

Illīta politipu pētījumi glacigēnos nogulumos Illite Polytypes Studies in Glacigenic Sediments

Ilze Lūse

LLU Augsnes un Augu zinātņu institūts;
LU Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes Lietišķās ģeoloģijas katedra
Institute of Soil and Plant Sciences, Latvia University of Agriculture;
Department of Applied Geology, University of Latvia
e-mail: ilze.luse@llu.lv

Valdis Segliņš

LU Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes Lietišķās ģeoloģijas katedra
Department of Applied Geology, University of Latvia

Agnese Stunda, Līga Bērziņa-Cimdiņa

RTU Rīgas Biomateriālu inovāciju un attīstības centrs
Riga Biomaterials Innovation and Development Centre, Riga Technical University

Abstract. Illite mineral forms are studied by X-ray powder diffraction in fractions of $<1\ \mu\text{m}$ of glacigenic and older basin sediments collected in Kuprava and Ulmale study areas. Samples were fractioned without chemical treatment and random samples were subjected to X-ray powder diffraction (XRPD) analysis. The presence of various mineral phases was established in the samples, crystallization level of illite was determined, and asymmetry of illite 002 reflex was observed. Poor non-basal illite reflexes appear among maxima of primary phases (quartz, albite, orthoclase) in XRPD spectra. Detritic origin $2M_1$ illite containing solitary reflexes of $1Mc_v$ and $1Mt_v$ polytype is predominant among $1Md$ structures. Glacigenic and underlying sediments show different intensity of reflexes corresponding to these polytypes. Diversity of illite $1Mt_v$ and $1Mc_v$ reflexes is observed either for glacigenic or underlying sediment samples of $<1\ \mu\text{m}$. The absence of some reflexes is observed: there is not observed 112 and -110 reflexes characteristic for $1Mc_v$ polytype as well as 112 reflex characteristic for $1Mt_v$ structure.

Key words: illite, polytype, glacigenic sediments.

Ievads

Glacigēno jeb ledāja veidoto nogulumu sastāva un saguluma apstākļu ļoti augstā mainība griezumā un telpā arī zinātniskajā literatūrā nereti tiek uzskatīta par šķērslī vai pat izslēdzošo faktoru to detalizētiem pētījumiem, īpaši attiecībā uz sastāva un īpašību izmaiņām. To apliecina pēdējā pusgadsimtā veiktie daudzie detālie pētījumi visā pēdējā apledojuma zonā (Boulton et al., 2001; Svendsen et al., 2004). Tajā pašā laikā ir labi izpētītas dominējošo glacigēno nogulumu (morēnu jeb diamiktonu) sastāva veidošanās galvenās likumsakarības un ietekmējošie faktori (Dreimanis, 1989; Kalm, Kadastik, 2001). Šīs atziņas papildina pēdējos gadu desmitos veiktie mūsdienu ledāju veidoto nogulumu pētījumi (Benediktsson et al., 2008; Christoffersen et al., 2003). Tomēr šie pētījumi galvenokārt ir statistiski un konstatējoši, tādēļ nesniedz pilnīgas atziņas par sastāva izmaiņām ledāja mijiedarbībā ar tā gultnes iežiem un jaunveidotās morēnas materiāla sastāva izmaiņām agrīnās diaģenēzes posmā.

Morēnas materiāla sastāva pētījumiem Ziemeļeiropā un arī Latvijā ir ļoti sena vēsture un atzīstami panākumi, kas īpaši svarīgi ir attiecībā uz pētījumu metodoloģijas attīstību. Tomēr pēdējo gadu desmitu laikā attiecībā uz sastāva pētījumiem jaunu sekmīgu risinājumu ir maz. Pēc mūsu domām, tam ir divi galvenie iemesli, starp kuriem svarīgākais ir maldīgs pieņēmums mēģināt konstatēt un izskaidrot morēnas sastāva izmaiņas ģeogrāfiskajā telpā pēc tiem vai citiem sastāva analītiskiem pētījumu rezultātiem, nepietiekami izzinot sastāva izmaiņas mijiedarbības zonā starp senā ledāja gultnes iežiem un jaunveidotās morēnas nogulumiem. Savukārt kā otrs iemesls minams pētījumiem izvēlēto raupjuma frakciju pamatojums kādu noteiktu likumsakarību atpazīšanai un interpretācijai.

Vispārējās morēnu sastāva veidošanās likumsakarības un sastāva ietekme no ledāja gultnes iežu sastāva Latvijas Kvartāra nogulumos ir salīdzinoši labi zināmas (Даниланс, 1973; Segliņš, 1987), tomēr to vispārīguma pakāpe ir

loti augsta. Šajos pētījumos nav apskatīts morēnas sastāva veidošanās mehānisms. Tajā pašā laikā vērā ņemamas ir minēto autoru un citu pētnieku norādes par glacigēno nogulumu sastāva pētījumu tradicionālās prakses ierobežojumiem konstatēt sastāva veidošanās likumsakarības. Minētais ir attiecināms uz sastāva raupjuma frakcijām no pašām rupjākajām morēnas sastāvā iekļautajām atlūzām un graudiem līdz pat smalkiem aleirītiem, tos ieskaitot. Tomēr no iepriekšējos gados veiktiem pētījumiem zināms (Kalm, 1992; Haldorsen et al., 1989), ka arī mālu frakcijās minerālu sastāva ziņā morēnas praktiski neatšķiras no vietējiem pamatiežiem, lai arī proporcijas starp dažādiem mālu minerāliem un to grupām var būt visai atšķirīgas (Pulkkinen, 2004).

Detālāk ir lietderīgi pētīt smalkākās morēnas sastāva frakcijas (māli) un šajā sadaļā potenciāli ir iespējams rast kādus jaunus sastāva veidošanās indikatorus un liecības. Šādi pētījumi ir uzsākami ledāja un tā gultnes iežu mijiedarbības zonā.

Latvijā dažāda vecuma mālainajos nogulumos ir pētīta mālu minerālu reģionālā izplatība, to asociācijas (Eiduks, Vaivads, 1953; Stinkule, 2006) un šo nogulumu sorbcijas īpašības (Lakevics, 2006; Rupulis, 1998). Latvijas mālainie nogulumi ir pētīti arī no tautsaimniecības viedokļa, galvenokārt analizējot šo nogulumu fizikālās īpašības un ķīmisko sastāvu (Certoks et al., 2006). No šiem pētījumiem (Stinkule, 2006) zināms, ka Latvijā sastopamajos mālainajos nogulumos no mālu minerāliem galvenokārt dominē illīts un kaolinīts. Pētījumu par kaolinīta saimniecisko nozīmi pasaulē ir daudz, un tie ir pietiekami, bet par illītu – maz. Atzīmējams, ka kaolinīts morēnu sastāva analītiskajos pētījumos ir apskatīts vairākkārtīgi, un tie norāda uz visai ierobežotām iespējām kaolinītu izmantot kā pietiekami jutīgu sedimentācijas apstākļu un sekojošo pārmaiņu indikatoru (Junttila, 2007).

