групп гидрослюда, то на рис. 1 можно увидеть, как изменяется средний минеральный состав аргиллита в разных фракциях:

1. Для фракции  $< 0,2 \text{ μ}$  характерным является смешаннослойный монтмориллонит-гидрослюда.
2. Разбухающая гидрослюда встречается главным образом во фракции около  $0,2 \text{ μ}$ .
3. Гидратизированная гидрослюда характерна для фракции около  $0,3 \text{ μ}$ .

4. Настоящие гидрослюды присущи фракции около 1  $\mu$  и реже также фракции 2—5  $\mu$  и 0,2—0,5  $\mu$ .

5. Слюды характерны для фракции 2—5  $\mu$  и больше.

Фактические данные эксперимента, изображенные на рис. 1 в виде крестиков, показали, что они образуют более или менее плавную кривую. Это дало возможность найти для нее математическое уравнение, по которому и вырисована сплошная линия.

Выравнивание эмпирического ряда регрессии межплоскостного расстояния первого базального рефлекса гидрослюды ( $y$ ) по размеру ее частиц ( $x$ ) способом наименьших квадратов дало следующее уравнение:

$$y' = 10,0116 - 0,0000831x_1 + \frac{0,3876}{x_1}, \text{ где}$$

$$x_1 = \frac{x}{0,1} = 10x.$$

Выравнивание проводили по уравнению гиперболы вида:

$$y = a + bx + \frac{c}{x}, \text{ принятом на основании рассмотрения эмпи-$$

рической кривой.

Так как по условиям эксперимента чрезвычайно трудно подобрать размеры частиц гидрослюды, различающиеся на одну и ту же величину, значения функции были получены через различные неодинаковые промежутки аргумента.

Но это обстоятельство не препятствует выравниванию эмпирических рядов, если оно проводится общим способом наименьших квадратов.

Применение других признаков ГС для характеристики ее структурных особенностей оказалось менее эффективным.

Использовать отношение  $\frac{J_{ГС_{001}}}{J_{ГС_{005}}}$  и сумму относительных ин-

тенсивностей базальных рефлексов  $\Sigma ГС_{001}$  для характеристики гидрослюд в разных фракциях не удалось, так как во многих фракциях (кроме фр.  $< 0,2 \mu$ ) присутствовали кварц и полевой шпат, мешающие измерению абсолютных интенсивностей рефлексов гидрослюды (003); (004) и (005).

Но опираясь на ранние исследования, можно с уверенностью сказать, что смешаннослойный монтмориллонит-гидрослюда и разбухающие гидрослюды характеризуются значениями  $\Sigma ГС_{001}$  менее 200. Конкретные определения  $\Sigma ГС_{001}$  для фр.  $< 0,2 \mu$  в диктионемовом аргиллите дали значения 183—200. В то время как для гидратизированных, настоящих гидрослюд и для слюд мусковитового ряда это значение всегда свыше 200 (220—250).

