

DISERTATIONES GEOLOGICAE UNIVERSITAS
LATVIENSIS

ILZE LŪSE

**ILLĪTA STRUKTŪRAS
GLACIGĒNAJOS NOGULUMOS LATVIJĀ**

DISERTĀCIJA

RĪGA 2010

GEOLOGICAE UNIVERSITAS LATVIENSIS

ILZE LŪSE

**ILLĪTA STRUKTŪRAS
GLACIGĒNAJOS NOGULUMOS LATVIJĀ**

DISERTĀCIJA

doktora grāda iegūšanai ģeoloģijas nozares
lietišķās ģeoloģijas apakšnozarē

LATVIJAS UNIVERSITĀTE 2010

Disertācija izstrādāta
Latvijas Universitātes Ģeoloģijas nodaļas lietišķās ģeoloģijas katedrā no 2005. gada līdz
2010. gadam

Disertācijas vadītājs:
Valdis Segliņš, profesors, Dr. ģeol. (Latvijas Universitāte)

Recenzenti:

Promocijas padomes sastāvs:
Vitālijs Zelčs, profesors, Dr. ģeol. – padomes priekšsēdētājs
Ervīns Lukševičs, profesors, Dr. ģeol. – padomes priekšsēdētāja vietnieks
Valdis Segliņš, profesors, Dr. ģeol.
Laimdota Kalniņa, asoc. profesore, Dr. ģeog.
Aija Dēliņa, Dr. ģeol.
Ivars Zupiņš, Dr. ģeol.

Padomes sekretārs:
Ģirts Stinkulis, asoc. profesors, Dr. ģeol.

Disertācija pieņemta aizstāvēšanai ar Latvijas Universitātes Ģeoloģijas promocijas
padomes gada sēdes lēmumu nr. .../.....

Disertācijas atklāta aizstāvēšana notiks LU Ģeoloģijas promocijas padomes sēdē gada
....., Rīgā, Alberta ielā 10, Jāņa un Elfrīdas Rutku auditorijā (313. telpa).

Disertācijas kopsavilkuma izdošanu ir finansējusi Latvijas Universitāte.

Ar disertāciju ir iespējams iepazīties Latvijas Universitātes Zinātniskajā bibliotēkā Rīgā,
Kalpaka bulvārī 4 un Latvijas Akadēmiskajā bibliotēkā Rīgā, Lielvārdes ielā 4.

Atsauksmes sūtīt: Asoc. profesors Dr. Ģirts Stinkulis, Latvijas Universitātes Ģeoloģijas
nodaļa, Raiņa bulvāris 19, LV-1586, Rīga. Fakss: +371 6733 2704,
e-pasts: Girts.Stinkulis@lu.lv

© Ilze Lūse

Latvijas Universitāte
www.lu.lv

SATURS

ANOTĀCIJA.....	5
ANNOTATION.....	6
IEVADS	7
1. PLEISTOCĒNA GLACIGĒNIE NOGULUMI UN TO IZPLATĪBA LATVIJĀ.....	12
1.1. IESKATS LATVIJAS PLEISTOCĒNA NOGULUMU STRATIGRĀFIJĀ.....	12
1.2. GLACIGĒNIE NOGULUMI UN TO VEIDOŠANĀS	14
1.2.1. Glacigēno nogulumu veidošanās un daudzveidība.....	15
1.2.2. Ledāja mijiedarbība ar gultni.....	16
1.2.3. Glacigēno nogulumu mehāniskais sastāvs	19
1.2.4. Latvijas glacigēno nogulumu minerālais sastāvs.....	22
2. MĀLU MINERĀLI UN TO PĒTĪŠANAS SPECIFIKA	24
2.1. GLACIGĒNO NOGULUMU MĀLU FRAKCIJU PĒTĪJUMU VĒSTURE LATVIJĀ UN PASAULĒ	24
2.2. MĀLU MINERĀLU STRUKTŪRU RAKSTUROJUMS	26
2.2.1. Mālu minerālu <i>cis</i> -vakantās un <i>trans</i> -vakantās struktūras.....	32
2.2.2. Glacigēnajos nogulumos sastopamie mālu minerāli un to ģenēze.....	34
2.2.3. XRD datu interpretācijas iespējas mālu minerālu diagnostikā	36
2.3. ILLĪTS.....	38
2.3.1. Vāji kristalizēts un labi kristalizēts illīts.....	39
2.3.2. Illīta politipisms.....	40
2.3.3. Illīta politipisma pētījumi ar XRD metodi.....	43
3. MATERIĀLI UN METODEDES	45
3.1. LAUKA PĒTĪJUMI UN NOVĒROJUMI	46
3.1.1. Pāvilostas-Strantes iecirkņa ģeoloģiskās uzbūves raksturojums	48
3.1.2. Kupravas apkārtnes ģeoloģiskās uzbūves raksturojums	53
3.2. LABORATORIJAS DARBU PĒTĪJUMU METODIKA.....	57
3.2.1. Mālu frakciju iegūšana	57
3.2.1.1. Mālaino nogulumu paraugu frakcionēšana, izmantojot 4% (NaPO ₃) ₆ ūdens šķīdumu	59
3.2.1.2. Mālaino nogulumu paraugu frakcionēšana, izmantojot 0,4% (NaPO ₃) ₆ ūdens šķīdumu	61
3.2.1.3. Mālaino nogulumu paraugu frakcionēšana pēc karbonātu šķīdināšanas etiķskābē.....	62
3.2.1.4. Mālaino nogulumu paraugu frakcionēšana, izmantojot NH ₄ OH	63
3.2.1.5. Mālaino nogulumu paraugu frakcionēšana, vairākkārtīgi skalojot ar dejonizētu ūdeni.....	63
3.2.1.6. Karbonātu šķīdināšana mālaino nogulumu paraugos, izmantojot sāļsskābi un šo paraugu frakcionēšana	64
3.2.1.7. Organisko vielu oksidēšana ar nātrija persulfātu.....	64
3.2.1.8. Organisko vielu oksidēšana ar ūdeņraža pārskābi	65
3.2.2. Rentgenstaru pulverdifrakcijas analīzes metode	66
3.2.3. Paraugu sagatavošana XRD analīzei	67
3.2.4. Paraugu ņemšanas parametri ar rentgenstaru pulverdifrakcijas metodi.....	69
3.2.5. Fāžu diagnostikas pamatkritēriji pēc XRD datiem	69
3.2.6. XRD datu interpretācija.....	71
3.2.7. Illīta politipu noteikšanas parametri	71
4. IEGŪTIE REZULTĀTI.....	74
4.1. MĀLAINO PARAUGU FRAKCIONĒŠANA	74
4.2. PARAUGU SAGATAVOŠANA UN XRD ANALĪZES REZULTĀTI.....	75
4.3. XRD FĀŽU IDENTIFIKĀCIJA UN KVANTITATĪVĀS ANALĪZES REZULTĀTI	78
4.4. ILLĪTA KRISTALIZĀCIJAS VEIDA NOTEIKŠANA	86
4.5. ILLĪTA POLITIPU PĒTĪJUMI	87
5. DISKUSIJA UN INTERPRETĀCIJA.....	90
SECINĀJUMI.....	109
IZMANTOTĀ LITERATŪRA.....	111

ANOTĀCIJA

Pētītas dažādas illīta struktūras un to pārmantojamība glaciģēnajos nogulumos materiāla asimilācijas ceļā. Pētījumā iegūti rezultāti par illīta struktūrām glaciģēnajos nogulumos. Illīta politipi analizēti, izmantojot rentgenstaru pulverdifrakcijas metodi (XRD). Diskutēts par iespējamo illīta politipu jutību uz ģeoloģiskās vides apstākļu izmaiņām.

Izmantojot rentgenstaru pulverdifrakcijas metodi, veikta illīta *1Md* politipā sastopamo *1M* un *2M₁* politipu nebazālo refleksu diagnostika. Izvērtētas paraugu frakcionēšanas metodes un paraugu sagatavošanas veidi XRD analīzei, kā arī optimizēti XRD uzņemšanas parametri. Novērtēta frakcionēšanā lietoto dispersantu un vairāku ķīmisko reaģentu ietekme uz XRD spektru kvalitāti. Konstatēts, ka detrītiskas cilmes *2M₁* illīts ar *1M_{cv}* un *1M_{tv}* politipu piejaukumu ir dominējošais politips *1Md* struktūrās glaciģēnajos nogulumos, kas ievākti Ulmāles un Kupravas pētījumu rajonos, < 2; 1; 0,4 μm frakcijās. Glaciģēnajos un zem tiem paguļošajos nogulumos konstatēta attiecību nevienādība starp *1M_{cv}* un *1M_{tv}* illīta politipiem.

Disertācija izklāstīta 110 lappusēs – to veido 5 nodaļas, 31 attēls un 1 tabula.

Raksturvārdi: *illīts, politipi, cis-vakance, trans-vakance, rentgenstaru pulverdifrakcija, glaciģēnie nogulumu.*

ANNOTATION

Various illite structures and inheritance of these structures in glaciogenic deposits caused by assimilation of the material have been studied. X-Ray powder diffraction (XRD) method is used for analysis of illite polytypes. Sensitivity of illite polytypes depending on various geological conditions is discussed.

Diagnostic of unbasal reflexes of $1M$ and $2M_1$ polytypes found in illite polytype $1Md$ is performed applying x-ray powder diffraction method. Fractioning methods of the samples and sample preparation for XRD methods are evaluated, as well as XRD recording parameters were optimized. Impact of the dispersants and other chemical reagents, used in the fractioning, is evaluated on XRD pattern quality. It is found out that detritic origin illite polytype $2M_1$ with admixture of $1Mc_v$ and $1Mt_v$ polytypes dominates in $1Md$ structures of glaciogenic deposits fractions $< 2; 1; 0.4 \mu m$ in the samples taken at the Ulmale and Kuprava study areas. Inconsistency of $1Mc_v$ and $1Mt_v$ polytypes is found in glaciogenic and underlying deposits.

The promotion paper consists of 5 chapters on 110 pages, including 31 figures and 1 table.

Keywords: illite, polytypes, cis-vacancy, trans-vacancy, x-ray powder diffraction, glaciogenic deposits.

IEVADS

Latvijā ir pētīta mālu minerālu reģionālā izplatība dažāda vecuma mālainajos nogulumos, to asociācijas (Eiduks, Vaivads 1953; Stinkule 2006) un šo nogulumu sorbcijas īpašības (Lakevics 2006; Rupulis 1998). Latvijas mālainie nogulumi pētīti arī no tautsaimniecības viedokļa, analizējot šo nogulumu fizikālās īpašības un ķīmisko sastāvu (Certoks *et al.* 2006) saistībā ar to izmantošanas iespējām keramikas un būvmateriālu ražošanā (Cultrone *et al.* 2004). No iepriekšējiem pētījumiem (Stinkule 1996; Stinkule 2006) zināms, ka Latvijā sastopamajos mālainajos nogulumos no mālu minerāliem dominē illīts un kaolinīts.

Lai gan mālu minerālu struktūru zinātniskie pētījumi pasaulē aizsākās jau pagājušā gadsimta piecdesmitajos gados (Grim 1962), padziļināti illīta vai citu mālu minerālu struktūru pētījumi Latvijā līdz šim nav veikti. Tāpat Latvijā līdz šim tikpat kā nav veikti pētījumi par mālu minerālu pārmantojamību glaciģēno nogulumu asimilācijas un sedimentācijas apstākļos un to ģeoķīmiskajām izmaiņām nogulumu pēcsedimentācijas laikā.

Zināms, ka nelielas, stingri definētas izmaiņas mālu minerālu struktūrās vai to asociāciju sastāvā sniedz vērtīgu informāciju par nogulumu sedimentācijas apstākļiem (Ehrmann *et al.* 2003; Ehrmann *et al.* 2007). Iegūstot jaunu informāciju par glaciģēnajos nogulumos esošajiem mālu minerāliem un to struktūrām, pilnveidojas zināšanas arī par glaciģēno nogulumu sedimentācijas vidi un pēcsedimentācijas apstākļiem, kas, paplašinot pētījumu teritoriju, sniedz priekšstatu par paleoģeogrāfiskajiem apstākļiem reģionā. Minētie apsvērumi un nelielais pētījumu skaits par mālu minerālu transformāciju glaciģēno nogulumu pēcsedimentācijas laikā rada nepieciešamību pēc jauniem pētījumiem šajā virzienā.

Disertācijā divos ģeoloģiskajos griezumos, kas atrodas atšķirīgos morēnu litoreģionos: Rietumkurzemes (1,5 km uz ziemeļiem no Ulmāles) un Austrumlatvijas (5 km uz dienvidrietumiem no Kupravas), pētītas illīta strukturālās izmaiņas glaciģēnajos nogulumos. Illīts tika izraudzīts par pētījuma objektu, jo tas ir Latvijas glaciģēnajos nogulumos visplašāk sastopamais mālu grupas minerāls. Illīta strukturālās izmaiņas pētītas ar rentgenstaru pulverdifrakcijas metodi, to raksturošanai izmantojot illīta nebazālos refleksus rentgenstaru pulverdifrakcijas spektros. Lai gan rentgenstaru pulverdifraktometrija ir ātrākā un drošākā metode cietas vielas kristālrežģa izmaiņu konstatēšanai, tās lietošanu illīta pētījumos apgrūtina šī minerāla struktūras īpatnības. Illīta

nebazālie refleksi ir ar zemu intensitāti, kas apgrūtina to izdalīšanu no spektru fona. Lai panāktu nebazālo maksimumu augstāku izšķirtspēju, eksperimentu veikšanai izmantoti rentgenstaru pulverdifraktometri ar atšķirīgiem tehniskajiem parametriem un variēti spektru uzņemšanas parametri. Lai vienkāršotu rentgenogrammas (pazeminātu spektra fonu, atbrīvotos no traucējošiem signāliem) un atvieglotu illīta nebazālo refleksu izdalīšanu, izstrādātas metodes paraugu sagatavošanai rentgenogrāfijas eksperimentiem. Izstrādātās paraugu sagatavošanas metodes ietver paraugu fraccionēšanu un iegūto frakciju attīrīšanu no karbonātiem un organiskās vielas.

Pētījuma aktualitāte

Darba aktualitāti noteica ne tikai nelielais mūsdienīgo pētījumu skaits par Latvijas mālu minerālu strukturālo izmaiņu likumsakarībām laikā, kad pasaulē notiek intensīva to izziņāšana, bet arī iespēja, attīstot šādus pētījumus, izmantot mālu minerālu struktūru pētījumus dažādu ģeoloģisko procesu rekonstrukcijās. Izmaiņas mālu minerālu kristāliskajās struktūrās cieši saistītas ar nogulumos notiekošajiem ģeoķīmiskajiem un fizikālajiem procesiem to veidošanās laikā. Ģeoķīmisko un fizikālo faktoru mijiedarbība nosaka dažādu illīta politipu izplatības likumsakarības un izraisa atšķirīgu to izplatību zem glacigēnajiem nogulumiem ieguļošajos nogulumiežos un glacigēnajos nogulumos.

Disertācijas darba mērķis ir noskaidrot glacigēnajos nogulumos sastopamās illīta struktūras un to izplatību ģeoloģiskajā griezumā.

Zinātniskās literatūras izvērtējums rāda, ka pat nelielu ārējo faktoru ietekmē notiek alumosilikātu *cis*-vakanto un *trans*-vakanto struktūru izmaiņas, kas, iespējams, var norādīt uz illīta struktūru izmaiņām, kas radušās zemledāja gultnes materiāla asimilācijas un nogulumu pēcsedimentācijas gaitā.

Pētījuma galvenie uzdevumi

Darba mērķa sasniegšanai secīgi realizējamie uzdevumi ir:

1. rentgenstaru pulverdifrakcijas spektros diagnosticēto fāžu kvantitatīvā analīze;
2. illīta politipu diagnostikas kritēriju noteikšana;
3. glacigēnajos nogulumos un pamatiežos sastopamo illīta politipu identificēšana un raksturošana;
4. illīta politipu izsekojamība un izmaiņu raksturojums ģeoloģiskajos griezumos.

Disertācijā, nosakot illīta politipus un paraugu minerālo sastāvu, lietotas gan puskvantitatīvās, gan kvantitatīvās rentgenstaru pulverdifrakcijas analīzes metodes. Kvantitatīvās rentgenstaru pulverdifrakcijas analīzes lietošana būtiski paaugstina līdz šim veikto pētījumu kvalitāti, jo līdz šim mālu minerālais sastāvs Latvijā noteikts tikai ar puskvantitatīvās analīzes metodēm, galvenokārt izmantojot rentgenstaru pulverdifrakcijas un termisko analīzi.

Ekspērimenti veikti ar mūsdienīgām pētījumu metodēm, kādas izmanto līdzīgos reģionālos zinātniskos pētījumos (Claret *et al.* 2004; Ferrage *et al.* 2005; Junttila 2007; Pulkkinen 2004). Tas ļauj iegūtos rezultātus nepastarpināti salīdzināt ar citviet pasaulē veiktajiem pētījumiem.

Pētījuma novitāte

Mālu minerālu rentgenstaru pulverdifrakcijas analīžu veikšanai Latvijas mālainajiem nogulumiem pirmoreiz pētījumā sekmīgi izmantotas kvantitatīvās analīžu metodes, dodot iespēju kvantitatīvi noteikt mālu frakciju minerālo sastāvu. Mālu frakciju minerālā sastāva kvantitatīvā analīze paver iespēju šo metodi izmantot turpmākajos reģionālajos pētījumos, ar augstu precizitāti izdalot izmaiņas mālu minerālajā sastāvā, kā arī mālu minerālu reģionālo izplatību korelēt ar kaimiņvalstīs veiktajiem pētījumiem. Pirmoreiz iegūti rezultāti par Latvijas glacigēnajos nogulumos sastopamajām illīta struktūrām un to mainību ģeoloģiskajos griezumos, ko varētu izmantot turpmākajos paleovides rekonstrukciju pētījumos.

Pētījuma aprobācija

Balstoties uz pētījuma rezultātiem, recenzējamos izdevumos sagatavoti pieci zinātniskie raksti par atsevišķām pētījuma sadaļām un darbu kopumā:

1. Lūse, I., Segliņš, V., Stunda, A., Randers, M., 2010. Minerālā sastāva un illīta politipu variācija augšdevona Katlešu svītas un Latvijas apledojuma glacigēnajos nogulumos. *Latvijas Universitātes raksti. Zemes un Vides Zinātņu sērija. Pieņemts publicēšanai.*
2. Stunda, A., Bērziņa-Cimdiņa, L., Lūse, I., 2010. XRD uzņemšanas parametru ietekme uz vāji kristālisku materiālu difraktogrammām. *Latvijas Universitātes raksti. Zemes un Vides Zinātņu sērija. Pieņemts publicēšanai.*
3. Lūse, I., Segliņš, V., Stunda, A., Bērziņa-Cimdiņa, L., 2008. Paraugu sagatavošanas metodikas nozīme illīta politipu pētījumos. *RTU Zinātniskie raksti. Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 1(18), 135–147.

4. Lūse, I., Segliņš, V., Stunda, A., Bērziņa-Cimdiņa, L., 2008. Illīta politipu pētījumi glaciģēnos nogulumos. *LLU raksti*, 21 (315), 106–115.
5. Luse, I., 2005. The significance of colour in moraines stratigraphic correlation. *Agronomijas vēstis*, 8, 49–53.

Par disertācijā izklāstītajiem rezultātiem starptautiskajās zinātniskajās konferencēs sniegti divpadsmit ziņojumi, bet konferencēs Latvijā – trīspadsmit ziņojumi:

1. International Scientific Conference “Optimizing Agricultural output production: theory and praxis” Jelgava, 2005;
 2. The INQUA Peribaltic group Field Symposium, Apatity, 2005;
 3. LU 64. zinātniskā konference, Rīga, 2006;
 4. The INQUA Peribaltic group Field Symposium, Platelia, 2007;
 5. LU 65. zinātniskā konference, Rīga, 2007;
 6. GeoPomerania, Szczecin, 2007;
 7. RTU 49. Studentu zinātniskā un tehniskā konference, 2008;
 8. LU 66. zinātniskā konference, Rīga, 2008 (3 ziņojumi);
 9. 11th European Powder Diffraction Conference, Warsaw, 2008;
 10. The 33rd International Geological Congress, Oslo, 2008;
 11. 4th Mid-European Clay Conference, MECC’08, Zakopane, 2008;
 12. LU 67. zinātniskā konference, Rīga, 2009 (3 ziņojumi);
 13. The 4th annual meeting of the Nordic Mineralogical Network, Helsinki, 2009;
 14. Clay minerals and Layered Materials, Zvenigorod (Moscow region), 2009 (4 ziņojumi);
 15. LU 68. zinātniskā konference, Rīga, 2010 (3 ziņojumi);
 16. RTU 51. Studentu zinātniskā un tehniskā konference, Rīga, 2010.
- Iesniegti vēl četri ziņojumi dalībai The 5th Mid-European Clay Conference, MECC 2010, Budapest.

Pateicības

Disertācijas realizācija veikta ar Eiropas Struktūru Fondu projekta Nr. 2004/0001/VPD1/ESF/PIAA/04/NP/3.2.3.1/0001/0001/0063 (LU ESS2004/3) „Doktorantu un jauno zinātnieku pētniecības atbalsts Latvijas Universitātē”, „Atbalsts LU doktora studiju īstenošanai”, LZP granta Nr.09.1042 „Latvijas minerālie resursi un inovatīvi funkcionālie materiāli uz minerālo un sintētisko izejvielu bāzes ” un Latvijas Universitātes

pētniecības projekta Nr. 2006/1-229717 „Baltijas jūras stāvkrastu un pieguļošās teritorijas glaciāli ģeoloģiskā uzbūve posmā Sensala-Pāvilosta un Ziemupes apkārtnē” finansiālo atbalstu.

Lielu ieguldījumu darba tapšanā, kā arī metodiskās konsultācijas un rekomendācijas sniedza šī pētījuma zinātniskais vadītājs, ģeoloģijas zinātņu doktors un Latvijas Universitātes profesors Valdis Segliņš, palīdzot strukturēt un optimizēt pētījuma saturu un veicinot pētījumā iegūto rezultātu sistemātisku izklāstu.

Pētījuma gaitā metodiskās konsultācijas sniedza Dr. geol. V. Krupskaja, Dr. geol. A. Stinkule, turklāt ar pateicību atzīmējams arī Mg. geol. A. Karpoviča un Mg. geol. V. Vircava atbalsts lauku darbu plānošanā un darba noformēšanā.

Īpaši izceļams Dr. chem. I. Lūses, Dr. chem. V. Lūša, Dr. chem. Dz. Mucenieces atbalsts visos pētījuma posmos, kā arī palīdzība pētījuma metodikas pilnveidē, iegūto datu sistematizēšanā un apstrādē, kā arī atbalsts rezultātu interpretācijā un apkopošanā.

Neatsveramu atbalstu rentgenstaru pulverdifrakcijas metodes apgūvē sniedza Dr. phys. A. Mišņevs, Dr. geol. K. Kirsimae un Mg. sc. ing. A. Stunda, autore izsaka pateicību prof. L. Bērziņai-Cimdiņai, kā arī I. Rižakovai, D. Grantai, un Mg. sc. ing. Z. Irbei un D. Jakovļevam par sniegto palīdzību paraugu sagatavošanā un apstrādē.

Visiem augstāk minētajiem kolēģiem, kā arī visiem Latvijas Universitātes Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes un Latvijas Lauksaimniecības Universitātes, Lauksaimniecības fakultātes mācību spēkiem un pētniekiem, kas snieguši atbalstu pētījuma sekmīgā norisē, esmu pateicīga par ieguldījumu, kuru viņi sniedza pētījuma atsevišķu posmu realizācijā, vadīšanā un noformēšanā.

Disertācija izklāstīta 110 lappusēs – to veido 5 nodaļas, 31 attēli, 1 tabula.

1. PLEISTOCĒNA GLACIGĒNIE NOGULUMI UN TO IZPLATĪBA LATVIJĀ

Ziemeļeiropā ir apzināti vairāku kvartāra perioda kontinentālo ledāju un starpleduslaikmetu nogulumi (Ehlers 1996), tie ir plaši izplatīti arī Latvijā, bet pagaidām nav iespējams viennozīmīgi noteikt glaciālo un interglaciālo laikposmu nogulumu vecumu (Meirons, Straume 1979; Dreimanis, Zelčs 1995). Glaciālo nogulumu vecuma neviennozīmīgā interpretācija saistīta ar ledāju ģeoloģiskās darbības īpatnībām. Ledājiem eksarējot un pārveidojot agrāk izveidotos iežus un nogulumus, to veidotās reljefa formas, kā arī radot jaunus nogulumus transportējošās un akumulējošās darbības rezultātā (Evans *et al.* 1998; Evans, Twigg 2002), nereti apgrūtināta ne tikai pētāmo nogulumu vecuma, bet arī ģenēzes noteikšana (Dreimanis, Lundqvist 1984).

1.1. Ieskats Latvijas pleistocēna nogulumu stratigrāfijā

Latvijas kvartāra nogulumu segu veido glaciālie un interglaciālie nogulumi, kas aizņem ģeoloģiskā griezumā augšējo daļu. Šie nogulumi izplatīti visā Latvijas teritorijā un veido pašreizējo Latvijas reljefu, kurš pamatā ir izveidojies pēdējā apledojuma laikā (Zāns 1936; Savvaitovs, Veinbergs 1996; Aboltin'sh 1989; Zelčs 1993; Zelčs, Markots 2004).

Latvijā dažādas ģenēzes, sastāva un vecuma kvartāra nogulumi pārklāj nevienmērīgi erodētu pamatiežu virsmu, veidojot dažāda biezuma gandrīz vienlaidu nogulumu segu. Nogulumu maksimālais biezums augstienēs novērojams līdz pat 160 m, bet zemienēs un līdzenumos tas ir 0–20 m (Danilans 1973). No kvartāra nogulumiem lielākais biezums novērojams glaciģēnajiem un glacioakvālajiem (glaciofluviālie, glaciolimniskie) nogulumiem. Glaciģēnie jeb morēnu nogulumi ir plaši izplatīti visā Latvijas teritorijā; tiem raksturīgi atšķirīgi saguluma apstākļi, granulometriskā, minerālā sastāva un īpašību mainība plānā un griezumā. Glaciģēno nogulumu biezums svārstās no dažiem metriem līdz pat vairākiem desmitiem metru (Aboltin'sh 1989; Āboltiņš, Dreimanis 1995). Glaciģēno nogulumu vecuma tieša noteikšana līdz šim nav iespējama, un tādēļ par pamatu pleistocēna morēnu stratigrāfijai kalpo interglaciālie nogulumi, kurus ir iespējams datēt precīzi. Bieži morēnu savstarpējai korelācijai tiek izmantots arī to sastāvs, fizikālās īpašības un krāsa (Danilans 1973).

Pēc Latvijā pieņemtās pleistocēna stratigrāfiskās shēmas, izšķir četras glacigēno nogulumu slāņkopas, kas atbilst četriem galvenajiem glaciālajiem periodiem. Tomēr jāatzīst, ka stratigrāfiski vecākie morēnas nogulumi, kas pieder Latgales svītai un ir uzkrājušies agrajā pleistocēnā (Danilans 1973; Dreimanis, Zelčs 1995), izdalīti visai nosacīti, jo ir konstatēti tikai trīs urbemos (Segliņš 1987). Ņemot vērā šīs svītas nogulumu pieejamību, stipri ierobežoto izplatību un nodalīšanas problemātiku, šie senākie morēnas nogulumi saistībā ar šī darba problemātiku netika analizēti.

Lētīžas svītā nodalītie glacigēnie nogulumi veidojušies viduspleistocēnā. Lētīžas glacigēnie nogulumi galvenokārt saguļ virs pirmskvartāra nogulumiežiem vai Žīdiņu starpleduslaikmeta nogulumiem. Pārsvārā tie sastāv no akmeņaina smilšmāla, mālsmilts. Lētīžas morēnas biezums parasti ir 5–15 m, un tikai apraktajās ielejveida formās (Daugavpils rajonā) tas palielinās līdz 30–50 m. Lētīžas nogulumi plaši izplatīti Latvijas dienvidrietumos un dienvidaustrumos, kur tie ir izsekojami vairākos griezumos. Īpaši skaidri tie izdalās Rietumkursas augstienes dienvidos. Lētīžas morēna šajā rajonā parasti ir pelēcīgi-brūna vai brūna, dažreiz mēdz būt sarkani brūna, atsevišķās vietās gandrīz pelēkā krāsā. Morēnas apakšējā nogulumu daļā nereti sastopami ieslēgti zemāk iegulošie juras māli (Danilans 1973). Lētīžas glacigēnajiem nogulumiem raksturīgs liels blīvums, augsts piesātinājums ar magmatisko un metamorfo iežu atlūzām grants un oļu frakcijā. Dažādās Latvijas daļās morēnas sastāvam var būt atšķirīgs litiskais, minerālais un granulometriskais sastāvs (Konshin 1964).

Kurzemes svītas glacigēnie nogulumi pieder pie viduspleistocēna nogulumu slāņkopas augšējās daļas, tie ir izplatīti plašā Latvijas teritorijas daļā un sastāv no morēnas smilšmāla un mālsmilts. Kurzemes morēna sastopama Latvijas dienvidrietumos un Kurzemes rietumos. Pārējā Latvijas teritorijā šī morēna sastopama reti, galvenokārt tikai apraktajos ielejveida padziļinājumos. Atsevišķās vietās Kurzemes morēna atsedzas zemes virspusē – atsegumos upju ielejās un Baltijas jūras piekrastē. Glacigēno nogulumu biezums ir tikai 5–20 m, vietām palielinoties zemkvartāra virsmas lokālajos pazeminājumos, kur tie sasniedz 30–40 m biezumu, bet apraktajās ielejveida formās (piemēram, Cīravā un Aknīstē) Kurzemes svītas glacigēno nogulumu biezums ir 80–100 m. Kopumā Kurzemes svītas glacigēno nogulumu slāņkopai raksturīgs zems rupjdrupu un augsts mālu frakciju procentuālais daudzums. Daudzās vietās Kurzemes morēna sastāv galvenokārt no mālainiem, aleirītiskiem vai smilšainiem nogulumiem. Austrumu un centrālajā Latvijas daļā Kurzemes morēna ir pelēki brūnā, brūnā vai pelēkā krāsā. No Lētīžas un Latvijas svītu glacigēnajiem nogulumiem Kurzemes morēna atšķiras ar paaugstinātu mālainības pakāpi

un nelielu rupjo atlūzu piejaukumu, kurās kaļķakmeņu procentuāli ir vairāk nekā dolomītu (Dreimanis 1936; Danilans 1973; Segliņš 1987).

Jaunākie glaciģēnie nogulumi nodalīti Latvijas svītā, kas pieder pie augšējā pleistocēna slāņkopas. Tie ir izplatīti visās augstienēs un paaugstinājumos, nereti tiek izdalīti vairāki pēdējā apledojuuma veidoti morēnas slāņi (Meirons, Jushkevichs 1984; Segliņš 1987). Tā Latvijas svītas glaciģēno nogulumu augšējie slāņi ir izplatīti visā Latvijas teritorijā, izņemot atsevišķus rajonus, kur tie ir erodēti upju vai glaciofluviālo strauņu darbības rezultātā vai arī ir noskaloti vēlā leduslaikmeta vai pēclepuslaikmeta baseinos (Zelčs, Markots 2004). Plašās augstieņu un dažās zemieņu teritorijās pēdējā apledojuuma glaciģēnie nogulumi atsedzas zemes virspusē, bet pārējā Latvijas teritorijā tos pārsedz leduslaikmeta beigu posma vai pēclepuslaikmeta veidojumi. Morēnu nogulumu biezums zemienēs parasti nepārsniedz 5–10 m (Dreimanis, Zelčs 1995). Savukārt Latvijas morēnas apakšējie slāņi ir izplatīti nevienmērīgi, veidojot atsevišķus laukumus.

Latvijas glaciģēno nogulumu slāņkopas sastāvs ir mainīgs, to var veidot mālsmilts un smilšmāls ar grants un oļu piejaukumu, kā arī akmeņi (Konshin 1964; Konshin *et al.* 1970). Latvijas ziemeļos un ziemeļrietumos Latvijas morēnas augšējais slānis ir smilšaināks, savukārt uz dienvidiem un dienvidaustrumiem pieaug morēnas mālains. Diemžēl līdzšinējie morēnas sastāva kritēriji ne vienmēr ļauj to droši nošķirt no senākiem glaciģēnajiem veidojumiem (Meirons, Jushkevichs 1984), tomēr Kurzemes pusē tas iespējams, izmantojot daudzus morēnas sastāva rādītājus (Segliņš 1987).

No visa Latvijā izplatītā glaciālo nogulumu kompleksa disertācijā apskatīti tikai pēdējā (Latvijas) apledojuuma veidotie glaciģēnie nogulumi, tādēļ nākamajās apakšnodaļās sniegts tikai šo nogulumu sīkāks raksturojums un to veidošanās vides apstākļi.

1.2. Glaciģēnie nogulumi un to veidošanās

Plaši izmantotā termina „morēna” vēsturiskā cilme meklējama skotu valodā un nozīmē „akmeņaina, mālaina grunts”. Pirmo reizi zinātniskajā literatūrā šis termins minēts vienā no Skotijas reģioniem, kur aizsākušies ledāja nogulumu un tā reljefa formu mūsdienīgi pētījumi (Ehlers 1996). Tomēr līdz pat 19. gs. vidum termins „morēna” tiek lietots gan kā aprakstošs, gan kā ģenētisks lielums, savukārt termina nozīmes precizēšana aktīvi sāka tikai pagājušā gadsimta piecdesmitajos gados (Ehlers 1996).

Glacigēnie nogulumu jeb morēnas nogulumu ir viens no glaciālo nogulumu tipiem (Dreimanis 1980). Vispārinot, glacigēnie nogulumu var sastāvēt no vāji šķirota mālu, aleirītu, smilts un grants maisījuma, kas veidojušies ledājā ieslēgta un pārvietota iežu atlūzu materiāla izgulsnēšanās rezultātā (Dreimanis, Vagners 1971). Glacigēno nogulumu izgulsnēšanās notiek gan ledāja apīmšanas fāzē, gan arī pirms tam, kad ledājs vēl atrodas dinamiski aktīvā stāvoklī, nogulumu atslāņojoties galvenokārt no ledāja bazālās daļas vai atdaloties ar atlūzu materiālu piesātinātiem ledus slāņiem (Dreimanis, Lundqvist 1984). Glacigēnajiem nogulumu ir raksturīga glaciodynamisko struktūru klātbūtne un tiem nav materiāla šķirojuma pazīmju (Dreimanis 1936).

Mūsdienās pasaulē zināmas vairākas glacigēno nogulumu klasifikācijas (Boulton, Deynoux 1981; Dreimanis 1989; Bennet, Glasser 1996), nogulumu klasificējot pēc to izgulsnēšanās veida (Van der Meer *et al.* 2003) un izdalot tādus glacigēnos nogulumu, kā deformācijas, gultnes izkusuma, augšējā izkusuma, sablīvējuma, plūsmas un sublimācijas morēna. Bieži glacigēnos nogulumu klasificē pēc to izgulsnēšanās vietas (Benn, Evans 2003), piemēram, bazālā, vidus, sāna, gala, virsmas, iekšējā morēna. Šo klasifikāciju plašāk lieto, raksturojot kalnu ledājus. Būtiski, ka dažādo klasifikāciju dēļ visai atšķirīgi var tikt interpretēti lauku darbos iegūtie līdzīgie rezultāti (Van der Meer *et al.* 2003).

Disertācijā termins „glacigēnie nogulumu” lietots bazālo jeb gultnes morēnu raksturošanai, neizdalot sīkāk šīs morēnas apakštīpus. Šāds termina lietojums atbilst disertācijā apskatāmajai problemātikai, kur viens no veicamajiem uzdevumiem ir diagnosticēt illīta strukturālo mainību glacigēno un zem tiem paguļošo nogulumu griezumā, neanalizējot sīkāk subglaciālos procesus un glacigēno nogulumu tekstūras.

1.2.1. Glacigēno nogulumu veidošanās un daudzveidība

Ledāja nogulsneto nogulumu sastāva un saguluma apstākļu ļoti augsto mainību vertikālajā un horizontālajā griezumā nereti uzskata par šķērsli vai pat izslēdzošu faktoru detalizētiem pētījumiem, – īpaši pētījumos par nogulumu sastāva un īpašību izmaiņām. To apliecina jaunākie pētījumi visā pēdējā apledošanas apgabalā (Boulton *et al.* 2001; Svendsen *et al.* 2004; Van der Meer *et al.* 2003). Pēdējos gadu desmitos labi izpētītas dominējošo glacigēno nogulumu (morēnas jeb glaciālā diamiktona) sastāva veidošanās galvenās likumsakarības un tās ietekmējošie faktori (Aboltin'sh 1989; Dreimanis 1989;

Kalm, Kadastik 2001). Minēto papildina jaunākie ledāju veidoto nogulumu pētījumi (Benediktsson *et al.* 2008; Christoffersen, Tulaczyk 2003). Viena no plaši lietotām glaciģēno nogulumu klasifikācijām, kas raksturo glaciģēno nogulumu veidošanās procesu, apstākļus un daudzveidību, ir A. Dreimaņa 1989. gadā izstrādātā klasifikācija. Tā izdala glaciģēno nogulumu sastopamākos veidus, no kuriem lielākā daļa veidojas ledāja bazālajā daļā: sablīvējuma morēna, izkusuma morēna, plūsmas morēna un deformācijas morēna (Dreimanis 1989).

Morēnu tipu pamatota izdalīšana ir visai sarežģīta un ne vienmēr viennozīmīga, jo morēnu veidošanās saistīta ar daudziem atšķirīgi vērtējamiem un analizējamiem parametriem: zemledāja gultnes īpašībām, ledāja uzbūvi, kustības ātrumu un temperatūru. Piemēram, sablīvējuma morēnas un izkusuma morēnas veidošanās notiek pie atšķirīgām temperatūrām, savukārt materiāla izgulsnēšanās process ir līdzīgs (Menziēs 1989).

Vispārējās morēnu sastāva veidošanās likumsakarības un sastāva atkarība no ledāja gultnes iežu sastāva Latvijas kvartāra nogulumos ir salīdzinoši labi zināmas (Danilans 1973; Segliņš 1987), tomēr to vispārinājuma pakāpe ir ļoti augsta. Turklāt ir maz pētījumu par Latvijas glaciģēno nogulumu veidošanās mehānismu.

Balstoties uz morēnu eratiskā materiāla un granulometriskā sastāva neviendabību un nevienmērīgo izplatību Latvijas teritorijā, ir izdalīti (Danilans 1973) trīs atšķirīgi morēnu litoreģioni: Rietumkurzemes, Viduslatvijas un Austrumlatvijas. Morēnu litoreģionu neviendabība saistīta ar trīs galvenajiem morēnu veidojošajiem faktoriem: eratiskais materiāls, ledāja eksarējošās darbības intensitāte un deglaciācijas apstākļi. Šie glaciģēno nogulumu litoreģioni atbilst trim galvenajām ledāja plūsmām, kas šķērsojušas Latvijas teritoriju pēdējā apledojuma laikā (Zāns 1936).

1.2.2. Ledāja mijiedarbība ar gultni

Pētot illīta struktūras glaciģēnajos nogulumos, ir svarīgi izprast šo nogulumu veidošanās galvenās likumsakarības un to uzbūvi ietekmējošos faktoros, respektīvi, glaciģēno nogulumu sedimentāciju, kas cieši saistīta ar zemledāja gultnes materiālu un tā mijiedarbību ar ledāju. Šaurākā nozīmē tā ir izpratne par glaciģēno nogulumu materiāla asimilācijas procesu, lai, izmantojot pētījumā iegūto informāciju par illīta struktūrām, varētu secināt par illīta cilmi glaciģēnajos nogulumos, kā arī iespējami korekti interpretētu

varbūtējos sedimentācijas apstākļus – novērtētu glaciģēno nogulumu veidošanā iesaistītā vietējā materiāla nozīmi. Tādēļ pētījumu vietu izvēlē uzmanība tika pievērsta glaciģēno un zem tiem paguļošo nogulumu kontaktam un to veidojošajām tekstūrām, kas norāda uz gultnes materiāla asimilāciju glaciģēnajos nogulumos un asimilācijas zonas glaciodinamisko raksturu (Aboltin'sh 1989).

Lai gan ledāja gultne ir vismazāk pieejamā vieta ledāja ķermenī, mūsdienās plaši pētīta zemledāja gultnes materiāla pārnese, ledāja izraisītais spiediens uz gultni, porūdeņu un kušanas ūdeņu kustība zemledāja gultnē, temperatūru fluktuācija un citi faktori, kas saistīti ar ledāja ietekmi uz gultnes materiālu un glaciģēno nogulumu materiāla izveidi (Hoffmann, Piotrowski 2001; Christoffersen, Tulaczyk 2003; Piotrowski *et al.* 2004; Christoffersen *et al.* 2005; Evans, Hiemstra 2005; Larsen *et al.* 2006). Šiem ledāja gultnē notiekošajiem procesiem ir svarīga nozīme ledāja eksarējošās, transportējošās un akumulatīvās darbības izpētē, un tādēļ šādas ievirzes zinātniskie pētījumi tiek veikti visā pasaulē gan kādreizējo, gan mūsdienu apledojuumu teritorijās (Benediktsson *et al.* 2008; Christoffersen *et al.* 2005; Svendsen *et al.* 2004; Rattas, Kalm 2004; Boulton *et al.* 2001; Evans *et al.* 2005).

Jau 1863. gadā A. Geike atzīmējis (Van der Meer *et al.* 2003), ka glaciģēnajiem nogulumiem piemīt mainīgs litoloģiskais sastāvs, ko izskaidro ar ledāja kustību pār dažāda veida, sastāva un ģenēzes nogulumiem, iekļaujot ledājā dažādi frakcionētu materiālu. Šādu materiāla pārnese izraisa ledāja kustība no smalkgraudainām uz rupjgraudainām pamatnēm, pārnese ietekmē subglaciālā drenāža, porūdeņu spiediens, reālā stresa intensitāte, nogulumu satura mainīgums un ledāja dinamika (Van den Berg, Beets 1978). J. Menzies (1989) norāda, ka subglaciālie apstākļi ir ļoti mainīgi gan laikā, gan telpā, un saistībā ar šo augsto glaciālās vides mainību J. van der Mērs (2003) uzsver, ka glaciģēnie nogulumi ir sarežģīts nogulumu komplekss, kas nav analizējams tikai pēc ierastajiem sedimentācijas kritērijiem (granulometriskā un minerālā sastāva, mikromorfoloģijas un makromorfoloģijas), bet tie analizējami arī kā tektoniskā tipa nogulumi (Elson 1961). Šāda pieeja vēl vairāk sarežģī jau tā komplicēto glaciģēno nogulumu klasifikāciju (1.2.1. nodaļa). Lai gan J. van der Mērs un līdzautori uzskata (Van der Meer *et al.* 2003), ka tāda diferenciācija nepieciešama, lai izprastu mūsdienu subglaciālos sedimentācijas procesus un veidotu paleoglacioloģiskās rekonstrukcijas. Līdzīga veida glaciotektoniskās rekonstrukcijas veiktas arī Latvijā un plaši aprakstītas vairāku pētnieku darbos (Aboltin'sh 1989; Strautnieks 1996; Dreimanis *et al.* 2004).

Mūsdienās, pētot subglaciālās gultnes un glaciģeno nogulumu veidošanās apstākļus, tiek izziņāta ledāja dinamika un ar to saistītie fizikālie procesi, kas rada pamatiežu deformāciju, deformētā materiāla pārnēsi un sedimentāciju. Eksperimentāli pētījumi dažādās zemledāja gultnēs ir vairākkārt apstiprinājuši (Christoffersen, Tulaczyk 2003) gultnes deformāciju pazīmju neviendabģgumu, kā arī zemledāja gultnē notiekošo deformāciju ātrumu atšķirģbu. Pētģjumi (Van der Meer *et al.* 2003) ir arī pierādģjuši, ka zemledāja gultņu deformācijas norises intensģtāte ir atkarģga no ūdens satura deformācijas gultnē un ledāja termiskā stāvokļa.

Māli ir izšķirošais faktors ledāja gultnes uzvedģbā, un daudzās glaciotektoniskajās struktūrās māliežu zemledāja gultnes vai augsta mālu minerālu koncentrācija tajās veido kopģjo kontaktvirsmas plakni, koncentrģjot ledāja kustģbu (Van der Wateren *et al.* 2002). Šādu ledāja dinamikas intensģtāti pamato ar ūdens saturu mālos un mālu minerālu kristalģtu formu, kā arī tendenci tiem savstarpģji orientģties (Van der Meer *et al.* 2003). Pieaugot mālu minerālu saturam zemledāja gultnes iežos, šo iežu deformācija kļģst daudz vieglāka, veidojot raksturģgas un plaši izplatģtas rotācijas tipa struktģras, raksturģgas tekstģras un izsekojamas spiediena pazģmes. Ir zināms (Boulton, Zatsepin 2006), ka, pieaugot mālu minerālu saturam, nestrukturģtajos nogulumos krģtas hidrauliskā vadģtspģja. Nemainģties spiedienam un samazģnotģies hidrauliskajai vadģtspģjai, ūdens kustģba caur nogulumiem kļģst arvien apgrģtinātāka. Lģcveidģgie pārejas elementi starp bģdes pārrāvģmģm, kas raksturo ūdens spiedģnu un mālu saturu to veidošanās laikā, var bģt dažus centimetrus lieli vai pat pārsniegt metra robežu, tomģr pģtnieki norāda (Van der Meer *et al.* 2003), ka šādas struktģras nav bieži sastopamas.

Kopumā zemledāja deformācijas gultņu morfologģja var bģt ļoti daudzveidģga (Aboltin'sh 1989), jo zemledāja gultnes iežos iespģjamas dažādas granulometriskā sastāva un ūdens daudzuma variācijas. Iepriekš minģtais ļauj secināt, ka zemledāja deformācijas gultne veido pamatmorģnu (Benn, Evans 2003; Ehlers 1996). Par to liecina deformāciju mikrostruktģras, kas ir atkarģgas no ledāja kustģbas ātruma, ūdens daudzuma, mālu satura, sekundāro karbonātu nogulsnģšanās un iespģjamām izmaiņām mālu minerālu sastāvā. Jāatzģmģ, ka autģģeno minerālu veidošanās pleistocģna un mģsdģnu glaciģeno un zem tiem iegģlošo nogulumu kontaktzonās pasaulģ ir pģtģta salģdzģnoģi plaģi (Hallet 1979; Fairchild *et al.* 1994; Lavrushin *et al.* 1980; Van der Meer *et al.* 2003). Minģtie autori autģģeno minerālu veidoģanos saista ar ledāja dinamiku un tā pamatnes slģdģšanas rezultātā izdalģto berzes siltģmu, gultnes materiāla deformāciju un ūdens ietekmi uz šģm nogulumģm, kas liecina par ģeokģmisko procesu iespģjamo norisi subglaciālā vidģ. Aplģkojot Latvģjas

monolītajām morēnām raksturīgās plātņveida tekstūras, uz to nelielajām plātņveida virsmām (1–3 mm) nereti sastopami pelītomorfa kalcīta „uzsūbējumi” (Aboltin’sh 1989), kas akcentē šo minerālu agregātu niecīgo izmēru un vietējo cilmi. Darbā pētītajos ģeoloģiskajos griezumos kalcīta izplatība mālu frakcijās apskatīta 4. nodaļā.

1.2.3. Glacigēno nogulumu mehāniskais sastāvs

Glacigēno nogulumu sastāva pētījumiem Ziemeļeiropā un arī Latvijā ir ļoti sena vēsture un atzīstami panākumi, sevišķi pētījumu metodoloģijas attīstībā. Tomēr vairumā pētījumu, sniedzot glacigēno nogulumu granulometriskā sastāva interpretāciju, netiek minētas granulometriskā sastāva noteikšanai izmantotās metodes, tādējādi padarot rezultātus savstarpēji gandrīz nesalīdzināmus. Pēdējos desmit gados nogulumu sastāva pētījumos ir visai maz jaunu sasniegumu. Tam ir divi iemesli. Pirmkārt, mēģinājumi konstatēt un izskaidrot morēnas sastāva izmaiņas ģeogrāfiskajā telpā pēc tiem vai citiem sastāva analīzes datiem, nepietiekami izzinot sastāva izmaiņas mijiedarbības zonā starp ledāja gultnes iežiem un jaunveidotās morēnas nogulumiem (Van der Meer *et al.* 2003; Benediktsson *et al.* 2008; Truffer *et al.* 2000). Otrs iemesls ir neatbilstošu frakciju izvēle kādu noteiktu likumsakarību pētīšanai (Lüse *et al.* 2008^b).