Pētījuma mērķis bija noskaidrot iespējamās izmaiņas illīta struktūrās morēnas nogulumu veidošanās un pēcsedimentācijas gaitā, kā arī novērtēt iespējas izmantot konstatētās izmaiņas kā paleovides indikatoru. Tika pieņemts, ka šajā gadījumā literatūrā aprakstītās (Sainz-Diaz et al., 2001; Drits, 2003) cis un trans vakanto struktūru izmaiņas pat nelielu ārējo faktoru ietekmē var tikt konstatētas paraugos no pamatiežiem un tos pārklājošās morēnas (Lūse et al., 2008).

Līdzīgu māla minerālu pētījumu veikšanai par ātrāko un drošāko metodi visbiežāk izmantota rentgenstaru pulverdifraktometrija (turpmāk tekstā – XRPD) (Šrodon et al., 2001). Šī metode tika

apgūta Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas institūtā un pētījuma vajadzībām tika adaptēta tieši šādu paraugu pētījumiem (Luse et al., 2007). Illīta strukturālās izmaiņas noteica ar rentgenstaru pulverdifrakcijas metodi, izmantojot illīta nebazālos refleksus. Šie refleksi ir ar vāji izteiktu intensitāti, kas apgrūtināja to izšķiršanu no spektru fona. Tādēļ, lai panāktu konstatēto nebazālo maksimumu augstāku izšķirtspēju, tika veikta eksperimentu sērija, izmantojot rentgenstaru pulverdifraktometrus ar atšķirīgiem tehniskajiem parametriem, pilnveidojot paraugu sagatavošanas tehniku un mainot paraugu uzņemšanas parametrus (Stunda et al., 2008).

Materiāli un metodes

Pētījumam tika izvēlēti divi iecirkņi, no kuriem pirmais atradās Baltijas jūras stāvkrastā apmēram 2 km uz ziemeļiem no Ulmāles, bet otrs – apmēram 5 km uz rietumiem no Kupravas. Ulmāles pētījumu iecirknī tika izveidots atsegums (7·8 m), no kura turpmākajiem pētījumiem tika ievākti divi glacigēno nogulumu paraugi un divi zem tiem paguļošo nogulumu paraugi. Kupravas pētījuma iecirknī tika izveidots šurfs (3·4·3 m), no kura ievākti trīs glacigēno un trīs zem tiem iegūļošo devona mālu nogulumu paraugi. Visos gadījumos paraugu ievākšana veikta pa profila līniju perpendikulāri slāņu kontaktvirsmām. Rezultātā tika noņemti 2–3 kg smagi glacigēno¹ nogulumu paraugi ar salīdzinoši augstu vietējā² materiāla piesātinājumu. Paraugi tika nogādāti laboratorijā un žāvēti istabas temperatūrā.

Paraugi tika frakcionēti, izmantojot dekantēšanas un sijāšanas metodi, >63, 63–16, 16–2, <2 un <1 µm frakcijās. Balstoties uz līdzīga sastāva nogulumu pētījumiem (Austin et al., 1989; Ferrari et al., 2006), šim pētījumam tika izvēlēta frakcija <1 µm.

Illīta struktūru pētījumi veikti pētāmo paraugu 1 µm frakcijai, kas iegūta ar frakcionēšanas palīdzību, nepieciešamo frakciju dekantējot pēc L. Stoksa vienādojuma (Tucker, 1988). Frakcionēšanai nepieciešamais parauga daudzums (50 g) iegūts, gaissausus paraugus maisot un kvartējot, tādējādi iegūstot vidējotu nogulumu paraugu. Frakcionēšanas gaitā koagulācijas novēršanai tika izmantota paraugu trīskārša skalošana ar bidestilētu ūdeni. Šāds metodisks risinājums tika izvēlēts pēc vairākiem eksperimentiem, kuru rezultātā tika noskaidrots, ka ķīmisko elementu izmantošana paraugu disperģēšanā būtiski ietekmē rentgenogrammu fonu, kas apgrūtināja iegūto datu turpmāko interpretāciju (Lūse et al., 2008).

¹ Glacigēnie nogulumi (morēna) ir veidojušies ledajā ieslēgtā un pārvietotā iežu atlūzu materiāla izgulsnēšanās rezultātā bez aktīvas ledāja kušanas ūdeņu līdzdalības.

² Par vietējo sauc drupu materiālu, ko ledājs asimilē un pārnes nelielā attālumā.

Paraugu sagatavošana XRPD analīzei. Illītu politipu noteikšanai tika izmantoti neteksturēti paraugi, kurus ieguva, paraugu samāļot korunda pietā līdz miltveida konsistencei. Pēc tam samaltais paraugs tika vienmērīgi uzbērts uz parauga turētāja un nolīdzināts, ar īsiem naža vilcieniem nogludinot atsevišķu minerālu agregātu veidotos nelīdzenums. Ņemot vērā parauga nelielo daudzumu, analīzei tika izmantots plānslāņa pulvera paraugu turētājs. Mūsu pieredze norāda, ka šāds parauga turētājs rentgenstara caurspīdēšanas gadījumā nerada kļūdainus XRPD spektros nolasāmos refleksus. Paraugs tika uzņemts, parauga turētājam rotējot, līdz ar to samazinot iespējamās tekstūrēšanās ietekmi. Sekojot citu pētnieku pieredzei (Grathoff, Moore, 1996), nejaušs kristālītu izvietojums paraugā tika atzīts par labu, ja illīta 020 reflekss bija ievērojami lielāks par 002 refleksu.

Illīta struktūras tika pētītas ar rentgenstaru pulverdifrakcijas analīzi (XRPD metode), kas ir viena no pamatmetodēm mālaino nogulumu kvalitatīvai, kvantitatīvai analīzei (izmantojot Rietvelda metodi), kā arī mālu minerālu polimorfisma pētījumos (Šrodon et al., 2001). Paraugi tika analizēti ar X'PERT-PRO rentgenstaru difrakcijas iekārtu, izmantojot CuK 2θ³ starojumu (λ=1.54183Å) pie 30 kV un 40 mA. Izmantotā iekārta eksperimentu gaitā tika pielāgota mālu minerālu struktūru pētījumiem, kam bija nepieciešama augsta nebazālo refleksu izšķirtspēja. Augsta XRPD rezultātu precizitāte iegūta, izmantojot mazu soli (0.017°) un palielinot ekspozīcijas laiku uz katru soli līdz 120 sekundēm. Vienmērīgs fons un pietiekami intensīvi nebazālie refleksi tika iegūti pie 10 mm vertikālās un 1/2° horizontālās spraugas atvēruma, parauga apstarotais laukums tika ievērots konstanti 5 mm, bet difrakcijas ainas tika uzņemtas no 2° līdz 70° 2θ.

Pēc neteksturētu paraugu uzņemšanas izmantotie paraugi tika sadalīti divās vienādās daļās. Turpmākai hlorīta, kaolinīta un smektitā identifikācijai no katra šāda parauga tika sagatavoti divi neteksturēti paraugi. Viena parauga daļa divas stundas tika karsēta pie 550 °C, bet otra tika ievietota eksikatorā, kuru līdz 1 cm uzpildīja ar etilēnglikolu. Paraugus novietoja uz paraugu turētāja žāvējamajā skapī kopā ar eksikatoru uz diennakti 60–70 °C etilēnglikola atmosfērā (Poppe et al., 2001). Rezultātā paraugi tika piesātināti ar etilēnglikolu. Šāda paraugu sagatavošanas gaita ļāva no katra sākotnējā parauga iegūt trīs atsevišķus paraugus, kuriem tika uzņemtas un analizētas atbilstoši trīs rentgenogrammas.