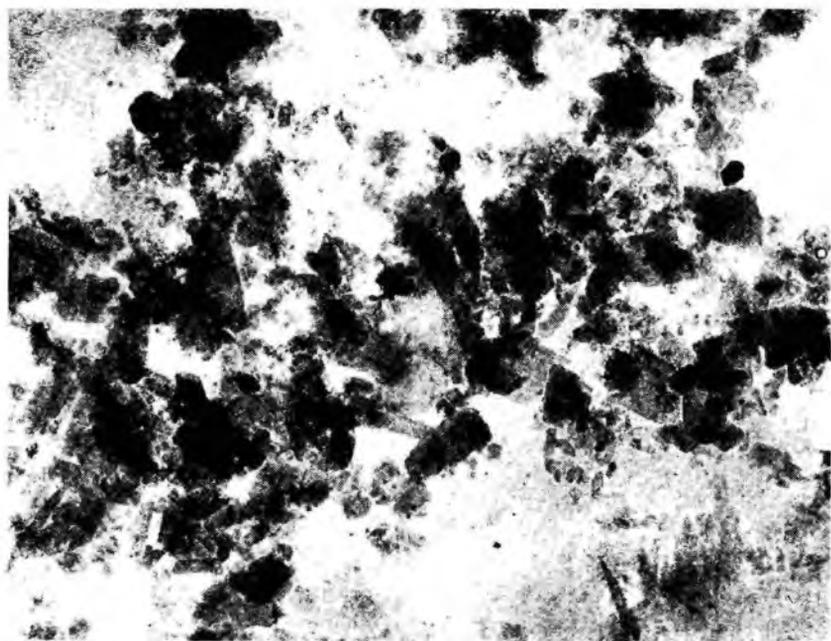
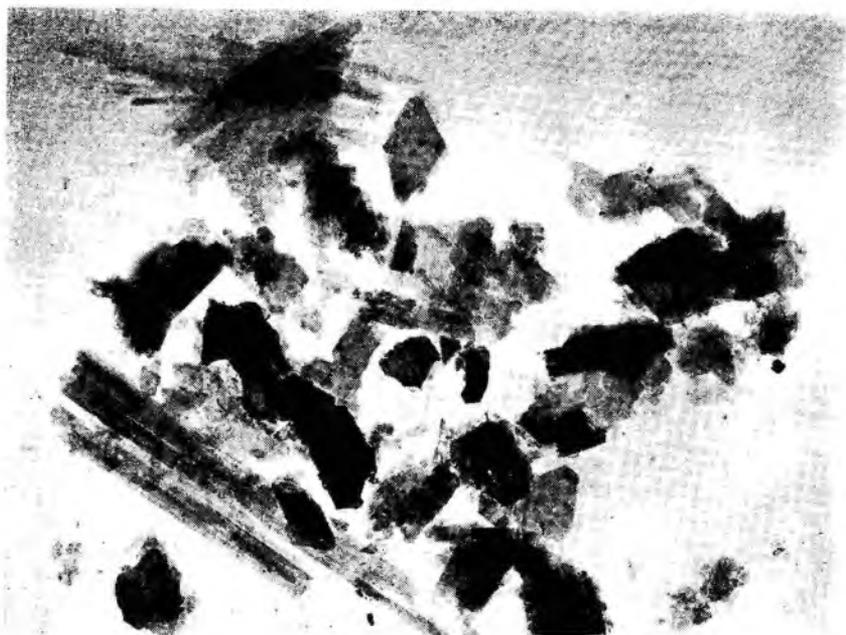
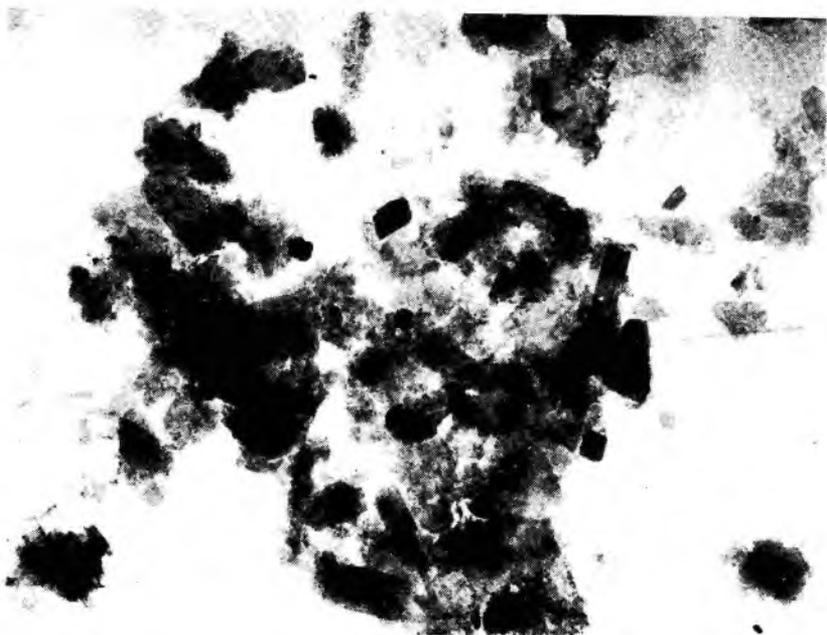


Рис. 3а-б-в. Электронмикроскопические снимки разных фракций армилита: а) фр.  $\leq 0,2$  м; б) фр.  $0,2 - 0,35$  м; в) фр.  $0,35 - 0,5$  м.