Nogulumu mehāniskais sastāvs, nosakot nogulumos esošo minerālu daļiņu vai to agregātu izmērus, var tikt pētīts ar visai atšķirīgām metodēm, vadoties no pētījuma mērķa, nepieciešamās detalitātes un pieejamā aprīkojuma. Nogulumus veidojošās daļiņas nosaka, izmantojot dažādas metodes, piemēram, sijāšanu un sedimentāciju (sietu metode, centrifugēšana), mikroskopiju, metodes, kurās izmanto dažādus starojumus (piemēram, lāzera gaismu, rentgenstarojumu), nogulumu elektriskās vai optiskās īpašības, gāzu adsorbciju, kā arī vairāku metožu kombinācijas (Loveland, Whalley 2000). Par vienkāršotu granulometriskā sastāva noteikšanas metodi smilšu frakcijām tiek uzskatīta sietu metode, bet mālu frakcijām – pipetes analīze. Arī disertācijas darba ietvaros pētāmo paraugu granulometriskais sastāvs tika noteikts, izmantojot minētās sietu un pipetes metodes un iegūtos rezultātus salīdzinot ar lāzerdifrakcijas sedigrāfijas rezultātiem. Iegūtie granulometriskā sastāva rezultāti izmantoti ģeoloģisko griezumu konstruēšanā.

Glacigēno nogulumu mehānisko sastāvu parasti nosaka izmantojot granulometrisko analīzi. Tā ļauj raksturot nekonsolidētus iežus, kādi ir arī glacigēnie nogulumi.

Zinātniskajos pētījumos pasaulē un arī Latvijā izmantotas vairākas visai atšķirīgas glaciģēno nogulumu granulometriskās klasifikācijas. Visplašāk izmantotās granulometriskās klasifikācijas pasaulē ir Ventforta (Wentworth), Britu un decimālā klasifikācija (Benn, Evans 2003). Jau Starptautiskās Kvartāra Pētījumu Asociācijas (INQUA) Kvartāro nogulumu ģenēzes un litoloģijas komisijas 1974./75. gada pārskatā kā problēma minēta vairāku granulometrisku klasifikāciju pastāvēšana līdzās, apgrūtinot datu savstarpējo korelāciju un interpretāciju (Ehlers 1996).

Lielākais vēsturiski uzkrāto datu kopums par Latvijas glaciģēno nogulumu granulometrisku sastāvu pieejams decimālajā klasifikācijā; cita veida analītiskie dati par morēnu granulometrisku sastāvu sastopami ārkārtīgi reti. Iepazīstoties ar pieejamajiem datiem decimālajā sistēmā, jāatzīst, ka vairāki autori (Meirons 1972; Springis *et al.* 1964), norādot atsevišķu granulometrisku frakciju kopējās tendences visā Latvijas teritorijā, nepilnīgi norāda uz tādiem granulometrisku sastāvu ietekmējošajiem faktoriem kā pirmskvartāra nogulumiežu saturs un morfoloģija, ledāja kustības virziens, ātrums, temperatūra un materiāla sedimentācijas vieta ledājā vairogā, līdz ar to padarot datus mazāk informatīvus un atšķirīgus.

Morēnu rupjdrupu materiāls pārstāvēts galvenokārt ar erātisko materiālu, kā arī ar zem glaciģēnajiem nogulumiem iegulošo nogulumiežu augšējā slāņa atlūzām.

Ziņas par Latvijas teritorijā pēdējā apledošanas glaciģēnajos nogulumos satopamajiem akmeņiem, to izmēriem un sastāvu, sastopamas jau kopš 19. gadsimta otrās puses K. Grēvinga (Grewingk 1861) un B. Dosa darbos (Danilans 1973). Vidēja izmēra (0,25–0,50 m) akmeņi sastāda 1%, bet maza izmēra (0,10–0,25 m) 10% no kopējā granulometriskā sastāva. Smalko akmeņu frakcijā pārsvarā ir vietējas ģenēzes nogulumieži, bet vidējo un lielo akmeņu frakcijā dominē granītu grupas ieži, kuru cilmvieta galvenokārt meklējama Somijas dienvidaustrumos un Ālandu salās (Danilans 1973). Latvijas austrumu daļā sastopamo magmatisko un metamorfo iežu cilmvietas areāls ir Somijas dienvidaustrumos, bet Rietumkurzemē un Austrumkurzemes rietumu daļā sastopamo magmatisko un metamorfo iežu cilmvietas – Ālandu salās. Ieži no Baltijas jūras pamatnes sastopami gandrīz visā Latvijas teritorijā, izņemot tās ziemeļaustrumu daļu, bet ieži no vidus Somijas sastopami tikai Austrumlatvijas teritorijā (Korn 1927; Markots 1986).

Arī oļu un grants frakciju saturs pēdējā apledošanas glaciģēnajos nogulumos telpiski mainās. Šī frakcija dominē nogulumos, kur tuvu zemes virspusei atsedzas pirmskvartāra karbonātu nogulumieži, savukārt zemāks tās saturs novērojams vietās, kur

ledājs šķērsojis smilšainas vai mālainas gruntis. Oļu frakcija vidēji sastāda 5–10%, bet grants frakcija 3–6% no kopējās glaciģēno nogulumu masas. Apmēram 70% no oļu frakcijas sastāda oļi ar izmēriem 40–20 mm un 20–10 mm. Oļu un grants frakcijā dominē karbonātu grupas nogulumieži, magmatiskie un metamorfie ieži, kas sastāda 90% no šīs frakcijas (Konshin 1964; Konshin 1965; Danilans 1973). Oļu frakcijā galvenokārt dominē karbonātieži, bet magmatiskie un metamorfie ieži tajā vidēji sastāda tikai 10–20%. Magmatisko un metamorfo iežu pieaugums oļu frakcijā glaciģēnajos nogulumos novērojams virzienā no rietumiem uz austrumiem. Šī likumsakarība labāk izsekojama grants frakcijā (Danilans 1973). Visaugstākais (40–60%) kaļķakmeņu saturs grants frakcijā ir dienvidrietumu Kurzemē, kas norāda uz vietējā materiāla pārsvaru, jo Vidzemes un Latgales pēdējā apledoģuma glaciģēnajos nogulumos kaļķakmeņu daudzums grants frakcijā sastāda tikai 20–30%. Līdzģigas likumsakarģbas zinģamas par dolomģtu izģplatģbu pamatieģu eksponģtajģ virsmģ Latvģjas teritorģjģ (Kurģss, Stinkule 1997).

Smilģu, aleirģtu, mģlu frakcijas (< 2 mm) parasti sastģda 90% no kopģjģ pģdģjģ apledoģuma glaciģģno nogulumu granulometrģskģ sastģva un galvenokģrt sastģv no monominerģliem graudiem (Danilans 1973; Segģliģģš 1987). Šo frakģiju granulometrģskģ sastģva variģcģjas ir plaģsas un saistģtas ar konkrģtģ rajona specifģku. Tģ, piemģram, smilģu frakģija (2,0–0,1 mm) var variģt no 5,5% lģdz 54,6%, bet aleirģtu frakģija (0,1–0,01 mm) no 15,7% lģdz 59,6% un mģlu frakģija (< 0,01 mm) no 12,1% lģdz 52,2% (Danilans 1973). Diemģģel kvalitatģvi laboratorģsko pģtģģjumu dati par smilģu frakģiju (1–2 mm), aleirģtu un mģlu frakģiju granulometrģsko un minerģlo sastģvu ir visģi skopi. Plaģģak pieģjamas ziģas tikai par rupģo smilģu frakģiju (0,5–1,0 mm). Minerģlģ sastģva variģcģjas Latvģjas glaciģģnajos nogulumos frakģjģ no 0,5 lģdz 1,0 mm rakģsturo šģdi rģdģtģģji: kvarcs 30–80%, laukģpati 10–30%, kalcģts un dolomģts 0–40%, kvarca un dolomģta minerģlu agregģti 0–20%, citi 0–5% (Segģliģģš 1987).

Pģc Savvaitova datģm (1965), salģdzģnot glaciģģno nogulumu smilģu, aleirģtu un mģlu frakģiju granulometrģskģ sastģva telpģskģs izmaiģnas, novģrojama izmaiģna smilģu un mģlu frakģiju attiecģbģ (Danilans 1973). Aleirģtu frakģiju samazinģģģnģģ tendence novģrojama starģ augģtieģu un zemģieģu rajoniem; augģtieģu rajonos šģ frakģija ir zem 30%, turģpretģ zemģieģu rajonos no 30% lģdz 40% (Danilans 1973). Šo izmaiģģu varģbģtģģģais cģģlonģ lģdz šģm nav zinģģtnģski pamatots, iespģģjams, tas saistģts ar ledģģa atģģķirģģo dinamģku augģtieģu un zemģieģu teritorģjģģ (Savvaitovģ, Veģnberģģ 1996; Strautnieks 1996). Daģģģi aleirģtu frakģionģlģ mainģģba saistģma arģ ar zemledģģģa gultnes materiģla granulometrģsko sastģvu. Informģcģija par mģlu frakģiju savģstarpģģģm attiecģbģm un telpģsko mainģģģu

Latvijas glaciģēnajos nogulumos ir trūcīga, jo granulometriskais sastāvs pārsvarā noteikts, izmantojot tikai sietu metodi, kas apgrūtināja iepriekš iegūto datu izmantošanu pētījuma vajadzībām.

1.2.4. Latvijas glaciģēno nogulumu minerālais sastāvs

Latvijas teritorijā sastopamo glaciģēno nogulumu minerālais sastāvs frakcijās no 0,5–0,01 mm izpētīts samērā labi. Morēnu minerālā sastāva kompozicionālā mainība novērojama gan griezumā, gan telpā, gan arī starp šo nogulumu dažādām granulometriskajām frakcijām. No kopējā minerālā sastāva 99% veido viegie minerāli dažādās proporcijās: kvarcs, laukšpatu, karbonātu un vizlu grupu minerāli, kā arī hlorīta un glaukonīta minerālu agregāti. Savukārt smago minerālu grupa veido daudzkomponentu sistēmu, kurā ietilpst amfiboli, rūdu minerāli, dažreiz granāti. Ļoti nelielos daudzumos sastopami piroksēni, epidoti, cirkons, turmalīns, leikoksēns, rutils, apatīts, staurolīts, distēns, monacīts, dalīts un pirīts (Segliņš 1987).

Latvijas glaciģēnajos nogulumos mineraloģiski visplašāk pētītas ir divas granulometriskās frakcijas: 0,1–0,25 un 0,05–0,1 mm. Frakcijā 0,05–0,1 mm konstatēta visaugstākā smago minerālu koncentrācija (Segliņš 1987). Šo minerālu morfoloģiskās īpatnības ir vāji izpētītas, jo ir tikai atsevišķi fragmentāri pētījumi par minerālu morfoloģiju Latvijas glaciģēnajos nogulumos (Danilans 1973). Līdzīgs fragmentārisms konstatējams arī glaciģēno nogulumu mālu frakciju minerālā sastāva pētījumos, jo analizēti tikai atsevišķi paraugi (Danilans 1973; Stinkule 1996). Tajos konstatēta illīta dominante, savukārt kaolinīta īpatsvars nepārsniedz 10%. Tomēr no agrākajiem pētījumiem Ziemeļģaunijā un Somijā ir zināms (Kalm *et al.* 1992; Haldorsen *et al.* 1989), ka mālu frakcijas minerālu sastāva ziņā morēnās praktiski neatšķiras no vietējiem pamatiežiem, lai gan proporcijas starp dažādiem mālu minerāliem un to grupām var būt visai atšķirģas (Pulkkinen 2004). To daģēji var attiecināt arī uz Latvijas mālaino nogulumu minerālo sastāvu, kur pamatiežos dominējoģais mālu minerāls ir illīts, kas vidēji sastāda 80% no kopējā mālu mineraloģiskā sastāva (Stinkule 2006) un daģēji sakrģt ar iepriekģ minēto glaciģēno nogulumu mālu frakciju minerālo sastāvu. Lģdzģga likumsakarģba novērojama arī Latvijas teritorijā izplatģtajos glaciolimniskajos mģlos, kur dominējoģais mālu minerāls arī ir illģts (Stinkule 1996). Lģdz ar to jauni pētģjumi par glaciģēno nogulumu mālu frakcijām,

izvēloties atbilstošu indikatorminerālu, var sniegt jaunu informāciju par šo nogulumu sastāva veidošanās un pēcsedimentācijas apstākļiem.

Vadoties pēc igauņu pētnieku pieredzes (Kalm *et al.* 1992), par indikatorminerālu mālu frakcijā izvēlējamies illītu, jo zināms, ka illīta-kaolinīta attiecība nogulumos mainās, morēnai bagātinoties ar vietējo pamatiežu illīta materiālu. Turklāt vairāki pētnieki (Kalm *et al.* 1992) norādījuši, ka illīta daudzums glacigēnajos nogulumos var atspoguļot ne tikai glaciālās erozijas intensitāti, bet arī sniegt ziņas par stadiāla deglaciācijas raksturu un ledāja plūsmas virzienu.

2. MĀLU MINERĀLI UN TO PĒTĪŠANAS SPECIFIKA

Šajā nodaļā sniegts ieskats mālu minerālu pētījumu vēsturē, izceļot apskatāmo minerālu struktūru pētījumus, un metodikā. Iztirzāta arī illīta kristāliskā uzbūve, tā politipi un šī polimorfisma paveida pētījumu metodes. Lielākā uzmanība pievērsta rentgenstaru pulverdifrakcijas metodei, bet kā palīgmetode daļējai datu verificācijai minēta skenējošā elektronmikroskopija.

2.1. Glacigēno nogulumu mālu frakciju pētījumu vēsture Latvijā un pasaulē

Latvijā izplatītie nekonsolidētie nogulumi, kurus K. Grēvings traktēja no glaciālisma pozīcijām (Grewingk 1879), jau kopš 19. gadsimta beigām piesaistījuši ģeologu uzmanību. Pirmās ziņas par mēģinājumiem noteikt minerālo sastāvu šo nogulumu smalkdispersajām granulometriskajām frakcijām, kuras ir mazākas par 0,1 mm, 1879. gadā sniedza T. Zenfs, bet plašākus pētījumu rezultātus publicējis K. Bambergs (1929), J. Eiduks un K. Krūmiņš (1936) (Dreimanis 1936). Šo pētījumu rezultāti aprobežojas ar secinājumiem, kuri izriet no nogulumu kopējā ķīmiskā sastāva, kas izteikts oksīdos.

Līdz pat 20. gs. 20. gadiem (Grim 1962) dominē uzskati, ka mālu minerāli ir ūdens, alumīnija un silīcija oksīdu maisījums, kuros mēdz būt dzelzs un hidroksīdu piejaukums. Uzskatīts, ka šis oksīdu maisījums ir amorfs, bez jebkādas struktūras. Pēc citas hipotēzes (Grim 1962) kaolinīts ir galvenais mālu minerālu komponents, un pārējie savienojumi ir kā piemaisījumi. Izteikti arī minējumi, ka māli var sastāvēt no jebkuru minerālu mazāku par $< 1 \mu\text{m}$ maisījuma (Kuršs, Stinkule 1972). H. Lešateljē (Le Chatelier) jau 1887. gadā izteicis minējumus, ka māli varētu sastāvēt no ļoti smalkām daļiņām, kas pieder ierobežotai kristālisko minerālu grupai (Grim 1962). Tomēr līdz pat 20. gadsimta 20. gadiem neeksistēja pētījumu metodes, kas apstiprinātu vai noliegtu šo koncepciju (Grim 1962).

Pētniecības iespējas būtiski paplašinājās līdz ar rentgenstaru difrakcijas atklāšanu. Pasaulē mālu minerālu rentgenogrāfiskos pētījumus pirmie aizsāka A. Hadings (1923) Zviedrijā un F. Rinne (1924) Vācijā (Kuršs, Stinkule 1972). Latvijā pirmie mālu mineraloģiskie pētījumi aizsākās 20. gs. 30. gados J. Eiduka vadībā, taču rentgenogrāfiskajos eksperimentos iegūtie rezultāti nebija pietiekami precīzi mālu minerālu diagnostikai (Stinkule 1996).

20. gs. 50.–60. gados mālu minerālu noteikšanā mālainajos nogulumos, tai skaitā glaciģēnajos, galvenokārt izvēlējās krāsošanas metodi, jo tās izpilde bija vienkārša un produktīva. Tomēr turpmāko gadu pētījumi atklāja, ka mālu minerālu noteikšanai krāsošanas metode ir maz efektīva, jo dzelzs savienojumu un organiskās vielas klātbūtnē metode sniedz tikai aptuvenus priekšstatus par dominējošajiem mālu minerāliem (Stinkule 1996).

Latvijā šajā laika posmā, veicot kompleksus dažāda vecuma mālaino nogulumu pētījumus ar dažādām pētniecības metodēm (rentgenstaru pulverdifrakcijas metode, mālaino nogulumu krāsošanas metode, ķīmiskā un termiskā analīze), noskaidrots, ka dominējošais mālu minerāls šajos nogulumos ir illīts, bet paraugos nelielos daudzumos var konstatēt arī kaolinītu un hlorītu. Tā laika kvartāra mālu minerālā sastāva pētījumu vidū izceļami J. Eiduka un A. Vaivada (Eiduks *et al.* 1953), bet vēlākajos gados V. Švinkas un L. Lindiņas veikumi (Švinka, Lindiņa 1994). Tomēr šajos pētījumos galvenā uzmanība netiek pievērsta glaciģēnajos nogulumos esošo mālu minerālu izpētei, bet pētnieku interesi piesaista tautsaimniecībā izmantojamo glaciolimnisko mālu izpēte. Iegūtie rezultāti par mālu minerālu asociācijām glaciolimniskajos nogulumos būtiski atvieglo mālu minerālu pētījumus glaciģēnajos nogulumos.

Apskatot mālu minerālu pētījumus kvartāra mālainajos nogulumos, jāpiemin divi nozīmīgākie darbi: J. Eiduka un A. Vaivada (1953) publikācija un A. Stinkules (1996) npublicētais pētījums (Stinkule 1996). Jau 1953. gadā (Eiduks *et al.* 1953) glaciolimnisko nogulumu sīkdispersajās frakcijās (< 0,001 mm, 0,001–0,005 mm) ar termisko un rentgenogrāfisko analīzi konstatēti dominējošie minerāli: illīts, kvarcs, kalcīts, dolomīts, dzelzs oksīdu minerāli, bet nelielos daudzumos – montmorilonīts. Vēlāk, 1996. gadā, A. Stinkule pārskatā (Stinkule 1996) par mineraloģiskajiem un kristālķīmiskajiem Latvijas mālu pētījumiem ar rentgenstaru difrakcijas analīzi glaciolimniskajos nogulumos precizē mālu minerālu sastāvu, kurā dominējošais mālu minerāls ir illīts, turpretī kā minorie noteikti jauktslāņu tipa mālu minerāli – divu komponentu illīts-kaolinīts un trīs komponentu illīts-kaolinīts-hlorīts, kā arī pierādīta hlorīta un kaolinīta klātbūtne. Montmorilonīta klātbūtne glaciolimniskajos nogulumos netiek pierādīta (Stinkule 1996), bet no atsevišķiem paraugiem iegūti rezultāti par jauktslāņu illītu-montmorilonītu un vermikulītu.

20. gs. 70.–90. gados Latvijā plaši pētīti mālu minerāli arī devona teriģēnajos iežos (Kurshs 1992). Iegūti nozīmīgi rezultāti par līdz šim rentgendifrakcijas pētījumos nepieejamo, bet mālu minerālu diagnostikai būtisko – mazo leņķu posmu –, tādējādi pirmo

reizi Latvijas mālainajos iežos konstatējot jauktslāņu tipa mālu minerālus – illītu-montmorilonītu un montmorilonītu-hlorītu (Stinkule 1996; Kurshs 1992). Tā laika mālu minerālu sastāva pētījumi glaciģēnajos nogulumos pamatā balstījās uz smalkdisperso frakciju ($< 0,005$ mm) ķīmiskā sastāva interpretāciju un termiskās analīzes rezultātiem. Atsevišķi rezultāti par glaciģēnajos nogulumos esošajiem mālu minerāliem iegūti tikai 20. gs. 70. gadu sākumā ar rentgenstaru pulverdifrakcijas metodi (Danilans 1973). Tomēr pētījumi šajā jomā nav būtiski mainījušies līdz mūsu dienām, un Latvijas morēnu mālu frakciju minerālais sastāvs joprojām pētīts nepietiekami, jo arī A. Stinkule min: „vēl arvien gandrīz nav datu par mālu minerālu asociācijām un mālaino frakciju morēnās.” (Stinkule 1996).

Nelielais pētījumu skaits par glaciģēnajos nogulumos esošajiem mālu minerāliem skaidrojams no vairākiem aspektiem:

- glaciģēnajos nogulumos esošo mālu minerālu maznozīmīgums tautsaimniecībā;
- mālu minerālu struktūru pētījumu tehniskā nodrošinājuma nepietiekamība iepriekšējās desmitgadēs;
- šāda veida pētījumam piemērotu kvalificētu speciālistu trūkums.

Tāpēc Latvijas glaciģēno nogulumu mālu minerālu asociāciju pētījumi kopumā uzskatāmi par nepietiekamiem, lai gan izraisa zinātnisku interesi un ir pētāmi kā no kvartārģeoloģijas un inženierģeoloģijas viedokļa, tā arī materiālzinātnes un augsnes zinātnes jomās.

2.2. Mālu minerālu struktūru raksturojums

Mālu minerāli pieder pie lapu (fillosilikātu – no grieķu valodas *phylon*: *lapa*, bet *silic* no latīņu valodas: *krams*) jeb alumosilikātu grupas (Barton, Karathanasis 2002). To izmērs nepārsniedz pāris mikrometrus, un to veidošanās galvenokārt norisinās zemes virskārtā (dēdēšanas un augsnes veidošanās procesos) vai zem tās (diagēnēze un hidrotermālie procesi). Mālu minerālu identifikācijā par pamatmetodi izmanto rentgenstaru pulverdifrakciju (XRD), bet kā palīgmetodi šo minerālu pētniecībā – elektronmikroskopiju (skenējošās un transmisijas) (Meunier 2005).

Māli galvenokārt sastāv no noteiktiem mālu minerāliem un amorfu vielu koloīdiem (Ollier 1987), kas starpslāņos spēj veidot daudzfāžu sastāva kristālus un cietos šķīdumus ar plašu kompozicionālo sastāvu (Meunier 2005). V. Brindli (Brindley) uzsver, ka mālu

minerālu frakcijās var novērot kvarca, dolomīta, kalcīta, laukšpatu un limonītu grupas minerālu piejaukumu, kas liedz vērtēt mālu minerālus tikai pēc to frakciju ķīmiskā sastāva (Brindley 1961^a). Savukārt K. Oljērs (Ollier 1987) uzsver, ka šo minerālu slāņaino struktūru izpēte var palīdzēt izprast mālu minerālu veidošanās apstākļus, kā arī to savstarpējo atkarību un izmaiņas dēdēšanas procesos.

Mālu minerālu struktūru pētījumiem un to raksturojumam veltīti daudzi zinātniskie darbi (Drits 2003; Ferrari *et al.* 2006; Ferrari, Gualtieri 2006; Ollier 1987; Ponomarev 1981; Kuršs, Stinkule 1972), no kuriem izriet, ka parasti mālu minerālu pamatstruktūru veido divu veidu struktūras:

- tetraedra slānis sastāv no silīcija-skābekļa tetraedriem, kur silīcija joni ir vienādi atdalīti no četriem skābekļa joniem vai hidroksilgrupām. Silīcija-skābekļa tetraedri nav sastopami kā patstāvīgas struktūras, bet parasti tās sagrupējas, veidojot heksagonālu tīklu, kas var bezgalīgi atkārtoties. Visu tetraedru pamatnes ir izvietotas vienā plaknē, un to virsotnes orientētas vienā virzienā. Silīciju šajā tetraedru struktūrā var aizvietot arī citu elementu joni. Pēc Ponomarjeva datiem, vienas tetraedra saites garums mālu minerālu struktūrā ir vienāds ar 0,493 nm (Ponomarev 1981);
- oktaedra slāni veido divi blīvi pakoti slāņi, kuri sastāv no sešiem skābekļa joniem un sešām hidroksilgrupām, starp kurām ir izvietojies alumīnija, reizēm dzelzs vai mangāna jons, kurš, veidojot saskaņotu oktaedra tīklu, atrodas vienā plaknē un vienādā attālumā no tam apkārt esošajiem joniem. Pēc Ponomarjeva datiem, viena oktaedra slāņa biezums mālu minerālu struktūrā ir vienāds ar 0,505 nm (Ponomarev 1981).

Starp mālu minerālu struktūru veidojošiem slāņiem var izvietoties ūdens molekulas vai izmēros lielāki katjoni, piemēram, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ .

Mālu minerālus tāpat kā citu grupu minerālus raksturo ar vienas elementāršūnas parametriem, kas apskatāma viena slāņa robežās, un tās izmēri nosakāmi trīs dimensiju telpā (Meunier 2005). Elementāršūnu raksturo ar trīs parametriem jeb šķautnēm a un b , kas atrodas x un y plaknē, un c , kas raksturo elementāršūnas biezumu. Lai raksturotu elementāršūnas struktūru, nepieciešams noteikt ne tikai šo šķautņu garumus, bet arī leņķus starp šķautnēm. Starp šķautnēm a un b tiek izmērīts leņķis γ , starp a un c šķautnēm tiek izmērīts leņķis β , bet starp b un c šķautnēm izmērīts leņķis α (Sedmalis, Šperberga 2006; Meunier 2005).

Teorētiskie b izmēri aprēķināti no tetraedra slāņa (9,27 Å) un no trioktaedriskajiem un dioktaedriskajiem slāņiem, kuri atšķiras (attiecīgi 8,99 un 8,19 Å). Cieša saite starp oktaedra un tetraedra slāņiem, ieskaitot tetraedra brīvos skābekļa jonus, nevar izveidoties bez šo poliedru deformācijām. Tetraedra slāņi zaudē savu heksagonālo simetriju, rotējot ap asi, kas ir perpendikulāra bazālajai plaknei, un tā rezultātā simetrijas leņķis kļūst ditrigonāls.

Dioktaedriskie un trioktaedriskie slāņi nav pakļauti vienādām deformācijām – brīvajām vietām mainot oktaedra ģeometriju, tie kļūst asimetriski. Šādas deformācijas trioktaedriskajos slāņos ar teorētiskajiem aprēķiniem nevar noteikt. Tikai divvērtīgo katjonu klātbūtne ar ļoti atšķirīgu jonu diametru var izraisīt simetrijas izmaiņas (Meunier 2005).

Vienkārši ģeometriskie aprēķini sniedz aptuvenus šo iepriekšminēto dimensiju lielumus, bet aprēķiniem nepieciešams zināt atomu sakārtotības līmeni vienā slānī – tetraedra un oktaedra sakārtojumu. Slāņu struktūru veido katjonu-anjonu saites, kuru garumu izmanto šūnu izmēru aprēķinos, savukārt jonu diametru lieto katjonu koordināciju noteikšanā.

Ņemot vērā atšķirības jonu diametros, vienkāršo poliedru koordināciju nosaka trīs tipi, kas veido atšķirīgus slāņus kristāla struktūrā:

- 4-kārtīga koordinācija (SiO_4^{4-} vai AlO_4^{5-} tetraedrs);
- 6-kārtīga koordinācija (oktaedrs, kura centrs ir aizņemts ar Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} vai Mg^{2+} katjonu, bet virsotnēs parasti ir O^{2-} vai OH^- anjoni);
- 12-kārtīga koordinācija (dodekaedrs, kura centrā atrodas katjoni ar lielu diametru: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , un virsotnes veido O^{2-} anjoni no diviem pretējiem tetraedra slāņiem (Meunier 2005).

Mālu minerāli tiek klasificēti pēc to struktūrās esošo oktaedru un tetraedru slāņu attiecības, izdalot 1:1, 2:1 un 2:1:1 slāņu tipus:

- ja mālu minerāla struktūrā ietilpst viens silīcija-skābekļa tetraedrs un viens alumīnija-skābekļa oktaedrs, tad šāda veida slāņu attiecība ir definēta ar 1:1 (Ponomarev 1981; Meunier 2005). Mālainajos nogulumos visizplatītākais 1:1 struktūras tipa minerāls ir kaolinīts (2.1 attēls).
- ja mālu minerāla struktūrā starp diviem silīcija-skābekļa tetraedriem izvietots viens alumīnija-skābekļa oktaedrs, tad slāņu attiecība ir definēta ar 2:1 (Ponomarev 1981;

Meunier 2005). Visizplatītākie šīs grupas minerāli ir muskovīts, illīts (2.1. attēls), smektītu grupa un vermikulīts.

- 2:1:1 struktūrā ietilpst divi silīcija-skābekļa tetraedri un divi alumīnija-skābekļa oktaedri (Barton, Karathanasis 2002). Mālainajos nogulumos visplašāk sastopamie mālu minerāli ar 2:1:1 struktūru ir hlorītu grupas minerāli (2.1. attēls).

Simetrijas grupa, pie kuras pieder slāņainie silikāti, atkarīga no 1:1 vai 2:1 slāņu saistīšanās veida. No augstākās uz zemāko tā ir: heksagonālā, romboedriskā, ortorombiskā, ditrigonālā, monoklīnā, triklīnā simetrijas grupa, jeb singonija (Meunier 2005).

Teorētiskās struktūras (bez deformācijām) atkarīgas no tetraedru un oktaedru savstarpēji saistīto slāņu heksagonālās simetrijas. Skābekļi tetraedra virsotnēs veido oktaedra virsotnes. Sešas oktaedra virsotnes 1:1 slānī veidotas no četrām OH⁻ grupām un diviem tetraedra virsotņu skābekļiem. Oktaedra virsotnes 2:1 slāņos sastāv tikai no divām OH⁻ grupām, jo pārējās četras virsotnes ir divu tetraedru slāņu virsotņu skābekļi (2.1. attēls).

Oktaedra un tetraedra slāņi *a* un *b* plaknēs ir atšķirīgi. To savienojums nav iespējams bez ķīmisko saišu leņķu un garuma deformācijām – tās ir nozīmīgas dioktaedriskajos slāņos, bet maznozīmīgas trioktaedru slāņos. Visos gadījumos seškārtīgā simetrija pārtop par trīskārtīgo simetriju (Meunier 2005).

Šo minerālu ķīmiskais sastāvs ir variabls, un oktaedru, tetraedru kārtām raksturīga dažādu katjonu izomorfa aizvietošanās. Dioktaedriskajos mālu minerālos oktaedru kārtā Al³⁺ izomorfi var aizvietoties ar Mg²⁺ vai tetraedra kārtā Si⁴⁺ – ar Al³⁺, kā rezultātā veidojas negatīvi lādēts tīkls. Šis lādiņš tiek kompensēts ar katjonu piejaukumu starpslāņu telpā. Katjonu apmaiņa tetraedru un oktaedru kārtās rada nekārtību šo minerālu kristāliskā režģa struktūrās (Sainz-Diaz *et al.* 2001).

Dažu 2:1 slāņaino silikātu kristālu struktūru elektrisko neitralitāti nodrošina katjonu piemaisījums starpslāņu telpā: smektītu, vermikulītu un vizlu (katjoni nav savienoti viens ar otru) vai hlorītos brusītam līdzīgu slāņu (oktaedra slāni veido katjoni bez kopīgām virsotnēm ar tetraedra slāni) starpslāņu telpā. Starpslāņu telpā katjoni izvietoti heksagonālajos vai ditrigonālajos tukšumos, ko veido pretējās puses tetraedru slāņu O²⁻ anjoni.

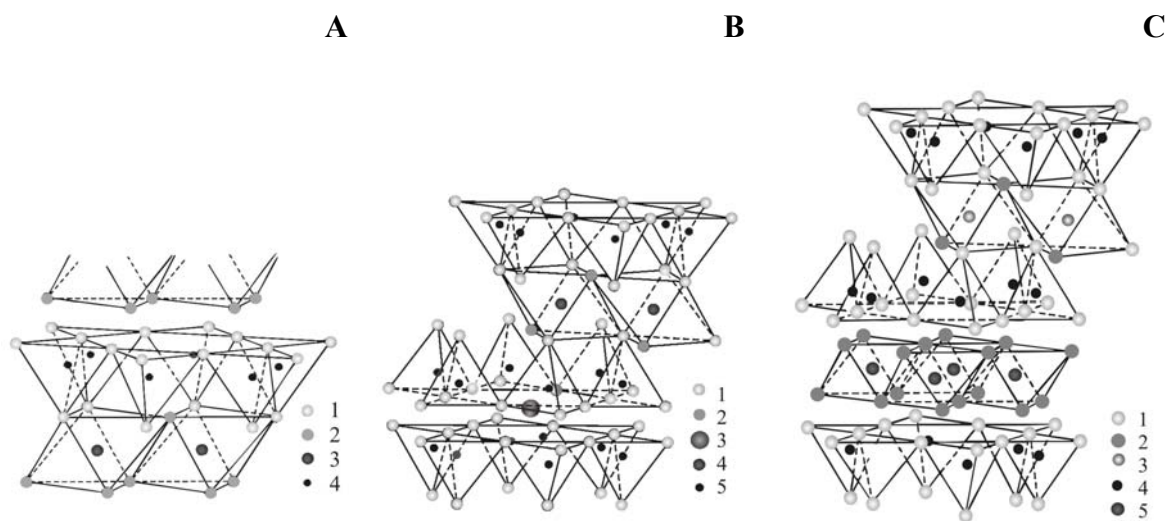
Tādēļ, ignorējot deformācijas, šiem katjoniem ir 12-kārtīga koordinācija. Ar vienkāršu ģeometrisko vienādojumu var aprēķināt saišu garumu starp skābekļiem un starpslāņu katjoniem:

$$d = \sqrt{h^2/4 + r^2} \quad (1)$$

kur

h – attālums starp slāņiem (īsākā distance starp divu tetraedru skābekļu slāņiem);

r – attālums no heksagonālo tukšumu centra līdz skābekļiem tetraedra slāņa plaknē (Meunier 2005).



2.1. attēls. Mālu minerālu struktūras. **A** – shematiska kaolinīta struktūra, pēc Grima (Grim 1962); **B** – shematiska muskovīta struktūra, kas ir radniecīga illīta struktūrai, pēc Grima (Grim 1962); **C** – shematiska hlorīta struktūra, pēc Grima (Grim 1962);

Apzīmējumi: **A** – 1 – skābeklis; 2 – hidroksilgrupa; 3 – alumīnijs; 4 – silīcijs; **B** – 1 – skābeklis; 2 – hidroksilgrupa; 3 – alumīnijs; 4 – kālijs; 5 – silīcijs; **C** – 1 – skābeklis; 2 – hidroksilgrupa; 3 – magnijs, dzelzs; 4 – silīcijs, dažreiz alumīnijs; 5 – magnijs, daļa no magnija tiek aizstāta ar dzelzi un alumīniju

Figure 2.1. Clay mineral structures. **A** – schematic illustration of kaolinite layer structure according to Grim 1962; **B** – schematic illustration of muscovite structure, related with illite structure according to Grim 1962; **C** – schematic illustration of chlorite structure according to Grim 1962

Legend: **A** – 1 – oxygen; 2 – hydroxyl group; 3 – aluminium; 4 – silicon; **B** – 1 – oxygen; 2 – hydroxyl group; 3 – aluminium; 4 – potassium; 5 – silicon; **C** – 1 – oxygen; 2 – hydroxyl group; 3 – magnesium, iron; 4 – silicon, rarely aluminium; 5 – magnesium, part of magnesium is substituted with iron or aluminium

Daudzi mālu minerāli var veidot jauktas uzbūves minerālus, kuru struktūra sastāv no jauktu slāņu struktūru veidojumiem, piemēram, illīts-smektīts, illīts-hlorīts, illīts-smektīts-vermikulīts. K. Olljērs (Ollier 1987) min mālu minerāliem trīs raksturīgākās fizikāli ķīmiskās īpašības, kuras saistītas ar dēdēšanas procesiem:

- mālu minerālu spēja saistīt ūdens molekulas. Tās var būt saistītas kā adsorbētas ūdens molekulas uz mālu minerālu virsmas vai starpslāņu ūdens veidā, vai arī ar mālu minerāla kristālisko režģi saistītu hidroksilgrupu veidā;
- jonu apmaiņas reakcijas pārsvarā notiek uz mālu minerāla kristāliskā režģa virsmas, kur atrodas nepiesātinātas jonu saites un pie kurām pievelkas brīvie ar kristāliskā režģa pamatstruktūru cieši nesaistītie joni (Sposito *et al.* 1999; Gehin *et al.* 2006);
- dialīzes procesa rezultātā notiek jonu apmaiņa šķīdumā ar ūdeņraža joniem (Ollier 1987; Ponomarev 1981).

Mālu minerālu kristālisko režģu struktūru noteikšanai ir liela nozīme. Mālu minerāliem piemīt tendence pielāgoties dažādiem fizikāli ķīmiskajiem un termodinamiskajiem apstākļiem, savās kristālisko režģu struktūrās fiksējot dažādas ģeoloģisko apstākļu izmaiņas (Ponomarev 1981; Pevear 1999). Līdz ar to informācijai, kas iegūta no mālu minerālu kristālisko režģu struktūras un liecina par noteiktu ģeoloģisko apstākļu norisi, ir liela un perspektīva nozīme. Iespējams, tā palīdzēs atrisināt daudzus jautājumus par nogulumu sedimentācijas, dēdēšanas īpatnībām, par termodinamisko, hidroķīmisko un fizikāli ķīmisko apstākļu izraisītajām sekām.

Struktūranalīze var sniegt informāciju par izmaiņām mālu minerālu kristālisko režģu struktūrās, ko var būt izraisījušas jonu apmaiņas reakcijas un ietekmējuši tādi procesi kā hidratācija, temperatūras režīma maiņa, nogulumu blīvuma maiņa u. c. (Ponomarev 1981; Altaner, Ylagan 1997). Iespējamās izmaiņas illīta struktūrās pētītas arī disertācijas darbā, bet jānorāda, ka šī darba ietvaros netika veikti iepriekšminētie minerāla kristālrežģa struktūrparametru aprēķini, lai gan tie uzskatāmi par perspektīviem arī Latvijas mālu mineraloģiskajos pētījumos.

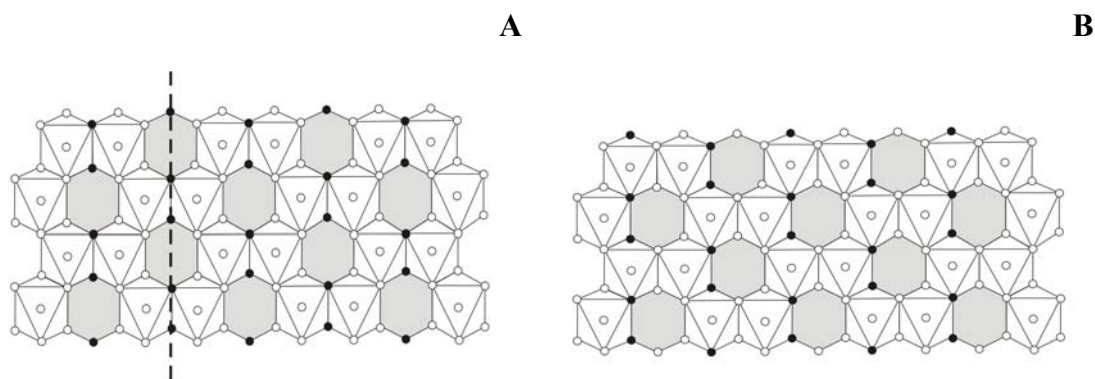
2.2.1. Mālu minerālu *cis*-vakantās un *trans*-vakantās struktūras

Dabā sastopamajiem 2:1 slāņainajiem silikātiem raksturīga liela sastāva dažādība. Oktaedru un tetraedru kārtās tie var saturēt plašu, mainīgu katjonu kompozīciju, un tādēļ katjonu noteikšana šajās kārtās, it īpaši oktaedru kārtā, ir kompleksa problēma (Sainz-Diaz *et al.* 2003). Arī illīts pieder pie slāņaino jeb alumosilikātu 2:1 grupas (2.2. nodaļa), un tam raksturīgs gan *cis*-vakanto gan *trans*-vakanto struktūru kārtojums. Tādēļ šajā apakšnodaļā sniegts īss pārskats par *trans*-vakanto un *cis*-vakanto struktūru raksturu un to iespējamo mainību illīta struktūrās.

Dioktaedriski slāņainajos silikātos viena no trim simetriski neatkarīgajām oktaedriskajām pozīcijām nav aizņemta ar katjonu – to sauc par brīvo vakanci. Hidroksilgrupu izvietojums oktaedru kārtā attiecībā pret šīm vakancēm rada to divu veidu *cis*-vakanču vai *trans*-vakanču savstarpējo izvietojumu, kur šīs hidroksilgrupas novietotas vienā vai pretējās pusēs attiecībā pret vakanto vietu (Moore, Reynolds 1997). Slāņu 2:1 struktūras veido septiņas jonu plaknes. Oktaedra plakne 2:1 slānī veidota no divu veidu oktaedriem: *cis*-oktaedra (2.2. attēls), kurā OH⁻ grupas konstatējamās trīsšķautņu plaknes vienā (labajā vai kreisajā) pusē, un *trans*-oktaedra (2.2. attēls), kurā hidroksilgrupas novietotas pretējās virsotnēs, tādējādi radot simetriju oktaedra plaknēs (Meunier 2005). Līdz ar to 2:1 slāņiem ar *trans*-vakances savstarpējo izvietojumu ir simetrijas centrs, turpretī slāņiem ar *cis*-vakances savstarpējo izvietojumu simetrijas centra nav (Sainz-Diaz *et al.* 2001).

Trans-vakantās struktūras, salīdzinot ar *cis*-vakantajām struktūrām, dehidroksilēšanās notiek augstākā temperatūrā. Tomēr droši nav zināms, kurš no šiem vakanču savstarpējiem izvietojumiem rada stabilāku struktūru. Hidroksilgrupu reaktivitāte atkarīga no to saistības ar katjoniem, tādēļ dehidroksilēšanās un citos dabīgajos transformācijas procesos svarīgs katjonu sadalījums šo minerālu oktaedriskajā kārtā (Sainz-Diaz *et al.* 2001; Cuadros, Altaner 1998). Tiek uzskatīts (Sainz-Diaz *et al.* 2001), ka enerģijas starpība starp abiem vakanču izvietojumiem ir maza un vairāki ārējie faktori var ietekmēt *cis-trans*-vakanto attiecību minerālā, kā arī izraisīt vienas formas pāreju otrā.

Savstarpējā *cis*-vakanču izvietojuma gadījumā šūnas *a*, *c* un β parametru vērtības ir mazākas, bet *b* vērtības lielākas nekā tas ir *trans*-vakances struktūrās. Tas nozīmē, ka *trans*-vakanču un *cis*-vakanču attiecība ir svarīga, nosakot kristāliskā režģa parametrus (Sainz-Diaz *et al.* 2001).



2.2. attēls. Shematisks *trans*-vakanto un *cis*-vakanto pozīciju izkārtojums oktaedru kārtā; **A** – OH grupas oktaedru kārtā izkārtotas *trans*-pozīcijās, novērojama simetrijas plakne; **B** – OH grupas oktaedru kārtā izkārtotas *cis*-pozīcijās, simetrijas plakne nav novērojama, pēc Meinera (Meunier 2005)

Apzīmējumi: • OH grupas; – – – simetrijas plakne

Figure 2.2. Schematic layout of *trans*-vacant and *cis*-vacant positions in octahedral layer; **A** – OH groups layed in *trans*-positions of the octahedral sheet, symmetry plane is observable; **B** – OH groups layed in *cis*-positions of the octahedral sheet, symmetry plane is not observable, according to Meunier 2005

Legend: • OH groups; – – – symmetry plane

S. Tsirpurski un V. Drits (1984) analizētos paraugus klasificēja trīs grupās, ņemot vērā c ass projekcijas koeficienta vērtību (a , b) plaknē ($|c \cdot \cos\beta|$). Šis faktors var būt ievērojami lielāks par $a/3$ (0% *cis*-vakances), mazāks par $a/3$ (75–100% *cis*-vakances) vai arī vienāds, vai nedaudz lielāks par $a/3$ (vidējs *cis*-vakances daudzums). Tādējādi *trans*-vakanču un *cis*-vakanču kārtu attiecību iespējams aprēķināt, nosakot parametru $\tau = |c \cdot \cos\beta|/a$ (Drits, McCarty 1996). Parametru τ var aprēķināt no rentgenlīniju refleksu d vērtībām pulverdifrakcijas spektrā, un tā katram – savstarpējam *cis*-vakances vai *trans*-vakances izvietojumam – statistiski novērtējama kopējā vērtība. Ideālam *cis*-vakanču vai *trans*-vakanču izvietojumam atbilstošā τ vērtība eksperimentāli ir grūti nosakāma, tādēļ aprēķinos jāizmanto teorētiski izskaitlotās vērtības (Sainz-Diaz *et al.* 2001). Disertācijā iegūtajiem XRD spektriem veikt šādus aprēķinus apgrūtināja citu fāžu piejaukums analizējamajos paraugos, tādēļ teorētisko moduļu izmantošana nebija iespējama.

V. Drits ar līdzautoriem 1993. gada pētījumā (Drits *et al.* 1993) viena veida nogulumos ar ļoti līdzīgu ķīmisko sastāvu konstatēja atšķirības smektītu un illītu struktūru savstarpējās *cis-trans*-vakanču novietojuma attiecībās. Autori to skaidroja ar atšķirīgiem

fizikālajiem apstākļiem illitizācijas laikā, strukturālās variācijas saistot ar abiem – šķīšanas un izgulsnēšanās mehānismiem, kā arī izmaiņām cietajā fāzē. Hidroksilgrupu saišu garums *cis*-vakanču un *trans*-vakanču struktūrās ir ļoti līdzīgs, un nozīmīgas atšķirības autori nekonstatēja.

Tetraedra lādiņš ir augstāks par oktaedra lādiņu *trans*-vakanču savstarpējā izvietojumā, turpretī šie abi lādiņi ir vienādi *cis*-vakanču savstarpējā izvietojumā. Tetraedru un oktaedru katjonu apmaiņa kristāliskajā režģī noris lēnāk *cis*-vakanču struktūrās nekā pie savstarpējā *trans*-vakanču izvietojuma.

Noteiktos paraugos iespējama situācija, ka enerģiju atšķirības starp *cis*-vakanču un *trans*-vakanču struktūrām ir tik mazas, ka jebkurš ārējais faktors var mainīt šo *cis*-vakanču un *trans*-vakanču attiecību un ierosināt *cis*-vakanču un *trans*-vakanču pārvērtību mehānismu minerālos (Sainz-Diaz *et al.* 2001).

Vairums zinātnieku pieņem, ka visās dioktaedriskās vizlās un illītos-smektītos, 2:1 slāņiem ir *trans*-vakantie oktaedri. Šis pieņēmums balstīts uz atsevišķu kristālu struktūru pētījumiem ar XRD metodi, kur muskovītā, paragonītā un margarītā dažādu politipu oktaedru katjoni 2:1 slāņos aizņem tikai *cis*-vakances (Bailey *et al.* 1984). V. Drits (1984) apskata hipotētisku vienslāņa illīta modeli, kurā 2:1 slāņos oktaedra katjoniem ir dažāds izvietojums uz pieejamajām *trans*-vakanču un *cis*-vakanču brīvajām vietām (Drits, McCarty 1996).