Minerālā sastāva noteikšanā XRPD spektros tika izmantoti vairāku autoru darbos (Bradley, 1961; Brindlley, 1961a, 1961b; Jørgensen, 1965; Grim, 1962; Tucker, 1988; Burt ed., 1996 u.c.) aprakstītie fāžu diagnostikas pamatkritēriji. Tā iespējamo illīta modifikāciju noteikšanai tika izmantots 2θ posms no 23° līdz 35.5° (Austin et al., 1989; Ferrari et al., 2006) neteksturētu paraugu rentgenogrammās, kurās citu fāžu refleksu ar augstām intensitātēm bija salīdzinoši maz vai netika novēroti. Illīta struktūrās sastopamā slāņu nesakārtotības pakāpe jeb turbostratisma tika noteikta, katram paraugam aprēķinot turbostratisma indeksu (Righi et al., 1995). Illīta smektitā pieaugums, kas ir saistīts ar iepriekšminēto slāņu nesakārtotību, tika raksturots, analizējot illīta 002 refleksa asimetriju (Meunier, Velde, 2004). Illīta kristalizācijas indekss noteikts, balstoties uz illīta 002 un 004 refleksu attiecību XRPD spektros (Graff-Petersen, 1961).

Paraugu minerālā sastāva kvantitatīvā daudzuma raksturošanai tika izmantotas datorprogrammas „Quanto” (Altomare et al., 2001) un „SiroQuant” (Taylor, 1991), bet illīta modifikāciju noteikšanai tika izmantota puskvantitatīvā rentgenstaru pulverdifrakcijas metode (Pulkkinen, 2004).

XRPD datu verificācijai tika izmantota skenējošās elektronmikroskopijas metode (SEM). Analīzei izmantoti nedrupināti, nefrakcionēti paraugi, kuri tika pielīmēti uz paraugu turētāju virsmām. Paraugi analizēti ar MIRA/LMU iekārtu. Illīta struktūru morfoloģijas pētījumiem izmantoti 100.00e3x un 150.00e3x palielinājumi.

Rezultāti

Glacigēno un zem tiem iegulošo⁴ nogulumu XRPD spektros no Ulmāles tika diagnosticētas vairākas minerālu fāzes: illīts (novērojams maksimums pie 8.85° 2θ visos paraugu apstrādes veidos), kaolinīts (kristāliskās struktūras sagrūšana pie 550 °C, visos pārējos apstrādes veidos – piesātināts un nepiesātināts paraugs ar etilēnglikolu, maksimums saglabājās pie 12.5° 2θ), hlorīts (raksturīgs maksimums pie 6.29° 2θ), kvarcs (izteikts maksimums pie 26.71° 2θ visos paraugu apstrādes veidos), ortoklāzs (maksimums pie 27.51° 2θ visos paraugu apstrādes veidos), albīts (dubultmaksimumi starp 27.94 un 28.24 un maksimums pie 23.63° 2θ visos paraugu apstrādes veidos) un kalcīts (izteikts un spēcīgs maksimums pie 29.43° 2θ).

Glacigēno un zem tiem iegulošo nogulumu XRPD spektros no Kupravas pētījuma iecirkņa tika diagnosticētas šādas minerālu fāzes: illīts (diagnosticēts ar maksimumu pie 8.81° 2θ visos

³ Ar θ (theta) apzīmē leņķi starp rentgenstaru un kristāla režģa plakni.

⁴ Nogulumi, kurus pārsedz glacigēnie nogulumi, tiek saukti par zem glacigēnajiem nogulumiem iegulošiem nogulumiem.

parauga apstrādes veidos), kaolinīts (novērota kristāliskās struktūras sabrukšana pie 550 °C, visos pārējos apstrādes veidos – piesātināts un nepiesātināts paraugs ar etilēnglikolu, maksimums saglabājās pie 12.38° 2θ), smektitis (raksturīgs maksimums pie 6.06° 2θ), kvarcs (izteikts maksimums pie 26.72° 2θ visos apstrādes veidos) un hematīts (maksimumi pie 33.33 un 35.74° 2θ).

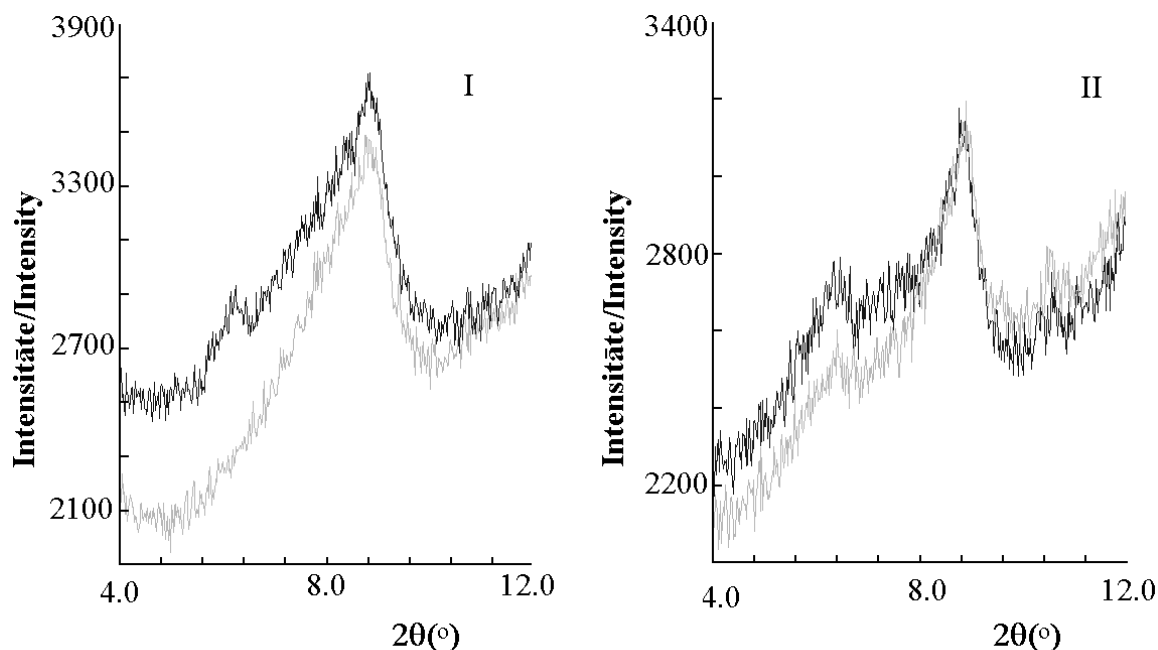
Minerālu kvantitatīvā fāzu attiecība pētītajos paraugos variēja nenoīmīgi, izņemot atsevišķas minerālu fāzes (illīts, illīts-smektitis, hematīts, laukšpati). XRPD kvantitatīvie rezultāti glacigēnajos nogulumos no Ulmāles 1 μm frakcijā uzrādīja illīta un illīta-smektitā fāzu pieaugumu par 8%, bet laukšpatu fāzu summas samazināšanos par 7% salīdzinājumā ar šīs pašas frakcijas zem tiem iegulošajiem nogulumiem. Glacigēnajos nogulumos no Kupravas 1 μm frakcijā ar XRPD kvantitatīvo analīzi tika noteikta neliela hematīta (samazinās par 2%) un kvarca (palielinās par 2%) fāžu nevienlīdzība salīdzinājumā ar zem šiem nogulumiem iegulošiem nogulumiem. Kopumā iegūtie XRPD kvantitatīvie fāžu rezultāti norādīja uz glacigēno un zem tiem iegulošo nogulumu materiāla līdzību 1 μm frakcijā.