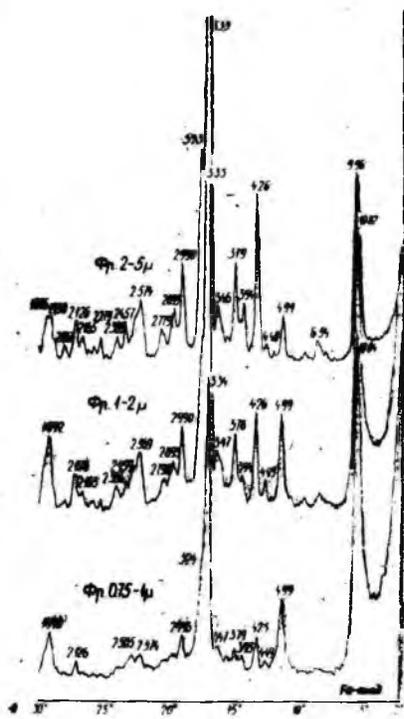
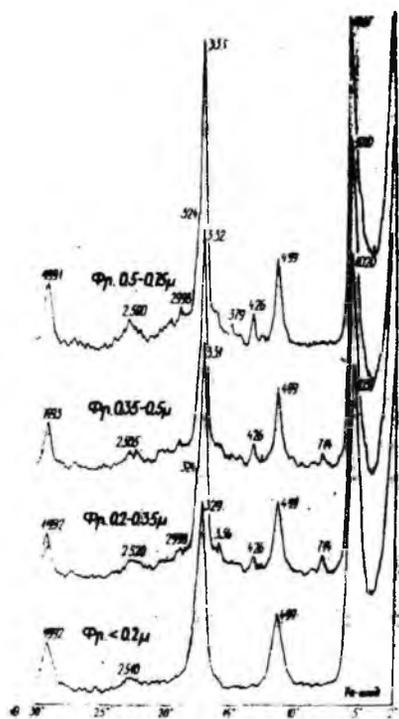


Рис. 4. Дифрактограммы разных фракций аргиллита (фр. < 0,2 — 0,75 μ).

Рис. 5. Дифрактограммы разных фракций аргиллита (фр. 0,75 — 5 μ).

Отношения интенсивностей  $\frac{J_{\text{ГС}_{\text{окт}}}}{J_{\text{ГС}_{\text{гид}}}}$  для смешаннослойных

М-ГС и разбухающих ГС имеют значения больше 6. В изученных нами образцах диктионемового аргиллита во фр. < 0,2 μ определяли отношение  $\frac{J_{\text{ГС}_{\text{окт}}}}{J_{\text{ГС}_{\text{гид}}}} = 7 - 11$ . Для настоящих гидро-

слюд и мусковита это значение обычно равно 3—5.

Во фракциях < 2 μ отношение  $\frac{J_{\text{ГС}_{\text{окт}}}}{J_{\text{ГС}_{\text{гид}}}}$  изменяется мало —

3,3—4,4. В сущности, это отношение косвенно указывает на изменчивость количества железа в октаэдрической сетке гидрослюды.

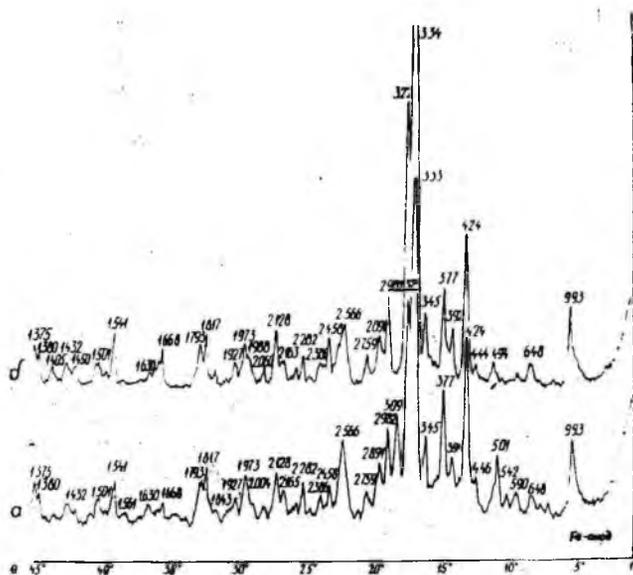


Рис. 6. Дифрактограммы разных фракций аргиллита (фр. 5—100  $\mu$ ).