2.2.2. Glacigēnajos nogulumos sastopamie mālu minerāli un to ģenēze

Plaši pētījumi par glacigēnajos nogulumos sastopamajiem mālu minerāliem un to izplatību veikti Skandināvijas valstīs (Jørgensen 1965; Pulkkinen 2004), Igaunijā (Kalm *et al.* 1992), Rietumeiropas valstīs (Ehrmann *et al.* 2007), kā arī citviet pasaulē, piemēram, ASV (Droste, Tharin 1958; Murray, Leininger 1955) un Antarktīdā (Junttila *et al.* 2007). Lai gan šiem pētījumiem ir vairāku gadu desmitu vēsture, diemžēl Latvijas un Lietuvas teritorijā to ir salīdzinoši maz, turklāt nesistemātiski. Tāpēc glacigēnajos nogulumos sastopamos mālu minerālus un to izplatību Latvijā iespējams apskatīt tikai vispārināti, un šajā nodaļā sniegts neliels ieskats par mālu minerālu daudzveidību un izplatību teritorijā, ko šķērsojis pēdējais ledājs, virzoties uz Latviju.

Igaunijā, Sāremā salā, sastopamos glacigēnos nogulumos dominējošais mālu minerāls ir illīts (72–82%), bet minorie mālu minerāli – kaolinīts (6–12%), hlorīts (8–12%), vermikulīts (0–7%); ir konstatētas arī smektīta pazīmes. Pētnieki (Kalm *et al.* 1992) šo minerālu daudzuma un izplatības fluktuāciju dažādos nogulumu ģenētiskajos tipos saista ar vietējā reģiona pamatiežu dažādo nogulumu izplatību, kā arī glacigēno nogulumu dēdēšanas ilgumu, autigēno minerālu veidošanos un to daudzumu. Viņi atzīst, ka illīts, tāpat kā hlorīts, veidojies no vietējiem pamatiežiem, sajaucoties ar ledajā ieslēgto morēnas materiālu, kas bagāts ar kaolinītu. Illīta pārsvaru un kaolinīta iztrūkumu atsevišķos glacigēno nogulumu paraugos skaidro ar vietējās bazālās morēnas izgulsnēšanos, kas satur ļoti maz ledāja transportētā materiāla un sajaukts ar zemledāja materiālu (Kalm *et al.* 1992).

Ziemeļsomijas dažādas ģenēzes glacigēnajos nogulumos (Pulkkinen 2004) mālu frakcijās, variējot mālu minerālu proporcijām, tiek izdalīti šādi mālu minerāli: vermikulīts, hlorīts, illīts, uzbriestošais vermikulīts, kaolinīts un jauktslāņu mālu minerāli. Šeit glacigēnajos nogulumos dominējošie mālu minerāli ir uzbriestošais vermikulīts un kaolinīts. Kaolinīta dominante saistīta ar glacigēno nogulumu bagātināšanos ar sadēdējušo pamatiežu materiālu. Ar līdzīgu sadēdējušo pamatiežu ietekmi glacigēnajos nogulumos skaidrota arī illīta un hlorīta dominante šo pamatiežu izplatības areālos. Pētījumos atzīmēts, ka mālu frakcijās nelielā koncentrācijā sastopami tādi primārie minerāli kā kvarcs, plagioklāzs, mikroklīns un amfibols (Pulkkinen 2004). Savukārt jauktslāņu mālu minerālu klātbūtne glacigēnajos nogulumos šajā reģionā saistīta ar iespējamo dēdēšanas procesu izpausmi postglaciālajos apstākļos, bet ar šiem procesiem nesaistot smektīta ģenēzi (Pulkkinen 2004).

Iepriekš minētais rāda, ka illīta, hlorīta un vermikulīta daudzuma variācijas ir cieši saistītas ar iežu sastāvu zem glacigēnajiem nogulumiem, bet kaolinīta izplatība galvenokārt saistāma ar eratiskā materiāla ietekmi. Savukārt jauktslāņu mālu minerālu komponentes sastāvu nosaka materiāla pārveidošanās postglaciālajos apstākļos (Jørgensen 1965; Pulkkinen 2004).

Mālu minerālu pētījumi glacigēnajos nogulumos Latvijā ir ļoti fragmentāri (2.1. nodaļa), tomēr ir dati par tautsaimniecībā izmantojamo kvartāra mālaino nogulumu mineralogisko sastāvu (Višs *et al.* 2000) un šādu mālu minerālu izplatību Latvijas teritorijā (Stinkule 2006). Kopumā Latvijas kvartāra mālaino nogulumu sastāvs ir līdzīgs ar šo minerālu izplatību Latvijas devona nogulumu augšējās slāņkopas daļā, kur dominē illīts

(80%) un kaolinīts (līdz 20%), bet hlorīts sastāda 5–10%. Kaolinītu uzskata par allotigēnu minerālu, un tā saturs Latvijas teritorijas austrumu virzienā pieaug (Stinkule 2006).

Vairāki pētnieki (Danilans 1973; Stinkule 1996) norāda, ka Latvijā pēdējā apledošanas glacigēnajos nogulumos galvenokārt sastopami tādi mālu minerāli kā illīts un kaolinīts, bet nelielā daudzumā – illīts-smektīts, smektīts un hlorīts.

2.2.3. XRD datu interpretācijas iespējas mālu minerālu diagnostikā

Mālu minerālu identifikācijai ar rentgenstaru pulverdifrakcijas metodi izmantoti dažādi paņēmieni. Visātrākais mālu minerālu diagnostikas veids ir pētāmo difrakcijas spektru salīdzināšana ar mālu minerālu etalonparaugu difrakcijas spektriem no minerālu rentgenstaru pulverdifrakcijas datu bāzes. Šādu mālu minerālu diagnostikas paņēmienu var izmantot gan teksturētiem, gan neteksturētiem paraugiem. Izmantojot šo mālu minerālu identifikācijas paņēmienu, jāņem vērā iespējamā šo minerālu maksimumu pārklāšanās. Tādēļ diagnostikas precizitātei jāveic dažādos veidos sagatavotu paraugu atkārtota analīze (4.2. nodaļa). Metode ļauj kvalitatīvi diagnosticēt mālu minerālus. Ar šo diagnostikas paņēmienu, atdalot fonu no difrakcijas spektra un aprēķinot atsevišķu mālu minerālu difrakcijas maksimumu laukumus, ir iespējams iegūt arī puskvantitatīvus rezultātus. Mūsdienās šādus aprēķinus reti veic manuāli, jo tehniskās iespējas arī XRD jomā pēdējās desmitgadēs strauji attīstījušās, un tos iespējams veikt automatizēti, izmantojot speciālu datorprogrammu nodrošinājumu.

Arvien biežāk mālu minerālu identifikācijā un to kvantitatīvā daudzuma aprēķinos izmanto Rietvelda metodi neteksturētiem mālaino nogulumu paraugiem (Ufer *et al.* 2004). Taču rentgenstaru pulverdifrakcijas kvantitatīvā analīze māliem ir sarežģīta, jo šis materiāls parasti satur dažādu fāžu maisījumu: jauktslāņu minerālus, atsevišķus mālu minerālus un ar tiem saistītos minerālus, piemēram, kvarcu un kalcītu (Plancon, Drits 2000; Laird *et al.* 2008; Ehrmann *et al.* 2003; Uysal *et al.* 2006). Mālu minerālu struktūra un to kristalītu izmēri krietni atšķiras no paraugos sastopamo primāro fāžu kristalītiem, tāpēc arī to maksimumi difrakcijas ainās ievērojami atšķiras no labi izteiktajiem primāro fāžu maksimumiem. Kristalītu struktūru atšķirības var izraisīt eksperimentālo datu būtisku nesakrītību ar teorētiski aprēķinātajiem. Arī G. Grathofs ar līdzautoriem atzīst, ka, salīdzinot aprēķinātās rentgenogrammas ar eksperimentālajām, eksperimentālo

rentgenogrammu izšķirtspēja ir kritiska. Tādēļ paraugu sagatavošana un XRD datu sistematizācija ir ļoti svarīga. Lai iegūtu eksperimentālos rezultātus ar lielāku izšķirtspēju, iepriekšminētie autori paraugus sagatavoja vairākos posmos, vajadzīgo frakciju nodalot šķīdinot karbonātus, hlorītus un organisko vielu (Grathoff, Moore 1996), tomēr domājams, ka šādi sagatavoti paraugi pilnībā neatspoguļo illīta sākotnējo struktūru. Disertācijas darbā, lai novērstu flokulāciju paraugu fracionēšanas laikā, eksperimentāli izvēlēta saudzīgāka paraugu sagatavošanas metodika (3.2.1. nodaļa).

Kvantitatīvās analīzes veikšanā ir izmantojamas dažādas datorprogrammas, piemēram, SiroQuant, QUANTO, RockJock, DIFFaX un c., kuras balstītas gan uz Rietvelda metodi, gan apvienotu šīs metodes un puskvantitatīvās XRD metodes modeli. Disertācijā kvantitatīvajiem fāžu aprēķiniem izmantotas datorprogrammas SiroQuant un QUANTO, kuras izstrādātas, izmantojot rentgenstruktūranalīzē plaši lietoto Rietvelda metodi (Rietveld 1969). Rietvelda metode balstās uz kristālītu struktūru noteikšanu polikristāliskās vielās. Pamataprēķini veikti, salīdzinot teorētiskos rezultātus ar eksperimentos iegūtajiem. Rietvelda metodes pamatprincips ir funkcijas samazināšana, kura atspoguļo atšķirības starp aprēķinātajiem un iegūtajiem rezultātiem (Will 2006). Kvantitatīvajai analīzei nepieciešamos teorētiskos rezultātus iespējams iegūt gan no publiski, gan komerciāli pieejamām minerālu struktūru bāzēm. „MINCRYST” un „The American Mineralogist crystal structure database” pagaidām ir visplašāk publiski pieejamās minerālu kristālisko struktūru elektroniskās datu bāzes. Datu bāze sastāv no aprēķinātajām minerālu kristāliskajām struktūrām, kas iegūtas no polikristālisko standartu rentgenogrammām. Datu bāzē pieejamie dati izmantojami XRD spektru kvantitatīvajai un kvalitatīvajai apstrādei (Chichagov *et al.* 2001).

Jāatzīst, ka mālu minerālu kvantitatīvā daudzuma iegūtos rezultātus ne vienmēr iespējams interpretēt viennozīmīgi, izmantojot tikai uz Rietvelda metodi balstītās datorprogrammas. Kā minēts iepriekš, rezultātu ieguve ar šo metodi pamatota, teorētiskos rezultātus salīdzinot ar eksperimentālajiem, tomēr, ņemot vērā dabā sastopamo mālu minerālu polimorfismu, ne vienmēr iespējama tieša eksperimentālo rezultātu korelācija ar teorētiskajiem. Ar slāņaino materiālu pētniecībai specializētām datorprogrammām iespējams (Plancon, Drits 2000) analizēt arī izmaiņas slāņaino silikātu struktūrās, piemēram, illīta politipismu.

M. Treisija, J. Ņūmena un M. Dīma 1991. gadā publicētais algoritms (Treacy *et al.* 1991) izmantots datorprogrammas DIFFaX (Diffracted Intensities From Faulted Xtals) izveidē. Datorprogramma DIFFaX izmantojama rentgendifrakcijas ainās, meklējot secību

nesakārtotajās struktūrās, kristālos ar defektiem, aprēķinot vidējo interferenci viļņu izkliedes funkcijai katram slāņu tipam. Darbs ar programmu ir vienkāršs: vispirms notiek kristalogrāfiskā slāņa elementāršūnas precizēšana jebkuras sarežģītības slāņa tipam, seko pārejas vektora noteikšana kārtu defektu tipam, pēc tam iespējamo defektu noteikšana, korelējot kārtu deformāciju daudzumu. Rezultātā iegūta nesakārtoto slāņu secības sintēze un to rentgenstaru pulverdifrakcijas ainu modelis. DIFFaX ainu modelēšanā nepieciešamo fāžu standartu aprēķinus ir iespējams veikt ar PowderCell datorprogrammu (Dittrich, Wohlfahrt-Mehrens 2001). Tomēr pagaidām ar šo datorprogrammu vēl nav iespējams noteikt fāžu kvantitatīvo attiecību poliminerālajos paraugos dažādiem illīta politīpiem vienlaicīgi.

Lai gan mālu minerāli ir maza izmēra, tiem ir kristāli, kuru izmēru, formu un defektu skaitu ietekmē specifiski fizikāli-ķīmiskie apstākļi. Ir svarīgi noskaidrot, kā kristāli veidojušies, kā tie aug lielāki (nukleācija) un kā tie veido kristāla skaldnes (Meunier 2005). Tādēļ mālu minerālu pētīšanā XRD datu verificācijai izmanto skenējošās vai transmisijas mikroskopijas metodes, tā veicot kristālītu morfoloģijas pētījumus.

2.3. ILLĪTS

Ar terminu „illīts” (*angļu val. illite*) pirmo reizi iepazīstinājis R. Grims ar līdzautoriem 1937. gadā, aprakstot koloidālai vizlai līdzīgu minerālu, kas parasti sastopams mālainajos nogulumos un sniedz illīta kopējā ķīmiskā sastāva formulu. Aptuvenā illīta formula ir $K_{0.88}Al_2(Si_{3.12}Al_{0.88})O_{10}(OH)_2$ (Ferrari *et al.* 2006) un tā principā iekļauj abas – gan di-, gan trioktaedriskās struktūras (Ferrari, Gualtieri 2006; Meunier, Velde 2004).

Minerāls illīts pieder pie slāņaino silikātu grupas un var tikt apskatīts gan kā minerālu grupa (augšnes veidošanās procesi), gan individuāli (diagēnēze, hidrotermālie procesi). Šo dažādo procesu pētījumos illīta kristālu veidošanās attēlota, pamatojoties uz klasiskajiem nukleācijas un kristālu augšanas procesu likumiem (Meunier, Velde 2004).

Amerikas Savienoto Valstu Mālu minerālu biedrības Nomenklatūras komiteja (Clay Mineral Society Nomenclature Committee) definējusi illīta termina skaidrojumu (Bailey *et al.* 1984), ar terminu „illīts” saprotot neuzbriestošu dioktaedrisku minerālu. Tā starpslāņu lādiņš ir starp 0,8 un 0,6 un jonu aizvietošanās starpslāņu telpā var notikt, iekļaujot ne tikai kālija, bet arī hidroksonija (H_3O^+) jonus (Meunier, Velde 2004). Illīta īpatnējā virsma (80–100 m²/g), salīdzinot ar kaolinītu (10–20 m²/g), ir ievērojami lielāka

(Ferrari, Gualtieri 2006; Rieder *et al.* 1998). Vadoties pēc iepriekš uzskaitītajiem parametriem un pētījumiem par ciešo muskovīta un illīta radniecību, S. Ferrari ar līdzautoriem (Ferrari, Gualtieri 2006) piedāvā illīta nosaukumu aizstāt ar terminu K-nepietiekama vizla.

Termins „illīts” attiecas uz alumīnija-kālija vizlai līdzīgu, neuzbriestošu, dioktaedrisku minerālu, pārstāvētu mālu frakcijā ($< 4 \mu\text{m}$). Illīts kristalizējas monoklīnajā singonijā, un tā struktūra ir ļoti līdzīga 2:1 vizlai, kur starp divām tetraedra kārtām ir izvietota viena oktaedra kārta, kas veido tetraedra – oktaedra – tetraedra secību (Ferrari *et al.* 2006).

Illīts var veidoties dažādos minerogēnētiskajos apstākļos (Środoń, Eberl 1984). Tā augšanas procesu var ietekmēt divi faktori: ķīmiskās vides jeb sistēmas specifiskums (slēgta vai atvērta) un kristalizācijas ilgums (Meunier, Velde 2004). Vēl joprojām maz zināms par illīta veidošanās apstākļiem un tā ķīmisko un fizikālo noturību. Nav iespējams sniegt pilnīgu definīciju par šo fāzi, balstoties tikai uz ķīmisko sastāvu, turklāt ne visos gadījumos illīta kristālu izmērus iespējams saistīt ar to vecumu, jo reizēm jaunāki kristāli var būt lielāki par vecākajiem (Meunier, Velde 2004).

Illīts ir nozīmīgs komponents mūsdienu nogulumos un senajos slānekļos, kā arī svarīgs diaģenētisks un detritisks minerāls zemu temperatūru sedimentācijas sistēmās. Illīta diaģenētiskais vecums ir svarīgs, nosakot baseinu „termālo” vēsturi, bet, nosakot detritisko illīta vecumu, iespējams uzzināt materiāla pirmavotu (Lanson *et al.* 1998; Pevear 1999). Diaģenētiskā illīta ķīmisko sastāvu var izmatot, raksturojot fluīdu ķīmijas vidi, kas veidojusi illītu (Grathoff, Moore 1996). Illīts kopā ar kaolinītu, hlorītu un smektītu ir viena no četrām galvenajām mālu minerālu fāzēm mālainajos nogulumos un nogulumiežos (Ferrari *et al.* 2006).

2.3.1. Vāji kristalizēts un labi kristalizēts illīts

Izmantojot vairākas pētījumu metodes, 1998. gadā B. Lansons secināja, ka rentgenstaru pulverdifrakcijas (XRD) spektros pīķis pie $8,842^\circ 2\theta$ (10 \AA) sastāv no diviem galvenajiem komponentiem, turklāt viens pīķis, izvietots nedaudz aiz šī maksimuma, pie $8,585^\circ 2\theta$ ($10,3 \text{ \AA}$) ir plats, bet otrs pīķis ir daudz šaurāks un ir centrēts uz $8,842^\circ 2\theta$ (10 \AA). Abiem pīķiem raksturīga Gausa sadalījuma forma. Pirmo plato pīķi literatūrā sauc

par vāji kristalizētu illītu (PCI), bet otro par labi kristalizētu illītu (WCI) (Lanson *et al.* 1998). Šie termini ieviesti, norādot, ka plati pīķi pamatā atspoguļo fāzes ar mazu difrakcijas apgabala izmēru (lielākajā daļā mazi kristalīti), turpretī šauri pīķi raksturo platāku difrakcijas apgabalu (Will 2006).

Illīta XRD spektros novērojamā pīķa pie $8,842^\circ 2\theta$ (10 Å) asimetrija un nobīde skaidrojama ar vāji kristalizētu (PCI), labi kristalizētu (WCI) illītu, illīta-smektīta (I/S) vai citu jauktslāņu minerālu (JSM) sajaukumu. Tāpēc šī maksimuma formas analīze var tikt lietota illīta ģenēzes noteikšanā nogulumiežos, piemēram, diaģenēzes procesā vai agrā metamorfisma apstākļos.

Pēc Meinerā (Meunier, Velde 2004) datiem, piesūcinot dabīgas cilmes paraugus ar etilēnglikolu, platu pīķu, kuru pilns pusplatums pie maksimuma pusintensitātes (FWHM) ir $> 0,4^\circ 2\theta$, parādīšanās XRD spektros pie $8,585^\circ 2\theta$ ($> 10,3$ Å), pīķa pozīcijai paliekot nemainīgai, salīdzinot ar nepiesātinātu paraugu, norāda uz vāji kristalizētu illīta klātbūtni. Labi kristalizēts illīts ir ar nelielu pīķa platumu $< 0,4^\circ 2\theta$. Plats pīķis norāda uz mazu graudiņu izmēru vai starpslāņu smektīta klātbūtni struktūrās, kas nav pilnībā uzbriedušas etilēnglikola iedarbībā. Ja pīķi ievērojami nemaina pozīciju, illīts satur tikai dažus smektīta slāņus, kuri pilnībā neizplešas, vai arī tas sastāv no ļoti maziem kristalītiem. WCI daudzumam ir tendence pieaugt līdz ar nogulumu vecumu, kas veidojušies zemās temperatūrās (pie $30^\circ\text{C}/\text{km}$) (Meunier, Velde 2004).

XRD spektros iespējamo PCI un WCI pīķu analīzi R. Reynolds iesaka analizēt ar NEWMOD datorprogrammu (Reynolds 1992). Izmantojot zināšanas gan par illīta maksimuma asimetriju pie $8,842^\circ 2\theta$ (10 Å) (Gharrabi *et al.* 1998), gan illīta kristalītu izmēru aprēķinus, iespējams iegūt informāciju par illīta kristalizācijas veidu. Šādi iegūtie rezultāti par illīta kristalizācijas veidu galvenokārt izmantojami paleovides rekonstrukcijās (Lanson *et al.* 1998). Disertācijas ietvaros illīta maksimuma asimetrijas noteikšana izmantota, izvirzot hipotēzes datu interpretācijai par postglaciālās vides apstākļiem.

2.3.2. Illīta politipisms

Minerālu politipisms ir īpašs polimorfisma paveids, kam raksturīga paliekoša divdimensiju pāreja slāņu iekšienē (Guinier *et al.* 1984). Politipiskā struktūra nav aplūkojama kā atsevišķi izdalāms minerāla noteikšanas kritērijs (Meunier, Velde 2004).

Politipismu pirmais atklāja H. Baumhauers 1912. gadā, analizējot vairāku atsevišķu SiC kristālu optisko goniometriju (Đurovič 1997), turpretī A. Hendriks – 20. gs. 30. gados –, pētot vizlu monokristālus, atklāja to polimorfisma īpašības, kuras piemīt arī mālu minerāliem (Bradley, Grim 1961). J. Smits un H. Joders 1956. gadā noteica sešus iespējamus vizlu politipus (Smith, Yoder 1956).

Pat ļoti nelielas minerāla kristāliskā režģa enerģijas izmaiņas veicina bieži sastopamo politipismu. Politipu un kārtu deformāciju apjoms ietekmē slāņaino materiālu fizikālās īpašības, īpaši spēcīgi mainot elektroniskās un elektroķīmiskās īpašības (Dittrich, Wohlfahrt-Mehrens 2001).

Dažāda oktaedru un tetraedru slāņu izvietojums mālu minerālu struktūrās nosaka atšķirīgus politipu veidus. A. Meiners izdala šādus trīs iespējamus slāņu savienojumu veidus:

- *bez pārvietošanās*. Simetrija kļūst ortorombiska, pseidoheksagonāla vai heksagonāla;
- *a:3 pārvietošanās*. Ja nenotiek rotācija, simetrija ir monoklīna. Ja rotācija notiek, simetrija kļūst tuva ortorombiskai, leņķa β vērtībai sasniedzot 90° ;
- *b:3 pārvietošanās*. Ja rotācija nenotiek, saglabājas monoklīnā simetrija. Ja rotācija notiek, leņķim α sasniedzot 90° , simetrija ir tuva ortorombiskai (Meunier 2005).

Slāņu nesakārtotība ir funkcija, kuru nosaka rotāciju skaits starp 2:1 kārtām, *cis*-vakanto un *trans*-vakanto brīvo vietu rotāciju skaits un slāņu izplešanās procentuālā attiecība. Zināms, ka oktaedru kārtu rotācija ir iespējama par 60° , 120° , 180° , 240° , un 300° (Ferrari *et al.* 2006).

Līdzīgi kā muskovītam, dabā sastopami vairāki illīta politipi (1M, $2M_1$, $2M_2$, 3T) un pilnīgi nesakārtots 1Md politips („turbostratisks” – rotācija n°) (Ferrari *et al.* 2006). Vizlu politipi atšķiras ar 2:1 slāņu secīgu azimutālo orientāciju, kas atkarīga no slāņu rotācijas $n120^\circ$ (n – pārskaitlis) vai $n60^\circ$ (n – nepārskaitlis) perpendikulāri (001) plaknes asij, šķērsojot K^+ katjonu zonu vizlas starpslāņos. 1M illītā visiem slāņiem ir vienāda azimutālā orientācija, turpretī $2M_1$ un $2M_2$ politipos azimutālā orientācija jebkuram kaimiņu slānim atšķiras par 120° vai 60° . Vizlas 1Md politipam var būt kārtu defekti $\pm 120^\circ$ vai $\pm 60^\circ$ slāņu rotācijas dēļ (Sakharov *et al.* 1990; Reynolds, Thomson 1993; McCarty, Reynolds 1995; Drits, McCarty 1996). G. Grathofs un D. Moore (Grathoff, Moore 1996), atsaucoties uz A. Levinsona (1955) publikāciju, izdala piecus dabā sastopamus illīta politipus: 1Md, 1M, nesakārtots 1M, $2M_1$ un 3T (Levinson 1955). Jāpiebilst, ka 3T politips līdz šim konstatēts reti. Turklāt R. Reynolds un C. Tomsons (1993) norāda, ka 3T politipu

viegli sajaukt ar *cis*-vakanto 1M politipu, ko apstiprina arī citu pētnieku rezultāti (Grathoff, Moore 1996).

Illīta politipu kvantifikācija ļauj nošķirt diaģenētiskas cilmes illītu no mehāniski drupināta un pārnesta materiāla. Tā G. Grathofs ar līdzautoru Ilinoisas baseina paleozoja slānekļos konstatējis 3 illīta politipus: 1Md, 1M un 2M₁. Illīta 1Md un 1M politipus autori pieskaita pie diaģenētiskās cilmes, bet 2M₁ – pie mehāniski drupināta un pārnesta jeb detritiskas cilmes materiāla (Grathoff, Moore 1996). Diaģenētiskā illīta 2M₁ politipa klātbūtni un daudzumu C. Veivers, B. Broekstra (Weavers, Broekstra 1984) un J. Hunzikers ar līdzautoriem izmanto kā ģeotermometru (Hunziker *et al.* 1986). Tomēr vairumā gadījumu 2M₁ illīts slānekļos nav diaģenētiskas, bet gan detritiskas cilmes, turpretī 1Md un 1M politipi parasti ir diaģenētiskas cilmes (Bailey 1966; Grathoff, Moore 1996). Tādēļ vēl joprojām nav vienādu uzskatu par iepriekšminēto politipu ģenētisko cilmi, lai gan vairumā gadījumu 2M₁ illīta politipu uzskata par detritiskas cilmes illīta politipu.

Analizējot rentgenogrammas ar WILDFIRE datorprogrammu, iespējams simulēt dažādus illīta politipus dažāda sajaukuma illītiskajiem paraugiem, bet ar DIFFaX⁺ datorprogrammu iespējams vienlaicīgi noteikt vairākus kristālītu parametrus: atomu koordinātes, atomu kopskaitu, orientācijas pakāpi, termālos parametrus un mikrostruktūru, kā arī nesakārtotības parametrus, kas nozīmīgi mālu minerālu, piemēram, illīta struktūru pētījumos (Ferrari *et al.* 2006). Kā liecina publikācijas vairāku gadu garumā (Grathoff, Moore 1996; Plancon *et al.* 2002; Ufer *et al.* 2004; Ferrari *et al.* 2006; Gualtieri *et al.* 2008; Ufer *et al.* 2008), šīs datorprogrammas plaši lieto dažādu uzdevumu risināšanai, kas saistīti ar slāņaino silikātu ģenēzi un uzbūvi. Programmu autori tās pastāvīgi pilnveido, iegūstot arvien augstāku eksperimentālo rezultātu sakrītību ar teorētiski aprēķinātajiem datiem.

Pētījumā par Latvijas mālu kristālķīmiskajām īpašībām A. Stinkule konstatējusi, ka Latvijas mālainajos nogulumos devona terīgēnajā slāņkopā illītu pārstāv dioktaedriskā paveida 1Md politips (Stinkule 1996). Padziļināti illīta vai citu mālu minerālu struktūru pētījumi Latvijā līdz šim nav veikti, kaut arī ir zināms, ka mālu minerālu savstarpējo attiecību analīze izmantojama paleovides rekonstrukcijās (Stinkule 2006). Latvijā izvērsti mālu minerālu savstarpējo attiecību pētījumi nav veikti arī glaciopaleorekonstrukcijās.

2.3.3. Illīta politipisma pētījumi ar XRD metodi

Rentgenstaru pulverdifrakcijas metode ir viena no galvenajām metodēm illīta politipu pētījumos, ar kuru iespējams izmērīt kristālrežģa starpplakņu attālumus pētāmo paraugu struktūrās (Meunier, Velde 2004). Rentgenstaru difrakcijas metodes balstītas uz kinemātiskās izkliedes teoriju un ir plaši izmantojamas, raksturojot kristālisko materiālu struktūras. Difrakcijas ainu simulēšanu materiāliem, kuriem piemīt kārtu defekti, pirmais aizsāka L. Landau 1937. gadā (Landau 1937). Pamatmetodes aprakstu par kristālu defektu difrakcijas intensitāšu aprēķiniem 1991. gadā publicēja M. Treisijs, J. Ņūsmens un M. Dīms (Treacy *et al.* 1991).

Zvanveida fonu $22\text{--}32^\circ 2\theta$ posmā S. Ferrari ar līdzautoriem (2006) skaidro ar kārtu defektiem illīta struktūrās pie $n60^\circ$ (Ferrari *et al.* 2006). Arī G. Grathofs ar līdzautoriem atzīmē šo neteksturēto illīta paraugu XRD rentgenogrammās novērojamo difrakcijas fenomenu 003 refleksa rajonā, apzīmējot to ar terminu „illīta kupris”. Minētie autori šo fenomenu galvenokārt skaidro ar $1Md$ politipa klātbūtni vai arī ar vairāku illīta politipu sajaukumu, bet neizslēdz arī citu faktoru ietekmi, piemēram, amorfa neorganiskā materiāla piejaukumu vai atšķirības parauga sagatavošanā rentgenanalīzei (Grathoff, Moore 1996). Vairākos pētījumos (Austin *et al.* 1989; Drits, McCarty 1996; Grathoff, Moore 1996; Ferrari *et al.* 2006) $1Md$ illīta politipam pierādīts kārtu sajaukums, kas novērojams pie atšķirīgiem 2θ grādiem un izpaužas šim politipam raksturīgo maksimumu klātbūtnē vai atsevišķu maksimumu iztrūkumā. Līdz ar to liecības par kārtu sajaukumu var parādīties pie atšķirīgām 2θ vērtībām difrakcijas skalā. Tas būtiski apgrūtina politipu noteikšanu, jo īpaši gadījumos, kad, nosakot politipu daudzumu, izmanto tikai politipiem specifiskos maksimumus (Grathoff, Moore 1996). Tā $2M_1$ un $2M_2$ politipu struktūru fragmenti var eksistēt $1Md$ struktūrās, kurās rotācijas traucējumi dominē attiecīgi pie $n120^\circ$ un $n60^\circ$. Šādi struktūru fragmenti rada saskaņotu izkliedi un ietekmē nebazālo refleksu maksimumu pozīciju atkarībā no *cis*-vakanču un *trans*-vakanču daudzuma 2:1 slāņos traucēti rotētās I/S un illīta struktūrās (Drits, McCarty 1996). Maksimumu grupa pie $34,771^\circ 2\theta$ (2,58 Å) ir labs 2θ posms kopējā illīta daudzuma noteikšanai (Grathoff, Moore 1996).

V. Drits ar K. Makartiju (1996) apraksta četrus illīta politipu modeļus: $1M_{tv}$ illīts – 2:1 slāņi satur *trans*-vakantās vietas, $1M_{cv}$ illīts – 2:1 slāņi satur *cis*-vakantās vietas, $1M$ illīts – 2:1 slāņi ar jauktu oktaedra katjonu izplatību *trans*-vakantajās un *cis*-vakantajās vietās katrā slānī un *trans-cis*-vakantais illīts – 2:1 slāņi satur dažādi stratificētus *cis*-

vakantos un *trans*-vakantos slāņus, no kuriem katrs slānis individuāli ir vai nu ar *cis*-vakanto, vai *trans*-vakanto vietu izkārtojumu (Drits, McCarty 1996). Izmantojot šo pašu pieeju, 1990. gadā analizēta liela glaukonītu paraugu kolekcija ar atšķirīgu ķīmisko sastāvu, vecumu un dažādām struktūrām (Sakharov et al. 1990).

Ņemot vērā, ka, identificējot illītu ar XRD palīdzību, viegli pieļaujamas kļūdas, gaissausiem teksturētiem un etilēnglikolētiem illīta paraugiem jābūt teicamā stāvoklī. Ja arī šo stāvokli izdodas sasniegt, rentgenstaru pulverdifrakcijas analīzes precizitātes robeža uzbriestošajiem slāņiem ir starp 0–5% (Meunier, Velde 2004), tāpēc rentgenanalīzei paraugus nepieciešams sagatavot ļoti precīzi. Strukturālo nesakārtotību *cis*-vakantie un *trans*-vakantie veidi un mālu minerālu kristalītu mazais izmērs apgrūtina šo minerālu struktūras raksturojošo, precīzu eksperimentālo datu iegūšanu, izmantojot rentgenstaru pulverdifrakcijas vai elektronu difrakcijas metodi, kas jo īpaši attiecas uz illīta un smektīta struktūrām (Sainz-Diaz et al. 2001).

Mālu minerālu kristāliskajā režģī esošo ūdeņraža jonu izvietojuma teorētiskie aprēķini nepieciešami, jo, izmantojot standarta rentgenstaru difrakciju, eksperimentāli tos noteikt ir grūti (Sainz-Diaz et al. 2001).

Elementāršūnu izmēru un tilpuma aprēķini ļauj izprast, kādi izmēru parametri derīgi XRD analīzē, identificējot konkrētus mālu minerālus vai nosakot mālu minerālu biežumu (Meunier 2005), vai kvantificējot illīta politipus (Ufer et al. 2008). Šādi uzdevumi uzskatāmi par perspektīviem arī Latvijas mālu minerālu struktūru pētījumos.

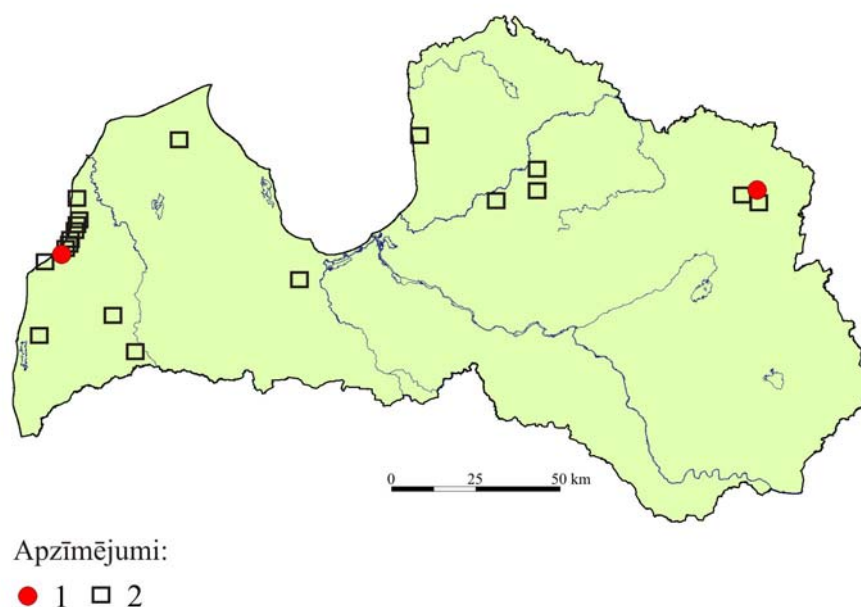
3. MATERIĀLI UN METODES

Glacigēnajiem nogulumiem raksturīga sarežģīta uzbūve, mainīgs granulometriskais un litiskais sastāvs, kā arī krāsa un blīvums. Šo glacigēno nogulumu īpašību pētīšanai nepieciešamas īpašas metodes jeb metožu kopums (3.2. nodaļa). Disertācijā glacigēno nogulumu sedimentācijas apstākļu raksturošanai tika izvēlēts līdz šim Latvijas glacigēno nogulumu pētījumos neizmantots izpētes veids – mālu frakciju minerālā sastāva analīze, šo fāžu pārmantojamība un illīta strukturālo izmaiņu identificēšana.

Mālu minerālu strukturālās izmaiņas var raksturot ar rentgenstaru pulvera difrakciju (XRD), Mosbauera (Mössbauer), infrasarkanās (FTIR) un redzamās UV (UV-VIS) spektroskopijas metodēm, augstas izšķirtspējas elektronmikroskopiju (HRTEM), kā arī transmisijas vai skenēto elektronmikroskopiju. Labus rezultātus mālu struktūru izmaiņu reducēšanās-oksidēšanās procesos sniedz FTIR spektroskopija (Huo *et al.* 2004). Tomēr precīzāku rezultātu sasniegšanai mālu minerālu analīzē plaši lieto rentgenstaru pulverdifrakcijas metodi, ar kuru iespējams analizēt šo sīkdisperso polikristālisko materiālu. Tādēļ disertācijā mālu minerālu struktūru pētīšanai kā pamatmetode izmantota pasaulē šādiem pētījumiem plaši lietotā rentgenstaru pulverdifrakcija. Izmantojot šo metodi, iespējams analizēt ne tikai atsevišķas minerālu asociācijas un to daudzumu pētāmo nogulumu paraugos, bet precīzi identificēt arī minerālu politipus, kas daudzos gadījumos nav saistīti ar materiāla pārnesi, bet gan ar vides apstākļu maiņu. Zināms, ja noteiktas kristāliskās struktūras minerāla kristāliskajā režģī notikušas izmaiņas – katjonu aizvietošanās dēdēšanas procesu, ķīmiskās apstrādes vai citu termodinamisko un fizikālķīmisko procesu rezultātā, tad to difrakcijas ainas var dot norādes par ārējo apstākļu izmaiņām. Pēc V. Ponomarjeva domām (Ponomarev 1981), šīs izmaiņas dod iespēju noteikt iepriekšminēto procesu ietekmes intensitāti minerāla kristāliskā režģa atomu līmenī; to apstiprinājuši arī vairāki mūsdienu pētījumi (Sainz-Diaz *et al.* 2003; Gualtieri, Ferrari 2006). Ņemot vērā, ka pētījuma ietvaros glacigēnajos nogulumos konstatētas izmaiņas illīta struktūrās, šāda veida pētījumi uzskatāmi par perspektīviem arī Latvijas mālainajos nogulumos.

3.1. Lauka pētījumi un novērojumi

Pētījuma vietas izvēlētas atbilstoši morēnu litoreģioniem (Danilans 1973). Paraugu ievākšanas vietu atlasei izvirzīti kritēriji, kas atbilst disertācijas darba uzdevumam un mērķim. Veicot literatūras studijas, izvēlētas vairākas potenciālās paraugu noņemšanas vietas Latvijas teritorijā (3.1. attēls). Paraugu ievākšanas vietu atlasī daļēji apgrūtināja šādu izpētes vietu organizēšanai nepieciešamās detalizētas ģeoloģiskās informācijas trūkums (2.4. nodaļa).



3.1. attēls. Pētījumu iecirkņu ģeogrāfiskais izvietojums

Apzīmējumi: 1 – paraugu ievākšanas kritērijiem atbilstošs pētījuma iecirknis; 2 – paraugu ievākšanas kritērijiem neatbilstošs pētījuma iecirknis

Figure 3.1. Geographical dislocation of the study sites

Legend: 1 – study site appropriate for sampling; 2 – study site not appropriate for sampling

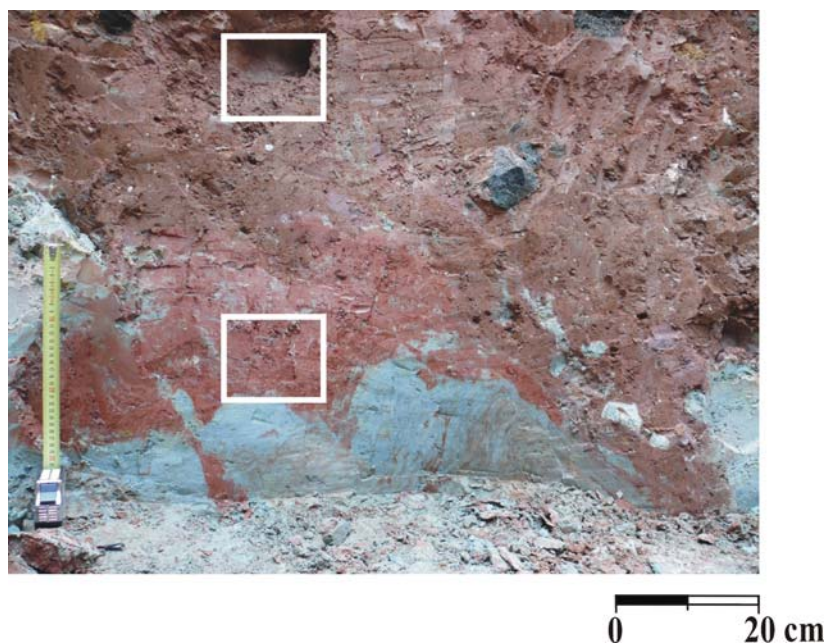
Izvēlētajām pētījuma vietām vajadzēja atbilst šādiem kritērijiem: pirmkārt, paraugi noņemami atsegumos, kuros atsegts glaciģēno nogulumu un zem tiem paguļošo mālaino nogulumu slāņu kontakts, turklāt pēdējais ir skaidri identificējams, otrkārt, nav pieļaujama paraugu noņemšana no augsnes veidošanās procesu un sala skartajiem slāņiem. Lai glaciālās ietekmes un pēcsedimentācijas vides izmaiņas spētu nošķirt no lokālajām glaciģēno nogulumu sastāva izmaiņām, tika noteikts, ka dažādos pētījuma iecirkņos noņemto glaciģēno nogulumu paraugiem jābūt atšķirīgiem gan pēc krāsas, gan granulometriskā, gan minerālā sastāva, un tiem jābūt piesātinātiem ar vietējās cilmes

materiālu. Veiktie lauka pētījumi parādīja, ka reprezentatīvu atsegumu izveide glacigēno nogulumu un zem tiem pagulošo mālaino nogulumu slāņu kontaktā ir samērā komplicēta, jo glacigēno nogulumu kontaktzona ar mālainajiem nogulumiežiem bieži atrodas ļoti dziļi (> 4 m), kur to iespējams konstatēt tikai urbumos. Šiem nogulumu slāņiem, iznākot tuvāk zemes virspusei, tika konstatētas augsnes veidošanās procesu ietekmē radušās izmaiņas glacigēno nogulumu pamatsastāvā. Rezultātā par disertācijas mērķim neatbilstošiem tika atzīti Lētīžas, Lejaslīgatnes, Dāviddzirnavu un Tūjas pētījumu iecirkņi, kā arī Vidāles, Kapsēdes, Kupravas, Lodes un Kažoku karjeru pētījumu iecirkņi. Tikai Ulmāles un Kupravas iecirkņi (3.1. attēls), kuri atrodas atšķirīgos morēnu litoreģionos, atzīti par atbilstošiem izvirzītajam pētījuma mērķim. Ulmāles pētījuma iecirknis pieder Rietumkurzemes morēnu litoreģionam un atrodas tā pašos rietumos, kur pieaug morēnas mālainības pakāpe (Danilans 1973). Kupravas pētījuma iecirknis atrodas Austrumlatvijas morēnu litoreģiona ziemeļaustrumos.

Pētījumā izmantotie paraugi ievākti divos atsevišķos iecirkņos, kas atrodas visai tālu viens no otra (3.1. attēls). Kopumā pētītajā teritorijā ietilpst 9 atsevišķi atsegumi un vairāki kontrolurbumi Baltijas jūras stāvkrastu posmā no Pāvilostas līdz Strantei, divi atsegumi Kupravas mālu karjera Z sienā un divi šurfi DR virzienā 5 km no Kupravas, kā arī vairāki kontrolrakumi un urbumi. Izvērtējot lauka darbu periodā iegūtos rezultātus, katrā pētījuma iecirknī paraugu noņemšanai izvēlēts viens reprezentatīvs griezumus (3.2. attēls).

Lauka darbi veikti vairākos posmos, papildinot iepriekš uzkrāto morēnu paraugu kolekciju ar jauniem mērķtiecīgi noņemtiem paraugiem, – 2006. gada septembrī, oktobrī un 2007. gada janvārī, septembrī un oktobrī.

Lauka darbos atsegti vairāki ģeoloģiskie griezumus, kas pirms un pēc to attīrīšanas fotogrāfiski fiksēti un dokumentēti lauka grāmatiņā. Atsegumu ģeogrāfiskās atrašanās vietas koordinātas noteiktas ar GPS palīdzību. Atsegumos pēc granulometriskā sastāva un krāsas, izmantojot Manceļa krāsu skalu, izdalīti atšķirīgi nogulumu slāņi, veikta griezuma grafiskā attēlošana un atseguma apraksts. Paraugi ievākti vertikālā griezumā no atseguma lejas daļas virzienā uz augšu. Viena parauga masa vidēji sastādīja 1,5 kg. Pirms paraugu ievākšanas papildus izdarīti kontroles rakumi, attīrījumi un urbumi, lai pārbaudītu izdalīto slāņu tālāko horizontālo izplatību.



3.2. attēls. Paraugu noņemšanas vietu (*baltā kontūra*) piemērs pēdējā apledojuma glaciģēno nogulumu un augšdevona Katlešu svītas mālu un aleirolītu kontaktzonā no Kupravas pētījuma iecirkņa

Figure 3.2. Example of sampling places (*white contour*) in glaciogenic sediments of last glaciation and in clays and aleirolites of upper devonian Katlešu series contact zone in the Kuprava study site

Pētījuma nākamo posmu veidoja kamerālie darbi: paraugu analīze ar rentgenstaru pulverdifrakcijas metodi un analītiskās ķīmijas metodēm, kas sīkāk apskatītas turpmākajās nodaļās.

3.1.1. Pāvilostas-Strantes iecirkņa ģeoloģiskās uzbūves raksturojums

Apsēkotie ģeoloģiskie atsegumi izvietoti Baltijas jūras stāvkrasta posmā no Pāvilostas līdz Strantei, kas atrodas Latvijas rietumu daļā Pāvilostas novada Sakas pagasta teritorijā. Stāvkrastu augstums 13 km garajā posmā no Pāvilostas līdz Strantei svārstās no 4 m līdz 12 m virs jūras līmeņa. Stāvkrastu augšējā daļā tika atrakti 9 atsegumi, to platums bija no 2,5 m līdz 9 m, bet augstums no 7 līdz 4 m. Ievērojot iepriekš minētos kritērijus (3.1. nodaļa), disertācijas pētījumam no apsekotajiem atsegumiem bija iespējams izdalīt

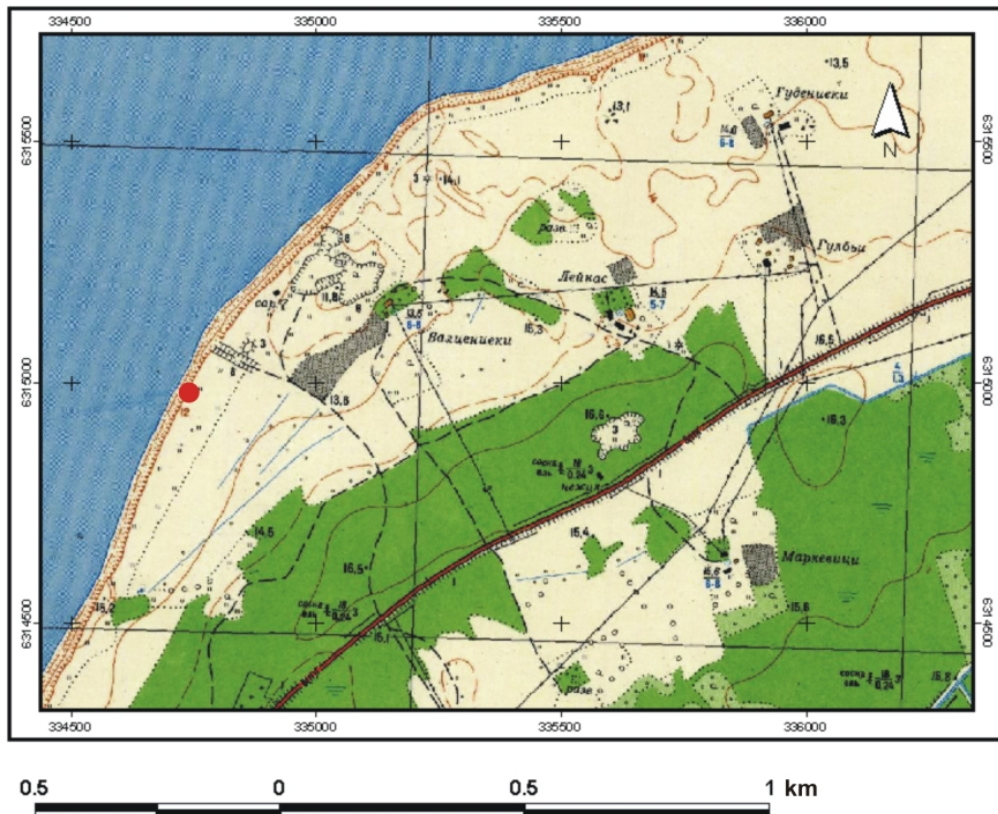
tikai vienu reprezentatīvu atsegumu (3.3. attēls), kur tika ievākta daļa no pētījumā izmantotajiem nogulumu paraugiem.