Pētāmajā <1 μm frakcijā gan Ulmāles, gan Kupravas paraugos tika konstatēts illīta pārkums pār

citām minerālu fāzēm. Pētījumā paraugu materiāla piesātinājuma pakāpe un illīta strukturālā mainība glacigēno nogulumu 1 μm frakcijā tika savstarpēji salīdzināta, diagnosticējot katram paraugam raksturīgas fāžu izmaiņas XRPD spektrā.

Analizētajos paraugos pēc illīta 002 un 004 refleksu attiecības XRPD spektros tika noteikts illīta kristalizācijas indekss: visos analizējamajos paraugos tas bija zem 3. Pēc šīs vērtības tika noteikta illīta piederība dioktaedriskajam illīta paveidam (Graff-Petersen, 1961).

XRPD spektros tika diagnosticēta illīta 002 refleksa asimetrija, kas tika novērota visos analizējamajos paraugos. Šī refleksa kreisais spārs bija lēzenāks nekā labais un vairāk paaugstināts glacigēno nogulumu 1 μm frakcijā, kas norādīja uz illīta-smektitā, vāji kristalizēta illīta un smektitā, satura palielināšanos šajos nogulumos (1. attēls). Arī augstāks turbostratisma indekss (turpmāk tekstā – TSI) (Reynolds, 1992; Righi et al., 1995) tika konstatēts glacigēno nogulumu paraugos <1 μm frakcijā. Šajos paraugos TSI svārstījās no 0.13% līdz 0.03%, kas liecina par atšķirīgu smektitā daudzumu illīta-smektitā starpslāņos. R. Reynolds (Reynolds, 1992) TSI paaugstināšanos skaidro ar uzbriestošo illīta-smektitā slāņu procentuālo palielinājumu.



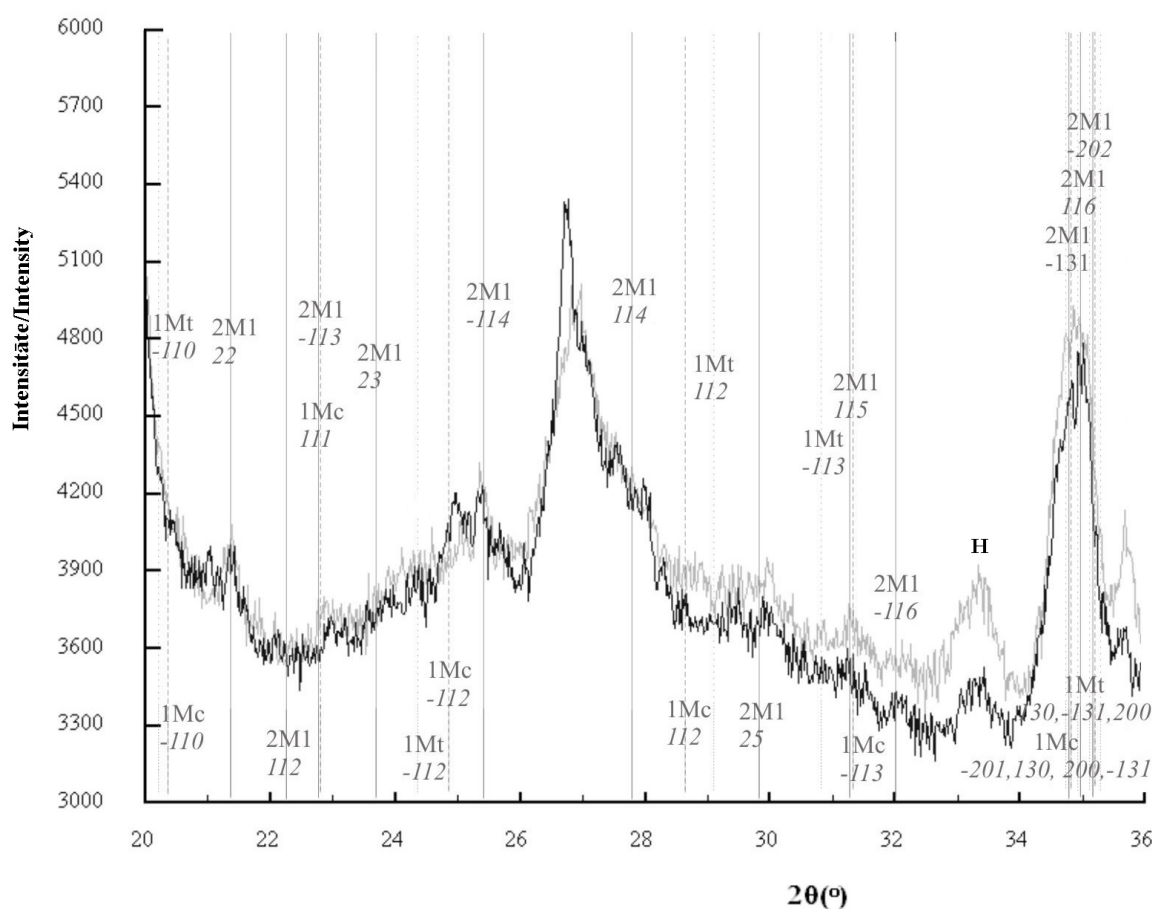
1. att. Illīta 002 refleksa asimetrija: **I** – paraugi (<1 μm) no Kupravas pētījuma iecirkņa; **II** – paraugi (<1 μm) no Ulmāles pētījuma iecirkņa; melnā līnija – glacigēnie nogulumi; pelēkā līnija – zem tiem iegulošie nogulumi.

Fig. 1. Asymmetry of illite 002 reflex: **I** – samples from Kuprava study area; **II** – samples from Ulmale study area; black line – glacigenic sediments; gray line – sediments lying under glacigenic sediments.