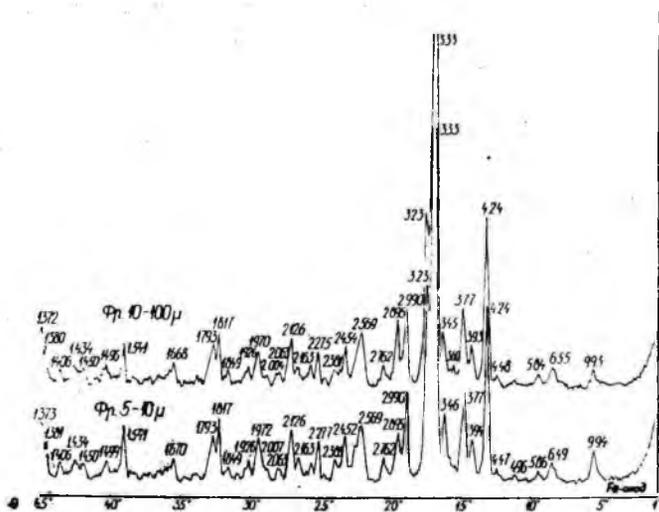


Рис. 7. Дифрактограммы порошка аргиллита а) до химической обработки; б) после химической обработки.

У биотитов, богатых железом, это отношение около 50 и более, а для мусковита — 2—3.

К сожалению, все эти цифровые данные не имеют абсолютного значения, а зависят от режима используемого дифрактометра. Но если не изменять режим дифрактометра, то эти данные вполне сопоставимы при анализе разновидностей гидрослюда.

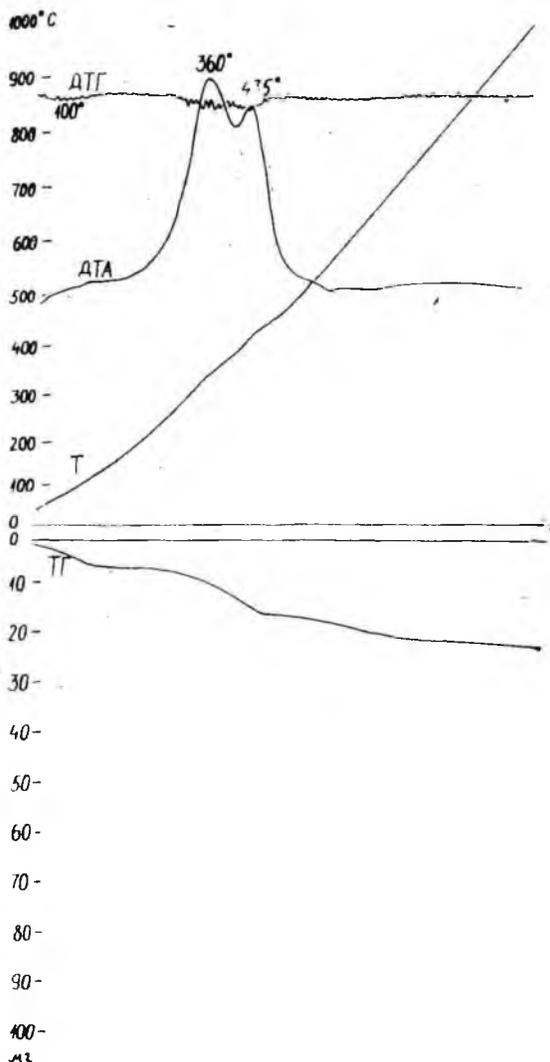


Рис. 8. Дериватограмма химически обработанного граптолитового аргиллита.

Ниже приводится морфологическая и рентгенографическая характеристика гидрослюдов по отдельным фракциям.