Pētāmā teritorija atrodas Piemāres un Ventavas līdzenumu R daļā (3.3 attēls), kur kvartāra nogulumu biezums sastāda 60–80 m (Juškevičs, Skrebels 2002). Pirmos nozīmīgos pētījumus par Latvijas R daļas Baltijas jūras stāvkrastiem veicis A. Dreimanis, kurš līdz 1936. gadam apsekoja un dokumentēja vairāk nekā 40 km garo stāvkrastu posmu no Pāvilostas līdz Ventspilij (Dreimanis 1936). Vēlākajos gados šo stāvkrastu izpētē ieguldījumu devuši vairāki ģeologi – G. Eberhards, I. Danilāns, V. Juškevičs, L. Kalniņa, G. Konšins, S. Mūrniece, A. Savvaitovs, V. Segliņš, J. Straume, I. Veinbergs, V. Zelčs un daudzi citi. Tomēr līdz šim zināmie dati nesniedza tiešas norādes, kas palīdzētu droši un viennozīmīgi noteikt pētījumam nepieciešamo paraugu noņemšanas vietu. Iemesls ir iepriekš veikto ģeoloģisko pētījumu atšķirīgie mērķi un to realizācija, nereti sniedzot vienkāršotus ģeoloģisko griezumumu aprakstus un dokumentāciju. Turklāt jāievēro, ka visa šī teritorija tiek salīdzinoši intensīvi noskalota, un krasta atkāpšanās ļauj pat vairākas reizes gadā konstatēt visai atšķirīgu eksponēto nogulumu sagulumu vienā un tajā pašā vietā (Eberhards *et al.* 2006). Šāda atšķirība eksponēto nogulumu slāņu sagulumā, ko izraisījuši krasta abrāzijas procesi, šajā teritorijā novērota arī starp diviem lauka darbu posmiem – 2006. gada septembrī un 2007. gada oktobrī.

Visos deviņos atsegumos redzamas glaciotehtoniskās deformācijas, kas izsekojamas gandrīz visā Pāvilostas-Strantes stāvkrastu posmā. Lielākās glacioidislokāciju struktūras šajā posmā ir diapīri, kas stāvkrastu posmā atsedzas nepilnīgi, jo to augšējā daļa ir erodēta ar Baltijas ledus ezera ūdeņiem, bet pamatni sedz biezs nobiru slānis vai arī tā atrodas zem atsegto nogulumu daļas (Dreimanis *et al.* 2004). Visā pētītajā stāvkrastu posmā novērojamas glacioidislokāciju struktūras; tās visdrīzāk veidojušās ledāja malas zonā un liecina par dinamiski aktīva ledāja klātbūtni. Tā rezultātā nogulumu, kas atradās ledāja gultnē, tika nevienmērīgi noslogoti un izspiesti mazākās pretestības virzienā (Dreimanis *et al.* 2004).

Ulmāles pētījuma iecirkņā atsegumā deformēto nogulumu slāņus pamatā veido trīs litofācijas (3.4. attēls): atseguma pamatnē – Ēmas interglaciāla (Kalniņa 2001) glaciolimniskie nogulumu – zaļganpelēki (5/5GY) smalki aleirīti –, kuru biezums ir virs 2 m, tiem vienmērīgi uzguļ Latvijas glaciāla (Kalniņa 2001) glaciogēnās ģenēzes mālaini aleirītiska tumši zaļganpelēkā morēna (4/10Y). Slāņu kontaktā glaciogēnajos nogulumos redzamas horizontālas aleirītiskā materiāla asimilācijas pazīmes, veidojot plātņainu tekstūru. Glaciogēno nogulumu biezums ir no 0,5 līdz 1 m, tos pārsedz glaciofluviāla gaiši

dzeltenīgi brūna smalka smilts (2,5Y 6/3), vietām ar aleirītiskas smalkas smilts ievilkumiem, oļu un akmeņu ieslēgumiem, un grants piejaukumu. Glaciofluviālo un glacigēno nogulumu slāņu kontakts ir viļņots (3.4. attēls). Glaciofluviālo nogulumu slāņu biezums svārstās no 1,5–2,5 m. Virs šiem nogulumiem uzguļ Baltijas ledus ezera (Dreimanis *et al.* 2004) ļoti tumši pelēkbrūni dažādi graudainas šķīrotas smilts un grants nogulumu (3.5. attēls). Griezumu noslēdz vienmērīgs vidēji 0,25 m biezs augsnes slānis.

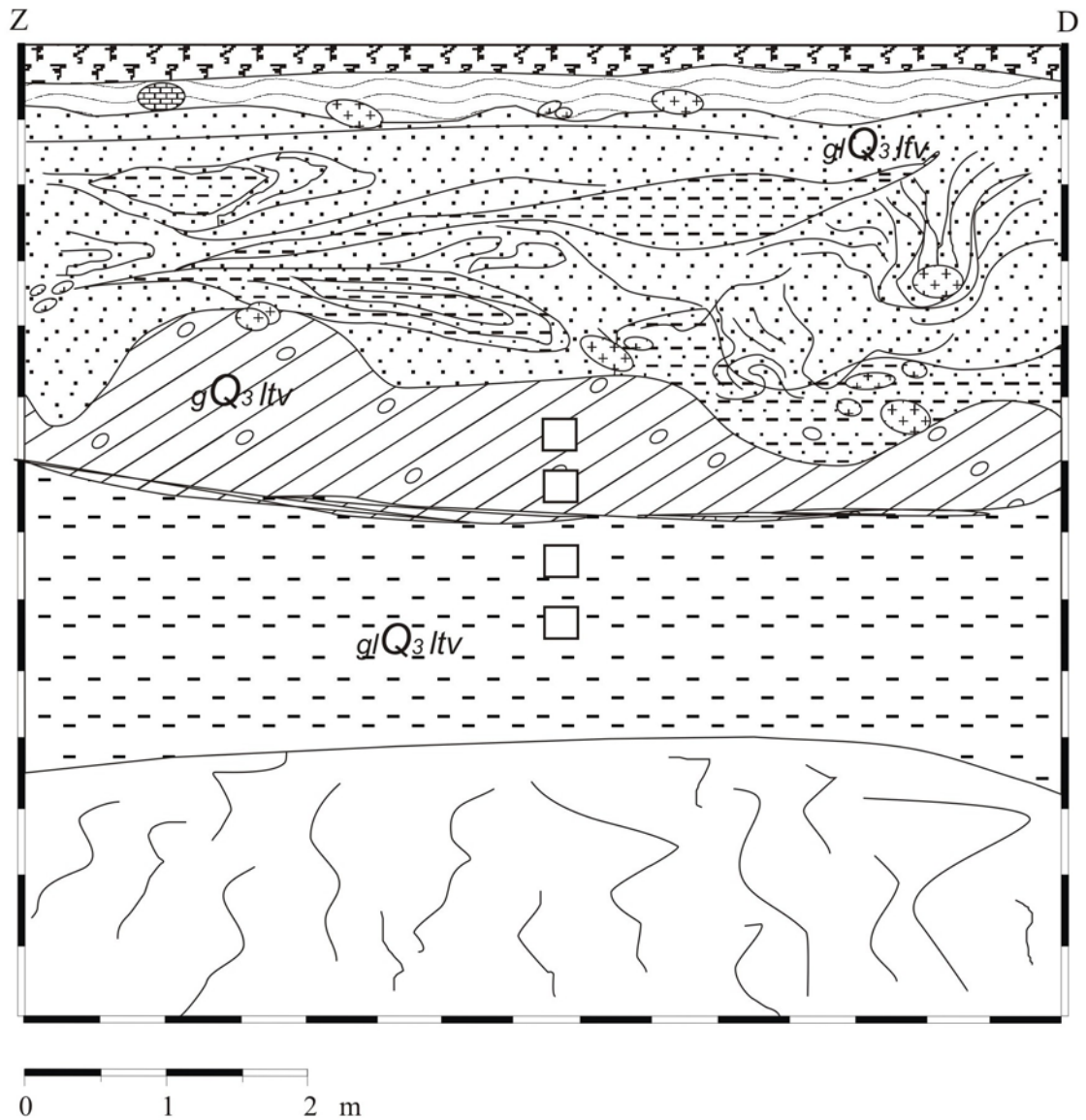


3.3. attēls. Ulmāles pētījuma iecirkņa atrašanās shēma

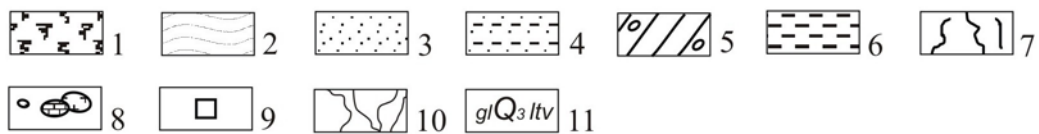
Apzīmējumi: ● – paraugu ievākšanas vieta

Figure 3.3. Scheme of Ulmāle study site dislocation

Legend: ● – sampling site



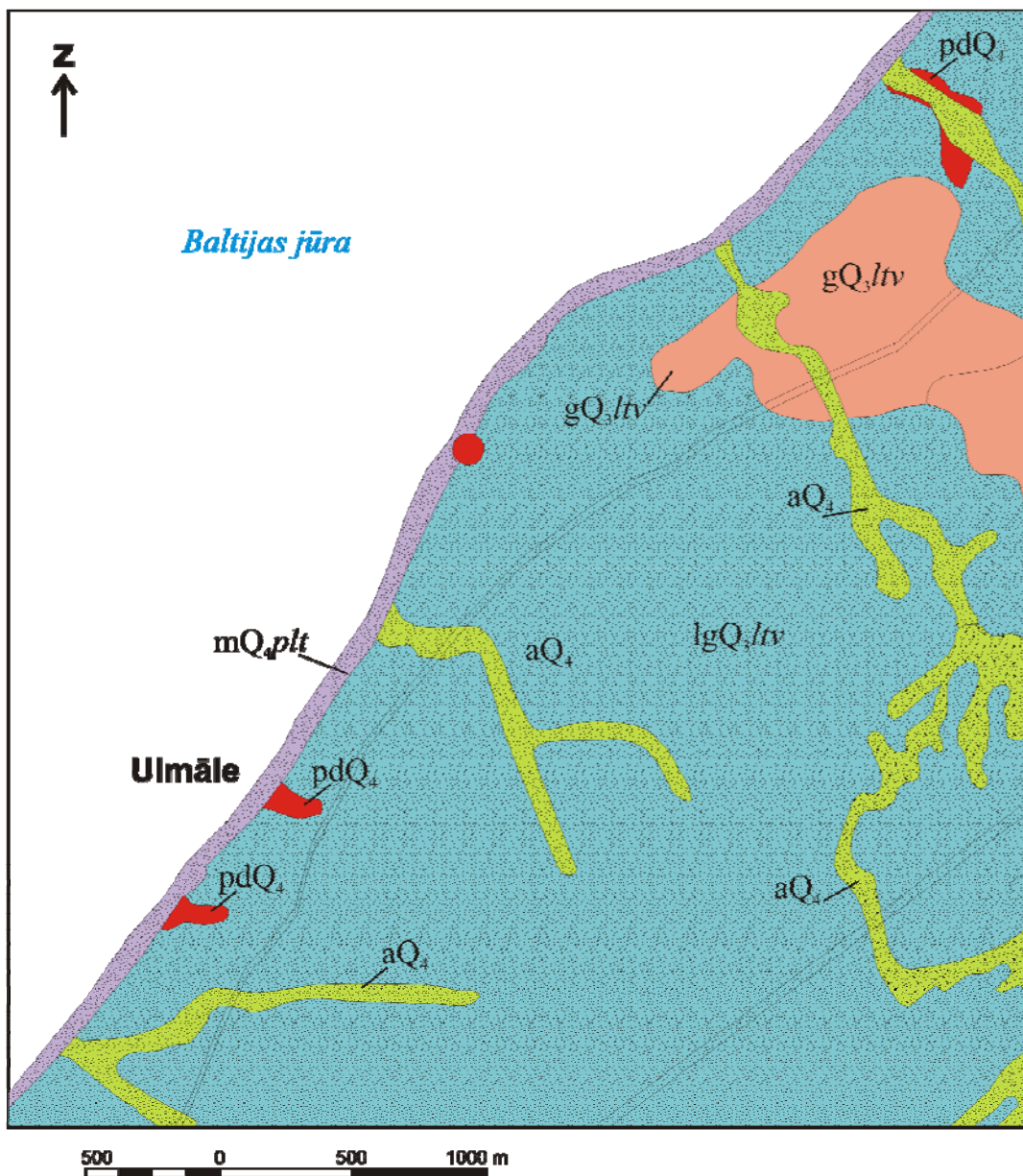
Apzīmējumi:










3.4. attēls. Atsegums Ulmāles pētījuma iecirknī un paraugu noņemšanas vietas
 Apzīmējumi: 1 – augsne; 2 – smalka smilts ar oļu un akmeņu ieslēgumiem; 3 – aleirītiska smalka smilts; 4 – aleirīti ar smalkas smilts piejaukumu; 5 – sablīveta mālaini aleirītiska morēna; 6 – smalki aleirīti; 7 – nobiras; 8 – akmeņi; 9 – parauga noņemšanas vieta; 10 – aleirītiskas smalkas smilts starpslāņi; 11 – nogulumu ģenēze un ģeoloģiskais vecums

Figure 3.4. Outcrop at Ulmāle study site and the sampling places

Legend: 1 – soil; 2 – fine sand with stone and pebble inclusions; 3 – aleiritic fine sand; 4 – aleirites with fine sand admixtures; 5 – compressed clayey aleiritic till; 6 – fine aleirites; 7 – scree; 8 – stones; 9 – sampling place; 10 – aleiritic fine sand midlayers; 11 – genesis and geological age of sediments



APZĪMĒJUMI LEGEND

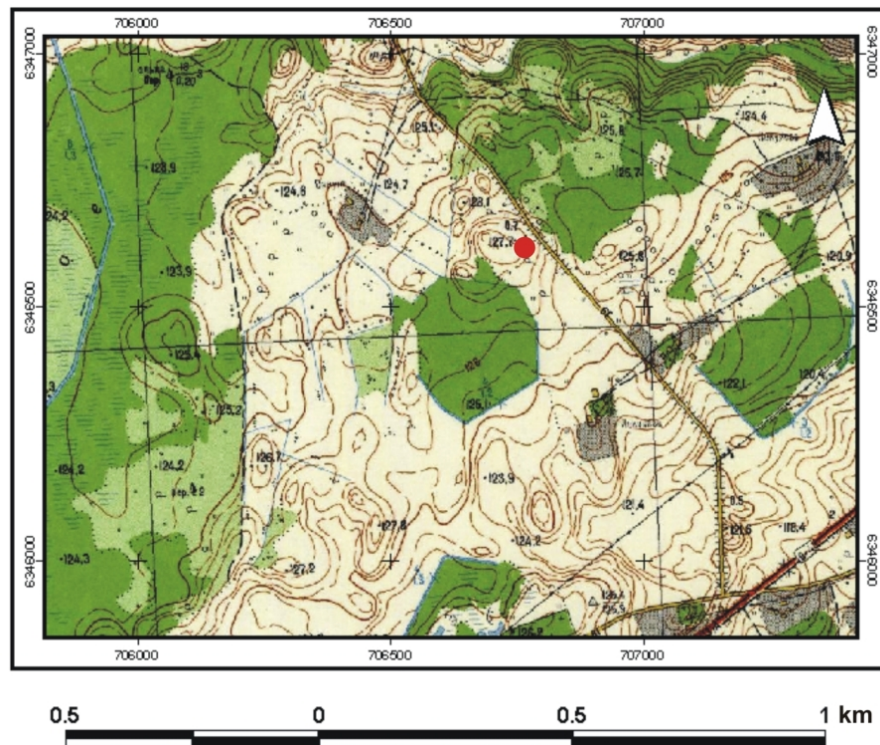
HOLOCĒNS HOLOCENE			
	aQ ₄ Aluvialie nogulumi. Smilts, grants, oļņi, aļirīts Alluvial deposits. Sand, gravel, pebble, silt		Smilts Sand
	mQ ₄ ^{pl} Pēclitorņas jūras nogulumi. Smilts, grants, aļirīts Post-Litorina Sea deposits. Sand, gravel, silt		Smilts ar granti Sand with gravel
AUGŠPLEISTOCĒNS UPPER PLEISTOCENE			
Latvijas svīta Latvia Formation			
	lgQ ₄ , tv Limmoglačiālie nogulumi. Smilts, aļirīts, māls Glaciolacustrine deposits. Sand, silt, clay		Pētījuma vieta Studied site
	gQ ₄ , tv Glaciģēnie nogulumi. Morēnas mālmilts un smilšmāls Glacigene deposits. Till		

3.5. attēls. Pētījuma vieta Ulmāles iecirknī. Kvartārģeoloģiskā karte, pēc Tracevskij *et al.* 1989

Figure 3.5. Sampling place in the Ulmāle study site. Quarternary geological map, according to Tracevskij *et al.* 1989

3.1.2. Kupravas apkārtnes ģeoloģiskās uzbūves raksturojums

Pētāmā teritorija atrodas Viļakas novada Vīksnas un Kupravas pagastu teritorijā Austrumlatvijas zemienes Adzeles pacēlumā 14 km uz ziemeļaustrumiem no Balvu pilsētas. Adzeles pacēluma pamatā atrodas 20–30 m augsts devona iežu virsmas paaugstinājums (Juškevičs, Skrebels 2002), kuru pētītajā teritorijā saposmo Balupes ieleja (3.6. attēls).



3.6. attēls. Kupravas pētījuma iecirkņa atrašanās shēma

Apzīmējumi: ● – paraugu ievākšanas vieta

Figure 3.6. Scheme of Kuprava study site dislocation

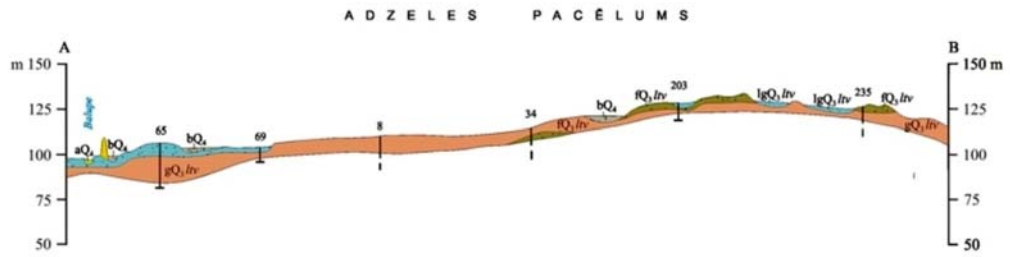
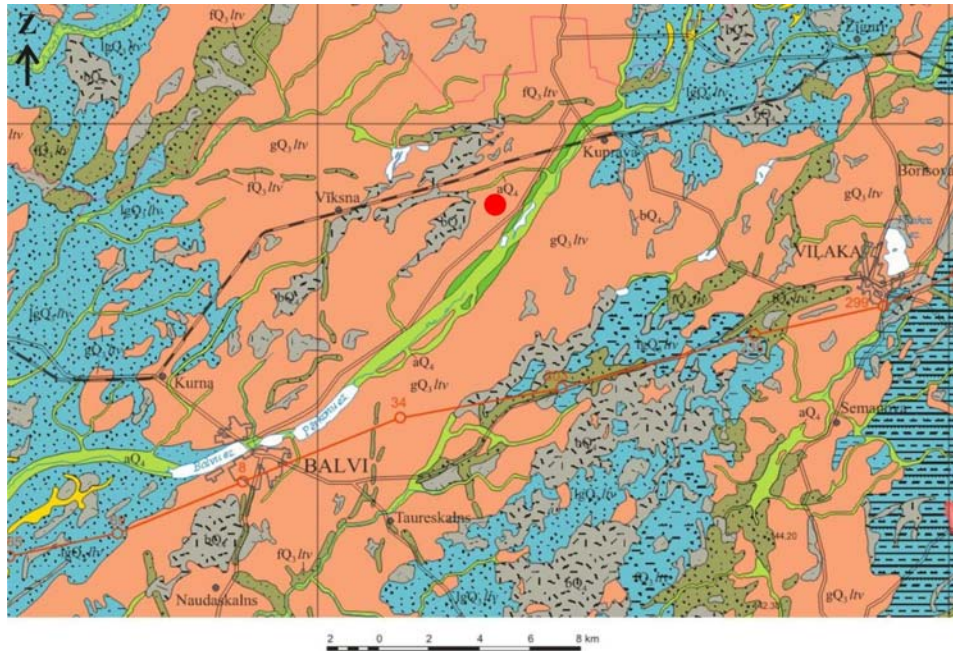
Legend: ● – sampling site

Kvartāra nogulumu maksimālais biezums pētītajā teritorijā ir neliels. Kā liecina kontrolurbumi un rakumi, to biezums nepārsniedz 4 m. Nogulumus veido divas litofācijas: vienu pēdējā apledojuuma glacigēnie nogulumu, kas sastāv no sarkanbrūnas vai brūnas

mālsmilts morēnas ar grants un oļu piejaukumu, virs kuras uzguļ otras litofācijas raksturīgie nogulumu – glaciofluviālie nogulumu – dažādi graudainas smilts un grants vai glaciofluviālās izcelsmes akmeņu bruģis (3.7. attēls).

Vietās, kur aktīvu ledāju kušanas ūdeņu darbības rezultātā glaciģēnie nogulumu ir izskaloti, augšdevona Katlešu svītas mālus un aleirolītus pārsedz tikai glaciofluviālas cilmes akmeņu bruģis, piemēram, Kupravas mālu karjera ziemeļu daļā. Savukārt vietās, kur ledāja kušanas ūdeņu straumes glaciģēnos nogulumus nav skārušas, slāņu kontaktu ar augšdevona Katlešu svītas māliem un aleirolītiem veido iepriekšminētie glaciģēnie nogulumu (3.8. attēls). Vienā no šādām vietām tika ierīkots Kupravas pētījuma iecirknis (3.7. attēls), divos lauka darbu pētījumu periodos 2006. gada janvārī un 2007. gada septembrī izveidojot divus šurfus (3x4x3 m un 1,5x2x3 m).

Kupravas pētījuma iecirknim ir raksturīgas divas litofācijas: pēdējā apledojuuma glaciģēnie nogulumu un zem šiem nogulumiem paguļošie sīkdispersie aleirītiski mālainie nogulumu, kas, pēc V. Sorokina datiem, ir marīnas cilmes un veidojušies augšdevona Katlešu laikposmā seklas jūras baseina piekrastes zonā, jūrai regresējot uz austrumiem (Juškevičs, Skrebels 2002). Pētāmajā teritorijā glaciģēno nogulumu slāņa biezums ir vidēji divi metri (3.8. attēls), uz kuriem izveidojies horizontāli un vertikāli izturēts vidēji 0,5 m biezs augsnes slānis. Savukārt glaciģēno nogulumu kontaktzonā ar pamatiežiem šo slāņu vertikālajā un horizontālajā griezumā redzams nevienmērīgi viļņots kontakts (3.8. attēls). Pamatiežos novērojamas neregulāras deformācijas un šo nogulumu izspiedumu pazīmes (3.8. attēls), kuras veido materiāla ievilkuma tekstūras (3.2. attēls), kas norāda uz materiāla asimilāciju. Deformāciju pazīmes vertikālajā un horizontālajā griezumā virs glaciģēno nogulumu kontaktzonas ar pamatiežiem netika novērotas. Glaciģēnie nogulumu sastāv no tumši sarkanās smilšmāla morēnas (2,5 YR 4/4) ar dažāda rupjuma grants graudu, oļu un akmeņu ieslēgumiem. Griezuma apakšējā daļā zem glaciģēnajiem nogulumiem ieguļ deformēti pamatieži, kurus veido sarkani aleirītiski māli, smilšmāls un gaiši zaļganpelēka aleirītiska smalka smilts.



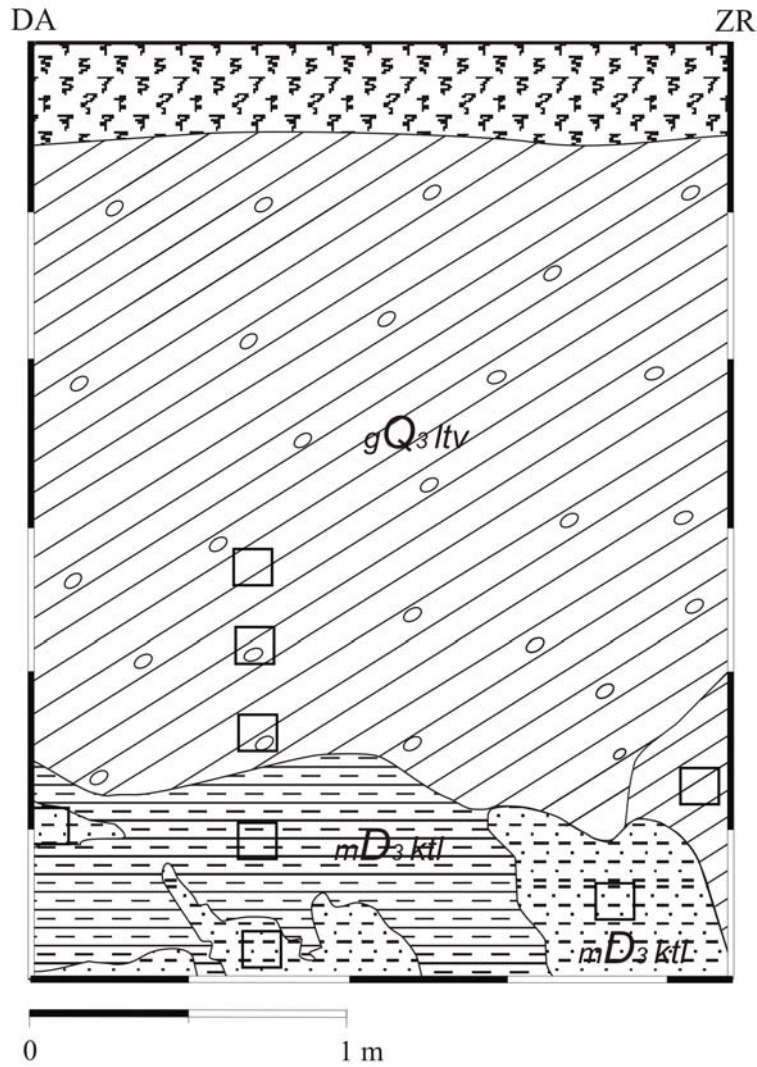
APZĪMĒJUMI LEGEND

HOLOCĒNS HOLOCENE		VIDUSPLEISTOCĒNS MIDDLE PLEISTOCENE	
bQ _{lv}	Purvu nogulumi. Kūdra Mire deposits. Peat	Kurzemes svīta Kurzeme Formation	
lQ _{lv}	Ezeru nogulumu. Smilts, aleirīts, sapropelis, saldūdens kalķiežis Lacustrine deposits. Sand, silt, gyttja, freshwater limestone	lgQ _{lv}	Limnogiāciālie nogulumu. Smilts, aleirīts, māls (tikai griezumos) Glaciolacustrine deposits. Sand, silt, clay (in the sections only)
aQ _{lv}	Aluviālie nogulumu. Smilts, grants, oļājs, aleirīts Alluvial deposits. Sand, gravel, pebble, silt	rQ _{lv}	Fluviogiāciālie nogulumu. Smilts, grants, oļājs (tikai griezumos) Glaciofluvial deposits. Sand, gravel, pebble (in the sections only)
AUGŠPLEISTOCĒNS UPPER PLEISTOCENE		gQ _{lv}	Glaciģēnie nogulumu. Morēnas mālsmilts un smilsmāls (tikai griezumos) Glacigene deposits. Till (in the sections only)
Latvijas svīta Latvian Formation		Lētiņas svīta Lētiņa Formation	
aQ _{lv}	Aluviālie nogulumu. Smilts, grants, oļājs Alluvial deposits. Sand, gravel, pebble	lgQ _{lv}	Limnogiāciālie nogulumu. Smilts, aleirīts, māls (tikai griezumos) Glaciolacustrine deposits. Sand, silt, clay (in the sections only)
vQ _{lv}	Eolie nogulumu. Smilts Eolian deposits. Sand	rQ _{lv}	Fluviogiāciālie nogulumu. Smilts, grants, oļājs (tikai griezumos) Glaciofluvial deposits. Sand, gravel, pebble (in the sections only)
lgQ _{lv}	Limnogiāciālie nogulumu. Smilts, aleirīts, māls Glaciolacustrine deposits. Sand, silt, clay	gQ _{lv}	Glaciģēnie nogulumu. Morēnas mālsmilts un smilsmāls (tikai griezumos) Glacigene deposits. Till (in the sections only)
rQ _{lv}	Fluviogiāciālie nogulumu. Smilts, grants, oļājs Glaciofluvial deposits. Sand, gravel, pebble		Pirmskvartāra ieži Bedrock
gQ _{lv}	Glaciģēnie nogulumu. Morēnas mālsmilts un smilsmāls Glacigene deposits. Till		

	Smilts		a	Stratigrāfisko un ģenētisko vienību robežas: a) konstatētas, b) iespējamās
	Smilts ar granti		b	Boundaries of stratigraphic and genetic units: a) proven, b) supposed
	Smilts ar granti un oļiem			Litoloģisko vienību robežas
	Smilts dūņaina		12	Urbumi un to numuri
	Smilts kūdraina		5 76	Urbumi ģeoloģiskajos griezumos: griezumam plaknē un projektēti uz tiem
	Aleirīts		A B	Ģeoloģiskā griezumam līnija
	Smilts aleirītiska, aleirīts smilšains			Devona iežu atsegumi
	Silt			Pētījuma vieta
	Smilts aleirītiska, aleirīts smilšains			Studied site
	Māls			
	Kūdra			
	Peat			

3.7. attēls. Pētījuma vieta Kupravas iecirknī. Kvartārģeoloģiskā karte un ģeoloģiskais griezumam, pēc Juškevičs *et al.* 1998

Figure 3.7. Sampling place in the Kuprava study site. Quarternary geological map and geological profile, according to Juškevičs *et al.* 1998



Apzīmējumi:



3.8. attēls. Atsegums Kupravas pētījuma iecirknī un paraugu noņemšanas vietas
 Apzīmējumi: 1 – augsne; 2 – smilšmāla morēna; 3 – aleirītiska smalka smiltis; 4 – smilšmāls; 5 – aleirītiski māli; 6 – parauga noņemšanas vieta; 7 – nogulumu ģenēze un ģeoloģiskais vecums

Figure 3.8. Outcrop at Kuprava study site and the sampling places

Legend: 1 – soil; 2 – loamy till; 3 – aleuritic fine sand; 4 – loam; 5 – aleuritic clay; 6 – sampling place; 7 – genesis and geological age of sediments

3.2. Laboratorijas darbu pētījumu metodika

Illīts ir viens no izplatītākajiem mālu minerāliem. Tas sastopams dažādās sedimentācijas vidēs, tāpēc tā izdalīšanai nepieciešama īpaša metodika. Iepriekš veiktie eksperimenti parādīja (Lüse *et al.* 2008^a), ka atsevišķi risinājumi paraugu sagatavošanas gaitā ir nepietiekami un ir izstrādājama kompleksa pieeja. To apstiprināja pirmie mēģinājumi izdalīt ar illītu bagātās frakcijas un uzņemt XRD spektrus – eksperimentālajos pētījumos iegūtie XRD spektri bija nepārskatāmi, jo analizējamie fāžu maksimumi bija ar zemu intensitāti.

Eksperimentu gaitā noskaidrots, ka ievērojama daļa paraugu, pat frakcijas ar daļiņu izmēru zem 1 μm , satur primāro minerālu fāzes un karbonātus, kas sekmēja koagulācijas procesu paraugu fracionēšanas gaitā. Parasti koagulācijas vai flokulācijas procesu mazināšanai izmanto dažādus ķīmiskos reaģentus, piemēram, nātrija metaheksafosfātu, bet disertācijas autores pieredze rāda, ka mālu minerālu struktūru pētījumos, īpaši frakcijās mazākās par 1 μm , jāizvairās no to lietošanas. Papildus veiktie eksperimenti parādīja, ka ķīmiskie reaģenti pat nelielā koncentrācijā ietekmē XRD spektru izšķirtspēju. Tāpēc vajadzēja izstrādāt illīta struktūranalīzei piemērotu pētījumu metodiku un aprobēt to Latvijas mālaino nogulumu pētījumiem. Illīta politipu pētījumiem nepieciešamo reprezentatīvo paraugu sagatavošana aprakstīta šīs nodaļas apakšnodaļās, sniedzot sīkāku izklāstu gan par nogulumu fracionēšanu, gan par darbu ar rentgenstaru pulverdifrakcijas metodi.

3.2.1. Mālu frakciju iegūšana

Parasti mālaino paraugu fracionēšanai izmanto dažādus ķīmiskos reaģentus, kas novērš paraugos esošo karbonātu vai organiskās vielas izraisītu flokulāciju vai koagulāciju. Tomēr pētījuma uzdevumu veikšanai – analizēt nevis mālu frakciju kvantitatīvo daudzumu attiecībā pret kopējo parauga granulometrisko sastāvu, bet gan frakcijās esošās minerālās fāzes kvantitatīvo daudzumu un illīta politipu attiecību, līdz šim lietotās fracionēšanas metodes nesniedza vēlamos rezultātus. Ierobežojumus ķīmisko reaģentu izmantošanai rada gan to ietekme uz jauktslāņu mālu minerāliem, gan fāžu kvantitatīvā daudzuma attiecībām. Tādēļ tika veikta pētāmo paraugu dekantēšanas eksperimentu sērija, izmantojot dažādas

līdz šim līdzīgos pētījumos lietotās metodes, lai noteiktu dažādu ķīmisko reaģentu ietekmi uz mālu minerālu struktūrām un XRD datiem.

Frakcionēšanas eksperimentiem tika atlasīti „problemātiskie” paraugi ar augstu karbonātu un primāro fāžu piejaukumu. Gaissausos paraugus, maisot un kvartējot, izsijāja caur 125 µm sietu, iegūstot frakcionēšanai nepieciešamo vidējā parauga daudzumu (50 g). Viss iegūtā parauga daudzums tika kvantitatīvi pārņemts viena litra vārglāzē un apliets ar 800 ml dejonizēta ūdens. Šādi tika sagatavoti paraugi katram eksperimentam, kuru gaitā paraugu frakcionēšanai izmantoja dažādus dispersantus: 0,4 vai 4% (NaPO₃)₆, vai amonjaka ūdens šķīdumus, nosakot šo dispersantu ietekmi uz XRD spektru kvalitāti (4.1 nodaļa). Vienā no eksperimentiem dispersanta vietā paraugus trīs reizes skaloja ar dejonizētu ūdeni. Karbonāti un organiskās vielas kā piemaisījumi traucē paraugu frakcionēšanā. Tāpēc pirms paraugu trīskāršas skalošanas un frakcionēšanas veikta karbonātu šķīdināšana, vienā variantā šim nolūkam izmantojot ledus etiķskābi, bet otrā – sālsskābi. Līdzīgi pārbaudīta arī paraugos esošo organisko vielu šķīdināšana, vienā variantā oksidēšanu veicot ar ūdeņraža peroksīdu (Burt 1996), bet otrā – ar nātrija persulfātu (Meier, Menegatti 1997).

3.1. tabula. Frakcionēšanas eksperimentos izmantoto ķīmisko reaģentu secība

Table 3.1. Chemical agent sequence used in fractionation experiments

Eksperimenta Nr.	Karbonātu šķīdināšana		Organiskās vielas šķīdināšana		Paraugu disperģēšana			
	HCl	C ₂ H ₄ O ₂	H ₂ O ₂	Na ₂ S ₂ O ₈	0,4% (NaPO ₃) ₆	4% (NaPO ₃) ₆	NH ₄ OH	Trīskārša skalošana ar H ₂ O
1					X			
2						X		
3							X	
4								X
5	X				X			
6	X		X		X			
7	X							
8		X			X			
9			X		X			
10				X	X			
11			X		X			

Paraugi sadalīti > 125, 125–63, 63–16, 16–2, < 2, < 1, < 0,4, < 0,2 μm frakcijās, izmantojot dekantēšanas metodi, tā iegūstot pētāmās mālu frakcijas (< 2, < 1, < 0,4, < 0,2 μm). Frakcijas zem 0,4 un < 0,2 μm iegūtas, paraugus centrifugējot, nepieciešamos darba parametrus (centrifugēšanas ātrumu un ilgumu) aprēķinot pēc Stoksa vienādojuma (Poppe *et al.* 2001).

Frakcionēšanas eksperimentos iegūto frakciju izmēri salīdzināti ar lāzergranulometrijas rezultātiem (iekārta *AnalasYTE 22*). Pēc tam uzņemtas rentgenogrammas neteksturētiem < 1 μm frakciju paraugiem. Iegūtie XRD rezultāti ar ķīmiskajiem reaģentiem apstrādātajām frakcijām salīdzināti ar dejonizētā ūdenī trīskārtīgi skalotu paraugu rezultātiem.

Frakcionēšanas eksperimentu organizācija

Eksperimenti veikti Latvijas Lauksaimniecības Universitātes Lauksaimniecības fakultātes Augsnes un augu zinātņu institūta zinātniskajā laboratorijā 2006. gada decembrī, 2007. gada janvārī un 2008. gadā – no februāra līdz maijam, asistējot laboratorijas vecākajām laborantēm I. Rižakovai un D. Grantai.

Nepieciešamā aparatūra frakcionēšanas eksperimentu veikšanai: svāri ar precizitāti 0,01 g, ultraskaņas vanna, centrifūga (HERMLE Z 513) ar 30 stobriņiem; viena stobriņa tilpums – 50 ml, žāvējamais skapis.

Aprēķini nepieciešamo reaģentu pagatavošanai veikti atbilstoši līdzīgos zinātniskajos pētījumos izmantotajai metodikai (Burt 1996).

3.2.1.1. Mālaino nogulumu paraugu frakcionēšana, izmantojot 4% (NaPO₃)₆ ūdens šķīdumu

Šajos eksperimentos mālaino nogulumu paraugu frakcionēšana veikta pēc R. Burta (Burt 1996) detalizēti aprakstītās metodikas, izmantojot 4% (NaPO₃)₆ ūdens šķīdumu. Frakcionēšanas darba gaita notika šādi:

- 1) nosver 50 g gaissausa frakcionēšanai paredzētā analizējamā parauga ar precizitāti 0,01 g;

- 2) parauga iesvaru izsijā caur sietu ar acu izmēru 2 mm;
- 3) izsijāto paraugu kvantitatīvi pārnes 500 ml vārglāzē, aplejot ar 450 ml dejonizēta ūdens un uzduļķo ar stikla nūjiņu; Uz vārglāzes ārpuses uz leju no suspensijas virsmas nomēra 5 cm atzīmi un ar marķieri to atzīmē;
- 4) parauga suspensijai ūdenī, to vienmērīgi maisot ar stikla nūjiņu, pievieno 50 ml 4% nātrija heksametafosfāta (NaPO_3)₆ ūdens šķīduma. Pēc šķīduma pievienošanas suspensiju atkārtoti uzduļķo;
- 5) lai paraugu disperģētu, vārglāzi ar parauga ūdens suspensiju uz 5 min ievieto ultraskaņas vannā (300 W), 5 min pēc apstrādes ar ultraskaņu paraugu atkārtoti uzduļķo ar stikla nūjiņu un atstāj nostādināties uz laiku, kas atkarīgs no iegūstamo frakciju lieluma un aprēķināts pēc L. Stoksa formulas (Tucker 1988):

$$v = 2ga^2(d_1 - d_2) / 9\mu, (2)$$

kur v – daļiņu grimšanas ātrums (m/s); g – gravitācijas spēka konstante; a – lodes rādiuss (cm); d_1 – daļiņu blīvums (g/cm^3); d_2 – ūdens jeb šķīduma vidējais sedimentācijas blīvums (g/cm^3); μ – blīvums (g/cm^3);

- 6) pēc noteiktā laika, ievietojot izliektu stikla caurulīti 5 cm dziļumā no suspensijas virsmas, uzmanīgi, nesaduļķojot pārējo masu, dekantē suspensiju, kas satur parauga daļiņas ar frakciju izmēriem $< 2 \mu\text{m}$, un iepilda viena litra vārglāzē;
- 7) pēc dekantēšanas atlikušajam vārglāzes saturam pielej dejonizētu ūdeni līdz 500 ml atzīmei. Paraugu atkārtoti uzduļķo, atstājot uz daļiņu sedimentācijai aprēķināto laiku atkārtotai frakcijas ar daļiņu izmēriem $< 2 \mu\text{m}$ iegūšanai. Procesu atkārtoti līdz visas mālainās frakcijas no parauga ir dekantētas, uz ko norāda suspensijas caurspīdīgums, vai tiek savākts viens litrs suspensijas ar daļiņu izmēriem $< 2 \mu\text{m}$;
- 8) pēc iepriekš noteiktā laika (Tucker 1988) tāpat kā iepriekš – uzmanīgi un nesaduļķojot, 5 cm dziļumā no suspensijas ar daļiņu izmēriem $< 2 \mu\text{m}$ virsmas tiek dekantēta suspensija, kas satur parauga daļiņas ar frakciju izmēriem $< 1 \mu\text{m}$;
- 9) parauga frakciju sauso fāzi iespējams iegūt divos veidos:
 - a) suspensija $< 2 \mu\text{m}$ un $< 1 \mu\text{m}$ tiek salieta numurētos Petrī trauciņos un atstāta žūšanai istabas temperatūrā. Kad suspensija ir izžuvusi līdz gaissausam stāvoklim, paraugu nokasa ar paraugstikliņa vai žilettes palīdzību, nosver uz analītiskajiem svariem, ieber noslēdzamā polietilēna maisiņā un ievieto eksikatorā līdz tālākajai paraugu analīzei;

- b) iegūtās suspensijas $< 2 \mu\text{m}$ un $< 1 \mu\text{m}$ pārnes atsevišķos centrifūgas stobriņos, pēc centrifugēšanas lieko šķidrumu dekantējot;

Centrifugēšanas laiks un apgriezienu skaits tiek aprēķināts pēc formulas (Poppe *et al.* 2001):

$$T=9\eta \ln (R2/R1)/8\pi^2 N^2 r^2 (\rho-\rho_o)+2(ta+td)/3 \quad (3)$$

kur T – kopējais laiks (s); η – ūdens viskozitāte; $R2$ – sākotnējais attālums no rotācijas ass (cm); $R1$ – beigu attālums no rotācijas ass (cm); N – apgriezienu skaits sekundē; r – daļiņu rādiuss (cm); ρ – daļiņu blīvums (g/cm^3); ρ_o – dekantētā šķidruma blīvums (g/cm^3); ta – paātrinājuma laiks (s), td – ātruma samazināšanās laiks (s).

Pēc ūdens noliešanas ar nelielu ūdens strūklu centrifugētais paraugs stobriņos tiek pārnesti Petri trauciņos un atstāts žūšanai vai ievietots žāvējamajā skapī $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Kad suspensija ir izžuvusi līdz gaissausam stāvoklim, paraugu savāc, sver un uzglabā tāpat kā a) variantā;

- 10) suspensijas frakciju ar daļiņu diametru no 2 mm līdz $2 \mu\text{m}$, kas atlicis pēc mālaino daļiņu dekantēšanas, skalina caur sietu ar acu izmēru $63 \mu\text{m}$, tā atdalot smilšu un aleirītu frakcijas;
- 11) aleirītus frakcionē, izmantojot iepriekš 5. un 6. punktā aprakstīto dekantēšanas metodi, turpretī smilšu frakcijām izmanto sietu metodi (Burt 1996).

3.2.1.2. Mālaino nogulumu paraugu frakcionēšana, izmantojot 0,4% $(\text{NaPO}_3)_6$ ūdens šķīdumu

Šajos eksperimentos mālaino nogulumu paraugu frakcionēšana veikta pēc R. Burtas (Burt 1996) metodikas. Darba gaita, izņemot 4. punktu, ir analoga 3.2.1.1. metodē aprakstītajai. Šajā gadījumā suspensijai 4% šķīduma vietā tiek pievienoti 50 ml 0,4% nātrija heksametafosfāta $(\text{NaPO}_3)_6$ ūdens šķīduma. Pievienojot šķīdumu, suspensiju uzduļķo, un tālāk vadās pēc iepriekš aprakstītās darba gaitas.

3.2.1.3. Mālaino nogulumu paraugu frakcionēšana pēc karbonātu šķīdināšanas etiķskābē

Ekspērimētos karbonātu izšķīdināšanai mālaino nogulumu paraugos izmantota ledus etiķskābe, un paraugu frakcionēšana veikta pēc L. Popes (Poppe *et al.* 2001) detalizēti aprakstītās metodikas.

Frakcionēšanas gaita:

- 1) nosver 50 g gaissausa frakcionēšanai paredzētā analizējamā parauga ar precizitāti 0,01 g;
- 2) parauga iesvaru izsijā caur sietu ar acu izmēru 2 mm;
- 3) izsijāto paraugu kvantitatīvi pārnes 500 ml vārglāzē, aplejot ar 250 ml dejonizēta ūdens un uzduļķo ar stikla nūjiņu;
- 4) parauga suspensijai, vienmērīgi maisot ar stikla nūjiņu, pievieno 75 ml etiķskābes ūdens šķīdumu attiecībā 1:4. Pievienojot šķīdumu, suspensiju uzduļķo;
- 5) Uz vārglāzes ārpusi uz leju no suspensijas virsmas nomēra 5 cm atzīmi un ar marķieri to atzīmē;
- 6) paraugu 12 stundas silda 55–60 °C temperatūrā. Ja pēc 12 stundām vēl ir novērojama ogļskābās gāzes (CO₂) izdalīšanās, tad sildīšanu turpina tik ilgi, kamēr tā beidz izdalīties;
- 7) ar pH–metru nosaka analizējamās vides pH. Ja vide ir bāziska, tad skābe ir izreaģējusi un var sākt parauga skalošanu. Paraugs jāskalo, lai atbrīvotos no Ca²⁺ joniem, kas radušies, šķīstot karbonātiem;
- 8) paraugu vairākkārtīgi skalo centrifugējot. Pēc katras centrifugēšanas nolej supernatantu. Stobriņos palikusī minerālā fāze tiek uzduļķota ar destilētu ūdeni. Skalošanas procesu pārtrauc, kad pie iepriekš aprēķinātā rotora apgriezīenu skaita un laika, ūdens šķīdums kļuvis duļķains;
- 9) paraugu tālākā frakcionēšana veikta saskaņā ar 3.2.1.1. apakšnodaļā aprakstītajām darbībām (skatīt 5.–11. punktu).

3.2.1.4. Mālaino nogulumu paraugu frakcionēšana, izmantojot NH₄OH

Mālaino nogulumu paraugu frakcionēšana, izmantojot NH₄OH, pētījumā tika veikta, sekojot R. Burta (Burt 1996) detalizēti aprakstītajai metodikai. Darba gaita, izņemot 4. punktu, ir analoga 3.2.1.1. apakšnodaļā aprakstītajai. Šajā gadījumā suspensijai 4% nātrija heksametafosfāta (NaPO₃)₆ ūdens šķīduma vietā vienmērīgi maisot ar stikla nūjiņu, tiek pievienots 0,24 ml koncentrēta NH₄OH šķīduma. Pievienojot šķīdumu, suspensiju uzduļķo, un tālāk vadās pēc iepriekš aprakstītās darba gaitas.

3.2.1.5. Mālaino nogulumu paraugu frakcionēšana, vairākkārtīgi skalojot ar dejonizētu ūdeni

Pētījuma eksperimentos mālaino nogulumu paraugu frakcionēšana, izmantojot vairākkārtīgu skalošanu ar dejonizētu ūdeni, veikta pēc R. Burta (Burt 1996) metodikas. Darba gaita, izņemot 4. punktu, ir analoga 3.2.1.1. apakšnodaļā aprakstītajai. Minētās nodaļas 3. punktā iegūto mālaino nogulumu ūdens suspensiju pārnes centrifūgas stobriņos. Centrifugējot noteikto laiku pie iepriekš aprēķinātā rotora apgriezību skaita, no parauga tiek izskalota koloidālā fāze ar daļiņu diametru zem 100 nm, kas frakcionēšanas laikā var veicināt koagulācijas un flokulācijas procesus. Skalošanu atkārto vairākkārtīgi. Stobriņos palikusī minerālā fāze tiek atšķaidīta ar destilētu ūdeni. Skalošanu pārtrauc, kad pie iepriekš noteiktā un izmantotā rotora apgriezību skaita un laika ūdens šķīdums kļūst dzidrs. Dekantēto koloidālo fāzi pēc izžāvēšanas var izmantot tālākajai analīzei, piemēram, ar XRD vai SEM metodēm.