XRPD spektros illīta politipam raksturīgo nebazālo refleksu 2θ posmā no 23° līdz 35.5° starp primāro fāžu (kvarcs, albīts, ortoklāzs u.c.) maksimumiem tika konstatēti vāji izteikti illīta nebazālie atstarojumi, kas atbilst 1Md politipam, kurš var saturēt daudzus azimutāli pretēji orientētus slāņus (Drits, McCarty, 1996). Šāda slāņu orientācija izraisa rentgenstara nobīdi, veidojot XRPD spektros neizteiktus, zemu un platu maksimumus. Bet starp šiem, dažādi orientētajiem illīta slāņiem analizējamajos paraugos tika konstatēti arī atsevišķi nebazālie atstarojumi, kuri ir raksturīgi 2M, un 1M illīta politipiem (Grathoff,

Moore, 1996). Pēfītajos paraugos kopumā starp 1M*d* struktūrām dominēja 2M_j detītiskas cilmes illīts ar atsevišķiem 1M*cv*⁵ un 1M*rv*⁶ illīta politipu refleksiem. Konstatēts, ka glaciģēnos nogulumos un zem tiem ieguļošos nogulumos intensitāte starp šiem politipu refleksiem ir atšķirīga, tas ir, tika novērota šo politipu nevienlīdzība.

Kupravas iecirkņa paraugos atsevišķi 2M_r illīta politipa refleksi, kuriem raksturīga turbostratiska augšana (Meunier, Velde, 2004), tika konstatēti visos XRPD spektros (2. attēls). Augstāki un asāki 1M_rv un 1M_cv illīta politipu refleksi, kam ir raksturīga



2. att. XRPD spektri paraugiem ($<1 \mu\text{m}$) no Kupravas pētījuma iecirkņa:
 melnā līnija –glacigēnie nogulumi; pelēkā līnija – zem tiem iegulošie nogulumi; H – hematīta maksimums;
 illīta politipi: nepārtraukta līnija – 2M₁; pārtraukta līnija – 1Mc_v; punktēta līnija – 1Mt_v.

Fig. 2. XRPD roentgenograms of samples from Kuprava study area:

black line – glaucigenic sediments; gray line – sediments lying under glaucigenic sediments; H – hematite maxima; illite polytypes: continuous line – 2M₁; discontinuous line – 1M_{cv}; dotted line – 1M_{tv}.

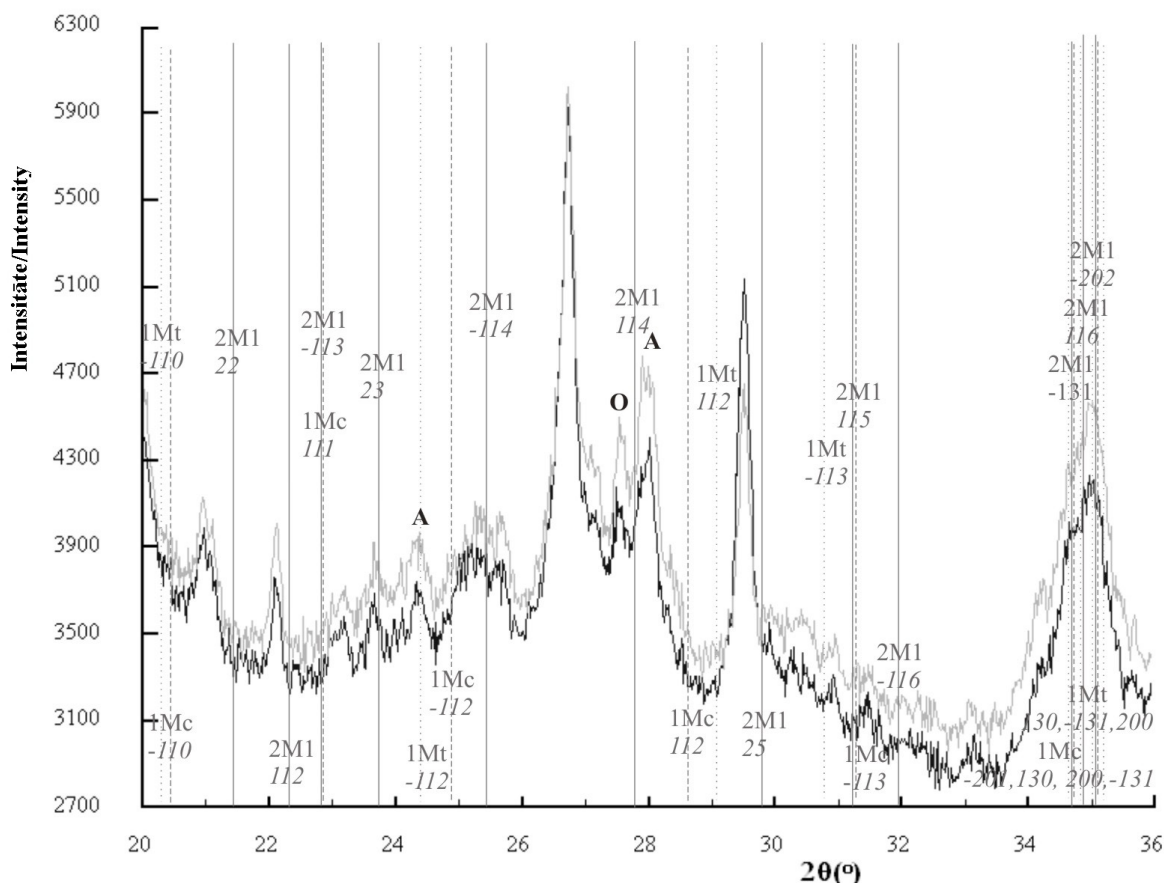
⁵ *Cis* vakantās struktūrās (*cv*) OH⁻ grupas oktaedrā ir izvietotas plaknes vienā pusē, līdz ar to šajās struktūrās nav simetrijas centra.

⁶ *Trans* vakantās struktūrās (*tv*) oktaedrā OH⁻ grupas ir izvietotas simetriski plaknes pretējās pusēs, tāpēc šajās struktūrās ir novērojams simetrijas centrs.

Iespējamā pāreja no 1Mtv uz 1Mcv illīta struktūrām tika novērota ar SEM palīdzību diagnosticētajos illīta latīņveida formas kristālītu uzaugumos (Meunier, Velde, 2004), kas uz heksagonālas formas kristālītiem vizuāli atgādina sekundārus veidojumus (4. attēls). Tika konstatēts, ka