**фр.  $<0,2 \mu$**

Электронномикроскопические наблюдения показали, что в этой фракции присутствуют многочисленные полупрозрачные и прозрачные частицы монтмориллонит-гидрослюдов. Преобладают изометрические частицы. Единичные удлиненные пластинки несколько расщеплены. Характерно, что контуры частиц в основном четко выражены, но на некоторых снимках можно найти частицы монтмориллонит-гидрослюды и с более расплывчатыми краями. Изредка в этой фракции встречаются непрозрачные частицы пирита и кварца.

Дифрактограммы фр.  $<0,2 \mu$  характеризуются очень сильным базальным рефлексом с  $d$  10,20—10,49 Å. Такое значение характерно для неупорядоченного смешаннослойного минерала монтмориллонит-гидрослюды. Остальные рефлексы менее интенсивные, но видны все пять порядков с  $d$  4,99; 3,29—3,31 Å, 2,50—2,51 и 1,990—1,995 Å. По этим рефлексам можно установить наличие в этой фракции только монтмориллонит-гидрослюды. Относительно широкие пики на дифрактограмме указывают на то, что частицы монтмориллонит-гидрослюды очень тонкодисперсные (см. рис. 3а).

Дополнительные исследования фотометодом показали, что монтмориллонит-гидрослюда в этой фракции является диоктаэдрическим минералом с полиморфной низкотемпературной модификацией I M d.

**фр. 0,2—0,35  $\mu$**

На электронномикроскопических снимках видны в основном полупрозрачные и прозрачные изометрические формы частицы, но присутствуют также удлиненно-пластинчатые разбухающие и гидратизированные гидрослюды. Их трудно различить по электронномикроскопическим снимкам (см. рис. 3б). Нередко контуры частиц угловатые, прямые и сравнительно хорошо выраженные. Некоторые удлиненные частицы слегка расщепленные. На многих снимках встречаются также некоторые пластинки, по-видимому, каолинита, псевдогексагональность которых неодинаково выражена. На всех снимках видны непрозрачные кубические зерна пирита, а некоторые почти непрозрачные изометрические мелкие зерна принадлежат кварцу. Дифрактограммы этой фракции заметно отличаются от фракции  $<0,2 \mu$ . Первый базальный рефлекс имеет значение с  $d$  10,10—10,20 Å, что указывает на уменьшение монтмориллонитовых слоев в структуре гидрослюды. По межплоскостным расстояниям первого

базального рефлекса эта фракция характеризуется разбухающей и гидратизированной гидрослюдами. Кроме рефлексов глинистых минералов с  $d=4,99; 3,33; 2,564; 2,500$  и  $1,992 \text{ \AA}$ , на дифрактограмме можно установить рефлексы кварца с  $d=4,26$  и  $3,33 \text{ \AA}$  и слабые рефлексы полевого шпата с  $d=3,24$  и  $2,998 \text{ \AA}$ .

фр.  $0,35-0,50 \text{ \mu}$

На электронномикроскопических снимках видны полупрозрачные и прозрачные изометрические и удлиненно-пластинчатые частицы гидрослюд с четкими угловатыми и прямыми контурами. Размеры их варьируют. Изометрические частицы обычно размерами от  $0,3-0,5 \text{ \mu}$ , а длина удлиненных пластинок до  $1,8 \text{ \mu}$ . Некоторые удлиненные пластинки расщепленные (см. рис. 3в). Кроме глинистых минералов в этой фракции можно наблюдать непрозрачные кубические кристаллы пирита и почти непрозрачные изометрической формы частицы кварца. Возможно, что некоторые полупрозрачные пластинки с довольно хорошо выраженной псевдогексагональностью принадлежат каолиниту.

Дифрактограммы этой фракции характеризуются чистой гидрослюдой с нормальными значениями  $d=10,10; 4,99; 3,32; 2,505$  и  $1,992 \text{ \AA}$ . Относительные интенсивности рефлексов гидрослюды также в пределах норм. Редко в виде примеси присутствует кварц, установленный по слабому пику с  $d=4,26 \text{ \AA}$ .

Порошковая рентгенограмма также показывает, что в этой фракции присутствует диоктаэдрическая гидрослюда мусковитового ряда, имеющая полиморфную модификацию  $\Gamma M d$ . По рентгенограммам можно установить следы кварца и полевого шпата.