Paraugu tālākā frakcionēšana veikta saskaņā ar 3.2.1.1. apakšnodaļā aprakstītajām darbībām (skatīt 5.–11. punktu).

3.2.1.6. Karbonātu šķīdināšana mālaino nogulumu paraugos, izmantojot sālsskābi un šo paraugu frakcionēšana

Pētījuma eksperimentos karbonātu šķīdināšana mālaino nogulumu paraugos, izmantojot sālsskābi, un šo paraugu frakcionēšana izpildīta pēc R. Burta (Burt 1996) metodikas. Darba gaita, izņemot 3. un 4. punktu, analogā 3.2.1.3. metodē aprakstītajai. Šajā gadījumā 5 gramus no izsijātā parauga pārlej ar 15% HCl, ar kalcimetru nosakot kopējo karbonātu saturu paraugā. Pēc kopējā karbonātu daudzuma aprēķina nepieciešamo HCl koncentrāciju tālākajai karbonātu šķīdināšanai. Izsijātais paraugs tiek kvantitatīvi pārņemts 500 ml vārglāzē, apliets ar 250 ml dejonizēta ūdens un uzduļķots. Vienmērīgi maisot, suspensijai vārglāzē pievieno 100 ml iepriekš aprēķinātās koncentrācijas sālsskābes šķīdumu un suspensiju uzduļķo. Tālāk vadās pēc 3.2.1.3. apakšnodaļā 5. punktā aprakstītās darba gaitas. Pēc 3.2.1.3. apakšnodaļā 8. punktā aprakstītās centrifugēšanas iegūtā parauga suspensija tiek sadalīta divās vienādās daļās. Vienai daļai pievieno 50 ml 0,4% nātrija heksametafosfāta (NaPO_3)₆ ūdens šķīdumu un suspensiju uzduļķo. Abu paraugu tālāka frakcionēšana tiek veikta saskaņā ar 3.2.1.1. metodē aprakstītajām darbībām (skatīt 5.–11. punktu).

3.2.1.7. Organisko vielu oksidēšana ar nātrija persulfātu

Organisko vielu apstrāde ar nātrija persulfātu veikta pēc L. Meijera (Meier, Menegatti 1997) metodikas. Tālāk aprakstīta eksperimenta darba gaita:

- 1) mālu paraugu, kurā organiskās vielas ir < 5%, 200 mg ar precizitāti 0,0001 g pārnes 500 ml vārglāzē un, apstrādājot ar ultraskaņu, disperģē 70 ml dejonizēta ūdens;
- 2) maisot pievieno nātrija persulfātu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) un nātrija hidrogēnkarbonāta (NaHCO_3) buferu (3 moli NaHCO_3 /mols $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), pēc tam ar dejonizētu ūdeni uzpilda līdz 150 ml tilpumam. Masas attiecības g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /g māli 1:1;
- 3) ar pH-metru izmēra šķīduma pH un šķīdumu ievieto termostatā 80 °C. Eksperimenta laikā kontrolē vides pH. Reakcijas gaitu ļauj novērtēt arī organiskās vielas saturošo mālu suspensijas krāsa;

- 4) reakciju pārtrauc, kad vides pH pazeminās zem 5 vai kad vairs nenovēro tālāku suspensijas atkrāsošanos;
- 5) maisījumu atdzesē un centrifugē. Supernatantu (virsējo šķīdumu) aizvāc, uzmanīgi nolejot. Mālus vairākas reizes mazgā ar 70 ml dejonizēta ūdens, kamēr tie ir pilnīgi disperģēti;
- 6) disperģētajiem māliem pievieno dažus pilienus 10% kalcija hlorīda (CaCl_2) šķīduma, lai flokulētu mālus, un mazgāšanu atkārto līdz pilnīgai (SO_4^{2-}) sulfātjonu aizvākšanai;
- 7) sulfātjonu aizvākšanu kontrolē, supernatantam pievienojot dažus pilienus 1 M bārija hlorīda (BaCl_2);
- 8) nelielo karbonātu daudzumu (praktiski karbonātu zīmes), kas veidojas apstrādes procesā, aizvāc, 50 ml ūdens disperģētam mālu paraugam pievienojot 50 ml 0,01 M sālsskābes;
- 9) pēc karbonātu noārdīšanas paraugu 5 reizes mazgā ar dejonizētu ūdeni, kamēr sasniedz neitrālu vides pH;
- 10) paraugu tālākā fracionēšana veikta saskaņā ar 3.2.1.1. metodē aprakstītajām darbībām (skatīt 9.–11. punktu);

Eksperimentā izmantotā aparatūra: svāri ar precizitāti 0,0001 g, ultraskaņas vanna, centrifūga (HERMLE Z 513) ar 30 stobriņiem, viena stobriņa tilpums 50 ml, žāvējamais skapis, plītiņa, termostats, pH-metrs;

Teorētiskie aprēķini nepieciešamo reaģentu pagatavošanai. Teorētiski nepieciešamais $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ daudzums aprēķināts pēc L. Meijera metodes (Meier 1997);

Lai izvairītos no nātrija persulfāta sadalīšanās, visi eksperimenti molmasu attiecības daudzuma noteikšanai tika veikti $80\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā. Šī paša iemesla dēļ oksidētāja un bufera maisījumu mālu suspensijai pievieno pakāpeniski pa pilienam visa eksperimenta laikā.

3.2.1.8. Organisko vielu oksidēšana ar ūdeņraža pārskābi

Pētījuma eksperimentos organiskās vielas šķīdināšana ar ūdeņraža pārskābi veikta, sekojot L. Popes (Poppe *et al.* 2001) detalizēti aprakstītajai metodikai. Tālāk iztirzāta pētījuma darba gaita:

- 1) Uz analītiskajiem svāriem nosver 50 g gaissausu frakcionēšanai paredzēto analizējamo paraugu ar precizitāti 0,01 g;
- 2) Parauga iesvaru izsijā caur sietu ar acu izmēru 2 mm;
- 3) Izsijāto paraugu kvantitatīvi pārnes 500 ml vārglāzē, pārlejot ar 6% H₂O₂;
- 4) Paraugs atstāts uz 12 h; ja vēl pēc tam novērojama CO₂ gāzes burbulīšu izdalīšanās, tad 6% H₂O₂ pievienošanu atkārto tik ilgi, kamēr gāze vairs neizdalās;
- 5) Ar pH-metru noteikts vides pH; ja vide bāziska, tad ūdeņraža pārskābe ir izreaģējusi, un var sākt paraugu skalošanu. Paraugu skalošanu veic 3 līdz 5 reizes, lai atbrīvotos no oksidētā materiāla;
- 6) Paraugi skaloti, izmantojot centrifugēšanas metodi. Pēc katras centrifugēšanas tiek noliets supernatants. Stobriņos palikusī minerālā fāze atšķaidīta ar destilētu ūdeni. Skalošanas process tiek pārtraukts, kad pie iepriekš izmantotā un noteiktā rotora apgriezību skaita un laika ūdens šķīdums kļuvis duļķains;
- 7) Paraugu tālākā frakcionēšana veikta saskaņā ar 3.2.1.1. metodē aprakstītajām darbībām (skatīt 9.–11. punktu).

Paraugos kopējais organiskās vielas daudzums noteikts, izmantojot kopējā organiskā oglekļa noteikšanas metodi un tas nepārsniedza 0,5% no parauga kopējās masas.

3.2.2. Rentgenstaru pulverdifrakcijas analīzes metode

Rentgenstaru pulverdifrakcijas (XRD) analīze ir viena no pamatmetodēm mālaino nogulumu kvalitatīvajai, puskvantitatīvajai un kvantitatīvajai analīzei un mālu minerālu polimorfisma noteikšanai (Šrodon *et al.* 2001), tādēļ tā izmantota mālu minerālu struktūru pētījumiem arī disertācijā.

Kā minēts iepriekš (2.1. nodaļa), Latvijā līdz šim nav veikti padziļināti mālu minerālu struktūru pētījumi, kas arī izskaidro tehniskā aprīkojuma nepiemērotību un eksperimentālās bāzes trūkumu mālu mineraloģijas pētniecības jomā. Tādēļ īstenoti dažādi XRD eksperimenti, izmantojot atšķirīgus difraktometrus, meklējot optimālos spektru uzņemšanas parametrus, kā arī attīstot paraugu sagatavošanas tehniku un apgūstot datu interpretācijas metodiku illīta politipu pētījumiem Latvijas mālainajos nogumos.

XRD spektru uzņemšana veikta divos posmos: Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta segnetoelektriķu laboratorijā Dr. phys. A. Mišņeva vadībā no 2006. gada

decembra līdz 2008. gada janvārim un Rīgas Tehniskās universitātes rentgenstaru difrakcijas laboratorijā Mg. sc. ing. A. Stundas vadībā no 2008. gada janvāra līdz oktobrim. Metodiskie ieteikumi par iegūstamo spektru kvalitāti un fāžu kvantitatīvās analīzes metodēm saņemti 2008. gada martā Tartu Universitātes Ģeoloģijas nodaļā pie Dr. geol. K. Kirsimae. Salīdzinošā XRD datu kvantitatīvā apstrāde veikta četriem frakcionētiem mālaino nogulumu paraugiem (16–2, < 2, < 1 μm frakcijas) ar SiroQuant programmatūru Dr. geol. K. Kirsimae vadībā. QUANTO programmatūra un XRD kvantitatīvo datu apstrāde apgūta Organiskās sintēzes institūtā no 2006. gada decembra līdz 2008. gada janvārim Dr. phys. A. Mišņeva vadībā.

Mālu minerālu niecīgo izmēru un plākšņainās struktūras dēļ to maksimumiem neteksturēto paraugu rentgenogrammās ir maza intensitāte, kas apgrūtina XRD spektra analīzi. Tādēļ eksperimenti veikti ar dažādi frakcionētiem, teksturētiem un neteksturētiem mālaino nogulumu paraugiem, mainot rentgenstaru pulverdifrakcijas uzņemšanas parametrus, lai iegūtu pēc iespējas intensīvākus mālaino nogulumu nebazālo refleksu maksimumus un līdz ar to – kvalitatīvākus spektrus minerālo fāžu kvantitatīvajai analīzei (4.2 nodaļa).

3.2.3. Paraugu sagatavošana XRD analīzei

Rentgenstaru pulverdifrakcijas analīzes rezultātu interpretācija māliem ir sarežģīta, jo šajos nogulumos starp mālu minerāliem sastopami arī citu fāžu piejaukumi (Plancon, Drits 2000). Datus par primāro minerālu piejaukumu un to daudzveidību mālu frakcijā snieguši vairāki pētnieki (Ehrmann *et al.* 2007; Laird *et al.* 2008; Uysal *et al.* 2006).

Analīzes komplikētību nosaka arī mālu minerālu niecīgie izmēri un plākšņainā struktūra, *cis*-vakanto un *trans*-vakanto struktūru nesakārtotību veidi, jo īpaši illītiem un smektītiem (Sainz-Diaz *et al.* 2001), tāpēc to maksimumi neteksturētu paraugu rentgenogrammās ir ar zemu intensitāti un var pārklāties ar citu fāžu maksimumiem, apgrūtinot kvalitatīvu datu iegūšanu un interpretāciju.

Identificējot illītu ar XRD, var pieļaut kļūdas, piemēram, uzņemot illīta XRD ainas gaissausajiem teksturētajiem un etilēnglikolētajiem paraugiem, daļiņu orientācijai vajadzētu būt ideālai. Tādēļ nepieciešams precīzi sagatavot analizējamus paraugus. Autores eksperimenti veikti ar dažādi frakcionētiem, teksturētiem un neteksturētiem

mālaino nogulumu paraugiem, izmantojot atšķirīgas rentgenstaru pulverdifrakcijas iekārtas un uzņemšanas parametrus (4.2 nodaļa). Neteksturētajiem paraugiem veikta illīta nebazālo refleksu diagnostika, kā arī noteikts paraugu minerālo fāžu kvantitatīvais daudzums (4.3 un 4.5 nodaļa).

Teksturētie mālu minerālu paraugi $< 2 \mu\text{m}$ sagatavoti, parauga suspensiju ūdenī iztvaicējot uz parauga turētāja (Tucker 1988), tā ļaujot paraugā esošajiem mālu minerāliem brīvi orientēties garākās ass virzienā paralēli parauga turētāja virsmai.

Neteksturētos paraugus, kuros dominē mālu minerāli, ir sarežģīti iegūt, jo tiem ir tendence savstarpēji orientēties mālu minerālu kristāliskās uzbūves dēļ. Lai iegūtu maksimāli neteksturētus paraugus ar izteiktiem nebazālajiem mālu minerālu refleksiem XRD spektros, paraugus saberžot korunda pietā līdz miltu konsistencei, lietoti vairāki to sagatavošanas varianti – pulverizētie paraugi dažādās attiecībās sajaukti ar vazelīnu vai vienmērīgi uzbērti uz parauga turētāja, nogludinot atsevišķu mālu minerālu agregātu veidotos nelīdzenumus ar skalpeļa aso malu (4.2 nodaļa).

Neteksturētos paraugus XRD analīzei parasti sagatavo no lielāka parauga daudzuma. Tā kā paraugu fracionēšanas gaitā nereti iegūst ļoti nelielu analizējamās vielas daudzumu, paraugi analizēti, izmantojot plānslāņa pulvera paraugu turētāju, kas rentgenstara caurspīdēšanas gadījumā nerada kļūdainus XRD refleksus. Spektru uzņem, parauga turētājam rotējot, tā samazinot iespējamās teksturēšanās ietekmi. Sekojot citu pētnieku pieredzei (Grathoff, Moore 1996), nejaušs kristalītu izvietojums paraugā atzīts par labu, ja illīta 020 reflekss bija ievērojami lielāks par 002 refleksu. Illīta polītipu noteikšanai izmantoti < 2 , < 1 , $< 0,4$ un $0,2 \mu\text{m}$ frakcijās sadalīti neteksturētie paraugi (4.5 nodaļa).

Hlorīta, kaolinīta un smektīta identifikācijai no katra parauga sagatavoti divi citi neteksturētie paraugi: vienu parauga daļu 2 h karsēja pie $550 \text{ }^\circ\text{C}$, turpretī otru ievietoja eksikatorā, kurā iepildīts etilēnglikols un ievietoja žāvējamajā skapī. Paraugš tika izturēts 24 stundas piesātinātos etilēnglikola tvaikos $70 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā (Poppe *et al.* 2001). Šāda paraugu sagatavošanas gaita ļāva no katra sākotnējā parauga iegūt trīs atsevišķus paraugus, kuriem katram uzņemtas un analizētas rentgenogrammas (4.3 nodaļa).

3.2.4. Paraugu uzņemšanas parametri ar rentgenstaru pulverdifrakcijas metodi

Teksturēto paraugu rentgenogrammas uzņemtas ar rentgenstaru pulverdifrakcijas mēriekārtām DRON UM 1 un X'PERT-PRO. Vairākos atkārtojumos salīdzinātas ar abām mēriekārtām uzņemtajos XRD spektros redzamās maksimumu nobīdes. Eksperimentos ar rentgenstaru difrakcijas iekārtu DRON UM 1 ar $\text{CuK}\alpha$ 2θ starojumu ($\lambda=1,54183\text{\AA}$) visas difrakcijas ainas uzņemtas no 5° līdz 65° 2θ ar soli $0,05^\circ$, katra mērījuma ekspozīcijas laiks 2 sekundes. Ar X'PERT-PRO rentgenstaru difrakcijas iekārtu analizēto paraugu difrakcijas ainas uzņemtas no 2° – 70° 2θ ar soli $0,017^\circ$ – katra mērījuma ekspozīcijas laiks 15,5 sekundes, bet illīta polītipu diagnostikai izmantots ekspozīcijas laiks 100 sekundes uz vienu mērījuma soli, $\frac{1}{2}^\circ$ vertikālais un 10 mm horizontālais spraugas atvērums.

Illīta polītipu diagnostikai tika izmantots 2θ posms no 20° – $35,5^\circ$, kurā citu fāžu refleksi ir ar zemām intensitātēm vai nav redzami vispār. Kopējā illīta daudzuma novērtēšanai izmantota maksimumu grupa pie $34,77^\circ$ 2θ ($2,58\text{\AA}$) (Grathoff, Moore 1996). Illīta kristalizācijas indeksa noteikšanai izmantota illīta 001 un 002 refleksu attiecība (Graff-Petersen 1961), bet illīta kristalizācijas tipa noteikšanai izmantota 001 illīta refleksa pie $8,71^\circ$ 2θ (10\AA) maksimuma formas analīze (Meunier, Velde 2004).

3.2.5. Fāžu diagnostikas pamatkritēriji pēc XRD datiem

Katram minerālam raksturīga individuāla difrakcijas aina, bet, ja analizējamajā paraugā sastopamas vairākas minerālu fāzes, var novērot šo fāžu difrakcijas ainu pārklāšanos. Tādēļ precīzai minerālu diagnostikai un minerālu fāžu atšķiršanai izmanto vairākus minerālu apstrādes paņēmienus, piemēram, – paraugu karsēšanu pie dažādām temperatūrām vai to piesūcināšanu ar etilēnglikolu. Apstrādes rezultātā notiek izmaiņas fāžu kristāliskajā struktūrā, kas atspoguļojas kā izmaiņas paraugu difrakcijas ainās. Tādēļ šajā apakšnodaļā sniegts ieskats par pētāmajos paraugos sastopamo minerālu fāžu noteikšanas pamatkritērijiem, norādot katras fāzes raksturīgāko(-os) maksimumus un to pārbīdi vai intensitātes maiņu, paraugus karsējot vai piesūcinot ar etilēnglikolu.

Illīts. Maksimums pie $8,842^{\circ} 2\theta$ (10 \AA) saglabājas neatkarīgi no apstrādes veida (Burt 1996).

Kaolinīts. Kristāliskā struktūra sabrūk pie 550°C . Izmantojot abus pārējos apstrādes veidus (ar etilēnglikolu piesātināts vai nepiesātināts paraugs), maksimumi pie $12,646^{\circ} 2\theta$ (7 \AA), $12,293^{\circ} 2\theta$ ($7,2 \text{ \AA}$), $11,799^{\circ} 2\theta$ ($7,5 \text{ \AA}$) saglabājas (Brindley 1961^b).

Hlorīts. Dzelžaino hlorītu struktūra sabrūk pie $650\text{--}700^{\circ}\text{C}$. Apstrādātam paraugam (piesātinātam vai nepiesātinātam ar etilēnglikolu) maksimums ir pie $6,313^{\circ} 2\theta$ (14 \AA). Pēc karsēšanas 500°C saglabājas maksimums pie $6,313^{\circ} 2\theta$ (14 \AA). Parasti spēcīgs maksimums ir arī pie $12,646^{\circ} 2\theta$ (7 \AA) (Brindley 1961^c).

Vermikulīts. Maksimums pie $6,313^{\circ} 2\theta$ (14 \AA) ir paraugiem, kas piesātināti ar Mg^{2+} , tas saglabājas arī pēc piesātināšanas ar etilēnglikolu. Maksimums pie $8,842^{\circ} 2\theta$ (10 \AA) novērojams paraugiem, kas ir piesātināti ar K^{+} , tas saglabājas pēc karsēšanas pie 300°C .

Smektīts. Maksimums pie $6,313^{\circ} 2\theta$ (14 \AA) ir ar Mg^{2+} , bet maksimums no $7,366^{\circ} 2\theta$ (12 \AA) – $7,071^{\circ} 2\theta$ ($12,5 \text{ \AA}$) ar K^{+} vai Na^{+} piesātinātajiem paraugiem. Piesātinot Mg^{2+} saturošus paraugus ar etilēnglikolu, novēro maksimumu no $5,198^{\circ} 2\theta$ (17 \AA) – $4,909^{\circ} 2\theta$ (18 \AA), bet pie 300°C karsētiem K^{+} saturošajiem paraugiem maksimums ir pie $8,842^{\circ} 2\theta$ (10 \AA) (Burt 1996).

Kvarcs. Maksimumi redzami pie $20,803^{\circ} 2\theta$ ($4,27 \text{ \AA}$) un $26,690^{\circ} 2\theta$ ($3,34 \text{ \AA}$) neatkarīgi no paraugu apstrādes veida (ja kvarca paraugos ir maz, tad maksimums ir tikai pie $26,690^{\circ} 2\theta$ ($3,34 \text{ \AA}$)).

Hematīts. Maksimumi pie $2,652^{\circ} 2\theta$ ($33,31 \text{ \AA}$), $1,627^{\circ} 2\theta$ ($54,28 \text{ \AA}$) un $2,470^{\circ} 2\theta$ ($35,77 \text{ \AA}$) neatkarīgi no parauga apstrādes veida (Tucker 1988).

Ortoklāzs. Neatkarīgi no parauga apstrādes veida ir maksimums pie $27,529^{\circ} 2\theta$ ($3,24 \text{ \AA}$).

Albīts. Neatkarīgi no parauga apstrādes veida redzams dubultmaksimums starp $28,241^{\circ} 2\theta$ ($3,16 \text{ \AA}$) un $27,792^{\circ} 2\theta$ ($3,21 \text{ \AA}$).

Ģipsis. Maksimumi pie $11,70^{\circ} 2\theta$ ($7,56 \text{ \AA}$), $29,19^{\circ} 2\theta$ ($3,06 \text{ \AA}$), $20,80^{\circ} 2\theta$ ($4,27 \text{ \AA}$) neatkarīgi no parauga apstrādes veida. Pēc parauga karsēšanas pie 300°C parauga maksimumi izzūd (Burt 1996).

3.2.6. XRD datu interpretācija

Minerālā sastāva noteikšanai paraugos ar XRD metodi izmantoti vairāku autoru darbos (Bradley, Grim 1961; Brindley 1961^b, 1961^c; Jørgensen 1965; Grim 1962; Tucker 1988; Burt 1996 u.c.) aprakstītie fāžu diagnostikas pamatkritēriji.

Disertācijā paraugu minerālās kompozīcijas kvantitatīvā analīze īstenota ar datorprogrammām QUANTO un SiroQuant. Paraugu kvantitatīvā analīze pēc XRD spektriem veikta, izmantojot Rietvelda metodi. Lai mazinātu rezultātu atšķirību starp teorētiskajiem un eksperimentālajiem rezultātiem, analizējot XRD spektrus, kas iegūti paraugiem ar augstu vai daļēju tekstūrētību, bija nepieciešama tekstūras parametru precizēšana. Kvantitatīvajai datu apstrādei ar Rietvelda metodi nepieciešamie teorētiskie rezultāti ņemti no „The American Mineralogist crystal structure database” (Downs, Hall-Wallace 2003) un „MINCRYST” (Chichagov *et al.* 2001) datu bāzēm.

Illīta modifikāciju noteikšanai izmantots 2θ posms no 20° līdz $35,5^\circ$ (Austin *et al.* 1989; Ferrari *et al.* 2006) neteksturēto paraugu rentgenogrammās, kurā citu fāžu refleksu ar augstām intensitātēm bija salīdzinoši maz vai nebija vispār.

Illīta struktūrās sastopamo slāņu nesakārtotības pakāpe jeb turbostratizms noteikts, katram paraugam aprēķinot turbostratizma indeksu (Righi *et al.* 1995), kas norāda uz smektīta daudzumu illīta 2:1 slāņos. Turbostratizma indeksu nosaka illīta nebazālo 20l un 13l refleksu attiecība $34\text{--}38^\circ$ 2θ posmā (Moore, Reynolds 1997).

Illīta-smektīta fāzes pieaugums, kas konstatēts pētījuma iecirkņos ievāktajos glaciģēno nogulumu paraugos, saistīts ar iepriekšminēto illīta slāņu nesakārtotību. Tas novērtēts, analizējot arī illīta 001 refleksa asimetriju (Meunier, Velde 2004). Šī refleksa formas analīze izmantota, nosakot illīta kristalizācijas veidu. Illīta kristalizācijas jeb Kūblera (Kübler) indekss noteikts, balstoties uz illīta 001 un 002 refleksu attiecību tekstūrēto paraugu XRD spektros (Graff-Petersen 1961).

3.2.7. Illīta polītipu noteikšanas parametri

Lai noteiktu illīta polītipu daudzumu, līdz šim lietotas vairākas XRD spektru apstrādes metodes (Drits, McCarty 1996; Ferrari *et al.* 2006). Visplašāk izmantotās metodes sadala maksimuma laukumu vai nošķir $2M_l$ polītipam raksturīgā maksimuma

augstumu no maksimumiem, kas piemīt visiem illīta politipiem, vai arī no maksimumiem, kuri raksturīgi tikai 1M politipam. Vairāki autori (Maxwell, Hower 1967; Velde, Hower 1963; Reynolds 1963) $2M_I$ un $1Md$ illīta summu noteica, nodalot $2M_I$ politipam raksturīgos maksimumus no maksimumiem $34,771^\circ 2\theta$ (2,58 Å) rajonā, kurā ir sastopami visiem illīta politipiem raksturīgie maksimumi (Grathoff, Moore 1996). Tiek minēti vairāki $2M_I$ politipam raksturīgie maksimumi: maksimums pie $31,963^\circ 2\theta$ (2,80 Å) (Maxwell, Hower 1967), maksimums pie $23,791^\circ 2\theta$ (3,74 Å) (Velde, Hower 1963) un maksimums pie $29,781^\circ 2\theta$ (3,00 Å) (Reynolds 1963), kā arī maksimumi pie $22,861^\circ$ un $30,942^\circ 2\theta$ (3,89 un 2,89 Å) (Ferrari *et al.* 2006). Savukārt citi autori (Caillère *et al.* 1982; Dalla *et al.* 1994), nosakot illīta politipu daudzumu, par $2M_I$ illīta politipam raksturīgo maksimumu atzīst jau pieminēto 2θ leņķi $29,781^\circ$ (3,00 Å), bet par 1M politipam raksturīgajiem maksimumiem $29,183^\circ 2\theta$ (3,06 Å) (Grathoff, Moore 1996) kā arī maksimumus pie $24,319^\circ$ un $28,99^\circ 2\theta$ (3,66 un 3,08 Å) (Ferrari *et al.* 2006), uzsverot, ka šie refleksi ir daudz platāki par $2M_I$ refleksiem pie $22,861^\circ$ un $30,942^\circ 2\theta$ (3,89 un 2,89 Å).

Illīta $1Md$ politipa diagnostikai izmanto trīs maksimumu – $16,696^\circ$; $34,771^\circ$ un $31,963^\circ 2\theta$ (5,0; 2,58 un 2,80 Å) – attiecības un datormodelēšanu, pielietojot to labi teksturētiem paraugiem. Ar nevienu no iepriekš minētajām metodēm vienlaicīgi nav noteikta visu trīs politipu kvantitatīvā attiecība (Tettenhorst, Corbató 1993). Tāpēc arī šajā pētījumā netika veikta politipu kvantitatīvā analīze, jo paraugos sastopami visi trīs illīta politipi.

Smektītam raksturīgs turbostratiskais kārtu veids, kas parādās kā plaši un nenosakāmi pīķi $19,728^\circ$ (4,5 Å) un $43,953^\circ 2\theta$ (2,06 Å) rajonā, turpretī illīts ir daudz sakārtotāks ($1Md$, 1M, $2M_I$ politipi), kas parādās kā izteikti pīķi šajos rajonos. Neuzbriestošo slāņu kārtu sakārtotību (politipismu) var pieņemt kā kritēriju, lai atšķirtu illītu no K-saturoša smektīta vai vermikulīta (spēcīgi lādēts smektīts). Tas var arī palīdzēt atšķirt illītu no dioktaēdriskās vizlas (muskovīts) (Meunier, Velde 2004).

Analizējot XRD spektrus, iespējams sajaukt illītu ar dioktaēdrisku muskovītu. Šos minerālus var mēģināt atšķirt, izmantojot pīķu pusplatuma (FWHM) mērījumus, kas vizlām ir zemāks nekā illītam par $0,25^\circ 2\theta$ Cu K α (Lanson, Champion 1991; Jaboyedoff 1999). Tas gan nav precīzs formulējums, bet vienkārša empīriskā metode, kas ir samērā labi pielietojama, ja XRD spektri tiek sadalīti Gausa vai Lorenca vienkāršajās līknēs (Meunier, Velde 2004).

Ja minerālu kristāli ir ar zemu simetriju, kā tas ir mālu minerāliem, ne visus refleksus var viennozīmīgi identificēt (Ponomarev 1981), tādēļ H. Grathofs (1996)

precīzākai un ērtākai illīta politipu noteikšanai iesaka lietot maksimāli neteksturētu pulvera paraugu, iztvaicēt smektīta starpslāņu ūdeni un difrakcijas ainas iegūšanai izmantot ilgu skenēšanas laiku (Grathoff, Moore 1996).

Nejaušs kristalītu izvietojums paraugā atzīstams par labu, ja illīta 020 reflekss ir ievērojami lielāks par 002 refleksu. Savukārt šis novērtējums nav piemērojams ar dzelzi bagātam illītam, kura reflekss 002 ir ļoti vājš (Grathoff, Moore 1996).

Illīta nebazālie refleksi ir ar ļoti zemu intensitāti, turklāt grūti atšķirami no fona. Tādēļ H. Grathofs ar līdzautoriem (1966) paraugu uzņemšanai izmantoja 0,05 grādu soli, savukārt ekspozīcijas laiku – 30 sekundes uz soli. Rentgenogrammu uzņemšanai šie autori izmantojuši 2 horizontālos atvērumus, 2 mm vertikālo atvērumu un 0,5 mm detektora atvērumu. Autores pētījumos illīta politipu diagnostikai eksperimentālā ceļā atrasti citi optimāli uzņemšanas parametri (3.2.4. nodaļa).

4. IEGŪTIE REZULTĀTI

Rezultāti iegūti, izmantojot iepriekšējās nodaļās aprakstītās pētījumu metodes. Veicot nepieciešamos eksperimentus, izvēlētie paraugi frakcionēti un sagatavoti rentgenstaru pulverdifrakcijas analīzei. Tālākajās apakšnodaļās apskatīti iegūtie paraugu frakcionēšanas rezultāti, XRD analīzes kvantitatīvie rezultāti analizējamam paraugam < 2 , < 1 , un $< 0,4$ μm frakcijās, sniegts minerālu fāžu kvantitatīvā satura izvērtējums un diagnosticēto illīta polītipu maksimumu raksturojums.

4.1. Mālaino paraugu frakcionēšana

Rentgendifrakcijas analīzei nepieciešamā materiāla izdalīšanai no mālainajiem paraugiem izmantotas dažādas frakcionēšanas metodes, kas ietver gan karbonātu šķīdināšanu, organisko vielu oksidēšanu, gan dispersantu lietošanu. Paraugu sagatavošanai izmantotās metodes un reaģentu pielietošanas secība apkopota tabulā (3.2.1 nodaļa, 3.1. tabula).

Lai iegūtie XRD analīzes dati būtu savstarpēji salīdzināmi, frakcionēšanas eksperimentos izmantots vienas cilmes mālaino nogulumu paraugs, kurš eksperimentu vajadzībām, kvartējot sadalīts vairākās daļās. Rentgendifrakcijas analīze šajos paraugos uzrādīja šādus mālu minerālus: illīts, kaolinīts, hlorīts, illīts-smektīts, smektīts. Paraugos dominējošais mālu minerāls ir illīts.

Frakcionēšanas eksperimentos iegūti un tālākajām analīzēm izmantoti sedimentēti mālu paraugi ar daļiņu izmēriem < 1 mikrometra. Paraugu frakcionēšanai izmantoti dažādi dispersanti: nātrija metaheksafosfāts (NaPO_3)₆, amonjaks u.c. (5.1. attēls). Katrs iegūtais paraugs (frakcija < 1 μm) sadalīts trīs daļās: viena daļa izkarsēta pie 550 °C, otra – piesūcināta ar etilēnglikolu, bet trešā daļa analizēta bez jebkādas papildu ķīmiskās vai termiskās apstrādes (4.3. un 4.4. attēls). Šādi apstrādātiem frakcionēšanas eksperimentos iegūtajiem paraugiem veikta rentgenstaru pulverdifrakcijas analīze, izmantojot XRD iekārtu X'PERT-PRO.

XRD spektru analīze parādīja, ka paraugiem, kas frakcionēti, izmantojot vairākkārtīgu skalošanu un karbonātu šķīdināšanu sālsskābē, konstatē izmaiņas illīta 001 refleksam raksturīgā maksimuma kreisajā spārnā, kā arī nesakrītību starp pīķiem 20–27° 2 θ

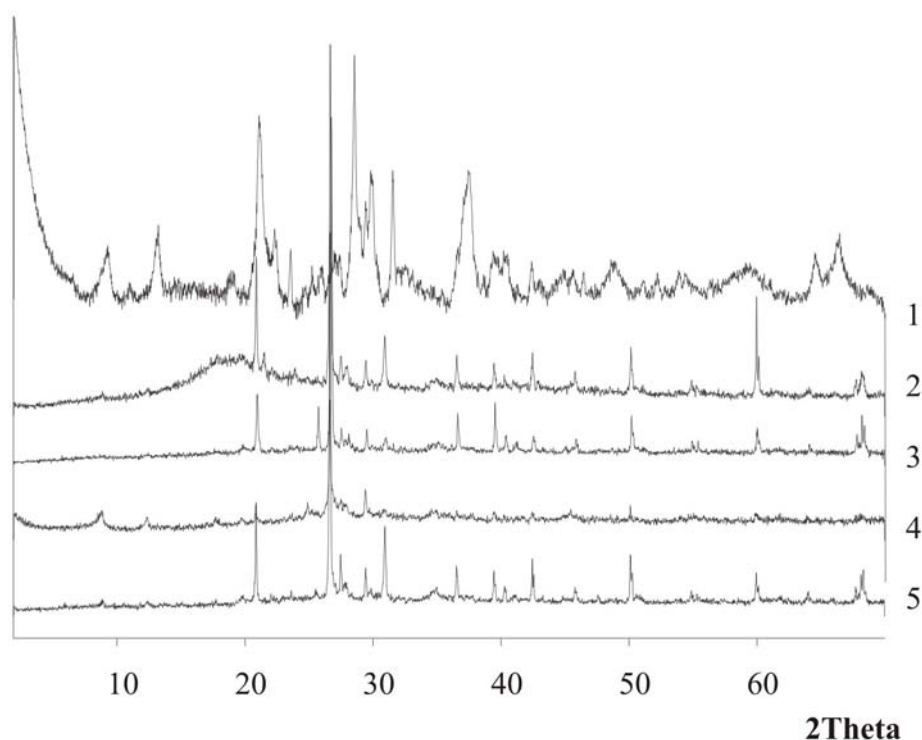
posmā. Ja karbonātu šķīdināšanai lietota sālsskābe, rentgenogrammās konstatēti arī jauni, neidentificēti maksimumi, piemēram, pie $23,12^\circ$, $31,55^\circ$ 2θ . Turpretī pēc karbonātu šķīdināšanas etiķskābē rentgenogrammās jauni maksimumi netika konstatēti. Svarīgi, ka XRD spektros atsevišķu minerālu maksimumi ir nedaudz augstāki paraugiem, kuru sagatavošanas procesā izmantotas skābes (5.1. attēls).

Paraugi, kuri tika disperģēti, izmantojot 4% $(\text{NaPO}_3)_6$ vai NH_4OH , XRD spektros novēro fona paaugstināšanos un illīta 001 maksimuma kreisā spārņa formas izmaiņas (5.1. attēls). Izmantojot iepriekš aprakstītās frakcionēšanas metodes, koagulāciju novēroja tikai neskalotiem un ķīmiski neapstrādātiem paraugiem.

No ķīmiski apstrādātiem paraugiem iegūtie XRD spektri salīdzināti ar tā parauga spektru, kurš frakcionēts bez ķīmiskajiem reaģentiem, trīsreizējā skalošanā atdalot koloidālo fāzi, kas varētu sekmēt paraugu koagulāciju vai flokulāciju to dekantēšanas gaitā. Lietojot disperģentus, koloidālā frakcija atdalīta netiek. Ņemot vērā, ka koloidālā frakcija veido tikai nelielu masas daļu ($< 2\%$) no visām mālu frakcijām, pieņemts, ka rentgenogrammas bez koloidālās frakcijas ir izmantojamas rezultātu savstarpējai salīdzināšanai. Paraugiem $< 0,2 \mu\text{m}$ frakcijā konstatēta zemāka kaolinīta un augstāka kalcīta pīķu intensitāte; pēdējie labi izdalās no spektra fona.

4.2. Paraugu sagatavošana un XRD analīzes rezultāti

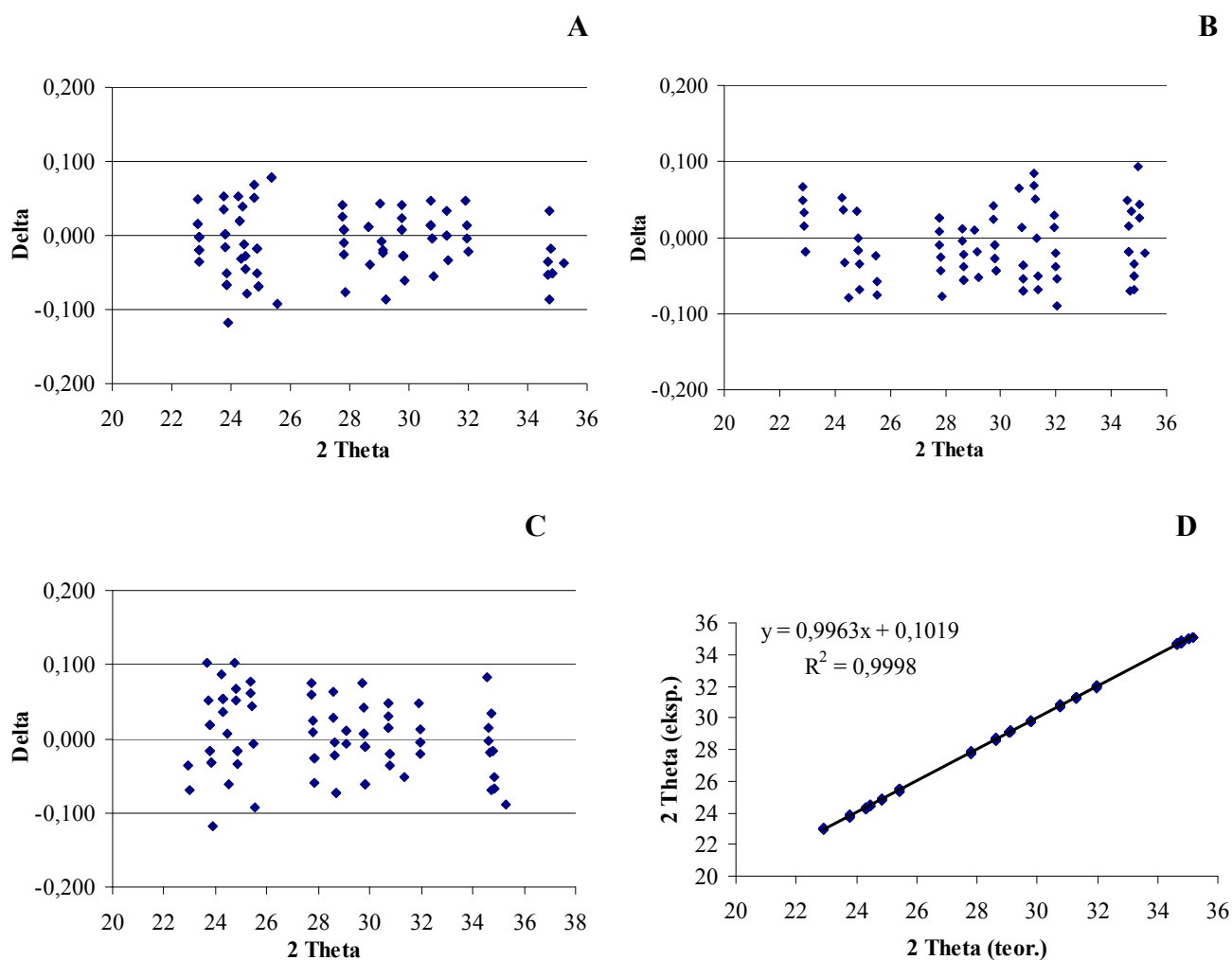
Neteksturētu paraugu sagatavošana XRD analīzei veikta ar dažādiem paņēmieniem, piemēram, pulvera paraugs dažādās attiecībās sajaukts ar vazelīnu un nesablīvējot iebērts paraugu turētājā (4.1. attēls). Labākie rezultāti neteksturētu paraugu iegūšanā sasniegti, parauga turētāju papildot ar nesablīvētu analizējamā pulvera paraugu un uzmanīgi, neizdarot spiedienu, nedaudz nogludinot tā virsmu. Pārējie paraugu sagatavošanas paņēmieni nesniedza vajadzīgos rezultātus, jo paraugos bija novērojams teksturējums un paaugstināts XRD spektra fons. Tā, piemēram, ar vazelīnu dažādās attiecībās (1:2; 1:4) sajauktā paraugā, mālu minerālu nebazālie maksimumi nebija izšķirami no XRD spektru fona (4.1. attēls).



4.1. attēls. XRD spektri dažādi sagatavotiem neteksturētiem $< 2 \mu\text{m}$ frakciju paraugiem
 Apzīmējumi: **1** – neteksturēts paraugs ar augstas izšķirtspējas uzņemšanas parametriem; **2** – paraugs attiecībā 1:2 sajaukts ar vazelīnu; **3** – mainot difrakcijas ainu uzņemšanas parametrus, paraugs attiecībā 1:4 sajaukts ar vazelīnu; **4** – daļēji teksturēts paraugs, to pielipinot pie ar vazelīnu noziesta parauga turētāja; **5** – neteksturēts un nesablīvēts paraugs

Figure 4.1. XRD patterns of variously prepared untextured sample fractions $< 2 \mu\text{m}$
 Legend: **1** – untextured sample with high resolution shooting parameters; **2** – sample mixed with vaseline in ratio 1:2; **3** – changed shooting parameters of diffraction sight, sample mixed with vaseline in ratio 1:4; **4** – semi-textured sample, sticked to sample holder covered with vaseline; **5** – untextured and uncompressed sample

Veicot salīdzinošus eksperimentus ar dažādiem difraktometriem, konstatēts, ka ar XRD mēriekārtu DRON UM 1 iespējama maksimumu nobīde $0,05\text{--}0,1^\circ$ 2θ robežās, turpretī, veicot mērījumus ar rentgenstaru pulverdifrakcijas mēriekārtu X'PERT-PRO, panākti augstākas precizitātes rezultāti ar primāro minerālu fāžu maksimumu nobīdi zem $0,05^\circ$ 2θ . Veicot XRD eksperimentus, veikta diagnosticēto illīta politipu maksimumu korelācija ar A. Dritsa un līdzautoru (Drits, McCarty 1996) teorētiski aprēķinātajiem illīta politipu maksimumiem. Rezultātā konstatēts, ka illīta maksimumu nobīde dažādu frakciju ($< 2 \mu\text{m}$, $< 1 \mu\text{m}$, $< 0,4 \mu\text{m}$) paraugos ir novērojama gan mazo, gan lielo 2θ leņķu virzienā. Nedaudz lielākas maksimumu nobīdes novēro frakcijās zem $< 2 \mu\text{m}$, $< 1 \mu\text{m}$ (4.2. attēls).



4.2. attēls. Illīta polītipu maksimumu nobīde (delta) 2θ skalā ar teorētiskajiem rezultātiem dažādu frakciju paraugiem no Ulmāles un Kupravas pētījuma iecirkņiem.

A – $< 2 \mu\text{m}$ frakcija; **B** – $< 1 \mu\text{m}$ frakcija; **C** – $< 0,4 \mu\text{m}$ frakcija; **D** – illīta polītipu teorētisko un eksperimentālo refleksu korelācija visu frakciju paraugiem

Figure 4.2. Illite polytype maximums deviation (delta) in 2θ scale with the theoretical results for samples of various fractions from Ulmāle and Kuprava study sites

A – $< 2 \mu\text{m}$ fraction; **B** – $< 1 \mu\text{m}$ fraction; **C** – $< 0,4 \mu\text{m}$ fraction; **D** – Correlation of illite polytypes theoretical and experimental reflexes to all fractions

XRD eksperimentu gaitā konstatēti illīta nebazālie refleksi ar zemu intensitāti, kas grūti nošķirami no fona, kā arī bieži novērota illīta refleksu pārklāšanās ar citu fāžu maksimumiem. Tādēļ, lai sasniegtu augstu rezultātu precizitāti, izmantots mazākais iespējamais solis un palielināts ekspozīcijas laiks uz katru soli. Lai iegūtu rezultātus ar augstāku izšķirtspēju, mērījumu ekspozīcijas laiki vienam mērījuma solim mainīti vispirms no 20 uz 40 sekundēm, pēc tam uz 60, 100 un 120 sekundēm. Eksperimentos ar dažādu

ekspozīcijas laiku mainīts rentgenstara platums, mainot gan vertikālo ($1/2^\circ$ un $1/4^\circ$), gan horizontālo (5 un 10 mm) spraugas atvērumu. Visos eksperimentos rentgenogrammas uzņemtas rotējošiem paraugiem, lai mazinātu parauga tekstūras ietekmi uz XRD analīzes rezultātiem (5.2. attēls).

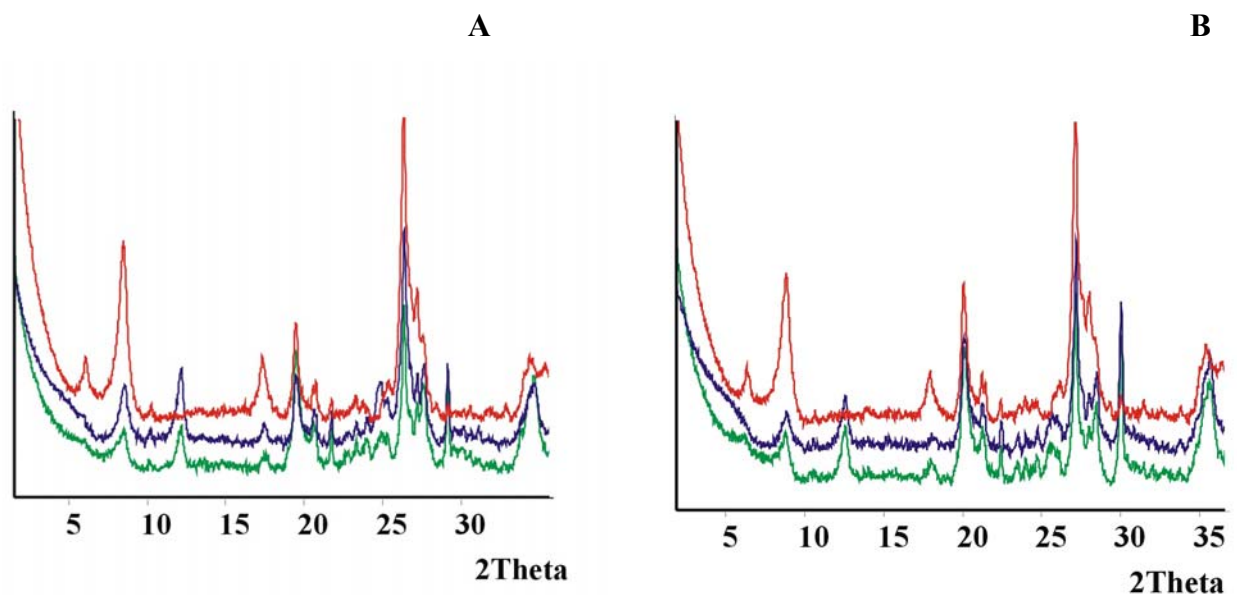
4.3. XRD fāžu identifikācija un kvantitatīvās analīzes rezultāti

Par piemērotāko mālaino nogulumu kvantitatīvajai analīzei atzīta datorprogramma QUANTO (Altomare *et al.* 2001). Ar šo programmu, mainot mālu minerālu tekstūras parametrus analizējamos paraugos, iespējams iegūt augstākas precizitātes rezultātus nekā ar citām datorprogrammām, kurās šo parametru precizēšanu nepielieto (piemēram, GSAS). Pamatota datu apstrādes programmas izvēle ir būtiska darbā ar slāņainajiem silikātiem, īpaši ņemot vērā mālu minerālu kristalītu tendenci savstarpēji orientēties, kuras dēļ rentgenogrammās dominē bazālie refleksi.