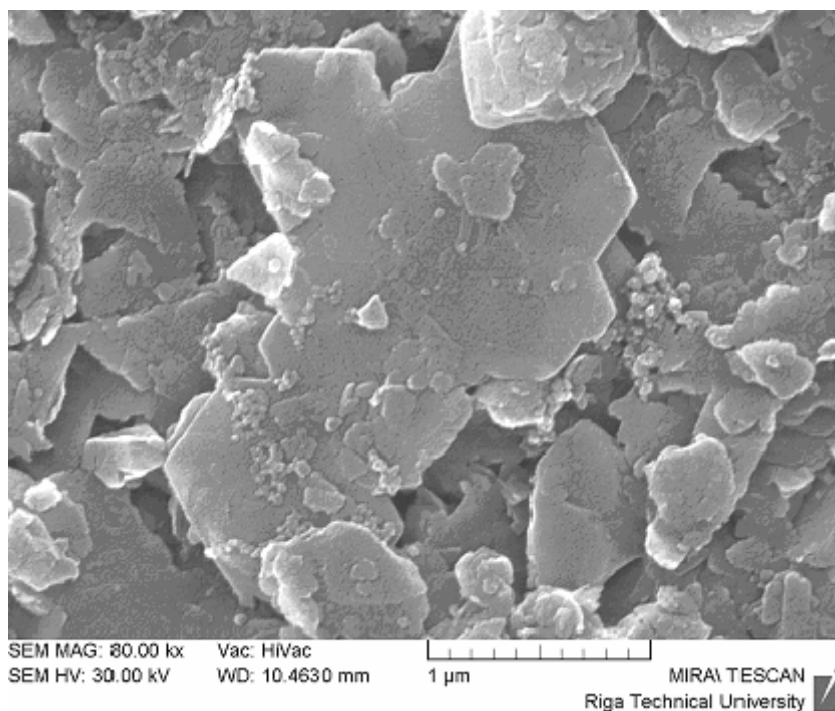
Diskusija

Visos pētāmajos paraugos tika novērots plats illīta 002 maksimums ar pīķa asimetriju mazo leņķu virzienā. Šāda maksimuma forma vairākos autoru darbos (Lanson et al., 1998; Gharrabi et al., 1998; Meunier, Velde, 2004 u.c.) tika skaidrota kā labi kristalizēta, vāji kristalizēta un illīta-smektitā dažādu proporciju attiecība. Paraugos no abiem pētījuma iecirkņiem pār vāji kristalizētā illīta 002 maksimumu dominēja labi kristalizēts illīta maksimums (Brime et al., 2002; Lanson et al., 1998), uz ko norādīja illīta 002 refleksa pīķis pie 8.85 un $8.81^\circ 2\theta$. Šāda sakarība



3. att. XRPD spektri paraugiem ($<1 \mu\text{m}$) no Ulmāles pētījuma iecirkņa: melnā līnija – glacigēnie nogulumi; pelēkā līnija – zem tiem iegulošie nogulumi; A – albīta maksimums; O – ortoklāza maksimums; illīta politipi: nepārtraukta līnija – 2M₁; pārtraukta līnija – 1Mcv; punktēta līnija – 1Mtv.

Fig. 3. XRPD roentgenograms of samples from Ulmale study area: black line – glaciogenic sediments; gray line – sediments lying under glaciogenic sediments; A – albite maxima; O – orthoclase maxima; illite polytypes: continuous line – 2M₁; discontinuous line – 1M_cv; dotted line – 1M_tv.



4. att. Illīta latīņveida kristalītu uzaugumi uz heksagonālas formas illīta kristalītiem.

Fig. 4. Illite lath crystallites on the surface of hexagonal form illite crystallites.

nevar tikt uzskatīta par labi kristalizētu un vāji kristalizētu illīta kvantitatīvo rādītāju, kas norādītu uz labi kristalizētu illīta dominanti pētāmajos paraugos, jo labi kristalizētas struktūras rada spēcīgākus refleksus, turpretim vāji kristalizētas struktūras sniedz mazāk izteiktus maksimumus (Will, 2006). Līdz ar to autori uzskata, ka šo fāžu kvantificēšana nav iespējama bez šo struktūru modelējošo datorprogrammu pielietošanas, izmantojot tikai XRPD puskvantitatīvo noteikšanas metodi.

R. Reynolds (Reynolds, 1992), A. Meiners (Meunier, Velde, 2004) un citi autori vairākos darbos ir publicējuši rezultātus par XRPD spektros novērojamo illīta 002 refleksa asimetriju, kas tika novērota arī visos mūsu analizējamajos XRPD spektros. Illīta 002 refleksa maksimuma kreiso lēzeno spārnu iepriekšminētie autori skaidro ar vāji kristalizētu illīta un illīta-smektīta struktūru klātbūtni. Pētāmo glacigēno nogulumu 1 μm frakcijā tika konstatēts augstāks illīta 002 maksimuma kreisā spārna pacēlums nekā zem tiem iegūto nogulumu tādas pašas frakcijas paraugiem (1. attēls). Šis fakts tika skaidrots ar jauktslāņu illīta-smektīta kvantitatīvā daudzuma palielināšanos glacigēno nogulumu 1 μm frakcijā. Glacigēno nogulumu bagātināšanās ar šo jauktslāņu minerālu tika skaidrota ar ūdens molekulu iekļūšanu illīta starpslāņu pozīcijās. I. Rozenkvists (Rosenqvist, 1963) to ir interpretējis kā iespējamu kālija aizstāšanu un ūdens iekļūšanu starpslāņu

pozīcijās, vienlaicīgi protoniem iekļūstot vakantajās oktaedru pozīcijās. B. Lanson savā (Lanson et al., 1989) pētījumā par pieciem atšķirīgiem sedimentācijas baseiniem tika novērojts sakarību starp illīta-smektīta proporcijām un nogulumu vecumu, augstākas illīta-smektīta proporcijas saistot ar jaunākiem nogulumiem. Šāda veida apgalvojumu apstiprināja arī mūsu pētījuma gaitā iegūtie rezultāti, kuros augstāks illīta-smektīta saturs tika konstatēts pēc ģeoloģiskā vecuma jaunākajos glacigēnajos nogulumos (<1 μm) nekā zem tiem iegūto nogulumos (<1 μm). Kopumā augstāku illīta slāņu nesakārtotību uzrādīja arī turbostratisma indeksa (TSI) (Righi et al., 1995) aprēķini, kuri augstāku illīta slāņu nesakārtotību uzrādīja tieši analizējamajos glacigēnajos nogulumos <1 μm frakcijā, kas vismaz daļēji apstiprināja jau iepriekš izteikto apgalvojumu.

Analizējot 002 un 004 refleksu attiecību, tika noteikta neliela degradācijas faktora samazināšanās Ulmāles glacigēno nogulumu 1 μm frakcijā. Tā tika skaidrota ar jaunu mālu minerālu (illīta un smektīta) veidošanos, uz ko norādīja paraugu XRPD kvantitatīvie rezultāti un illīta 002 refleksa kreisā spārna asimetrija.

Pētāmo paraugu XRPD spektros tika konstatēta 1Md politipa dominante. V. Dritsa, G. Austina un līdzautoru pētījumos (Austin et al., 1989; Drits, McCarty, 1996) ir minēts, ka šis illīta politips var saturēt daudzus azimutāli pretēji orientētus slāņus.

Tā, G. Austins (Austin et al., 1989) norāda, ka šāda slāņu strukturālā nesakārtotība nav iespējama bez smektīta klātbūtnes illīta starpslāņos, bet V. Drits (1996) atzīmē, ka 1Md politipā parasti dominē 2M₁ un 2M₂ struktūru fragmenti. Arī mūsu pētītajos paraugos starp 1Md vāji izteiktajiem maksimumiem tika konstatēti atsevišķi 1M un 2M₁ illīta politipu maksimumi (2. un 3. attēls).