фр.  $0,5-0,75 \text{ \mu}$

Минеральный состав этой фракции заметно изменяется по сравнению с более мелкой фракцией. Нередко во фракциях  $0,5-0,75 \text{ \mu}$  и более наблюдаются агрегаты глинистых и неглинистых минералов. Поэтому характеризовать их по электронномикроскопическим снимкам трудно.

Хотя в этой фракции  $0,5-0,75 \text{ \mu}$  также доминирует гидрослюда, по дифрактограммам можно установить заметное количество кварца и полевого шпата. Также следует отметить примесь хлорита, который редко встречается в более мелких фракциях. Для этой фракции уже характерно то, что на дифрактограммах самый сильный рефлекс имеет межплоскостное расстояние  $3,33 \text{ \AA}$ . Здесь накладываются три рефлекса: третий порядок гидрослюды, кварц и полевой шпат, вследствие чего

интенсивность этого пика превышает интенсивность первого базального рефлекса гидрослюда с  $d=10,04$ . Хлорит устанавливается по рефлексам с  $d=14,24$ ;  $7,14$  и  $3,51$  Å. Присутствие кварца можно определить уже по многим рефлексам с  $d=4,26$ ;  $3,33$ ;  $2,457$  и  $2,126$  Å. Полевой шпат также можно установить на дифрактограмме по следующим рефлексам:  $6,55$ ;  $5,93$ ;  $3,95$ ;  $3,79$ ;  $3,47$ ;  $3,24$ ;  $2,99$ ;  $2,391$  и  $2,063$  Å. Некоторые рефлексы полевого шпата совпадают с рефлексами кварца —  $4,24$  и  $3,33$  Å. Характерными для полевого шпата являются рефлексы с  $d=3,24$  и  $6,55$  Å. По очень слабому рефлексу с  $d=2,880$  Å можно предполагать присутствие доломита в виде примеси.

#### фр. 0,75—1,0 $\mu$

Минеральный состав этой фракции почти не отличается от состава фракции 0,5—0,75  $\mu$ . Только количество кварца и, возможно, полевого шпата немного увеличивается. Следы хлорита также устанавливаются более точно, чем во фракции 0,5—0,75  $\mu$ . По межплоскостным расстояниям гидрослюда уже частично замещается слюдой мусковитового ряда. Установлению структурных особенностей в этой и более крупных фракциях мешают кварц и полевой шпат.

#### фр. 1—2 $\mu$

В этой фракции доминирует еще гидрослюда мусковитового ряда с характерными рефлексами с  $d=9,93$ ;  $4,98$  и  $1,992$  Å. Количество кварца и полевого шпата значительное. В виде примеси присутствуют хлорит и доломит.

#### фр. $>2$ $\mu$

Во фракциях более 2  $\mu$  дифракционная картина заметно изменяется по сравнению с более мелкими фракциями. В то же время минеральный состав остается прежним, только изменяются количественные отношения, как уже сказано выше. Заметные увеличения количества кварца и полевого шпата (ортоклаза) устанавливаются по интенсивностям рефлексов с  $d$  4,24; 3,33 и 3,23 Å.

Некоторые характерные электронномикроскопические снимки для фракции  $<0,2$   $\mu$ , 0,2—0,35  $\mu$  и 0,35—0,5  $\mu$  приведены на рис. 3а, б, в. Характерные дифрактограммы для выделенных 9 фракций порошка пород и до и после химической обработки аргиллита приведены на рис. 4—7. Девиватограмма химически обработанного траптолитового аргиллита приведена на рис. 9.

#### 4. О генезисе

Благодаря рентгенографическим и дополнительным электронномикроскопическим исследованиям образцов по фракциям удалось выяснить также некоторые вопросы генезиса минералов аргиллита.