Mālaino paraugu kvantitatīvo datu iegūšana, izmantojot datorprogrammu QUANTO, ir sarežģīta, jo publiskajās datu bāzēs visu mālu un jauktslāņu mālu minerālu struktūru modeļi šo minerālu polimorfisma dēļ nav pieejami. Līdz ar to ir apgrūtināta precīzu un ar zemu kļūdas koeficientu analizējamo paraugu rezultātu ieguve. Piemēram, publiski pieejamās datu bāzēs nav atrodama informācija par jauktslāņu mālu minerāla illīta-smektīta struktūras parametriem. Tādēļ ar datorprogrammu QUANTO illīta fāzei iegūtie kvantitatīvās analīzes rezultāti uzrādīja gan illīta, gan illīta-smektīta summāro procentuālo daudzumu. Šo fāžu atsevišķa kvantitatīvā daudzuma noteikšana bija iespējama, izmantojot datorprogrammu SiroQuant, kur programmatūras datu bāzē ir pieejami dažādi jauktslāņu mālu minerālu, kā arī illīta-smektīta teorētiskie dati. Kopējā problēma mālu minerālu kvantitatīvā daudzuma noteikšanā ar iepriekšminētajām programmām ir tā, ka vienlaicīgi neiespējami precīzi noteikt kaolinīta un hlorīta minerālu fāžu procentuālo daudzumu. Lai gan šiem minerāliem ir visai atšķirīgas kristāliskās struktūras (2.2. nodaļa), izmantojot programmas, kas veic aprēķinus pēc Rietvelda metodes, šo fāžu attiecība bieži tiek sadalīta līdzīgās daļās vai arī rezultāts aprēķināts kā vienas fāzes īpatsvars. Tādēļ nākamajās nodaļās netiek sniegts šo minerālu fāžu procentuālās mainības skaidrojums.

Ulmāles glaciģēno un zem tiem iegulošo nogulumu mālu frakciju XRD spektros tika diagnosticētas vairākas minerālu fāzes: illīts (novērojams maksimums pie $8,85^\circ$ 2 θ

visos paraugu apstrādes veidos), kaolinīts (kristāliskās struktūras sagrūšana pie 550 °C, pārējos apstrādes veidos, t.i., ar etilēnglikolu piesātinātam vai nepiesātinātam paraugam maksimums saglabājās pie 12,5° 2θ), hlorīts (raksturīgs maksimums pie 6,29° 2θ), smektīts (raksturīgs maksimums pie 6,06° 2θ), kvarcs (izteikts maksimums pie 26,71° 2θ neatkarīgi no paraugu apstrādes veida), ortoklāzs (maksimums pie 27,51° 2θ neatkarīgi no paraugu apstrādes veida), albīts (dubultmaksimumi starp 27,94° un 28,24° un maksimums pie 23,63° 2θ neatkarīgi no paraugu apstrādes veida) un kalcīts (izteikts un spēcīgs maksimums pie 29,43° 2θ) (4.3. attēls).

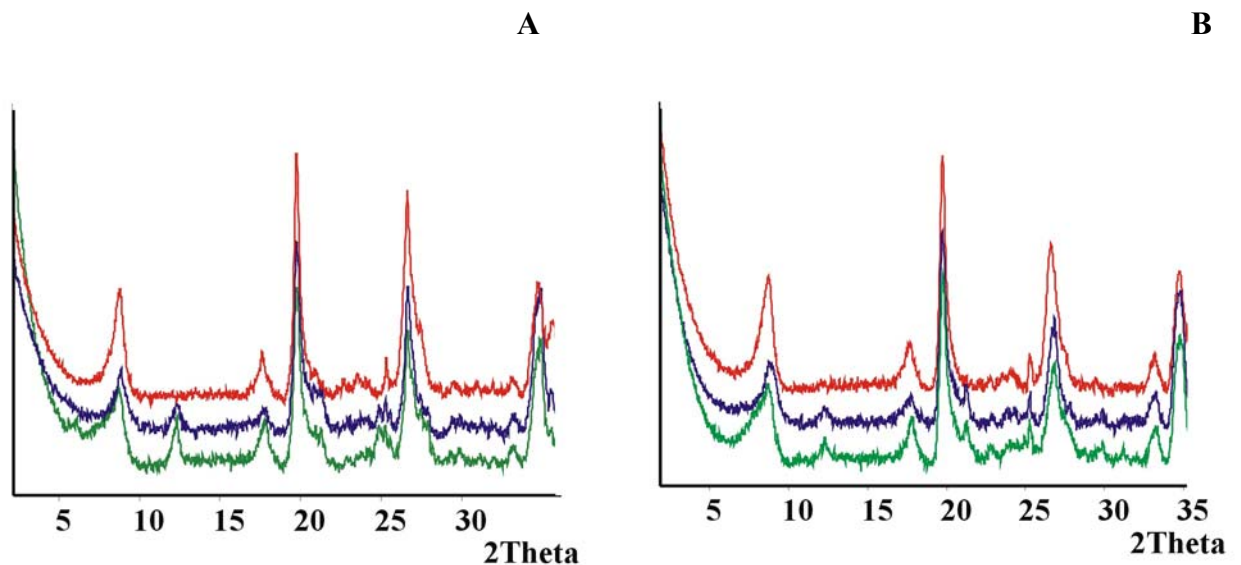


4.3. attēls. Neteksturēto dažādi apstrādāto paraugu XRD spektru piemēri no Ulmāles pētījuma iecirkņa: **A** – glaciģēno nogulumu (gQ_3/tv) paraugu spektri; **B** – zem glaciģēnajiem nogulumiem iegulošo glaciolimnisko nogulumu (glQ_3/tv) paraugu spektri
Apzīmējumi: — paraugs apstrādāts karsējot 2 h pie 550 °C; — paraugs apstrādāts ar etilēnglikolu 12 h pie 70 °C; — neapstrādāts nogulumu paraugs

Figure 4.3. Examples of XRD patterns of different treated untextured samples from Ulmāle study site: **A** – patterns of glacial sediments (gQ_3/tv) samples; **B** – patterns of glaciolacustrine sediments (glQ_3/tv) samples underlying the glacial sediments
Legend: — sample heated 2 h at 550 °C; — sample treated with ethylenglycol 12 h at 70 °C; — untreated sample

Kupravas pētījuma iecirkņa glaciģēno un zem tiem iegulošo nogulumu XRD spektros tika diagnosticētas šādas minerālu fāzes: illīts (diagnosticēts ar maksimumu pie 8,81° 2θ visos parauga apstrādes veidos), kaolinīts (novērota kristāliskās struktūras

sabrukšana pie 550 °C, pārējos apstrādes veidos, t.i., ar etilēnglikolu piesātinātam vai nepiesātinātam paraugam, maksimums saglabājās pie 12,38° 2θ), smektīts (raksturīgs maksimums pie 6,06° 2θ), hematīts (maksimumi pie 33,33° un 35,74° 2θ), kvarcs (izteikts maksimums pie 26,71° 2θ neatkarīgi no paraugu apstrādes veida), albīts (dubultmaksimumi starp 27,94° un 28,24° un maksimums pie 23,63° 2θ neatkarīgi no paraugu apstrādes veida) un kalcīts (izteikts un spēcīgs maksimums pie 29,43° 2θ) (4.4. attēls).



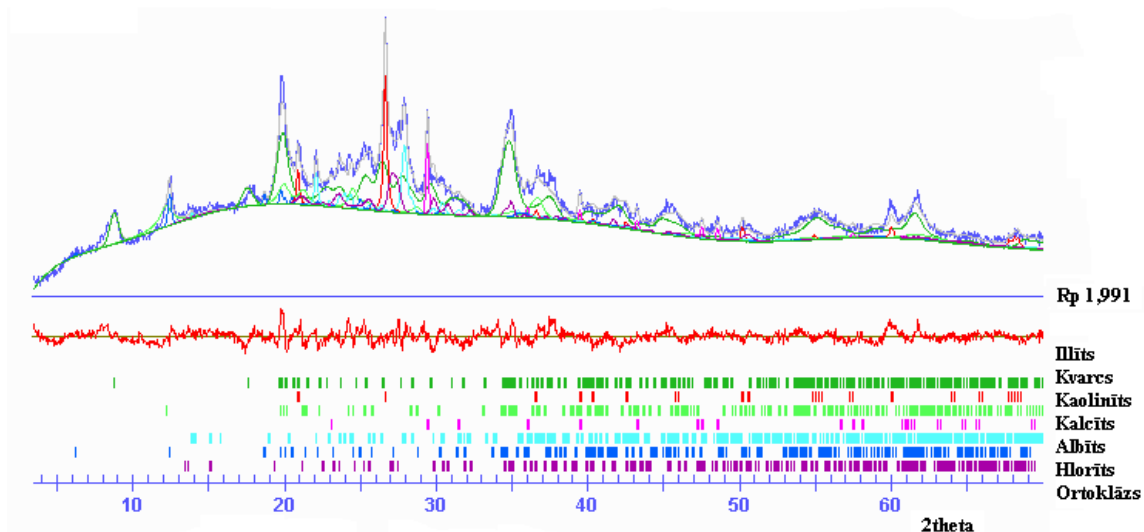
4.4. attēls. Neteksturēto dažādi apstrādāto paraugu XRD spektru piemēri no Kupravas pētījuma iecirkņa: **A** – glaciģēno nogulumu (*gQ₃ltv*) paraugu spektri; **B** – zem glaciģēnajiem nogulumiem iegulošo mālaino pamatiežu (*mD₃ktl*) paraugu spektri
Apzīmējumi: — paraugs apstrādāts karsējot 2 h pie 550 °C; — paraugs apstrādāts ar etilēnglikolu 12 h pie 70 °C; — neapstrādāts nogulumu paraugs

Figure 4.4. Examples of XRD patterns of different treated untextured samples from Kuprava study site: **A** – patterns of glacial sediments (*gQ₃ltv*) samples; **B** – patterns of clayey bedrocks (*mD₃ktl*) underlying the glacial sediments

Legend: — sample heated 2 h at 550 °C; — sample treated with ethylenglycol 12 h at 70 °C; — untreated sample

Pēc minerālu fāžu identifikācijas veikta paraugu kvantitatīvā analīze mālaino nogulumu frakcijām < 2; < 1; < 0,4 μm ar datorprogrammu QUANTO (4.5. attēls), rezultātu salīdzinājumu veicot arī ar SiroQuant datorprogrammu. Illīta fāzes kvantitatīvā daudzuma attiecība starp Ulmāles un Kupravas pētījuma iecirkņiem dažādu frakciju

paraugos ir visai ievērojama, tādēļ tālākajā izklāstā illīta un pārējo minerālu fāžu kvantitatīvā daudzuma raksturojums atsevišķi sniegts katrai analizējamai frakcijai.



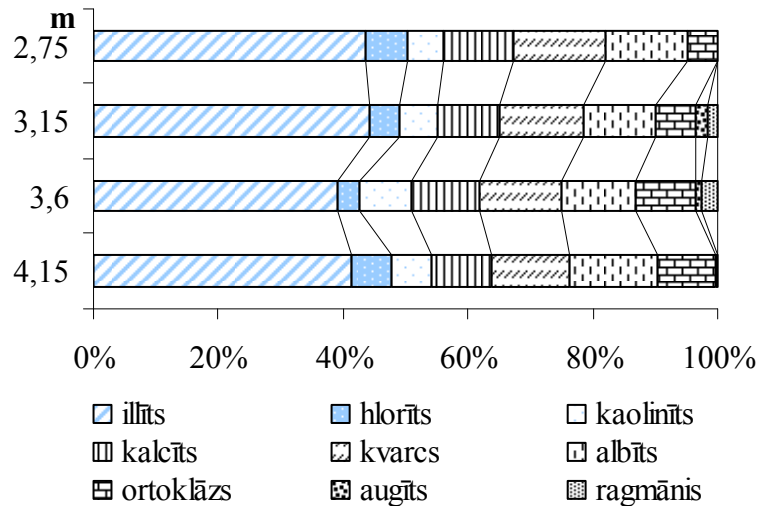
4.5. attēls. XRD kvantitatīvās analīzes piemērs – eksperimentālo rezultātu sakritība ar teorētiskajiem

Apzīmējumi: — eksperimentāli iegūtais XRD spektrs; — modelētais XRD spektrs; — teorētisko un eksperimentālo rezultātu korelācijas līkne; — fona līnija; modelētie individuālie teorētisko fāžu refleksi un XRD spektri: — illīts; — kvarcs; — kaolinīts; — kalcīts; — albīts; — hlorīts; — ortoklāzs

Figure 4.5. Example of experimental and theoretical data fitting of XRD quantitative analyze

Legend: — experimentally obtained XRD pattern; — modeled XRD pattern; — correlation curve of theoretical and experimental results; — background curve; individual modeled XRD patterns and reflexes of theoretic phases: — illite; — quartz; — kaolinite; — calcite; — albite; — chlorite; — orthoclase

XRD kvantitatīvie rezultāti Ulmāles pētījuma iecirkņa < 2 μm frakcijas paraugiem uzrādīja illīta un hlorīta fāžu samazināšanos glaciolimnisko nogulumu paraugā, kurš ievākts 3,6 m dziļumā no zemes virsmas tuvu glacigēno un glaciolimnisko nogulumu kontaktam (4.6. attēls).



4.6. attēls. Minerālu fāžu kvantitatīvā attiecība glacigēno (gQ_3ltv) (2,75 un 3,15 m) un glaciolimnisko (glQ_3ltv) (3,6 un 4,15 m) nogulumu paraugos $< 2 \mu m$ frakcijā no Ulmāles pētījuma iecirkņa

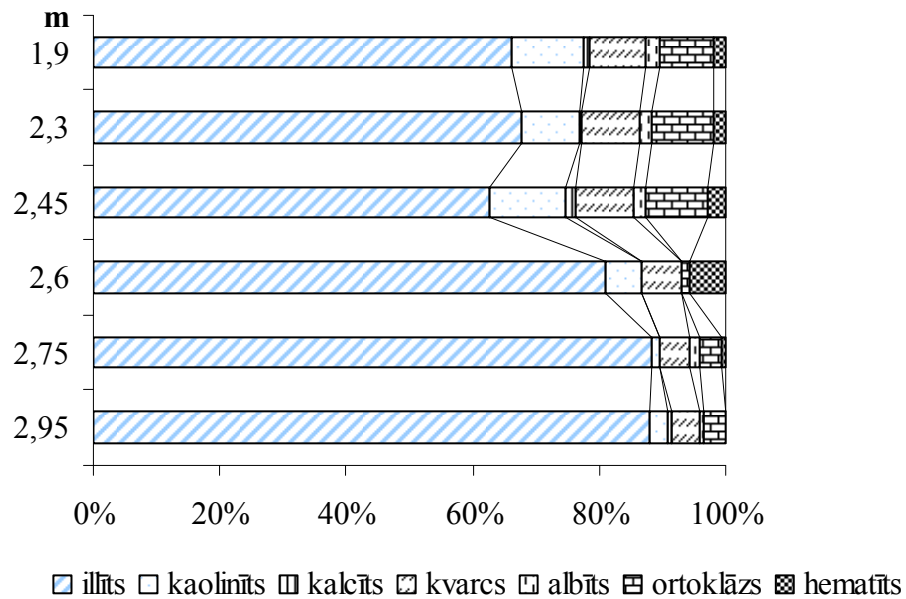
Figure 4.6. Quantitative ratio of mineral phases in glacial (gQ_3ltv) (2.75 and 3.15 m) and glaciolacustrine (glQ_3ltv) (3.6 and 4.15 m) sediment samples fraction $< 2 \mu m$ from Ulmāle study site

Ortoklāza daudzuma samazinājums par 5% novērojams glacigēnajos nogulumos, bet kalcīta, kvarca un albīta fāžu attiecībā vērā ņemamas izmaiņas netika novērotas.

Kupravas pētījuma iecirkņa nogulumu frakcijā $< 2 \mu m$, atšķirībā no Ulmāles pētījuma iecirkņa, kur šajā frakcijā netika novērotas lielas minerālu fāžu izmaiņas, glacigēnajos nogulumos konstatēta ievērojami paaugstināta (vairāk nekā uz pusi) primāro minerālu (kvarca, ortoklāza, albīta) koncentrācija, kā rezultātā mālu minerālu īpatsvars šajos nogulumos bija zemāks (4.7. attēls). Viszemākā paraugos diagnosticēto laukšpatu koncentrācija konstatēta zem glacigēnajiem nogulumiem iegulošo mālaino nogulumu paraugā, kurš noņemts tuvu šo abu nogulumu kontaktam (2,6 m dziļumā no zemes virsmas) (4.7. attēls).

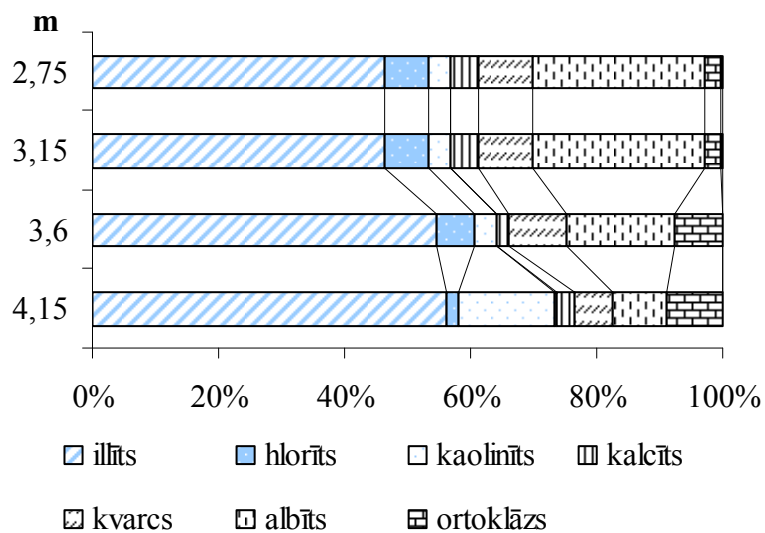
XRD kvantitatīvie rezultāti Ulmāles pētījuma iecirknī ievāktajos glacigēno nogulumu paraugos $< 1 \mu m$ frakcijā uzrādīja paaugstinātu albīta un kalcīta, bet pazeminātu mālu minerālu koncentrāciju (4.8. attēls). Savukārt ortoklāza pieaugums par $\sim 6\%$ tika konstatēts zem glacigēnajiem nogulumiem iegulošo nogulumu paraugos. Salīdzinājumā ar šī pētījuma iecirkņa $< 2 \mu m$ frakcijas kvantitatīvajiem rezultātiem, kur starp mālu minerālu fāzēm nav novērojamas būtiskas izmaiņas, šīs frakcijas nogulumos mālu minerālu

kvantitatīvā daudzuma pieaugums konstatēts zem glacigēnajiem nogulumiem iegulošo nogulumu paraugos.



4.7. attēls. Minerālu fāžu kvantitatīvā attiecība glacigēno nogulumu (gQ_3lv) (1,9–2,45 m) un pamatiežu (mD_3ktl) (2,6–2,95 m) paraugos $< 2 \mu m$ frakcijā no Kupravas pētījuma iecirkņa

Figure 4.7. Quantitative ratio of mineral phases in glacial (gQ_3lv) (1.9–2.45 m) sediments and bedrock (mD_3ktl) (2.6–2.95 m) samples fractions $< 2 \mu m$ from Kuprava study site



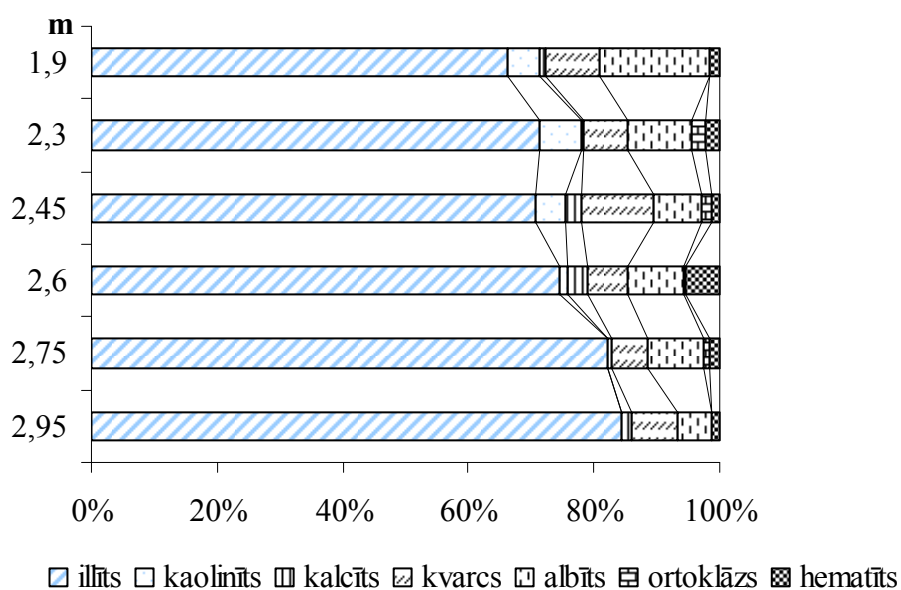
4.8. attēls. Minerālu fāžu kvantitatīvā attiecība glacigēno (gQ_3lv) (2,75 un 3,15 m) un glaciolimnisko (glQ_3lv) (3,6 un 4,15 m) nogulumu paraugos $< 1 \mu m$ frakcijā

no Ulmāles pētījuma iecirkņa

Figure 4.8. Quantitative ratio of mineral phases in glacial (gQ₃lv) (2.75 and 3.15 m) and glaciolacustrine (glQ₃lv) (3.6 and 4.15 m) sediments samples fraction < 1 μm from Ulmāle study site

Kupravas pētījuma iecirknī ievāktu glaciģeno nogulumu paraugu XRD kvantitatīvā analizē < 1 μm frakcijā tika konstatēta nesistemātiska primāro fāžu maiņa (albīts, kvarcs, ragmānis, ortoklāzs, hematīts) starp dažādas ģenēzes nogulumiem un par 10–20% zemākā illīta koncentrācija glaciģenajos nogulumos nekā zem tiem paguļošajos nogulumos (4.9. attēls). Kopumā glaciģenajos nogulumos novērojama augstāka kaolinīta koncentrācija (vidēji par 5%), bet kalcīta koncentrācijas pieaugums (~ 3%) konstatēts paraugos, kas ievākti tuvu (2,45 un 2,6 m) glaciģeno un zem tiem pagulošo nogulumu kontaktam.

Frakciju < 0,4 μm XRD kvantitatīvie rezultāti no Ulmāles pētījuma iecirkņa ievērojami atšķirās no rupjāko frakciju kvantitatīvajiem XRD rezultātiem, kas aprakstīti iepriekš. Šajā frakcijā konstatēta nesistemātiska mālu minerālu proporciju maiņa (< 0,4 μm). Frakcijā zem 0,4 μm paraugos, kas noņemti tuvu atšķirīgas ģenēzes nogulumu kontaktam (3,15 un 3,6 m) vērojama kvarca un ortoklāza procentuālā daudzuma samazināšanās un ievērojams ģipša un kalcīta fāžu daudzuma pieaugums, jo īpaši paraugā, kas ievākts 3,6 m dziļumā. Šajā paraugā kalcīta fāzes pieaugums sasniedza 16%, bet ģipša fāzes pieaugums – 12% (4.10. attēls).



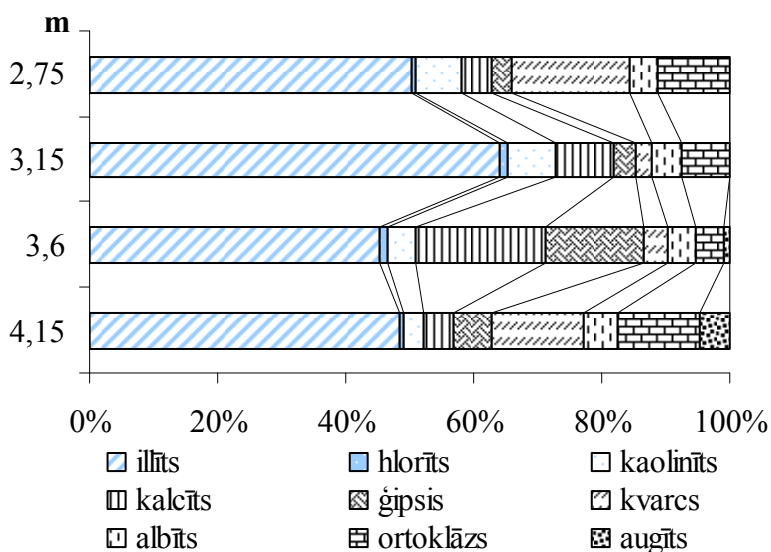
4.9. attēls. Minerālu fāžu kvantitatīvā attiecība glaciģeno nogulumu (gQ₃lv)

(1,9–2,45 m) un pamatiežu (mD_{3ktl}) (2,6–2,95 m) paraugos < 1 μm frakcijā
no Kupravas pētījuma iecirkņa

Figure 4.9. Quantitative ratio of mineral phases in glacialigenic (gQ_{3ltv}) sediments (1.9–2.45 m) and bedrock (mD_{3ktl}) (2.6–2.95 m) samples fractions < 1 μm from Kuprava study site

Kupravas pētījuma iecirkņa paraugos frakcijā < 0,4 μm konstatēts zems primāro fāžu daudzums (to īpatsvars zem 15%), bet illīta saturs visos pētāmajos paraugos bija augsts – virs 80% (4.11. attēls).

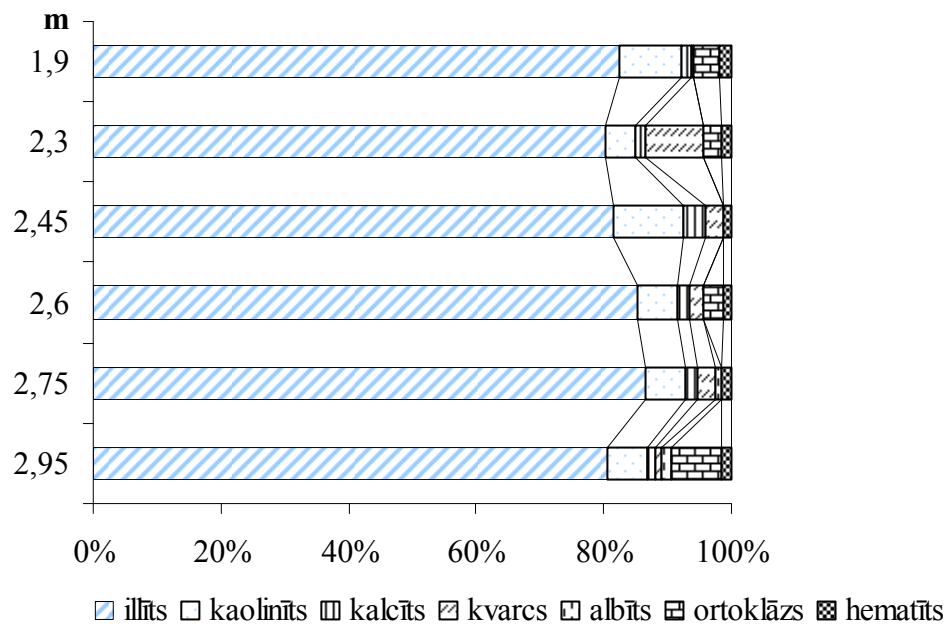
Kvantitatīvie XRD rezultāti katram pētījuma iecirknim ir atšķirīgi. Arī minerālu fāžu maiņa starp dažādām frakcijām nav viennozīmīgi izsekrojama. Lielākās atšķirības starp pētījuma iecirkņu fāžu attiecībām ir mālu minerālu fāzēm, kas, piemēram, Kupravas pētījuma iecirknī svārstījās no 75 līdz pat 95%. Fāžu kvantitatīvā satura proporciju maiņu iespējams viegli diagnosticēt pēc šo fāžu maksimumiem XRD spektros.



4.10. attēls. Minerālu fāžu kvantitatīvā attiecība glacialigēno (gQ_{3ltv}) (2,75 un 3,15 m) un glaciolimnisko (glQ_{3ltv}) (3,6 un 4,15 m) nogulumu paraugos < 0,4 μm frakcijā no Ulmāles pētījuma iecirkņa

Figure 4.10. Quantitative ratio of mineral phases in glacialigenic (gQ_{3ltv}) (2.75 and 3.15 m) and glaciolacustrine (glQ_{3ltv}) (3.6 and 4.15 m) sediments samples fraction < 0.4 μm from Ulmāle study site

Gan Ulmāles, gan Kupravas pētījumu iecirkņos iegūto paraugu frakcijās konstatēts illīta pārkums pār citām mālu minerālu fāzēm. Savstarpēji salīdzināta paraugu materiāla piesātinājuma pakāpe un illīta strukturālā mainība glacigēnajos un zem tiem pagulošajos nogulumos < 2, < 1 un < 0,4 μm frakciju paraugos, katrā frakcijā diagnosticējot raksturīgas fāžu izmaiņas XRD spektrā. Kalcīta fāzes klātbūtne analizējamajos paraugos apgrūtināja iegūt frakciju ar izmēriem zem 0,2 μm, tāpēc šīs frakcijas paraugiem XRD spektru salīdzinājums ar citām frakcijām netika veikts.



4.11. attēls. Minerālu fāžu kvantitatīvā attiecība glacigēno nogulumu (gQ_{3ltv}) (1,9–2,45 m) un pamatiežu (mD_{3ktl}) (2,6–2,95 m) paraugos < 0,4 μm frakcijā no Kupravas pētījuma iecirkņa

Figure 4.11. Quantitative ratio of mineral phases in glacigenic (gQ_{3ltv}) (1.9–2.45 m) and bedrock (mD_{3ktl}) (2.6–2.95 m) samples fractions < 0.4 μm from Kuprava study site

4.4. Illīta kristalizācijas veida noteikšana

Illīta kristalizācijas indekss analizētajos paraugos noteikts pēc illīta 001 un 002 refleksu attiecības teksturēto paraugu XRD spektros. Visos analizējamajos paraugos tas bija

zem 3. Šī vērtība liecina par pētītā illīta piederību dioktaedriskajam illīta paveidam (Graff-Pettersen 1961).

Visu analizēto paraugu XRD spektros diagnosticēta illīta 001 refleksa asimetrija: šī refleksa kreisais spārns ir lēzenāks nekā labais un vairāk paaugstināts glaciģēno nogulumu paraugos, kas norāda uz illīta-smektīta, vāji kristalizētā illīta un smektīta satura palielināšanos šajos nogulumos (5.3. attēls). Glaciģēno nogulumu paraugu frakcijā $< 1 \mu\text{m}$ konstatēts arī augstāks turbostratisma indekss (turpmāk tekstā – TSI) (Reynolds, Thomson 1993; Righi *et al.* 1995). Pētītajos paraugos TSI svārstās no 0,13% līdz 0,03%, kas liecina par atšķirīgu smektīta daudzumu illīta-smektīta starpslāņos (Lanson *et al.* 1998).

4.5. Illīta politīpu pētījumi

XRD spektros illīta politīpiem raksturīgo nebazālo refleksu 2θ posmā no 20° līdz $35,5^\circ$ starp primāro fāžu (kvarcs, albīts, ortoklāzs u.c.) maksimumiem izdevās reģistrēt vāji izteiktus illīta nebazālos atstarojumus, kas atbilst $1Md$ politīpam, kurš var saturēt daudzus azimutāli pretēji orientētus slāņus (Drits, McCarty 1996). Šāda slāņu orientācija izraisa rentgenstara nobīdi, veidojot XRD spektros neizteiktus, zemus un platus maksimumus. Starp šiem, dažādi orientētajiem illīta slāņiem atbilstošajiem maksimumiem, analizēto paraugu spektros konstatēti atsevišķi nebazālie atstarojumi, kuri raksturīgi $2M_l$ un $1M$ illīta politīpiem (Grathoff, Moore 1996). Pētītajos paraugos kopumā starp $1Md$ struktūrām dominēja $2M_l$ detritiskas cilmes illīts ar atsevišķiem $1Mc_v$ un $1Mt_v$ illīta politīpu refleksiem. Konstatēts, ka glaciģēnajos nogulumos un zem tiem iegulošajos nogulumos šo politīpu refleksu intensitāte ir atšķirīga, kas norāda uz šo politīpu nevienlīdzīgu sadalījumu (5. nodaļa). Novēroto illīta politīpu refleksu nobīde attiecībā pret to teorētiskajām vērtībām ir neliela un galvenokārt ir kļūdas robežās $< 0,05^\circ 2\theta$ (4.2. attēls).

Nosakot identificēto illīta politīpu maksimumu attiecību izmaiņas katra pētījuma iecirkņa paraugiem, XRD spektri salīdzināti atbilstoši paraugu noņemšanas secībai ģeoloģiskajā griezumā.

Ulmāles pētījuma iecirkņa paraugu frakcijā zem $2 \mu\text{m}$ konstatēts augsts primāro fāžu īpatsvars. Šo fāžu intensitāte ir līdzīga gan glaciģēnajos, gan zem tiem pagulošajos nogulumos (4.3. nodaļa). Konstatētās fāzes ir kvarcs, albīts, ortoklāzs, kalcīts, bet no mālu minerāliem illīts, illīts-smektīts, kaolinīts, hlorīts, smektīts (4.6. attēls). Illīta nebazālo refleksu izdalīšanu ierobežo šo maksimumu pārklāšanās ar augstāk minēto primāro fāžu

maksimumiem. Tāpēc kā individuālus maksimumus bija iespējams izdalīt tikai divus illīta politipiem raksturīgos nebazālos maksimumus -113 $1M_{cv}$ un -113 $1M_{tv}$ (5.4. attēls).

Analizētajos Kupravas pētījumu iecirkņa paraugos $< 2 \mu\text{m}$ konstatēti $2M_I$ (-116; 022; 112; 023; 025) politipa un atsevišķi $1M_{tv}$ (-112; -113) un $1M_{cv}$ (111; -113) politipu maksimumi. Illīta $1M_{tv}$ politipa (-113) maksimums konstatēts tikai glaciģēnajos nogulumos (5.5. attēls). Glaciģēno nogulumu XRD spektros starp illīta maksimumiem redz arī tādu primāro fāžu kā albīts un kvarcs maksimumus. Kupravas pētījuma iecirkņa pamatiežu paraugu spektros tie ir ar zemu intensitāti vai – netiek konstatēti vispār (4.7. attēls, 4.3. nodaļa). Glaciģēno un augšdevona Katlešu svītas nogulumu kontaktzonā (4.7. attēls) ņemtā glaciģēno nogulumu parauga XRD spektrā konstatēti kalcīta maksimumi.

Atsevišķos analizētajos Ulmāles pētījumu iecirkņa paraugu $< 1 \mu\text{m}$ spektros konstatēti atsevišķi nebazālie atstarojumi (025; -116), kas raksturīgi $2M_I$ illīta politipam, tāpat novēroti arī illīta $1M_{tv}$ un $1M_{cv}$ politipam raksturīgais -113 nebazālā refleksa maksimums (5.6. attēls).

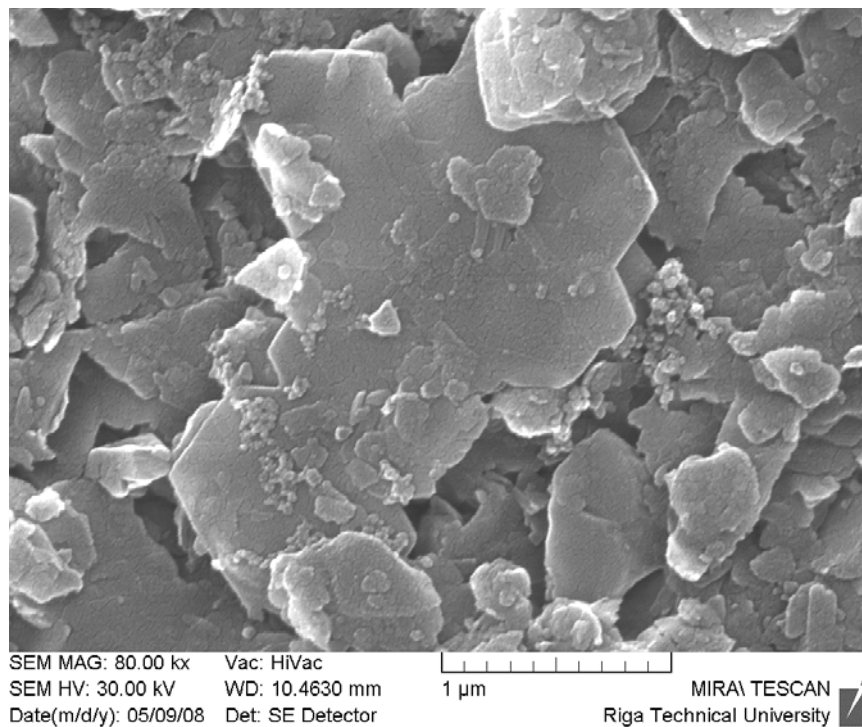
Līdzīgas likumsakarības – atsevišķi $2M_I$ illīta politipa nebazālie refleksi, kuriem raksturīga turbostratiska augšana (Meunier, Velde 2004), kā arī $1M_{cv}$ politipam (slāņi centriski simetriski) raksturīgie nebazālie refleksi (-113; 111), novērojami visu no Kupravas pētījuma iecirkņa ņemto augšdevona Katlešu svītas mālaino nogulumu paraugu $< 1 \mu\text{m}$ frakcijas XRD spektros (5.7. attēls).

Ulmāles pētījuma iecirkņa paraugu frakcijas zem $0,4 \mu\text{m}$ XRD spektros primāro fāžu īpatsvars kopumā samazinās (4.10. attēls). Glaciģēno nogulumu un zem tiem paguļošo nogulumu kontaktzonas paraugu XRD spektros, salīdzinot ar pārējiem šī pētījuma iecirkņa paraugiem, konstatēts zemāks kvarca un laukšpatu (albīta un ortoklāza) īpatsvars. Kalcīta satura samazinājums novērojams zem glaciģēnajiem nogulumiem paguļošajos nogulumos (4.10. attēls). Glaciolimnisko nogulumu kontaktzonas parauga XRD spektrā identificēta arī ģipša fāze, kas apskatītajā 2θ posmā pārklājas ar kalcīta maksimumu pie $29,43^\circ 2\theta$. Pētītajos paraugos netika droši konstatēts neviens illīta $2M_I$ politipa refleks. Tāpat kontaktzonas paraugu XRD spektros netika diagnosticēts illīta $1M_{tv}$ 113 refleks (4.10. attēls).

Kupravas pētījuma iecirkņa paraugu frakcijas zem $0,4 \mu\text{m}$ XRD spektros novēroti neizteikti illīta nebazālie refleksi ar zemu intensitāti (4.11. attēls), jo īpaši illīta 003 refleksa labajā pusē, kur šo refleksu identifikācija bija apgrūtināta, tomēr atsevišķos paraugos konstatēti zemi $2M_I$ (023; 025), $1M_{tv}$ (-112; -113) un $1M_{cv}$ (111; -112;-113)

illīta politipu nebazālie refleksi. Glacigēnajos nogulumos konstatēti kalcīta fāzes maksimumi. Augšdevona Katlešu svītas nogulumos tuvu glacigēno nogulumu kontaktam parādās ievērojams kalcīta īpatsvara pieaugums (4.11. attēls).

Iespējamā pāreja no $1Mtv$ uz $1Mcv$ illīta struktūrām novērota ar SEM palīdzību diagnosticētajos illīta latiņveida formas kristalītu uzaugumos (Meunier, Velde 2004), kas uz heksagonālas formas kristalītiem vizuāli atgādina sekundārus veidojumus. Novērots (4.12. attēls), ka šo latiņveida kristalītu izmēri ir mazāki par paraugos dominējošajiem heksagonālas formas kristalītiem (Lūse *et al.* 2008^b).



4.12. attēls. Illīta kristalītu koalescences augšana un latiņveida kristalīti uz heksagonālo kristalītu virsmas glaciolimniskas ģenēzes (glQ_3lv) mālaino nogulumu paraugā no Ulmāles pētījuma iecirkņa

Figure 4.12. Illite crystallite coalescence growth and lath shape crystallites on the hexagonal crystallite surface of glaciolacustrine genesis (glQ_3lv) clayey sediments sample from Ulmāle study site

Šos konstatējumus daļēji apstiprināja arī XRD spektros vāji izteiktie atsevišķie $1Mtv$ un $1Mcv$ illīta politipu refleksi, kas norādīja uz $1Md$ illīta struktūrās sastopamajiem šo politipu refleksiem.

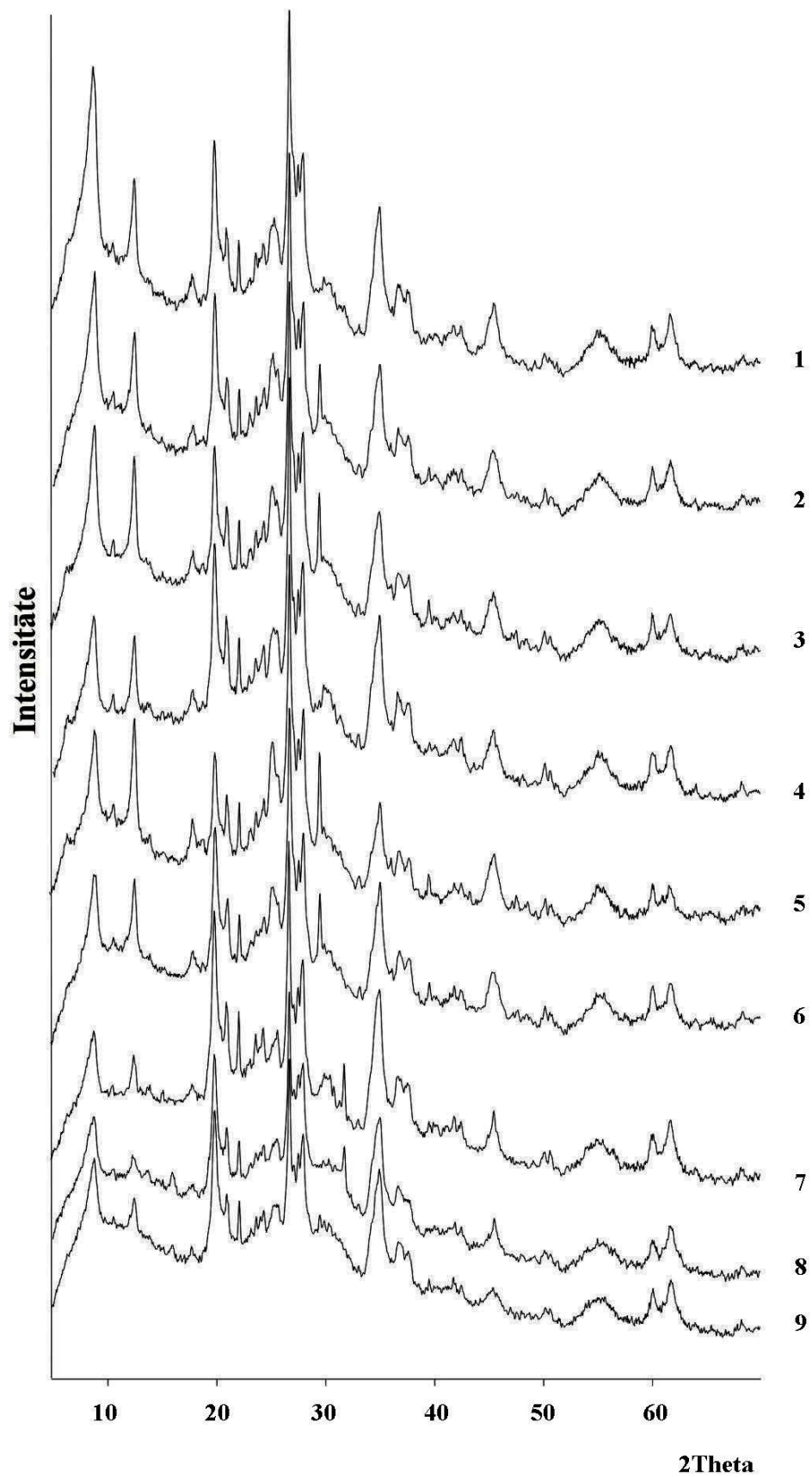
5. DISKUSIJA UN INTERPRETĀCIJA

Frakcionēšanas eksperimentiem izraudzītais vienas cilmes paraugs (3.2.1. nodaļa) atzīts par piemērotu darbam izvīrīto mērķu sasniegšanai, jo tajā mālu frakcijās dominējošā mālu minerālu fāze ir illīts un kā piejaukumus tas satur kalcītu un organiskās vielas. Minētie piemaisījumi sekmē mālu frakciju koagulāciju, apgrūtinot parauga frakcionēšanu. Veicot XRD analīzi, illīta nebazālo refleksu identificēšanu apgrūtināja primāro fāžu – albīta, ortoklāza un kvarca klātbūtne šajā paraugā. Lai gan primāro fāžu procentuālais īpatsvars paraugā ir neliels, tām raksturīgi labi izteikti, intensīvi difrakcijas maksimumi, kas sakrīt ar pētāmās illīta fāzes maksimumiem, sarežģījot illīta polītipiem raksturīgo maksimumu precīzu diagnostiku. Izstrādājot šādu „problemātisku” paraugu analīzei piemērotas parauga frakcionēšanas un rentgendifrakcijas analīzes metodes, tiktu attīstīta un pilnveidota metodoloģija Latvijas mālu minerālu struktūru pētīšanai. Darba gaitā šo uzdevumu izdevās atrisināt.

Izstrādājot mālu parauga frakcionēšanas metodi, pārbaudīti dažādi karbonātu izšķīdināšanas un organiskās vielas sadalīšanas paņēmieni.

Frakcionētajiem mālu paraugiem, kuru apstrādes procesā karbonātu šķīdināšanai izmantota etiķskābe, novēro augstākas intensitātes illīta 001 maksimumu. Tas izskaidrojams ar mālu minerālu procentuālā daudzuma pieaugumu karbonātu izšķīdināšanas rezultātā. Savukārt XRD spektros, kur karbonātu šķīdināšanai paraugos izmantota sālsskābe, novērojama fona paaugstināšanās, kas izsauc fāžu maksimumu intensitātes samazināšanos.

XRD spektru uzņemšana ķīmiski apstrādātiem mālu paraugiem parādīja, ka vissaudzīgākais karbonātu izšķīdināšanai lietotais reaģents ir etiķskābe. Pēc $< 1 \mu\text{m}$ frakcijas paraugu apstrādes ar etiķskābi XRD spektros nenovēro ne jaunu pīķu rašanos, ne izmaiņas fāžu maksimumos, un iegūtās rentgenogrammas ir pārskatāmākas, vieglāk analizējamas un interpretējamas (5.1. attēls). Izmantojot karbonātu šķīdināšanu etiķskābē, iespējams mazināt sīkdisperso daļiņu koagulāciju frakcionēšanas gaitā un izšķīdināt karbonātus, maksimāli samazinot kopējās izmaiņas XRD spektros, kas ir neiespējami, karbonātus šķīdinot sālsskābē. Rentgenstaru pulverdifrakcijas spektros pēc karbonātu izšķīdināšanas sālsskābē novēro jaunus maksimumus, kuru parādīšanos izsauc paraugu ķīmiskās apstrādes laikā notikušās fāžu struktūru izmaiņas.