Illīta 1M_{1v} un 1M_{2v} refleksu intensitāšu mainība tika konstatēta glacigēno nogulumu un zem tiem iegulošo nogulumu paraugos <1μm, kā arī atsevišķu šiem politipiem atbilstošo refleksu iztrūkums. Vairumā gadījumu tika konstatēts 1M_{2v} struktūrām raksturīgo 112, -110, bet 1M_{1v} struktūrām – 112 refleksu iztrūkums. Šādu 1M_{1v} un 1M_{2v} illīta struktūru maiņu Sain-Diazs ar līdzautoriem savā pētījumā saistīja ar šo struktūru jutību uz ārējās vides faktoru ietekmi (Sainz-Diaz et al., 2001; Drits, 2003). Pāreju no 1M_{1v} uz 1M_{2v} illīta struktūrām nogulumu pēcsedimentācijas laikā daļēji apstiprina arī SEM pētījumos diagnosticētie illīta latīņveida formas kristalītu uzaugumi (4. attēls) uz heksagonālas formas kristalītiem. Šāda veida latīņveida saaugumus A. Meiners (Meunier, Velde, 2004) skaidro ar izmaiņām nogulumu ģeoķīmiskajā vidē, tos attiecinot pie autogēnas ģenēzes kristalītiem un uzskatot par illīta-smektīta pārejas starpfāzi.

C. Sain-Diazs, G. Austina un līdzautoru sniegtajos pētījumos (Sain-Diaz et al., 2001; Austin et al., 1989) par illīta 1M struktūrām uzsvērts, ka šī politipa modifikācijas ir izmantojamas kā paleovides indikatori, raksturojot nogulumu termālo, ģeoķīmisko, sedimentācijas un diaģenēzes vidi. Atzīmējams, ka šāda veida illīta politipu pētījumi līdz šim veikti galvenokārt mālaino baseinu nogulumu sedimentācijas vides izpētē un raksturošanā, bet glacigēno nogulumu pētījumos šādas detalizācijas pētījumi veikti pirmoreiz.

Veiktajam pētījumam un tā rezultātiem jau šobrīd var izcelt vairākus to pielietojuma lietišķos aspektus, kas balstās uz iespējām izmantot illīta politipus kā paleovides indikatorus un norādes uz vides apstākļu izmaiņām. Šādi dati ļautu nozīmīgi palielināt ģeoloģiskās kartēšanas, arī ģeoķīmisko un agrotehnisko pētījumu informativitāti un kvalitāti.

Secinājumi

1. Pētījumā mālu minerālu rentgenstaru pulverdifrakcijas analīžu veikšanai sekmīgi tika izmantotas puskvantitatīvās un kvantitatīvās analīžu metodes un to pielietošana ļāva noteikt illīta politipus un minerālā sastāva kvantitatīvo daudzumu ar augstu analītisko kvalitāti. Šādu rezultātu sasniegšanai tika izstrādātas un adaptētas metodes illīta politipu diagnostikai un

analizējamo politipu puskvantitatīvo daudzuma novērtēšanai.

2. Iegūtie analītiskie rezultāti liecina, ka atsevišķi illīta politipu refleksi ir atšķirīgi pamatiežu mālos un tos pārsedzošās morēnās. Izmaiņas konstatētas tieši kontaktzonas slāņos, kur pētītie mālu minerāli bija pakļauti ledāja termiskai un spiediena ietekmei.
3. Illīta-smektīta daudzuma palielināšanās glacigēnajos nogulumos tika skaidrota ar pēcsedimentācijas vides apstākļiem.
4. Illīta politipu kvantitatīvās analīzes rezultāti ļautu noteikt dažādu politipu savstarpējās proporcijas, kas var tikt izmantotas par glaciālās paleovides indikatoru.
5. Illīta 1M politipu kvantitatīvā analīze var tikt izmantota glacigēno nogulumu ģeoķīmisko apstākļu rekonstrukcijās.

Literatūra

1. Altomare, A., Burla, M. C., Giacobazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G., Rizzi, R. (2001) Quanto: a Rietveld program for quantitative phase analysis of polycrystalline mixtures. *J. Appl. Cryst.*, 34, pp. 392-397.
2. Austin, G. S., Glass, H. D., Hugkes, R. E. (1989) Resolution of the polytype structure of some illitic clay minerals that appear to be 1Md. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 37, No. 2, pp. 128-134.
3. Benediktsson, Í.Ö., Möller, P., Ingólfsson, Ó., van der Meer, J.J.M., Kjær, K.H., Krüger, J. (2008) Instantaneous end moraine and sediment wedge formation during the 1890 glacier surge of Brúarjökull, Iceland. *Quaternary Science Reviews*, Vol. 27, pp. 209-234.
4. Boulton, G.S., Dongelmans, P., Punkari, M., Broadgate, M. (2001) Palaeoglaciology of an ice sheet through a glacial cycle: the European ice sheet through the Weichselian. *Quaternary Science Reviews*, Vol. 20, pp. 591-625.
5. Bradley, W. F., Grim, R.E. (1961) Mica clay minerals. *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. G. Brown (ed.). Mineralogical Society, London, pp. 208-241.
6. Brindley, G.W. (1961a) Chlorite Minerals. *The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*. G. Brown (ed.). Mineralogical Society, London, pp. 242-296.
7. Brindley, G.W. (1961b) Kaolin, serpentine, and kindred minerals. *The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*. G. Brown (ed.), Mineralogical Society, London, pp. 51-131.
8. Brime, C., Castro, M., Valín, L. M. (2002) Recognizing illitization progress from diagenesis to very lowgrade metamorphism in rocks of the