Основными терригенными минералами аргиллита являются кварц, ортоклаз и слюда (мусковит). Эти типичные продукты выветривания гранитов сносились в бассейн осадкообразования с запада, где в пределах крампинского геосинклинала распространялись выходы изверженных пород. Часть терригенного кварца сносилась также от окружающего пленеплена, т. е. с севера, востока и юга, где распространялись кембрийские отложения (песчаные алевролиты и «синие глины»). Частично возможно и аутигенное происхождение кварца и ортоклаза, особенно последнего, находящихся в самых мелких фракциях породы, где обычно терригенного материала не наблюдается. На аутигенное происхождение полевого шпата указывают слишком острые пики ортоклаза на дифрактограммах, полученных из фракции  $< 0,001$  мм.

Значительное количество слюды мусковитового ряда в ходе постседиментационных процессов превратилось в разные гидрослюды, в составе которых количество калия меньше, чем в мусковите. Таким образом в среде образовался избыток К. Основные глинистые минералы аргиллита — разные гидрослюды — имеют двойное происхождение. Большая часть из них сносилась в бассейн, как терригенные минералы, в основном с окружающего пленеплена, где обнажались кембрийские «синие глины». По электронномикроскопическим снимкам они характеризуются изометрической формой, расплывчатыми и изношенными краями, которые образовались во время транспортировки в водной среде. Такие гидрослюды встречаются в разных фракциях от 0,2 до 2  $\mu$ . По данным рентгенографических исследований, они представлены нормальными и гидратизированными гидрослюдами. Возможно, что в самых тонких фракциях они уже превратились в разбухающую гидрослюду.

Вторая часть гидрослюды — аутигенная. По электронномикроскопическим наблюдениям для аутигенной гидрослюды характерны удлиненные, узкие и тонкие пластинки (рис. 3в), которые образовались на базе мусковита в процессах диа- и катагенеза. Рентгенографические исследования показывают, что они являются нормальными гидрослюдами и встречаются главным образом во фракциях 0,35 до 1  $\mu$ . Вследствие того, что пластинки аутигенной гидрослюды очень тонкие и в то же время узкие, длинные и гибкие, при центрифугировании они падают в более мелкие фракции, как это видно на рис. 3в.

Можно предположить, что в бассейн седиментации сноси-

лось также определенное количество слюды, богатой железом и магнием, — биотита, который в ходе постседиментационных процессов превратился в хлорит. Таким образом, хлорит можно рассматривать как новообразование, встречающееся во фракциях более 0,5  $\mu$ . Обычно пластинки хлорита на электронно-микроскопических снимках менее прозрачны и часто более расщепленные, чем гидрослюды.

В результате вулканической деятельности в геосинклинале на западе в бассейн осадконакопления попало довольно значительное количество (около 10% от всего осадочного вещества) очень тонкого вулканического пепла, который явился исходным материалом для образования аутигенного монтмориллонита. Последний в процессах диа- и катагенеза превращался в смешаннослойный минерал монтмориллонит-гидрослюда и разбухающую гидрослюда. При этом дефицит калия покрывался калием, который высвобождался при превращении мусковита и гидрослюды.

Следует отметить, что смешаннослойные минералы монтмориллонит-гидрослюды и разбухающие гидрослюды, обычно изучаемые нами в осадочных породах (метабентониты, кембрийские, девонские и четвертичные глины), имеют изометрические пластинки с расплывчатыми краями, но в диктионемовом аргиллите они с более резкими и менее изношенными краями.

Общая схема парагенетического ряда превращений аутигенных глинистых минералов следующая: вулканический пепел → коллоиды → монтмориллонит → неупорядоченный смешаннослойный монтмориллонит-гидрослюда → разбухающая гидрослюда → гидратизированная гидрослюда → нормальная гидрослюда 1 M d.

В указанном ряде рентгеновскими методами уверенно установлены последние 4 члена, а наличие аморфной фазы, в виде вулканического стекла, сложных органических соединений и разных коллоидов, можно учитывать только косвенно по форме линии фона на дифрактограмме, снятой с порошка аргиллита (рис. 7). Определение количественных отношений аморфной фазы в аргиллите рентгеновскими методами требует дальнейших, тщательных исследований. Сейчас можно только предполагать, что в стадии раннего диагенеза образовались стойкие высокомолекулярные органические соединения, которые, как показал наш опыт, не растворяются в обычных органических растворителях и в плавиковой кислоте.

В виде аутигенных минералов в аргиллите присутствуют еще пирит, реже — гипс и франколит.