5.1. attēls. Paraugu frakcionēšanas eksperimentu rezultāti

Apzīmējumi: 1 – karbonātu šķīdināšana etiķskābē; 2 – parauga frakcionēšana ar 0,4% (NaPO₃)₆; 3 – organiskās vielas šķīdināšana izmantojot Na₂S₂O₈; 4 – organiskās vielas šķīdināšana izmantojot H₂O₂, karbonātu šķīdināšana ar sālsskābi un paraugu disperģēšana ar 0,4% (NaPO₃)₆; 5 – parauga frakcionēšana ar trīskāršu skalošanu dejonizētā ūdenī; 6 – parauga frakcionēšana ar NH₄OH; 7 – karbonātu šķīdināšana sālsskābē; 8 – karbonātu šķīdināšana sālsskābē un parauga disperģēšana ar 0,4% (NaPO₃)₆; 9 – parauga frakcionēšana ar 4% (NaPO₃)₆

Figure 5.1. Results of sample fractionation experiments

Legend: 1 – dissolution of carbonates in acetic acid; 2 – sample fractionation using 0.4% (NaPO₃)₆; 3 – dissolution of organic matter using Na₂S₂O₈; 4 – dissolution of organic matter using H₂O₂, dissolution of carbonates in hydrochloric acid and sample fractionation using 0.4% (NaPO₃)₆; 5 – sample fractionation using triple washing with deionized water; 6 – sample fractionation using NH₄OH; 7 – dissolution of carbonates in hydrochloric acid; 8 – dissolution of carbonates in hydrochloric acid and sample fractionation using 0.4% (NaPO₃)₆; 9 – sample fractionation using 4% (NaPO₃)₆

Ņemot vērā, ka sekundārās cilmes kalcīts var tikt izmantots kā paleovides indikators, analizējamie paraugi frakcionēti arī bez karbonātu šķīdināšanas, tos trīsreiz atkārtoti skalojot ar dejonizētu ūdeni (3.2.1.5. nodaļa).

Tika noskaidrots, ka organiskās vielas šķīdināšanai izmantoto reaģentu ietekme uz kopējo XRD spektru kvalitāti nav liela (5.1 attēls)

Paraugu frakcionēšanā izmantojot dažādus dispersantus, piemēram, NH₄OH vai 4% (NaPO₃)₆ ūdens šķīdumu, visos XRD spektros, salīdzinot tos ar dejonizētā ūdenī trīsreiz skalota parauga spektru, novērota jau tā neizteikto mālu minerālu nebazālo refleksu intensitātes pazemināšanās, kas izskaidrojama ar dispersantu ietekmi uz kopējo fāžu refleksu intensitāti, vairumā gadījumu izraisot XRD fona paaugstināšanos (5.1. attēls).

Dispersantu izmantošana var apgrūtināt atsevišķu mālu minerālu maksimumu izdalīšanu no XRD spektra fona, kas var sarežģīt XRD datu interpretāciju (5.1. attēls). Veiktie eksperimenti tomēr parādīja, ka dispersantu radītās XRD spektru izmaiņas ir pietiekami nelielas, lai šādi sagatavotu paraugu spektri būtu izmantojami kvantitatīvās analīzes vajadzībām.

Atsevišķu dispersantu, piemēram, amonjaka un 4% (NaPO₃)₆ izmantošana paraugu frakcionēšanā apgrūtina illīta politipu pētījumus. Sevišķi tas attiecināms uz 1Md struktūrās atsevišķu illīta nebazālo refleksu identifikāciju, kuru maksimumi ir plati un ar zemu intensitāti. Svarīgi, ka atsevišķu refleksu nobīdes to paraugu spektros, kuru frakcionēšanā izmantoti dispersanti, nevar izskaidrot tikai ar illīta struktūras izmaiņām. Politipu pētījumos svarīgi iegūt pēc iespējas vieglāk no XRD spektra fona nošķiramus analizējamus maksimumus. Augstāki illīta nebazālie refleksi novēroti paraugiem, kuru sagatavošanā

netika izmantoti ķīmiskie reaģenti, bet frakcionēšana veikta, izmantojot to trīskāršu skalošanu ar dejonizētu ūdeni (5.1. attēls).

Eksperimentos ar teksturētajiem paraugiem, izmantojot DRON UM difraktometru, XRD spektros novērotā maksimumu nobīde līdz pat $0,1^\circ 2\theta$ kopumā neietekmēja paraugu kvantitatīvo analīzi. Taču šāda novirze ir būtiska illīta politipu analīzē, kur mēriekārtas radītā maksimumu nobīde var tikt kļūdaini interpretēta kā izmaiņas illīta struktūrās. Tādēļ frakcionēšanas rezultātu savstarpējam salīdzinājumam XRD analīzei izmantota viena mēriekārta – X'PERT-PRO difraktometrs, ar kuru iegūtajos spektros refleksu nobīde nepārsniedz $0,05^\circ 2\theta$, tā izslēdzot iespējamo maldīgo illīta politipu maksimumu interpretāciju. Šīs iekārtas izmantošana rekomendējama arī turpmākajiem pētījumiem. Lielāka illīta politipu maksimumu nobīde nekā primāro minerālu fāzēm skaidrota ar illīta politipu maksimumu pārklāšanos ar citu fāžu maksimumiem, kā arī ar grūti diagnosticējamu maksimumu centru, kas saistīts gan ar illīta kristālisko struktūru, gan kristalītu necīgajiem izmēriem.

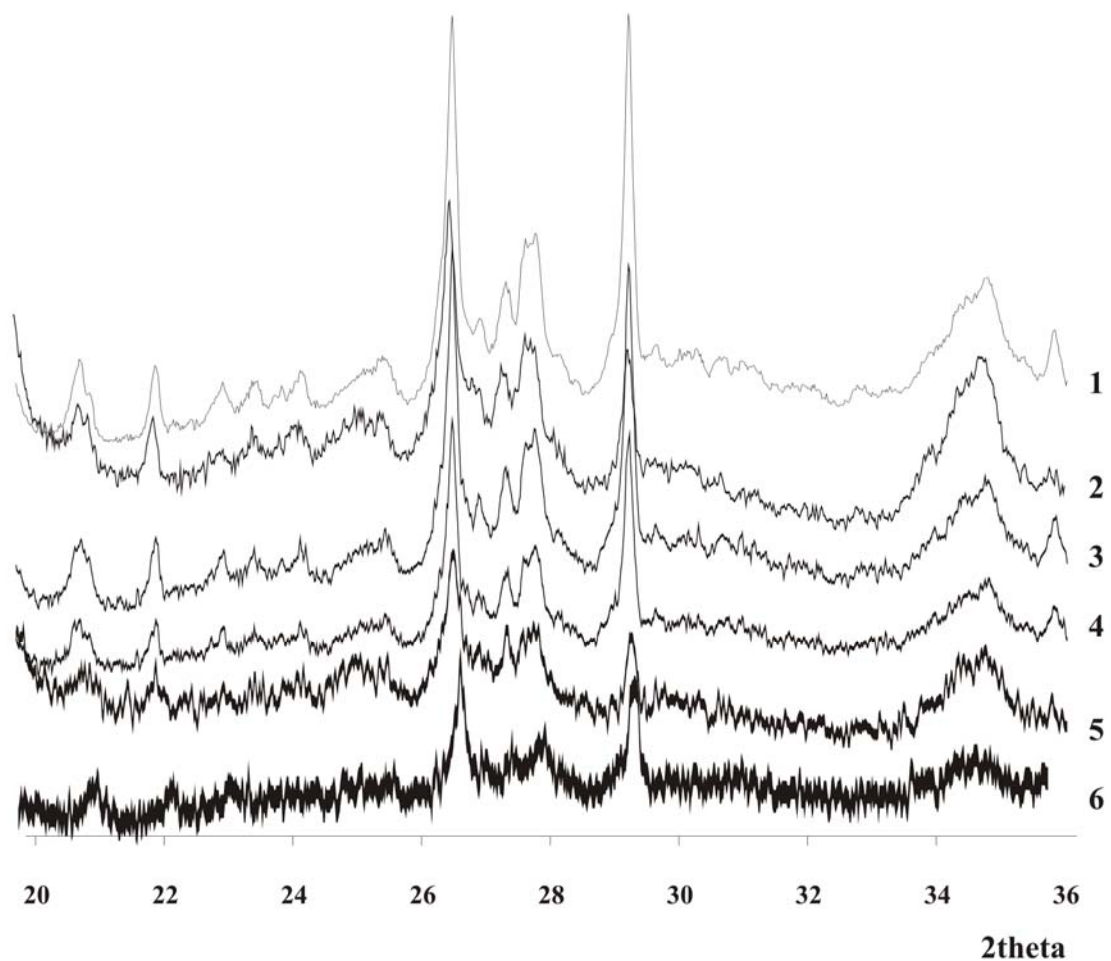
XRD rezultātu precizitāti var paaugstināt, paātrinot ekspozīcijas laiku, kā arī palielinot rentgenstara platumu. Taču tā rezultātā difrakcijas ainās novēro ne vien maksimumu intensitāšu palielināšanos, bet arī fona pacēluma rašanos, kas līdzīgs amorfam pacēlumam. Fona pacēluma klātbūtne var ietekmēt kvalitatīvu datu apstrādi un interpretāciju. Līdz ar to mūsu pētījumā par kvalitatīvajai un kvantitatīvajai analīzei piemērotiem atzīti spektri, kas uzņemti ar ekspozīcijas laiku 100 sekundes uz vienu mērījuma soli un $\frac{1}{2}^\circ$ vertikālo un 10 mm horizontālo spraugas atvērumu (5.2. attēls).

Labu rezultātu atkārtojamība un illīta nebazālo refleksu atstarojumi ar augstāku intensitāti neteksturēto paraugu XRD spektros iegūti, ja paraugs analīzei sagatavots, to uzmanīgi ieberot paraugu turētājā un nesablīvējot, kā arī saudzīgi izlīdzinot minerālu agregātu radītos nelīdzenumus. Šāda paraugu sagatavošana ieteicama arī turpmākajiem illīta politipu pētījumiem ar XRD analīzi. Citi pētnieki izmanto atšķirīga veida neteksturēto paraugu sagatavošanu (Poppe *et al.* 2001), kam nepieciešams lielāks parauga daudzums, salīdzinot ar autores veiktajiem frakcionēšanas eksperimentiem. Tādēļ bija jāmeklē citi risinājumi paraugu sagatavošanai XRD analīzei. Izdevās izstrādāt citu neteksturēto paraugu sagatavošanas metodi, kurai pietiek ar mazāku izejmateriāla daudzumu ($< 0,05$ g), un izmantot to paraugu sērijas sagatavošanai analīzei (3.2.3. nodaļa).

Analizējot darbā iegūtās rentgenogrammas ar datorprogrammām QUANTO un SiroQuant, tika ņemta vērā mālu minerālu orientācijas faktora ietekme uz iegūstamo rezultātu precizitāti (4.5 attēls). XRD kvantitatīvās analīzes rezultātu tālāka precizēšana ar

programmu QUANTO būtu iespējama, izmantojot katram mālu minerāla polītipam raksturīgos struktūras parametrus. Diemžēl tas nav iespējams ar mālu minerālu polimorfismu saistīto teorētisko parametru trūkuma dēļ.

Aprakstot XRD kvantitatīvās analīzes rezultātus 4.3 un 4.5. nodaļās, tieši mālu minerālu fāzēm novērota lielākā eksperimentālo rezultātu nesakritība ar teorētiski aprēķinātajiem datiem. Tas skaidrojams ar kristālrežģa defektiem un slāņu nesakārtotību mālu minerālu struktūrās, samazinot reālās fāzes atbilstību ideālajam konkrētās modifikācijas veidam.



5.2. attēls. Analizējamo paraugu XRD spektri,

kuru iegūšanai izmantoti dažādi uzņemšanas parametri

Apzīmējumi: **1** – horizontālās spraugas atvērums 10 mm, vertikālās spraugas atvērums 1°, laiks 120 s uz soli, solis 0,017° 2θ; **2** – horizontālās spraugas atvērums 10 mm, vertikālās spraugas atvērums 1/2°, laiks 100 s uz soli, solis 0,017° 2θ; **3** – horizontālās spraugas atvērums 5 mm, vertikālās spraugas atvērums 1/2°, laiks divreiz pa 120 s uz soli, solis 0,017° 2θ; **4** – horizontālās spraugas atvērums 5 mm, vertikālās spraugas atvērums 1/2°, laiks 120 s uz soli, solis 0,017° 2θ; **5** – horizontālās spraugas atvērums 5 mm, vertikālās

spraugas atvērums $1/4^\circ$, laiks 100 s uz soli, solis $0,017^\circ 2\theta$; **6** – horizontālās spraugas atvērums 10 mm, vertikālās spraugas atvērums $1/2^\circ$, laiks 15 s uz soli, solis $0,017^\circ 2\theta$

Figure 5.2. XRD patterns of analyzed samples obtained at various shooting parameters

Legend: **1** – 10 mm horizontal slit, 1° vertical slit, 120 s time per step, $0,017^\circ 2\theta$ step; **2** – 10 mm horizontal slit, $1/2^\circ$ vertical slit, 100 s time per step, $0,017^\circ 2\theta$ step; **3** – 5 mm horizontal slit, $1/2^\circ$ vertical slit, twice 120 s time per step, $0,017^\circ 2\theta$ step; **4** – 5 mm horizontal slit, $1/2^\circ$ vertical slit, 120 s time per step, $0,017^\circ 2\theta$ step; **5** – 5 mm horizontal slit, $1/4^\circ$ vertical slit, 100 s time per step, $0,017^\circ 2\theta$ step; **6** – 10 mm horizontal slit, $1/2^\circ$ vertical slit, 15 s time per step, $0,017^\circ 2\theta$ step

Pētīto paraugu XRD spektros novērots plats illīta 001 maksimums ar tā asimetriju mazo leņķu virzienā. Šāda maksimuma forma vairākos darbos (Lanson *et al.* 1998; Gharrabi *et al.* 1998; Brime *et al.* 2002; Meunier, Velde 2004) skaidrota ar labi kristalizēta, vāji kristalizēta illīta un illīta-smektīta dažādām proporcijām. Paraugos no abiem pētījuma iecirkņiem pār vāji kristalizētā illīta 001 maksimumu dominēja labi kristalizētā illīta maksimums, uz ko norāda illīta 001 refleksa intensitāte pie $8,85^\circ$ un $8,81^\circ 2\theta$. Tomēr šo faktu nevar uzskatīt par kvantitatīvo rādītāju, kas norādītu uz labi kristalizētā illīta dominanti pār vāji kristalizēto illītu pētāmajos paraugos. Labi kristalizētas struktūras izraisa spēcīgākus refleksus, turpretī vāji kristalizētas struktūras dod mazāk izteiktus maksimumus (Will 2006). Tāpēc šo fāžu kvantificēšana nav iespējama bez šo struktūru modelējošo datorprogrammu pielietošanas, izmantojot tikai puskvantitatīvo XRD noteikšanas metodi.

Rezultāti par XRD spektros novērojamo illīta 001 refleksa asimetriju publicēti vairāku autoru darbos, piemēram, R. Reinolda (Reynolds 1992) un A. Meinera (Meunier, Velde 2004). Illīta 001 refleksa maksimuma kreiso lēzeno spārnu iepriekšminētie autori skaidro ar vāji kristalizētā illīta un illīta-smektīta struktūru klātbūtni. Šī refleksa asimetrija novērota arī šajā darbā analizētajos XRD spektros. Pētīto glaciģēno nogulumu paraugos $< 1 \mu\text{m}$ frakcijā konstatēts augstāks illīta 001 maksimuma kreisā spārna pacēlums nekā zem tiem iegulošo nogulumu tādas pašas frakcijas paraugiem (5.3. attēls). Novērojums skaidrojams ar palielinātu jauktslāņu illīta-smektīta kvantitatīvo saturu glaciģēno nogulumu $< 1 \mu\text{m}$ frakcijā. Glaciģēno nogulumu bagātināšanās ar šo jauktslāņu minerālu izskaidrojama ar ūdens molekulu iekļūšanu illīta starpslāņu pozīcijās. I. Rozenkvists (Rosenqvist, Jørgensen 1963) to interpretējis kā iespējamu ūdens molekulu stāšanos kālija jona vietā starpslāņu pozīcijā, vienlaicīgi protonam stājoties vakantajā oktaedra pozīcijā. Hipotēzi par ūdens ietekmi uz pētāmo nogulumu paraugu mineraloģisko sastāvu glaciālajos un postglaciālajos apstākļos daļēji apstiprina glaciģēno un zem tiem iegulošo

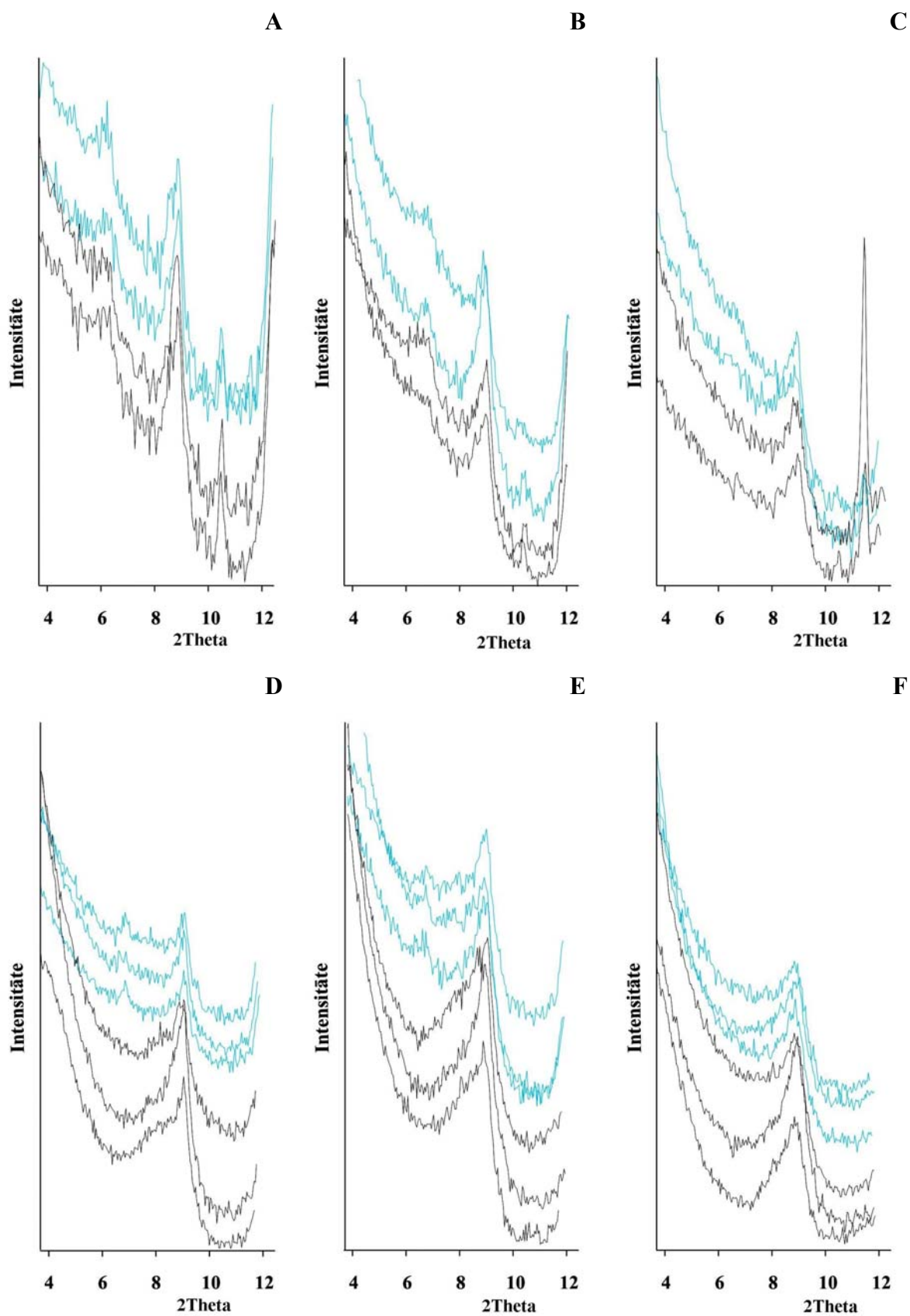
nogulumu kontaktzonas paraugos konstatētais autigēnais kalcīts un ģipsis (4.9. attēls). B. Lansons pētījumā par pieciem atšķirīgiem sedimentācijas baseiniem (Lanson *et al.* 1998) novērojis sakarību starp illīta-smektīta kvantitatīvo daudzumu un nogulumu vecumu, augstāku illīta-smektīta saturu saistot ar jaunākajiem nogulumiem. Šo apgalvojumu apstiprina arī šajā pētījumā iegūtie rezultāti, kuros augstāks illīta-smektīta saturs konstatēts pēc ģeoloģiskā vecuma jaunākajos glacigēnajos nogulumos ($< 1 \mu\text{m}$) nekā zem tiem iegulošajos nogulumos ($< 1 \mu\text{m}$). Illīta slāņu nesakārtotību raksturo arī turbostratisma indeksa (TSI) aprēķini (Righi *et al.* 1995). TSI aprēķini augstāku illīta slāņu nesakārtotību uzrādīja tieši analizētajos glacigēnajos nogulumos $< 1 \mu\text{m}$ frakcijā. Tas vismaz daļēji apstiprina iepriekš izteikto apgalvojumu. TSI paaugstināšanos R. Reynolds (Reynolds 1992) skaidro ar uzbriestošo illīta-smektīta slāņu procentuālo palielinājumu.

Paraugos frakcijā zem $0,4 \mu\text{m}$ (5.3. attēls) novērojamas līdzīgas likumsakarības, tomēr būtiski, ka illīta 001 maksimuma asimetrija pieaug Kupravas pētījuma iecirkņa glacigēno nogulumu paraugos, kas norāda uz jauktslāņu illīta-smektīta pieaugumu nogulumu kontaktzonas tuvumā un glacigēnajos nogulumos.

Kupravas pētījuma iecirkņa paraugos frakcijā zem $2 \mu\text{m}$ (5.3. attēls) novērojamas smektīta un illīta-smektīta pazīmes, kur illīta 001 maksimuma zemā intensitāte glacigēnajos nogulumos ir skaidrojama ar augstu primāro fāžu piejaukumu.

Analizējot 001 un 002 refleksu attiecību teksturētajos paraugos, noteikta neliela Kūblera indeksa samazināšanās Ulmāles glacigēno nogulumu $< 0,4 \mu\text{m}$ frakcijā. To var izskaidrot ar jaunu mālu minerālu (illīta-smektīta) daudzuma paaugstināšanos, uz ko norāda paraugu XRD kvantitatīvie rezultāti un illīta 001 refleksa kreisā spārna asimetrija (4.3. nodaļa).

Rentgenogrammās novērojamais pacēlums jeb „kupris” 2θ posmā no $20\text{--}35,5^\circ$, pēc H. Grathofa (Grathoff, Moore 1996) domām, drīzāk saistāms ar illīta $1M_d$ politipa struktūrām vai ar illīta-smektīta un vāji kristalizētā illīta klātbūtni nekā ar amorfu dzelzs savienojumu klātbūtni. Šo rentgenlīnijas pacēlumu šajā difrakcijas posmā arī autore nesaista ar amorfu dzelzs savienojumu klātbūtni, kā to apraksta citi pētnieki (Drits, McCarty 1996), jo rentgenlīnijas pacēlums novērojams arī Ulmāles pētījuma iecirkņa glacigēno nogulumu paraugiem, kuros kopējās dzelzs saturs parasti nepārsniedz $3,5\%$ (Lüse 2007).



5.3. attēls. XRD spektri 2θ posmā no $4\text{--}12^\circ$ glacigēnajiem (*zilā līnija*) un zem tiem pagulošajiem nogulumiem (*melnā līnija*) no Ulmāles (**A** – $< 2 \mu\text{m}$, **B** – $< 1 \mu\text{m}$, **C** – $< 0,4 \mu\text{m}$) un Kupravas (**D** – $< 2 \mu\text{m}$, **E** – $< 1 \mu\text{m}$, **F** – $< 0,4 \mu\text{m}$) pētījuma iecirkņa

Figure 5.3. XRD patterns at 2θ interval $4\text{--}12^\circ$ of glaucigenic (*blue line*) and the underlying sediments (*black line*) from Ulmāle (**A** – $< 2\ \mu\text{m}$, **B** – $< 1\ \mu\text{m}$, **C** – $< 0.4\ \mu\text{m}$) and Kuprava (**D** – $< 2\ \mu\text{m}$, **E** – $< 1\ \mu\text{m}$, **F** – $< 0.4\ \mu\text{m}$) study sites

Pēc A. Stinkules datiem, Latvijas mālainajos nogulumos dominē illīta $1M_d$ politips (Stinkule 1996). Šī politipa kvantificēšanai var lietot Tetenhorsta un Korbato (1993) izmantoto metodi (Tettenhorst, Corbató 1993). Minētie pētnieki, veicot struktūras modelēšanu, izdala trīs illīta $1M_d$ politipa maksimumus – $16,70^\circ$, $34,77^\circ$ un $31,96^\circ$ 2θ ($5,0$; $2,58$ un $2,894\ \text{Å}$) labi teksturētajiem paraugiem. Metode nav izmantojama gadījumos, ja nepieciešams no $1M_d$ struktūrām raksturīgajiem refleksiem izdalīt atsevišķu politipu maksimumus, kuriem ir nozīme paleoapstākļu rekonstrukcijā. Šī uzdevuma risināšanai izmantoti neteksturētie mālaino nogulumu paraugi, izdalot to XRD spektros katram politipam raksturīgos refleksu maksimumus

Vairāki pētnieki atzīmē dažādus $2M_l$ illīta politipam raksturīgus maksimumu variantus: maksimums pie $31,96^\circ$ 2θ ($2,80\ \text{Å}$) (Maxwell, Hower 1967), maksimums pie $23,79^\circ$ 2θ ($3,74\ \text{Å}$) (Velde, Hower 1963) un maksimums pie $29,78^\circ$ 2θ ($3,00\ \text{Å}$) (Reynolds 1992), kā arī maksimumi pie $22,86^\circ$ un $30,942^\circ$ 2θ ($3,89$ un $2,89\ \text{Å}$) (Ferrari *et al.* 2006). Citi autori (Caillère *et al.* 1982; Dalla *et al.* 1994), nosakot illīta politipu daudzumu, par $2M_l$ illīta politipam raksturīgo maksimumu uzskata jau pieminēto 2θ leņķi pie $29,78^\circ$ ($3,00\ \text{Å}$), bet par $1M$ politipam raksturīgajiem maksimumiem refleksus pie $29,18^\circ$ 2θ ($3,06\ \text{Å}$) (Grathoff, Moore 1996), kā arī maksimumus pie $24,32^\circ$ un $28,99^\circ$ 2θ ($3,66$ un $3,08\ \text{Å}$) (Ferrari *et al.* 2006), uzsverot, ka šo refleksu signāli ir daudz platāki par $2M_l$ struktūras refleksu maksimumiem pie $22,86^\circ$ un $30,94^\circ$ 2θ ($3,89$ un $2,89\ \text{Å}$). Disertācijā starpība starp illīta $2M_l$ un $1M$ politipu maksimumu platumiem netika aprēķināta, šo refleksu zemās intensitātes dēļ, bet minēto maksimumu esamība rentgenogrammās, un tātad arī šo politipu klātbūtne paraugos, konstatējama nešaubīgi.

Pētīto paraugu XRD spektros konstatēta $1M_d$ politipa dominante. V. Dritsa, G. Austina pētījumos (Austin *et al.* 1989; Drits, McCarty 1996) minēts, ka šis illīta politips var saturēt daudzus azimutāli pretēji orientētus slāņus. 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 $1M_d$ politipā parasti dominē $2M_l$ un $2M_2$ struktūru fragmenti. Arī Ulmāles un Kupravas pētījumu iecirkņu paraugos starp illīta $1M_d$ politipa vāji izteiktajiem maksimumiem konstatēti atsevišķi $1M$ un $2M_l$ politipiem raksturīgie maksimumi (5.8. un 5.9. attēls), kas norāda uz illīta struktūru veidojošo kārtu

rotācijas traucējumiem. Šo atsevišķo illīta politipu maksimumu izdalīšana bija iespējama, tikai uzņemot augstas izšķirtspējas rentgenogrammas (3.2.4. nodaļa).

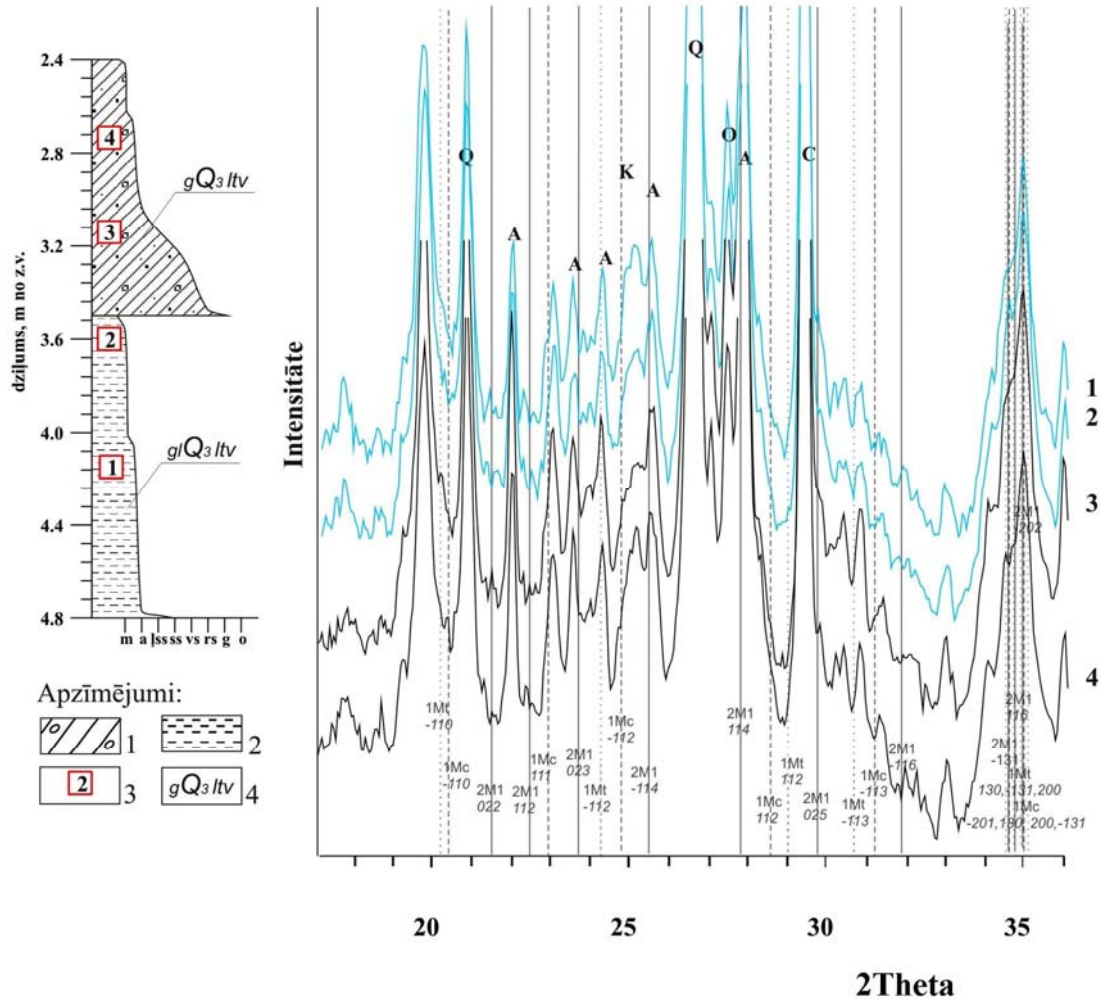
Atsevišķu illīta politipiem raksturīgo refleksu diagnostiku apgrūtina analizētajos paraugos dominējošais $1Md$ politips. Kārtu sajaukums illīta $1Md$ politipam konstatējams pie atšķirīgiem leņķiem (grādiem), un tas izpaužas kā šim politipam raksturīgo maksimumu klātbūtne vai atsevišķu maksimumu iztrūkums difrakcijas ainā (Drits, McCarty 1996). Politipa $1Md$ struktūrās var atrasties arī $2M_l$ struktūru fragmenti, kurām raksturīgi rotācijas traucējumi pie $n120^\circ$ un $n60^\circ$. Šādi struktūru fragmenti rada koherentu izkliedi un ietekmē illīta nebazālo refleksu maksimumu pozīciju atkarību no *cis*-vakanču un *trans*-vakanču daudzuma traucēti rotējošos illīta-smektīta un illīta slāņos (Drits, McCarty 1996). Tas ir galvenais iemesls, kāpēc atsevišķu illīta politipu refleksu noteikšana ir sarežģīta un sekmīgai XRD spektru interpretācijai tos nepieciešams uzņemt ar īpaši augstu izšķirtspēju (3.2.4. nodaļa).

Ulmāles pētījuma iecirkņa glaciģēno nogulumu un zem tiem pagulošo nogulumu $< 2 \mu\text{m}$ frakcijas paraugu XRD spektru vienādība norāda uz augstu materiāla asimilāciju glaciģēnajos nogulumos no zem tiem pagulošajiem nogulumiem. Augstais primāro fāžu (kvarcs, albīts, ortoklāzs) īpatsvars $< 2 \mu\text{m}$ frakcijā (5.4. attēls) norāda uz intensīvu mehānisko dēdēšanu un materiāla drupināšanu aktīvas ģeoloģiskās vides apstākļos. Uz to norāda arī šo fāžu salīdzinoši augstais īpatsvars nogulumu smalkākajās analizējamās frakcijās, piemēram, frakcijās zem $1 \mu\text{m}$. Šajos paraugos bija iespējama tikai to illīta politipu identifikācija, kuru maksimumi nepārklājās vai to tuvumā netika konstatēti iepriekš minēto primāro fāžu maksimumi. Konstatēto illīta politipu maksimumu intensitātes samazināšanās izskaidrojama ar augstāku primāro fāžu kvantitatīvo daudzumu glaciģēnajos nogulumos (4.3. nodaļa). Analizējot XRD spektrus, netika konstatētas ievērojamas atšķirības diviem illītam raksturīgajiem nebazālajiem refleksiem $-113 1Mc_v$ un $-113 1Mt_v$. Šo maksimumu savstarpējā attiecība glaciģēno nogulumu un zem tiem pagulošo nogulumu spektros tiek skaidrota ar illīta asimilāciju no vietējā materiāla.

Glaciģēno nogulumu paraugos frakcijā $< 2 \mu\text{m}$ no Kupravas pētījumu iecirkņa konstatēts lielāks primāro fāžu īpatsvars nekā zem tiem pagulošajos šīs pašas frakcijas nogulumu paraugos, kas norāda uz eratiskā materiāla komponenti glaciģēnajos nogulumos (5.5. attēls).

Pētāmajā frakcijā kalcīta fāze ar augstu intensitāti reģistrēta tikai glaciģēno nogulumu kontaktzonas paraugā (5.5. attēls), kas skaidrojams ar autigēnā kalcīta izgulsnēšanos uz pamatiežu virsmas glaciālajos apstākļos vai ar gruntsūdeņu aktivitāti

postglaciālajos apstākļos. Šādu autīgēnā kalcīta izveidi pleistocēna glacigēno nogulumu un pamatiežu kontaktzonā pētījuši vairāki autori (Hallet *et al.* 1979; Fairchild *et al.* 1994; Lavrushin, Golubev 1980).



5.4. attēls. XRD spektri 2θ posmā no $20\text{--}36^\circ$ paraugiem

< $2\ \mu\text{m}$ un ģeoloģiskais griezumā no Ulmāles pētījumu iecirkņa

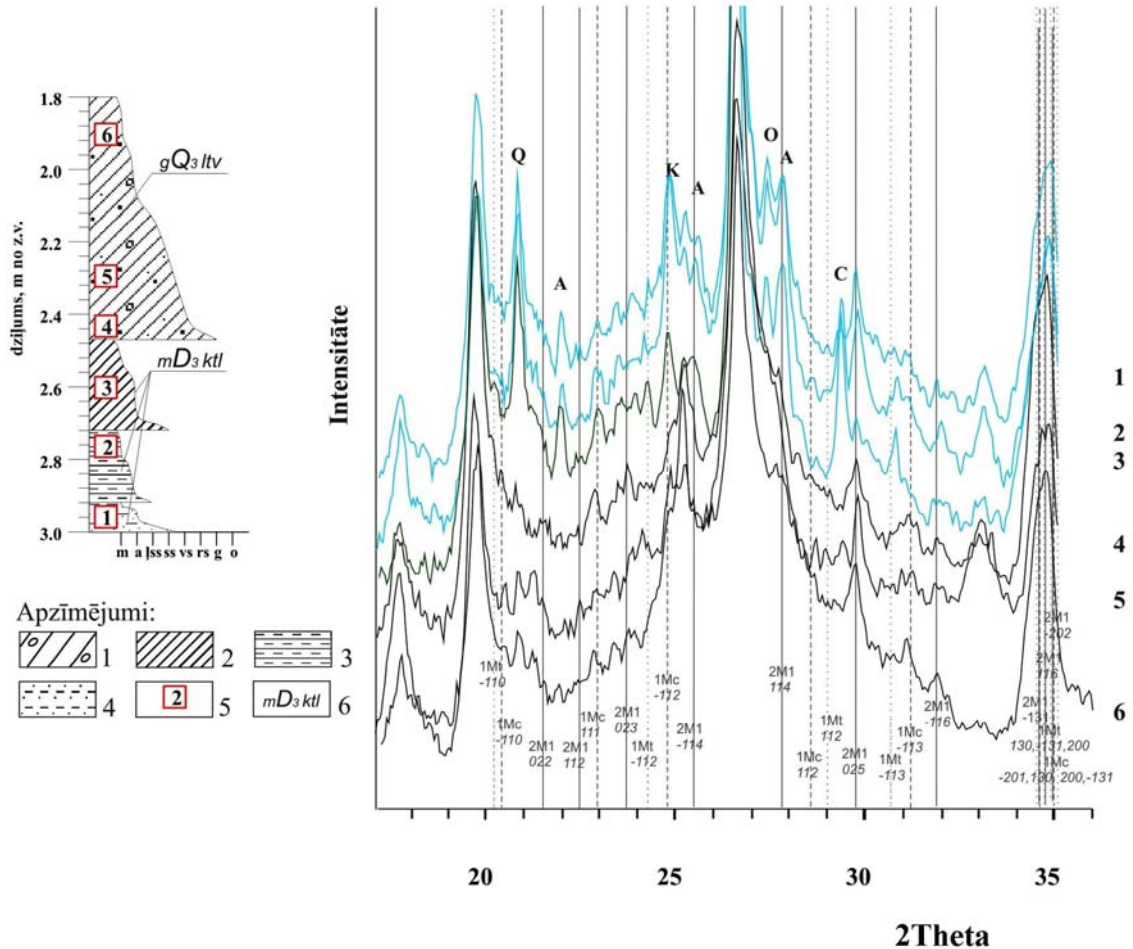
Apzīmējumi: *ģeoloģiskais griezumā* – 1 – mālaini aleirītiska morēna; 2 – smalki aleirīti; 3 – parauga numurs; 4 – nogulumu ģenēze un ģeoloģiskais vecums; *m* – māli; *a* – aleirīti; *lss* – ļoti smalka smilts; *ss* – smalka smilts; *vs* – vidēji smalka smilts; *rs* – rupja smilts; *g* – grants; *o* – oļi; *XRD spektri* – 1 un 2 – zem glacigēnajiem nogulumiem iegūto nogulumu (glQ₃ltv) XRD spektri; 3 un 4 – glacigēno nogulumu (gQ₃ltv) XRD spektri. Illīta polītipiem raksturīgo nebazālo maksimumu atrašanās vieta: 2M₁ – nepārtraukta līnija; 1Mc_v – pārtraukta līnija; 1Mt_v – punktēta līnija; K – kaolinīts; A – albīts; O – ortoklāzs; C – kalcīts

Figure 5.4. XRD patterns at 2θ interval $20\text{--}36^\circ$ of the samples

< $2\ \mu\text{m}$ and geological section from Ulmāle study site

Legend: *geological section* – 1 – clayey aleiritic till; 2 – fine aleirite; 3 – sample number; 4 – sediments genesis and geological age; *m* - clay; *a* – aleirite; *lss* – very fine sand; *ss* – fine sand; *vs* – medium-grained sand; *rs* – coarse grained sand; *g* – gravel; *o* – pebbles; *XRD patterns* – 1 and 2 – XRD patterns of the

sediments (gQ_3ltv) underlying the glacial sediments; 3 and 4 – XRD patterns of glacial sediments (gQ_3ltv). Location of unbasal maximums corresponding to illite polytypes: $2M_1$ – continuous line; $1Mc_v$ – discontinuous line; $1Mtv$ – dotted line; **K** – kaolinite; **A** – albite; **O** – orthoclase; **C** – calcite



5.5. attēls. XRD spektri 2θ posmā no $20\text{--}36^\circ$ paraugiem

< $2\ \mu\text{m}$ un ģeoloģiskais griezumam no Kupravas pētījumu iecirkņa

Apzīmējumi: *ģeoloģiskais griezumam* – 1 – smilšmāla morēna; 2 – smilšmāls; 3 – aleirītiski māli; 4 – aleirītiska smalka smiltis; 5 – parauga numurs; 6 – nogulumu ģenēze un ģeoloģiskais vecums; **m** – māli; **a** – aleirīti; **ļss** – ļoti smalka smiltis; **ss** – smalka smiltis; **vs** – vidēji smalka smiltis; **rs** – rupja smiltis; **g** – grants; **o** – oļi; *XRD spektri* – 1; 2 un 3 – zem glaciģenājiem nogulumu iegulošo nogulumu (mD_3ktl) XRD spektri; 4; 5 un 6 – glaciģeno nogulumu (gQ_3ltv) XRD spektri. Illīta politīpiem raksturīgo nebazālo maksimumu atrašanās vieta: $2M_1$ – nepārtraukta līnija; $1Mc_v$ – pārtraukta līnija; $1Mtv$ – punktēta līnija; **Q** – kvarcs; **K** – kaolinīts; **A** – albīts; **O** – ortoklāzs; **C** – kalcīts; **H** – hematīts

Figure 5.5. XRD patterns at 2θ interval $20\text{--}36^\circ$ of the samples

< $2\ \mu\text{m}$ and geological section from Kuprava study site

Legend: *geological section* – 1 – loamy till; 2 – loam; 3 – aleiritic clay; 4 – aleiritic fine sand; 5 – sample number; 6 – sediments genesis and geological age; **m** – clay; **a** – aleirite; **ļss** – very fine sand; **ss** – fine sand;

vs – medium-grained sand; rs – course grained sand; g – gravel; o – pebbles; *XRD patterns* – 1; 2 and 3 – XRD patterns of the sediments (*mD₃kl*) laying underneath the glacial sediments; 4; 5 and 6 – XRD patterns of glacial sediments (*gQ₃lv*). Location of unbasal maximums corresponding to illite polytypes: 2M_l – continuous line; 1M_{cv} – discontinuous line; 1M_{tv} – dotted line; Q – quartz; K – kaolinite; A – albite; O – orthoclase; C – calcite; H – hematite

Illīta 2M_l politipa refleksi Kupravas pētījuma iecirkņa paraugu XRD spektros frakcijai zem 2 μm ir ar līdzīgu intensitāti gan glaciģēnajos, gan zem tiem paguļošajos nogulumos. Izņēmums ir paraugi no nogulumu kontaktzonas, kuru XRD spektros novēro zemākus šī politipa maksimumus, sevišķi vājāk izteiktu 025 refleksa maksimumu (5.5. attēls). Līdzīgi, izņemot kontaktzonas XRD spektru, illīta 1M_{cv} politipa -113 refleksa maksimums izsekojams visos XRD spektros (5.5. attēls). Kopumā šāda illīta nebazālo refleksu izsekojamība var tikt skaidrota ar illīta asimilāciju glaciģēnajos nogulumos no zem šiem nogulumiem paguļošajos pamatiežos. Tomēr šis pētījums vēl nesniedz viennozīmīgu skaidrojumu par glaciģēnajos nogulumos izsekojamā illīta 1M_{tv} politipa -113 refleksa maksimuma cilmi.

Abos pētījumu iecirkņos ņemto paraugu spektros redzama illīta 1M_{tv} un 1M_{cv} refleksu intensitāšu mainība, kā arī atsevišķu šiem politipiem raksturīgo refleksu iztrūkums, gan glaciģēno nogulumu, gan zem tiem iegulošo nogulumu frakcijās < 1 μm. Vairumā gadījumu konstatē 1M_{cv} struktūrām raksturīgo 112, -110 un 1M_{tv} struktūrām raksturīgo 112 refleksu iztrūkumu. Šādu 1M_{tv} un 1M_{cv} illīta struktūru maiņu C. Sainz-Diazs ar līdzautoriem saista ar šo struktūru jutību pret ārējās vides faktoru ietekmi (Sainz-Diaz *et al.* 2001; Drits 2003).

Pāreju no 1M_{tv} uz 1M_{cv} illīta struktūrām nogulumu pēcsedimentācijas laikā daļēji apstiprina arī SEM pētījumos diagnosticētie illīta latīņveida formas kristalītu uzaugumi (4.11. attēls) uz heksagonālas formas kristalītiem. Šādu latīņveida saaugumu rašanos A. Meiners (Meunier, Velde 2004) skaidro ar izmaiņām nogulumu ģeoķīmiskajā vidē un pieskaita šos veidojumus autigēnas ģenēzes kristalītiem, uzskatot tos par illīta-smektīta pārejas fāzi. Arī mūsu gadījumā illīta-smektīta fāzes pieaugums var tikt skaidrots ar sedimentācijas vides apstākļu maiņu (Vogt, Larque 2002), jo gandrīz visās analizētajās mūsu pētīto nogulumu frakcijās konstatēts augstāks illīta-smektīta daudzums glaciģēnajos nogulumos nekā zem tiem paguļošajos nogulumos.

Illīta 1M struktūru pētījumos (Sainz-Diaz *et al.* 2001; Austin *et al.* 1989) uzsvērts, ka šī politipa modifikācijas izmantojamas kā paleovides indikatori, raksturojot nogulumu termālo, ģeoķīmisko, sedimentācijas un diaģenēzes vidi. Atzīmējams, ka šīs struktūras

glacigēnajiem nogulumiem ieguļošo nogulumu (glQ_3ltv) XRD spektri; 3 un 4 – glacigēno nogulumu (gQ_3ltv) XRD spektri. Illīta politīpiem raksturīgo nebazālo maksimumu atrašanās vieta: $2M_I$ – melna līnija; $1M_{cv}$ – pārtraukta līnija; $1M_{tv}$ – punktēta līnija; **K** – kaolinīts; **A** – albīts; **C** – kalcīts

Figure 5.6. XRD patterns at 2θ interval $20\text{--}36^\circ$ of the samples

$< 1 \mu\text{m}$ and geological section from Ulmāle study site

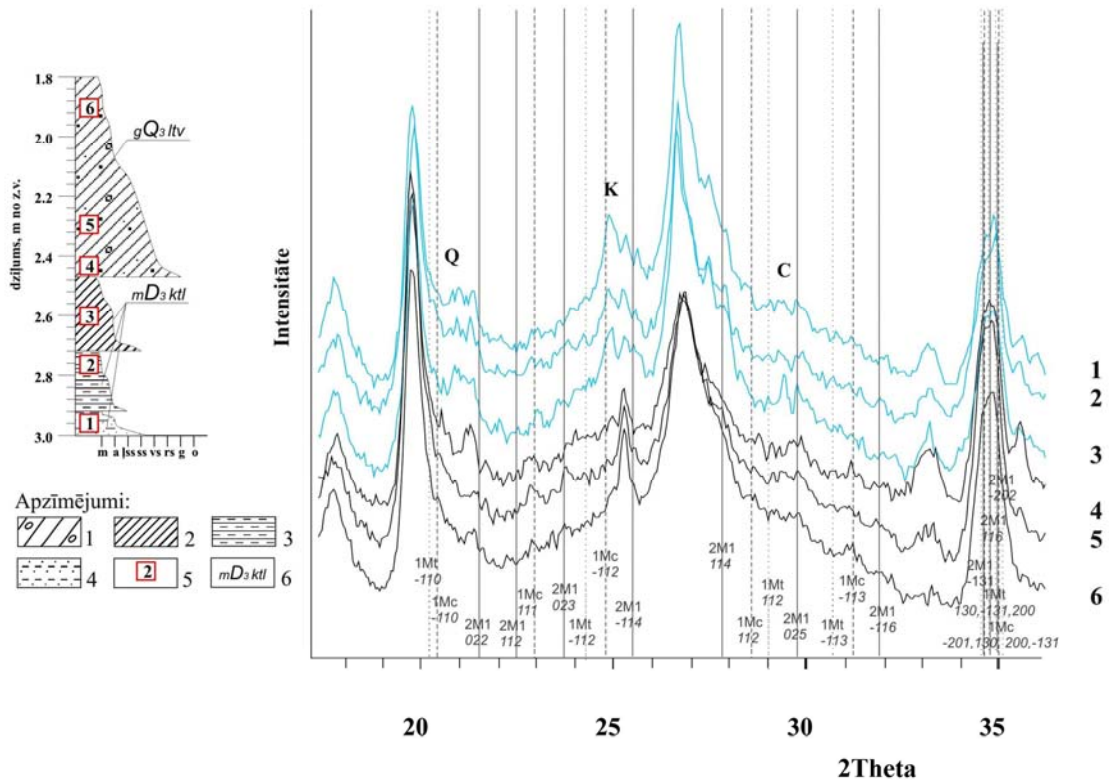
Legend: *geological section* – 1 – clayey aleiritic till; 2 – fine aleirite; 3 – sample number; 4 – sediments genesis and geological age; **m** – clay; **a** – aleirite; **lss** – very fine sand; **ss** – fine sand; **vs** – medium-grained sand; **rs** – coarse grained sand; **g** – gravel; **o** – pebbles; *XRD patterns* – 1 and 2 – XRD patterns of the sediments (glQ_3ltv) underlying the glacigenic sediments; 3 and 4 – XRD patterns of glacigenic sediments (gQ_3ltv). Location of unbasal maximums corresponding to illite polytypes: $2M_I$ – continuous line; $1M_{cv}$ – discontinuous line; $1M_{tv}$ – dotted line; **K** – kaolinite; **A** – albite; **C** – calcite

Primāro fāžu īpatsvars attiecībā pret mālu minerāliem < 1 un $< 0,4 \mu\text{m}$ frakcijās ir zemāks nekā $< 2 \mu\text{m}$ frakciju paraugos, ko nosaka mālu minerālu satura pieaugums pētāmajos paraugos.