- Cantabrian Zone (Spain). *Schweiz. Mieneral. Petrogr. Mitt.*, Vol. 82, pp. 211–219.
9. Burt, R. (ed.). (1996) *Soil Survey Laboratory methods manual. Soil Survey Investigations Report*, No. 42. United States Department of Agriculture Natural Resources Conservation Service National Soil Survey Center, 693 pp.
 10. Certoks, S., Svinka, V., Svinka, R. (2006) Influence of the structure and composition of illitic clay on the formation processes of new phases during firing. *Material Science and Applied chemistry*, Vol. 1, No. 13, pp. 137–144.
 11. Christoffersen, P., Tulaczyk, S. (2003) Response of subglacial sediments to basal freeze-on, 1 Theory and comparison to observations from beneath the West Antarctic Ice Sheet. *J. Geophys. Res.*, 108(B4), 1–16.
 12. Dreimanis, A. (1989) Tills, their genetic terminology and classification. In: Goldthwait R.P. and Matsch C.L. (eds), *Genetic Classification of Glacigenic Deposits*. Balkema, Rotterdam, pp. 17–84.
 13. Drits, A. V., McCarty, D. K. (1996) The nature of diffraction effects from illite and illite-smectite consisting of interstratified trans-vacant and cis-vacant 2:1 layers: A semiquantitative technique for determination of layer-type content. *American Mineralogist*, Vol. 81, pp. 852–863.
 14. Drits, A.V. (2003) Structural and chemical heterogeneity of layer silicates and clay minerals. *Clay Minerals*, Vol. 38, pp. 403–432.
 15. Eiduks, J., Vaivads, A. (1953) Termogrāfiski un rentgenogrāfiski pētījumi par dažādu Latvijas PSR kvartāro mālu mineralogisko sastāvu. *Latvijas PSR ZA Vēstis*, Nr. 9, pp. 103–116.
 16. Ferrari, S., Gualtieri, A. F., Grathoff, G. H., Leoni, M. (2006) Model of structure disorder of illite: preliminary results. *Z. Kristallogr. Suppl.*, Vol. 23, pp. 493–498.
 17. Gharrabi, M., Velde, B., Sagon, J.P. (1998) The transformation illite to muscovite in pelitic rocks: constraints from x-ray diffraction. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 46, No. 1, pp. 79–88.
 18. Graff-Petersen, P. (1961) *Lermineralogien i de limniske jurasedimenter på Bornholm. Dissertation theses*. Copenhagen, 149 pp.
 19. Grathoff, G. H., Moore, D. M. (1996) Illite polytype quantification using WILDFIRE calculated x-ray diffraction patterns. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 44, pp. 835–842.
 20. Grim R.E. (1962) *Applied Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, London, 422 pp.
 21. Haldorsen, S., Jørgensen, P., Rappol, M., Riezebos, P. (1989) Composition and source of the clay-sized fraction of Saalian till in The Netherlands. *BOREAS*, Vol. 18, 2, pp. 89–97.
 22. Jørgensen, P. (1965) Mineralogical composition and weathering of some late pleistocene marine clays from the Kongsvinger area, Southern Norway. *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar*, Vol. 87, pp. 62–83.
 23. Junttila, J. (2007) *Clay minerals in response to Mid-Pliocene glacial history and climate in the polar regions (ODP, Site 1165, Prydz Bay, Antarctica and Site 911, Yermak Plateau, Arctic Ocean). Dissertation thesis*. Department of Geosciences, Faculty of Science, University of Oulu, Finland, 54 pp.
 24. Kalm, V., Aruväli, J., Einmann, A. (1992) Clay mineralogy of surficial fine-grained Quaternary deposits on Saaremaa Island, Western Estonia. *Acta Comment. Univ. Tartuensis*, 956, pp. 95–113.
 25. Kalm, V., Kadastik, E. (2001) Waterlain glacial diamicton along the Palivere ice-marginal zone on the West Estonian archipelago, Eastern Baltic Sea. *Proc. Estonian Acad. Sci. Geol.*, Vol. 50, 2, pp. 114–127.
 26. Lakevics, V. (2006) *Sorption characteristics of Latvian clays. Summary of Promotion Work*. Riga Technical University, Riga, 17 pp.
 27. Lanson, B., Velde, B., Meunier, A. (1998) Late-stage diagenesis of clay minerals as seen by decomposition of x-ray diffraction patterns: contrasted behaviors of sedimentary basins with different burial histories. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 46, No. 1, pp. 69–78.
 28. Luse, I., Mishnev, A., Seglins, V., Karpovics, A. (2007) X-Ray Powder Diffraction Study of Clay Minerals Deposits by Rietveld method. *Geo-Pomerania Szczecin 2007, Poland, Abstract-Volume*, p. 176.
 29. Lūse, I., Mishnev, A., Stunda, A., Seglins, V. (2008) Quantitative ratio of illite polytypes in the contact zone of till and basin sediment. *Abstract CD-ROM: 33rd International Geological Congress, Oslo, Norway*. – 1 kompaktdisks.
 30. Meunier, A., Velde, B. (2004) *Illite*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 286 pp.
 31. Poppe, L.J., Paskevich, V.F., Hathaway, J.C., Blackwood, D.S. (2001) A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction, *U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041*, 33 pp.
 32. Pulkkinen, P. (2004) *Mineralogy and geochemistry of the fine and the clay fractions of till in northern Finland. Dissertation thesis*. Department of Geosciences, Faculty of Science, University of Oulu, Finland, 138 pp.
 33. Reynolds, R. C. (1992) X-ray diffraction studies of illite/smectite from rocks, <1 µm randomly oriented powders and <1 µm oriented powder aggregates: the absence of laboratory-induced

- artifacts. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 40, No. 4, pp. 387-396.
34. Righi, D., Terribile, F., Petit, S. (1995) Low-charge to high-charge beidellite conversion in a vertisol from South Italy. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 43, No. 4, pp. 495-502.
 35. Rosenquist, I. Th., Jørgensen, P. (1963) Replacement in the octahedral and interlayer positions in micas. *Nature*, Vol. 197, No. 4866, pp. 477-478.
 36. Rupulis, A. (1998) *Dzelzs (III) kristālisko hidroksīdu (oksīdu) un Latvijas mālu sorbcijas īpašības. Habilitācijas darba kopsavilkums*. Rīgas Tehniskā universitāte Ķīmijas Tehnoloģijas fakultāte, Rīga, 10 pp.
 37. Sainz-Diaz, C.I., Hernadez-Laguna, A., Dove, M.T. (2001) Theoretical modelling of cis-vacant and trans-vacant configurations in the octahedral sheet of illites and smectites. *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 30, pp. 322-331.
 38. Segliņš, V. (1987) *Rietumlatvijas Pleistocēna stratigrāfija. Ģeoloģijas-mineraloģijas zinātņu kandidāta disertācija*. Tallina, Igaunijas Zinātņu akadēmija, 285 pp.
 39. Stinkule, A. (2006) Clay minerals in sedimentary rocks of Latvia. *Material Science and Applied chemistry*, Vol. 1, No. 13, pp. 107-113.
 40. Stunda, A., Luse, I., Berzina-Cimdina, L., Seglins, V. (2008) X-ray powder diffraction for illite polytypes analysis. *11th European Powder Diffraction Conference. Warsaw, Poland. Abstract-Volume*, p. 137.
 41. Svendsen, J. I., Alexanderson, H., Astakhov, V. I., Demidov, I., Dowdeswell, J. A., Funder, S., Gataullin, V., Henriksen, M., Hjort, C., Houmark-Nielsen, M., Hubberten, H. W., Ingólfsson, Ó., Jakobsson, M., Kjæri, K. H., Larsen, E., Lokrantz, H., Lunkka, J. P., Lyså, A., Mangerud J., Matiouchkov, A., Murray, A., Möller, P. M., Niessen, F., Nikolskaya, O., Polyak, L., Saarnistou, M., Siegert, C., Siegert, M. J., Spielhagen, R. F., Stein, R. (2004) Late Quaternary ice sheet history of northern Eurasia. *Quaternary Science Reviews*, Vol. 23, pp. 1229-1271.
 42. Šrodon, J. R., Drits, V. A., McCarty, D. K., Hsieh, J. C. C., Eberl, D. D. (2001) Quantitative x-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 49, No. 6, pp. 514-528.
 43. Taylor, J.C. (1991) Computer programs for the standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile. *Powder Diffraction*, Vol. 6, No. 1, pp. 2-9.
 44. Tucker, M. (1988) *Techniques in Sedimentology*. Blackwell Science Ltd, 394 pp.
 45. Will, G. (2006) *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 224 pp.
 46. Даниланс, И. Я. (1973) *Четвертичные отложения Латвии*. Рига: Зинатне, 312 с.

Pateicība

Autori izsaka pateicību A. Mišņevam par metodiskajām konsultācijām un rekomendācijām un I. Rižakovai, D. Grantai un D. Jakovļevam par sniegto atbalstu paraugu sagatavošanas un apstrādes posmā. Pētījums veikts ar ESF finansiālo atbalstu.