Kupravas pētījuma iecirkņā glacigēno un zem tiem paguļošo nogulumu kontaktzonas parauga $< 1 \mu\text{m}$ frakcijas XRD spektrā parādās kalcīta maksimums (5.7. attēls), kura iespējamā cilme aprakstīta šīs nodaļas ietvaros jau iepriekš.

Arī šajā frakcijā neparādās illīta $1M_{tv}$ politīpam raksturīgie maksimumi, turpretī glacigēnajos nogulumos identificētie $1M_{cv}$ politīpa maksimumi ir ar zemu intensitāti (5.7. attēls). Intensitātes atšķirību skaidrojums illīta 1M politīpu maksimumiem aprakstīts jau iepriekš.

Līdzīgas intensitātes illīta $2M_I$ politīpa refleksi konstatēti gan glacigēno nogulumu, gan zem tiem paguļošo pamatiežu spektros (5.7. attēls). Tas skaidrojams ar illīta 1M politīpa augstāku jutību pret apkārtējās vides apstākļu izmaiņām (Sainz-Diaz *et al.* 2003) nekā tas ir raksturīgs $2M_I$ politīpam.



5.7. attēls. XRD spektri 2θ posmā no 20–36° paraugiem

< 1 μm un ģeoloģiskais griezumā no Kupravas pētījumu iecirkņa

Apzīmējumi: *ģeoloģiskais griezumā* – 1 – smilšmāla morēna; 2 – smilšmāls; 3 – aleirītiski māli; 4 – aleirītiska smalka smiltis; 5 – parauga numurs; 6 – nogulumu ģenēze un ģeoloģiskais vecums; **m** – māli; **a** – aleirīti; **ļss** – ļoti smalka smiltis; **ss** – smalka smiltis; **vs** – vidēji smalka smiltis; **rs** – rupja smiltis; **g** – grants; **o** – oļi; *XRD spektri* – 1; 2 un 3 – zem glacigēnajiem nogulumiem ieguļošo nogulumu XRD spektri; 4; 5 un 6 – glacigēno nogulumu XRD spektri. Illīta politīpiem raksturīgo nebazālo maksimumu atrašanās vieta: $2M_1$ – melna līnija; $1Mc_v$ – pārtraukta līnija; $1Mt_v$ – punktēta līnija; **K** – kaolinīts; **A** – albīts; **O** – ortoklāzs; **C** – calcīts; **H** – hematīts

Figure 5.7. XRD patterns at 2θ interval 20–36° of the samples

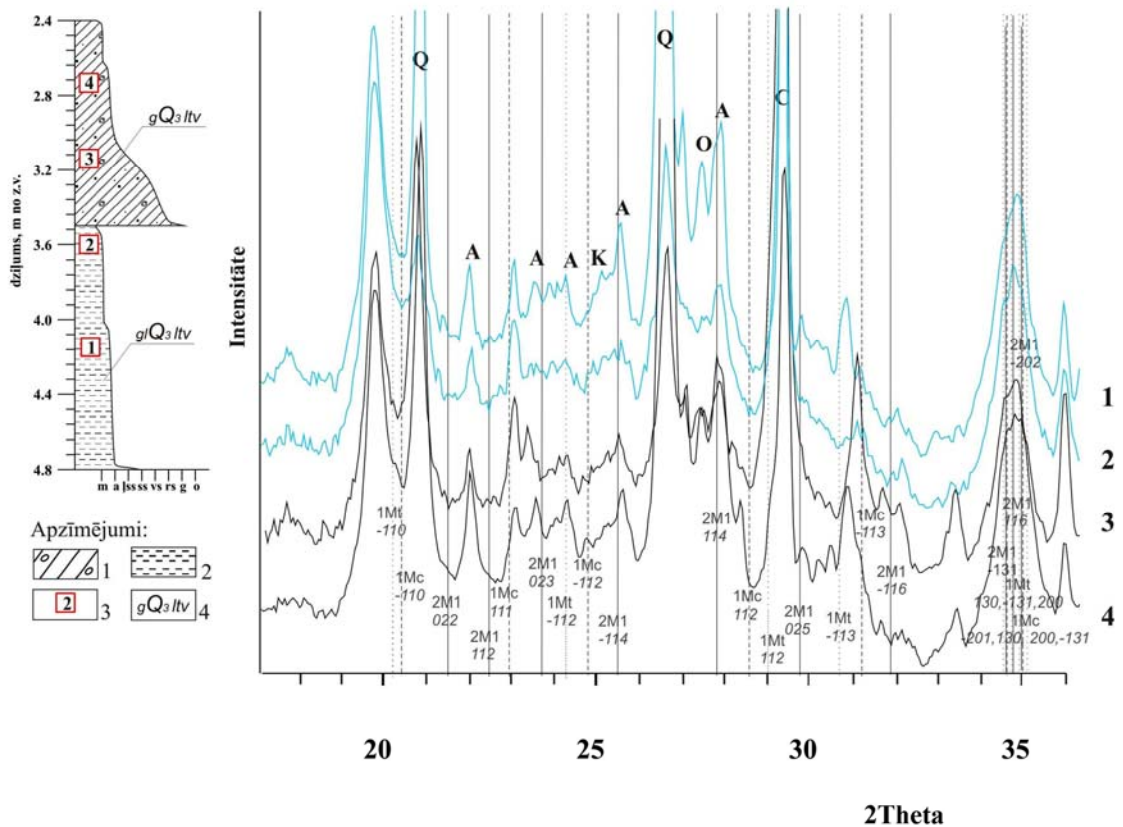
< 1 μm and geological section from Kuprava study site

Legend: *geological section* – 1 – loamy till; 2 – loam; 3 – aleiritic clay; 4 – aleiritic fine sand; 5 – sample number; 6 – sediments genesis and geological age; **m** – clay; **a** – aleirite; **ļss** – very fine sand; **ss** – fine sand; **vs** – medium-grained sand; **rs** – coarse grained sand; **g** – gravel; **o** – pebbles; *XRD patterns* – 1; 2 and 3 – XRD patterns of the sediments (mD_3ktl) laying underneath the glacigenic sediments; 4; 5 and 6 – XRD patterns of glacigenic sediments (gQ_3ltv). Location of unbasal maximums corresponding to illite polytypes: $2M_1$ – continuous line; $1Mc_v$ – discontinuous line; $1Mt_v$ – dotted line; **K** – kaolinite; **A** – albite; **O** – ortoclase; **C** – calcite; **H** – hematite

Ulmāles pētījuma iecirkņa paraugu < 0,4 μm frakcijas XRD spektros novērojama illīta 1Mcv un 1Mtv politipu refleksu maksimumu nesakritība starp glacigēno un zem tiem iegulošo kontaktzonas nogulumu paraugiem un tiem (5.8. attēls), kas noņemti tālāk no šo nogulumu kontaktzonas. Domājams, ka arī šīs frakcijas paraugu XRD spektros novērojamās atšķirības starp illīta 1M politipu maksimumiem glacigēno un zem tiem iegulošo nogulumu kontaktzonā skaidrojamas ar iepriekšminēto 1M struktūru jutību pret vides apstākļu maiņu.

Kupravas pētījuma iecirkņa glacigēno un zem tiem pagulošo nogulumu < 0,4 μm frakcijas paraugu XRD spektros illīta nebazālajiem refleksiem ir zema intensitāte. Šajā frakcijā illīta nebazālie refleksi ir ar zemāku intensitāti zem glacigēnajiem nogulumiem pagulošo nogulumu kontaktzonas parauga XRD spektrā (5.9. attēls).

Zemā nebazālo refleksu intensitāte šajā frakcijā skaidrojama ar mazākiem illīta kristalītu izmēriem šajos paraugos (5.9. attēls).



5.8. attēls. XRD spektri 2θ posmā no 20–36° paraugiem

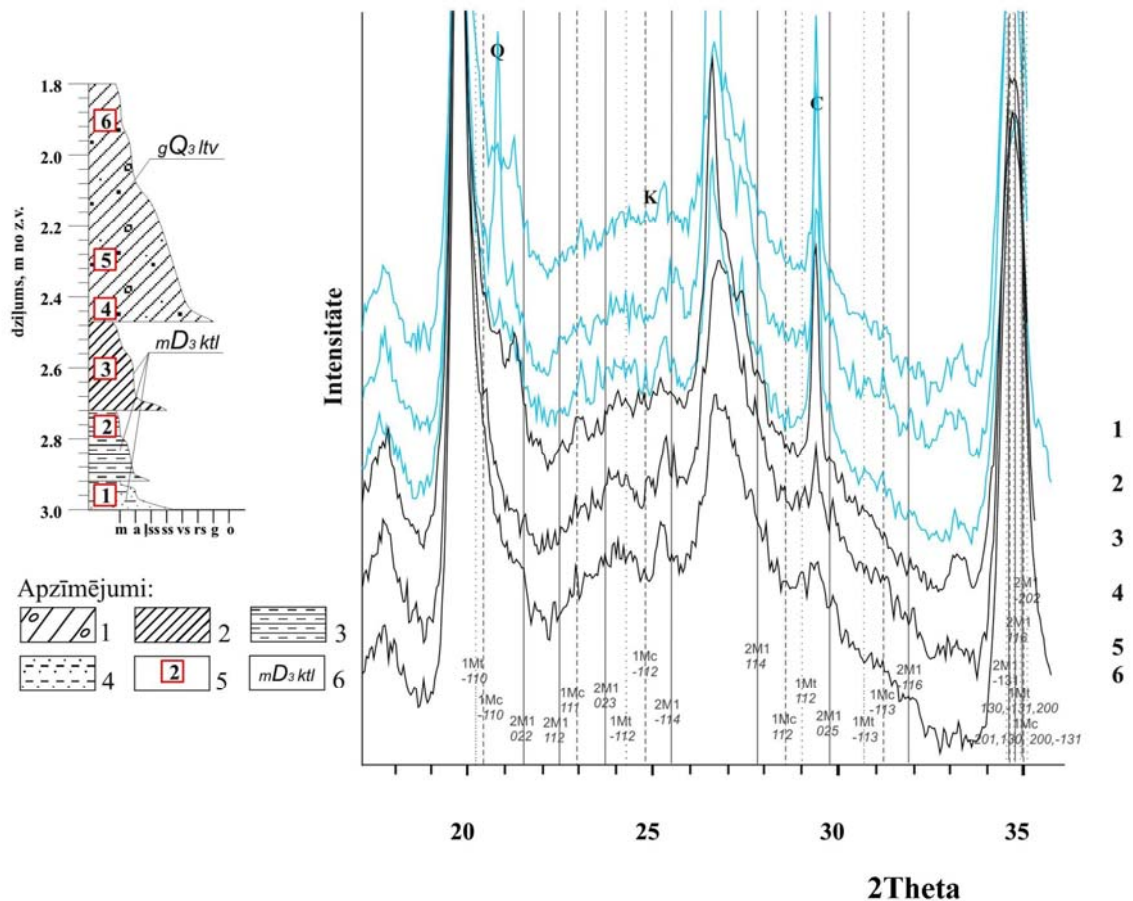
< 0,4 μm un ģeoloģiskais griezumā no Ulmāles pētījumu iecirkņa

Apzīmējumi: ģeoloģiskais griezumā – 1 – mālaini aleirītiska morēna; 2 – smalki aleirīti; 3 – parauga numurs; 4 – nogulumu ģenēze un ģeoloģiskais vecums; m – māli; a – aleirīti; ļss – ļoti smalka smilts; ss – smalka

smilts; **vs** – vidēji smalka smilts; **rs** – rupja smilts; **g** – grants; **o** – oļi; *XRD spektri* – 1 un 2 – zem glacigēnajiem nogulumiem iegūto nogulumu (*glQ₃ltv*) *XRD* spektri; 3 un 4 – glacigēno nogulumu (*gQ₃ltv*) *XRD* spektri. Illīta polītipiem raksturīgo nebazālo maksimumu atrašanās vieta: *2M₁* – melna līnija; *1Mc_v* – pārtraukta līnija; *1M_tv* – punktēta līnija; **Q** – kvarcs; **K** – kaolinīts; **A** – albīts; **O** – ortoklāzs; **C** – kalcīts

Figure 5.8. XRD patterns at 2θ interval 20–36° of the samples < 0.4 μm and geological section from Ulmāle study site

Legend: *geological section* – 1 – clayey aleiritic till; 2 – fine aleirite; 3 – sample number; 4 – sediments genesis and geological age; **m** – clay; **a** – aleirite; **lss** – very fine sand; **ss** – fine sand; **vs** – medium-grained sand; **rs** – course grained sand; **g** – gravel; **o** – pebbles; *XRD patterns* – 1 and 2 – XRD patterns of the sediments (*glQ₃ltv*) underlying the glacial sediments; 3 and 4 – XRD patterns of glacial sediments (*gQ₃ltv*). Location of unbasal maximums corresponding to illite polytypes: *2M₁* – continuous line; *1Mc_v* – discontinuous line; *1M_tv* – dotted line; **K** – kaolinite; **A** – albite; **O** – orthoclase; **C** – calcite



5.9. attēls. XRD spektri 2θ posmā no 20– 36° paraugiem

< 0,4 μm un ģeoloģiskais griezumā no Kupravas pētījumu iecirkņa

Apzīmējumi: *ģeoloģiskais griezumā* – 1 – smilšmāla morēna; 2 – smilšmāls; 3 – aleirītiski māli; 4 – aleirītiska smalka smilts; 5 – parauga numurs; 6 – nogulumu ģenēze un ģeoloģiskais vecums; **m** – māli; **a** – aleirīti; **lss** – ļoti smalka smilts; **ss** – smalka smilts; **vs** – vidēji smalka smilts; **rs** – rupja smilts; **g** – grants; **o** – oļi; *XRD spektri* – 1; 2 un 3 – zem glacigēnajiem nogulumiem iegūto nogulumu *XRD* spektri; 4; 5 un 6

– glaciģeno nogulumu XRD spektri. Illīta politīpiem raksturīgo nebazālo maksimumu atrašanās vieta: $2M_l$ – melna līnija; $1Mc_v$ – pārtraukta līnija; $1Mt_v$ – punktēta līnija; **Q** – kvarcs; **K** – kaolinīts; **A** – albīts; **C** – kalcīts; **H** – hematīts

Figure 5.9. XRD patterns at 2θ interval $20\text{--}36^\circ$ of the samples $< 0.4 \mu\text{m}$ and geological section from Kuprava study site

Legend: *geological section* – 1 – loamy till; 2 – loam; 3 – aleiritic clay; 4 – aleiritic fine sand; 5 – sample number; 6 – sediments genesis and geological age; **m** – clay; **a** – aleirite; **lss** – very fine sand; **ss** – fine sand; **vs** – medium-grained sand; **rs** – course grained sand; **g** – gravel; **o** – pebbles; *XRD patterns* – 1; 2 and 3 – XRD patterns of the sediments (mD_3ktl) laying underneath the glaciogenic sediments; 4; 5 and 6 – XRD patterns of glaciogenic sediments (gQ_3ltv). Location of unbasal maximums corresponding to illite polytypes: $2M_l$ – continuous line; $1Mc_v$ – discontinuous line; $1Mt_v$ – dotted line; **Q** – quartz; **K** – kaolinite; **A** – albite; **C** – calcite; **H** – hematite

Līdzīgi kā jau iepriekš apskatītajās frakcijās kalcīta fāzes intensitāte XRD spektros kontaktzonas paraugiem arī $< 0,4 \mu\text{m}$ frakcijā pieaug glaciģeno nogulumu virzienā (5.8. un 5.9. attēls).

Gandrīz visos analizētajos paraugos novērojama vienota tendence – glaciģeno un zem tiem iegulošo nogulu slāņu kontakta tuvumā noņemtajos paraugos konstatējama atsevišķu primāro fāžu procentuālā daudzuma samazināšanās un kalcīta daudzuma pieaugums, kas labi izsekojams arī apskatītajos XRD spektros. Līdzīga difrakcijas maksimumu proporciju maiņa šajos nogulumu paraugos novērojama arī illīta politīpiem raksturīgo maksimumu rajonā.

SECINĀJUMI

Disertācijā izvirzītais mērķis ir sasniegts un noteiktie uzdevumi sekmīgi izpildīti. Apkopojot iegūtos rezultātus, var secināt:

1. pilnveidotas metodes illīta politipu diagnostikai illīta $1M_d$ struktūrās glaciģēnajos nogulumos ar augstu karbonātu saturu;
2. izmantojot rentgenstaru pulverdifrakcijas analīzes metodi, ar augstu precizitāti noteikti illīta politipi un paraugu kvantitatīvais minerālais sastāvs. Noteiktas mālu frakciju minerālā sastāva kvantitatīvās izmaiņas un izsekota illīta politipu maksimumu maiņa analizējamās XRD spektros;
3. noskaidrots, ka zem glaciģēnajiem nogulumiem iegulošajos mālainajos nogulumos un tos pārsedzošajās morēnās atsevišķu illīta politipu refleksu intensitāte ir atšķirīga;
4. analizētos paraugos uz smektīta iespējamo detritisko cilmi norāda tā sastopamība galvenokārt glaciģēnajos nogulumos un zemā koncentrācija $< 0,4 \mu\text{m}$ frakcijā. Illīta 001 refleksa kreisā spārna asimetrijas pieaugums pētītajos ģeoloģiskajos griezumos virzienā uz zemes virsmu ļauj izvirzīt hipotēzi par illīta-smektīta daudzuma palielināšanos pēcsedimentācijas apstākļos, ūdenim lēni filtrējoties caur šiem nogulumiem;
5. illīta $2M_l$ politipa maksimumu izsekojamība pētītajos ģeoloģiskajos griezumos norāda uz šo struktūru noturību pret ārējo ģeoloģisko faktoru ietekmi un to iespējamo detritisko cilmi, bet nelielās politipa maksimumu intensitātes izmaiņas izskaidrojamas ar nevienlīdzīgu illīta procentuālo daudzumu pētāmajos paraugos.
6. pētītajos ģeoloģiskajos griezumos illīta $1M_{cv}$ un $1M_{tv}$ politipu nevienādā izplatība un mainība norāda uz šo struktūru nepatstāvīgo raksturu;
7. mālu minerālu, t.sk. illīta, struktūru pētījumiem nepieciešamajā mālaino nogulumu frakcionēšanā labākos rezultātus var sasniegt ar dekantēšanas metodi, pielietojot trīskāršu paraugu skalošanu ar dejonizētu ūdeni un centrifugēšanu. Izstrādātā metode ļauj droši atdalīt koloidālo frakciju, kura stipri apgrūtināta precīziem mērījumiem piemērota parauga ieguvei;
8. rentgenstaru pulverdifrakcijas spektros reģistrēt illīta politipu maksimumus ar augstu izšķirtspēju iespējams, samazinot mērījuma soli un paildinot ekspozīcijas laiku uz vienu mērījuma soli.

Augstas detalitātes illīta struktūru pētījumi Latvijā veikti pirmo reizi. Pētījumā iegūtajiem rezultātiem ir viegli atpazīstams to pielietojuma lietišķais aspekts – iespēja izmantot illīta politipus kā norādi uz ģeoloģiskās vides apstākļu izmaiņām. Turpmākie illīta struktūru pētījumi ļautu palielināt ģeoloģiskās kartēšanas precizitāti, kā arī ģeoķīmisko un agrotehnisko pētījumu zinātnisko kvalitāti un informativitāti.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

Publicētā

1. Aboltin'sh, O., 1989. *Glatsiostruktura i lednikovyj litomorfogenez*. Riga, Zinatne, 284 s. (krievu val.)
2. Āboltiņš, O., Dreimanis, A., 1995. Glacigenic deposits in Latvia. In: Ehlers, J., Kozarski, S., Gibbard, P. (eds) *Glacial deposits in North-East Europe*. Balkema, Rotterdam, Brookfield, pp. 105–113.
3. Altaner, S. P., Ylagan, R. F., 1997. Comparison of structural models of mixed-layer illite/smectite and reaction mechanisms of smectite illitization. *Clays Clay Minerals*, 45, 517–533.
4. Altomare, A., Burla, M. C., Giocovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G., Rizzi, R., 2001. Quanto: a Rietveld program for quantitative phase analysis of polycrystalline mixtures. *Journal of Applied Crystallography*, 34, 392–397.
5. 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*, 37(2), 128–134.
6. Bailey, S. W., 1966. The status of clay mineral structures. *Clays Clay Minerals*, 14, 1–23.
7. Bailey, S. W., Brindley, G. W., Fanning, D. S., Kodoma, H., Martin, R. T., 1984. Report of the Clay Mineral Society Nomenclature Committee for 1982 and 1983. *Clays Clay Minerals*, 32, 239–240.
8. Barton, C. D., Karathanasis, A. D., 2002. Clay minerals. In: Lal, R. (ed) *Encyclopedia of Soil Science*. CRC Press, pp. 276–280.
9. 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*, 27, 209–234.
10. Benn, D. I., Evans, D. J. A., 2003. *Glaciers and glaciation*. Arnold, London, 734 pp.
11. Bennett, M. R., Glasser, N. F., 1996. *Glacial Geology: Ice Sheets and Landforms*. John Wiley, London, 364 pp.

12. Boulton, G. S., Dongelmans, P., Punkari, M., Broadgate, M., 2001. Paleoglaciology of an ice sheet through a glacial cycle: the European ice sheet through the Weichselian. *Quaternary Science Reviews*, 20, 591–625.
13. Boulton, G., Zatzepin, S., 2006. Hydraulic impacts of glacier advance over a sediment bed. *Journal of Glaciology*, 52(179), 497–527.
14. Boulton, G. S., Deynoux, M., 1981. Sedimentation in glacial environments and the identification of tills and tillites in ancient sedimentary sequences. *Precambrian Research*, 15, 397–422.
15. Bradley, W. F., Grim, R. E., 1961. Mica clay minerals. In: Brown, G. (ed) *The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*. Mineralogical Society, London, pp. 208–241.
16. Brindley, G. W., 1961^a. Experimental Methods. In: Brown, G. (ed) *The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*. Mineralogical Society, London, pp. 17–70.
17. Brindley, G. W., 1961^b. Kaolin, serpentine, and kindred minerals. In: Brown, G. (ed) *The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*. Mineralogical Society, London, pp. 51–131.
18. Brindley, G. W., 1961^c. Chlorite Minerals. In: Brown, G. (ed) *The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*. Mineralogical Society, London, pp. 242–296.
19. Brime, C., Castro, M., Valín, L. M., 2002. Recognizing illitization progress from diagenesis to very low grade metamorphism in rocks of the Cantabrian Zone (Spain). *Swiss Bulletin of Mineralogy and Petrology*, 82(2), 211–219.
20. Burt, R., (ed) 1996. *Soil Survey Laboratory methods manual. Soil Survey Investigations Report, 42, Version 3.0*. United States Department of Agriculture Natural Resources Conservation Service, National Soil Survey Center, Washington, 693 pp.
21. Caillère, S., Henin, S., Rautureau, M., 1982. *Mineralogie des Argiles*. Masson, Paris, 421 pp.
22. 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*, 1(13), 137–144.
23. Chichagov, A., Varlamov, D., Dilanyan, R., Dokina, T., Drozhzhina, N., Samokhvalova, O., Ushakovskaya, T., 2001. MINCRYST: A crystallographic

- database for minerals, local and network (WWW) versions. *Crystallography Reports*, 46(5), 876–879.
24. 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. *Journal of Geophysical Research*, 108(B4), 1–16.
 25. Christoffersen, P., Piotrowski, J. A., Larsen, N. K., 2005. Basal processes beneath an Arctic glacier and their geomorphic imprint after a surge, Elisebreen, Svalbard. *Quaternary Research*, 64, 125–137.
 26. Claret, F., Sakharov, B. A., Drits, V. A., Velde, B., Meunier, A., Griffault, L., Lanson, B., 2004. Clay Minerals in the Meuse-Haute Marne underground laboratory (France): Possible influence of organic matter on clay Mineral evolution. *Clays and Clay Minerals*, 52, 515–532.
 27. Cuadros, J., Altaner, S. P., 1998. Characterization of mixed-layer illite-smectite from bentonites using microscopic, chemical and X-ray methods: Constraints on the smectite-to-illite transformation mechanism. *American Mineralogist*, 83, 762–774.
 28. Cultrone, G., Sidraba, I., Sebastian, E., 2004. Mineralogical and physical characterization of the bricks used in the construction of the „Triangular Bastion”, Riga (Latvia). *Applied Clay Science*, 28, 297–308.
 29. Dalla, T. M., Stern, W. B., Frey, M., 1994. Determination of white K-mica polytype ratios: comparison of different XRD methods. *Clay Minerals*, 29, 717–726.
 30. Danilans, I., 1973. *Četvertičnnye otlozheniya Latvii*. Zinatne, Riga, 312 s. (krievu val.)
 31. Dittrich, H., Wohlfahrt-Mehrens, M., 2001. Stacking fault analysis in layered materials. *International Journal of Inorganic Materials*, 3(8), 1137–1142.
 32. Downs, R. T., Hall-Wallace, M., 2003. The American Mineralogist Crystal Structure Database. *American Mineralogist*, 88, 247–250.
 33. Dreimanis, A., Lundqvist, J., 1984. What should be called till? *Striae*, 20, 5–10.
 34. Dreimanis, A., Zelčs, V., 1995. Pleistocene stratigraphy of Latvia. In: Ehlers, J., Kozarski, S., Gibbard, P. (eds) *Glacial Deposits in North-East Europe*. Balkema, pp. 105–113.

35. Dreimanis, A., 1989. Tills, their genetic terminology and classification. In: Goldthwait, R. P., Matsch, C. L. (eds) *Genetic Classification of Glacigenic Deposits*. Balkema, pp. 17–84.
36. Dreimanis, A., 1980. Terminology and development of genetic classification of materials transported and deposited by glaciers. Tills and glaciogene deposits. *UAM Geografia*, 20, 5–10.
37. Dreimanis, A., Kalvāns, A., Saks, T., Zelčs, V., 2004. *Introduction to the Baltic Sea cliffs of western Latvia. International Field Symposium on Quaternary Geology and Modern Terrestrial Processes*. University of Latvia, 75 pp.
38. Dreimanis, A., Vagners, U. J., 1971. Bimodal Distribution of rock and mineral fragments in basal tills. In: Goldthwait, R. P. (ed) *Till: a Symposium*. Columbus, Ohio State University Press, pp. 237–250.
39. Drits, V. A., 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*, 81, 852–863.
40. Drits, V. A., 2003. Structural and chemical heterogeneity of layer silicates and clay minerals. *Clay Minerals*, 38, 403–432.
41. Drits, V. A., Weber, F., Salyn, A., Tsipursky, S., 1993. X-ray identification of 1M illite varieties. *Clays and Clay Minerals*, 28, 185–207.
42. Droste, J. B., Tharin, J. C., 1958. Alteration of clay minerals in Illinoian till by weathering. *Geological Society of America Bulletin*, 69, 61–68.
43. Āurovič, S., 1997. Fundamentals of the OD theory. In: Merlino, S. (ed) *European Mineralogical Union Notes in Mineralogy*. Budapest, 1(1), pp. 3–28.
44. Eberhards, G., Lapinskis, J., Saltupe, B., 2006. Hurricane Erwin 2005 coastal erosion in Latvia. *Baltica*, 19(1), 10–19.
45. Ehlers, J., 1996. *Quaternary and Glacial geology*. John Wiley & Sons, 549 pp.
46. Ehrmann, W. U., Bloemendal, J., Hambrey, M. J., McKelvey, B., Whitehead, J., 2003. Variations in composition of the clay fraction of the Cenozoic Pagodroma Group, East Antarctica: implications for determining provenance. *Sedimentary Geology*, 161, 131–152.
47. Ehrmann, W., Schmiedl, G., Hamann, Y., Kuhnt, T., Hemleben, C., Siebel, W., 2007. Clay minerals in late glacial and Holocene sediments of the northern and

- southern Aegean Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 249, 36–57.
48. Eiduks, J., Vaivads, A., 1953. Termogrāfiski un rentgenogrāfiski pētījumi par dažādu Latvijas PSR kvartāro mālu mineraloģisko sastāvu. *Latvijas PSR ZA Vēstis*, 9, 103–116.
 49. Elson, J. A., 1961. The geology of tills proceedings 14th Canadian soil mechanics conference. Natural Research Council of Canada. *Technical Memoir*, 69, 5–17.
 50. Evans, D. J. A., Rea, B. R., Benn, D. I., 1998. Subglacial deformation and bedrock plucking in areas of hard bedrock. *Glacial Geology and Geomorphology*, <http://ggg.qub.ac.uk/ggg/>.
 51. Evans, D. J. A., Twigg, D. R., 2002. The active temperate glacial landsystem: a model based on Breiðamerkurjökull and Fjallsjökull, Iceland. *Quaternary science reviews*, 21(20–22), 2143–2177.
 52. Evans, D. J. A., Clark, C. D., Mitchell, W. A., 2005. The last British Ice Sheet: A review of the evidence utilised in the compilation of the Glacial Map of Britain. *Earth-Science Reviews*, 70(3–4), 253–312.
 53. Evans, D. J. A., Hiemstra, J. F., 2005. Till deposition by glacier submarginal, incremental thickening. *Earth surface processes and landforms*, 30(13), 1633–1662.
 54. Fairchild, I. J., Bradby, L., Spiro, B., 1994. Reactive carbonate in glacial systems: a preliminary synthesis of its creation, dissolution and reincarnation. In: Deynoux, M., Miller, J. M. G., Domack, E. W., Eyles, N., Fairchild, I. J., Young, G. M. (eds) *International Geological Correlation Project 260: Earth's Glacial Record*. Cambridge University Press, Oxford, pp. 176–191.
 55. Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B. A., Drits, V. A., 2005. Investigation of smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles. Part 1. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, 90, 1358–1374.
 56. Ferrari, S., Gualtieri, A. F., Grathoff, G. H., Leoni, M., 2006. Model of structure disorder of illite: preliminary results. *Proceedings of European Powder Diffraction Conference (EPDIC 9)*, *Zeit. für Krist.*, 23, 493–498.
 57. Ferrari, S., Gualtieri, A. F., 2006. The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics. *Applied Clay Science*, 32, 73–81.
 58. Gehin, A., Greneche, J. M., Tournassat, C., Brendler, J., Rancourt, D. G., Charlet, L., 2006. Reversible surface-sorption-induced electron-transfer oxidation of Fe(II)

- at reactive sites on a synthetic clay mineral. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, 1–14.
59. 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*, 46(1), 79–88.
 60. Graff-Petersen, P., 1961. *Lermineralogien i de limniske jurasedimenter på Bornholm*. Dissertation thesis, Copenhagen, 149 pp.
 61. Grathoff, G. H., Moore, D. M., 1996. Illite polytype quantification using WILDFIRE calculated x-ray diffraction patterns. *Clays and Clay Minerals*, 44, 835–842.
 62. Grewingk, C., 1861. Geologie von Livland und Kurland mit Inbegriff einiger angrenzenden Gebiete. *Archiv für die Naturkunde Liv-, Est- u. Kurlands*. I (II), 479–776.
 63. Grewingk, C., 1879. Erläuterungen zur zweiten Ausgabe der Geognostischen Karte Liv-, Est- und Kurlands. *Archiv für die Naturkunde Liv-, Est-, und Kurlands*. I (VII), 3–23.
 64. Grim, R. E., 1962. *Applied Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, London, 422 pp.
 65. Gualtieri, A. F., Ferrari, E. S., 2006. Kinetics of illite dehydroxylation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33, 490–501.
 66. Gualtieri, A. F., Ferrari, S., Leoni, M., Grathoff, G., Hugo, R., Shatnawi, M., Paglia, G., Billinge, S., 2008. Structural characterization of the clay mineral illite-1M. *Journal of Applied Crystallography*, 41, 402–415.
 67. Guinier, A., Bokij, G. B., Cowley, K. J. M., Durovic, S., Jagodzinski, H., Krishna, P., de Wolff, P. M., Zvyagin, B. B., Cox, D. E., Goodman, P., Hahn, T., Kuchitsu, K., Abrahams, S. C., 1984. Nomenclature of polytype structures. Report of the International Union of Crystallography *Ad-Hoc* Committee on the Nomenclature of Disordered, Modulated and Polytype Structures. *Acta Crystallographica*, A40, 399–404.
 68. Haldorsen, S., Jørgensen, P., Rappol, M., Riezebos, P., 1989. Composition and source of the clay-sized fraction of Saalian till in The Netherlands. *Boreas*, 18(2), 89–97.
 69. Hallet, B., 1979. Subglacial regelation water fill. *Journal of Glaciology*, 23(89), 321–334.

70. Hoffmann, K., Piotrowski, J. A., 2001. Till mélange at Amsdorf, central Germany: sediment, erosion, transport and deposition in a complex, soft-bedded glacial system. *Sedimentary Geology*, 140, 215–234.
71. Huo, D., Fialips, C., Yan, L., Stucki, J., 2004. Effects of Structural Fe Oxidation State on Physical-chemical Properties of Smectites: evidence from Infrared Spectroscopy. *Journal of Japanese Society of Soil Physics*, 96, 3–10.
72. Hunziker, J. C., Frey, M., Clauer, N., Dallmeyer, R. D., Friedrichsen, H., Flehmig, W., Hochstrasser, K., 1986. The evolution of illite to muscovite: Mineralogical and isotopic data from the Olarus Alps, Switzerland. *Contributions of Mineralogy and Petrology*, 92, 157–180.
73. Jaboyedoff, M., Kübler, B., Thélin, R., 1999. An empirical Scherrer equation for weakly swelling mixed-layer minerals, especially illite-smectite. *Clay Minerals*, 34, 601–617.
74. Jørgensen, P., 1965. Mineralogical composition and weathering of some late pleistocene marine clays from the Kongsvinger area, Southern Norway. *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar*, 87, 62–83.
75. 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.
76. Juškevičs, V., Skrebels, J., 2002. Kwartāra nogulumu. Grām.: Āboltiņš, O., Brangulis, A. J. (red) *Latvijas ģeoloģiskā karte, M 1:200 000, 44.-45.-54. lapa – Alūksne – Viļaka – Valka. Paskaidrojuma teksts*. Valsts ģeoloģijas dienests, Rīga, 64 lpp.
77. Juškevičs, V., Kondratjeva, S., Mūrnieks, A., Mūrniece, S., 1998. *Latvijas ģeoloģiskā karte. Mērogs 1:200 000. 41. lapa – Ventpils (paskaidrojuma teksts un kartes)*. Valsts ģeoloģijas dienests, Rīga, 48 lpp.
78. Kalm, V., Aruvāli, J., Einmann, A., 1992. Clay mineralogy of surficial fine-grained Quaternary deposits on Saaremaa Island, Western Estonia. *Acta et Commentationes Universitatis Tartuensis*, 956, 95–113.
79. Kalm, V., Kadastik, E., 2001. Waterlain glacial diamicton along the Palivere ice-marginal zone on the West Estonian archipelago, Eastern Baltic Sea. *Proceedings of Estonian Academy Sciences, Geology*, 50(2), 114–127.

80. Kalniņa, L., 2001. Middle and Late Pleistocene environmental changes recorded in the Latvian part of the Baltic Sea basin. *Quaternaria, Ser. A.: Theses and Research Papers*, 9, PhD Thesis, Stockholm University, Stockholm, 173 pp.
81. Konshin, G. I., Savvaitov, A. S., Slobodin, V. Y., 1970. Marine intertill deposits of Western Latvia and some peculiarities of their development. In: Danilāns, I. (ed) *Problems of Quaternary geology*, V, pp. 37–48.
82. Konshin, G. I., 1964. Petrograficheskiy sostav gravijno-galechnogo materiala moren Kurzeme. *Voprosi chetvertichnoj geologii*, 3, 287–310. (krievu val.)
83. Konshin, G. I., 1965. Petrograficheskiy sostav i orientirovka galechno-gravijnogo materiala moren Latvijas SSR. *Avtoreferat disertacii na soiskanie uchenoj stepeni kandidata geologicheski-mineralogicheskikh nauk*. Vilnyus, 25 s. (krievu val.)
84. Korn, J., 1927. *Die wichtigsten Leitgeschiebe der nordischen kristallinen Gesteine im norddeutschen Flachlande*. In: Vertrieb Preuß. Geolog. Landesanstalt, Berlin, 4, 44 pp.
85. Kuršs, V., Stinkule, A., 1972. *Māli Latvijas zemes dzīlēs un rūpniecībā*. Rīga, Liesma, 85 lpp.
86. Kuršs, V., Stinkule, A., 1997. *Latvijas derīgie izrakteņi*. Rīga, Latvijas Universitāte, 200 lpp.
87. Kurshs, V., 1992. *Devonckoe terrigennoe osadonakoplenie na glavnom devonskom pole*. Zinātne, Rīga, 208 s. (krievu val.)
88. Laird, D. A., Chappell, M. A., Martens, D. A., Wershaw, R. L., Thompson, M., 2008. Distinguishing black carbon from biogenic humic substances in soil clay fractions. *Geoderma*, 143, 115–122.
89. Lakevics, V., 2006. *Sorption characteristics of Latvian clays*. Summary of Promotion Work, Riga Technical University, Riga, 17 pp.
90. Landau, L., 1937. The scattering of X-rays by crystals with variable lamellar structure. *Phys. Z. Sowjetunion*, 12, 579–580.
91. Lanson, B., Champion, D., 1991. The I/S-to-illite reaction in the late stage diagenesis. *American Journal of Sciences*, 291, 473–506.
92. 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*, 46(1), 69–78.

93. Larsen, N. K., Piotrowski, J. A., Christoffersen, P., Menzies, J., 2006. Formation and deformation of basal till during a glacier surge; Elisebreen, Svalbard. *Geomorphology*, 81(1–2), 217–234.
94. Lavrushin, U. A., 1976. *Stroenie i formirovanie osnovnykh moren materikovykh oledinenij*. Moskva, Nauka, 237 s. (krievu val.)
95. Lavrushin, U. A., Golubev, U. K., 1980. Karbonaty v osnovnykh morenakh plejstocenovykh materikovykh oledenenij. *Procesy Kontinentalno Litogeneza*, 147–155. (krievu val.)
96. Levinson, A. A., 1955. Studies in the mica group: Polymorphism among illites and hydrous micas. *American Mineralogist*, 40, 41–49.
97. Loveland, P. J., Whalley, W. R., 2000. Particle Size Analysis. In: Smith, K. A. (ed) *Soil and Environmental Analysis: Physical Methods (2nd Edition)*. Marcel Dekker Incorporated, New York, pp. 294.
98. Lūse, I., 2007. Dzelzs savienojumu pētījumi glaciģēnajos nogulumos – metodiski atšķirīgas pieejas un datu interpretācija. *LU 65. Zinātniskā konference: referātu tēzes*, Rīga, 163–165.
99. Lūse, I., Segliņš, V., Stunda, A., Bērziņa-Cimdiņa, L., 2008^a. Paraugu sagatavošanas metodikas nozīme illīta politipu pētījumos. *RTU Zinātniskie raksti, Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 1(18), 135–147.
100. Lūse, I., Segliņš, V., Stunda, A., Bērziņa-Cimdiņa, L., 2008^b. Illīta politipu pētījumi glaciģēnos nogulumos. *LLU raksti*, 21(315), 106–115.
101. Markots, A., 1986. K voprosu o vostochnykh granitsakh veera raznosa dalarnskikh porfirov na teritorii Latvii. Morfogenezis reljefa i paleografija Latvii. *Sbornik nauchnikh trudov*, Universitet Latvii, Riga, 122–129. (krievu val.)
102. Maxwell, D. T., Hower, J., 1967. High-grade diagenesis and low-grade metamorphism of illite in the Precambrian belt series. *American Mineralogist*, 52, 843–857.
103. McCarty, D. K., Reynolds, R. C., 1995. Rotationally disordered illite-smectite in Paleozoic K-bentonites. *Clays and Clay Minerals*, 43, 271–284.
104. Meirons, Z., Straume, J., 1979. Cenozoic group. In: Misans, J., Z., Brangulis, A., Danilans, I., Kurshs, V. (eds) *Geologicheskoe stroenie i poleznyje iskopaemye Latvii*. Riga, Zinatne, s. 176–268. (krievu val.)
105. Meirons, Z. V., 1972. Razrez mezhlednikovykh otlozhenij u nas. p. Rogali. *Voprosy chetvertichnoj geologii*, 6, 7–13. (krievu val.)

106. Meirons, Z. V., Jushkevichs, V. V., 1984. In: Misans, J. (ed) *Geologija Latvijas SSR*. Zinatne, Riga, s. 93–107. (krievu val.)
107. Meier, L. P., Menegatti, A. P., 1997. A new efficient one-step method for the removal of organic matter from clay-containing sediments. *Clay Minerals*, 32, 557–563.
108. Menzies, J., 1989. Subglacial hydraulic conditions and their possible impact upon subglacial bed formation. *Sedimentary Geology*, 62, 125–150.
109. Meunier, A., Velde, B., 2004. *Illite*. Springer-Verlag, Berlin, 286 pp.
110. Meunier, A., 2005. *Clays*. Springer-Verlag, Berlin, 472 pp.
111. Moore, D. M., Reynolds, R. C., 1997. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals* (2nd edition). Oxford University Press, New York, 378 pp.
112. Murray, H. H., Leininger, R. K., 1955. Effect of Weathering on Clay Minerals. *Clays and Clay Minerals*, 4, 340–347.
113. Ollier, K., 1987. *Vyvetrivanie*. Nedra, Moskva, 348 s. (krievu val.)
114. Pevear, D. R., 1999. Illite and hydrocarbon exploration. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 96, 3440–3446.
115. Piotrowski, J. A., Larsen, N. J., Junge, F. W., 2004. Reflections on soft subglacial beds as a mosaic of deforming and stable spots. *Quaternary Science Reviews*, 23, 993–1000.
116. Plancon, A., 2002. New modeling of X-ray diffraction by disordered lamellar structures, such as Phyllosilicates. *American Mineralogist*, 87, 672–1677.
117. Plancon, A., Drits, V., 2000. Phase analysis of clays using an expert system and calculation programs for x-ray diffraction by two-and three-component mixed-layer minerals. *Clays and Clay Minerals*, 48(1), 57–62.
118. Ponomarev, V., 1981. *Rentgenostrukturnye metody issledovanija v inzhenernoj geologii*. Moskva, Nedra, 194 s. (krievu val.)
119. 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.
120. 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.

121. Rattas, M., Kalm, V., 2004. Glaciotectonic deformation patterns in Estonia. *Geological Quarterly*, 48, 15–22.
122. Reynolds, R. C., 1963. Potassium-rubidium ratios and polytypism in illites and microclines from the clay size fractions of proterozoic carbonate rocks. *Geochim Cosmochim Acta*, 27, 1097–1112.
123. 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*, 40(4), 387–396.
124. Reynolds, R. C., Thomson, C. H., 1993. Illite from the Potsdam Sandstone of New York: A Probable Noncentrosymmetric Mica Structure. *Clays and Clay Minerals*, 41, 66–72.
125. Righi, D., Terribile, F., Petit, S., 1995. Low-charge to high-charge beidellite conversion in a vertisol from South Italy. *Clays and Clay Minerals*, 43(4), 495–502.
126. Rieder, M., Cavazzini, G., D'Yakonov, Y. S., Kamanetskii, V. A. F., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval, P. K., Müller, G., Neiva, A. M. R., Radoslovich, E. W., Robert, J. L., Sassi, F. P., Takeda, H., Weiss, Z., Wones, D. R., 1998. Nomenclature of the micas. *Clays and clay minerals*, 46(5), 586–595.
127. Rietveld, H. M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65–71.
128. Rosenquist, I. T., Jörgensen, P., 1963. Replacement in the octahedral and interlayer positions in micas. *Nature*, 197(4866), 477–478.
129. Rupulis, A., 1998. *Dzelzs (III) kristālisko hidroksīdu (oksīdu) un Latvijas mālu sorbcijas īpašības*. Habilitācijas darba kopsavilkums, Rīgas Tehniskā universitāte, Ķīmijas Tehnoloģijas fakultāte, Rīga, 10 lpp.
130. Sainz-Diaz, C. I., Hernandez-Laguna, A., Dove, M. T., 2001. Theoretical modelling of *cis*-vacant and *trans*-vacant configurations in the octahedral sheet of illites and smectites. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30, 322–331.
131. Sainz-Diaz, C. I., Palin, E. J., Hernandez-Laguna, A., Dove, M. T., 2003. Octahedral cation ordering of illite and smectite. Theoretical exchange potential determination and Monte Carlo simulations. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30, 382–392.

132. Sakharov, B. A., Besson, G., Drits, V. A., Kamenava, M. Y., Salyn, A. L., Smoliar, B. B., 1990. X-ray study of the nature of stacking faults in the structure of glauconites. *Clay Minerals*, 25, 419–435.
133. Savvaitovs, A., Veinbergs, I., 1996. Pēdējā ledāja dinamikas īpatnības Latvijas teritorijā dažādos tā attīstības etapos. Latvijas devona un kvartāra nogulumu pētījumu materiāli. *Latvijas Universitāte, Ģeoloģijas institūts*, 47–57.
134. Sedmalis, U., Šperberga, I., 2006. *Kristalogrāfija un kristālķīmija*. Rīgas Tehniskā universitāte, Rīga, 213 lpp.
135. Smith, J. V., Yoder, H. S. J., 1956. Experimental and theoretical studies of the mica polymorphs. *Mineralogical Magazine*, 31, 209–331.
136. Sposito, G., Park, S., Sutton, R., 1999. Monte Carlo simulations of the total radial distribution function for interlayer water in sodium and potassium montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, 47(2), 192–200.
137. Springis, K. J., Konshin, G. I., Savvaitov, A. S., 1964. Sopostavlenie moren letizhskogo razreza po litalogicheskim dannym. *Voprosy chetvertichnoj geologii*, 3, 223–286. (krievu val.)
138. 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*, 49(6), 514–528.
139. Šrodon, J., Eberl, D. D., 1984. Illite. *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 13, 495–544.
140. Stinkule, A., 2006. Clay minerals in sedimentary rocks of Latvia. *Material Science and Applied chemistry*, 1(13), 107–113.
141. Strautnieks, I., 1996. Zebrus Īles paugurgrēda. Latvijas devona un kvartāra nogulumu pētījumu materiāli. *Latvijas Universitāte, Ģeoloģijas institūts*, 58–78.
142. 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*, 23, 1229–1271.

143. Švinka, V., Lindiņa, L., 1994. Latvijas mālu mineraloģiskais sastāvs un to termokīmiskās pārvērtības apdedzināšanas procesā. *Latvijas ķīmijas žurnāls*, 3, 295–303.
144. Tettenhorst, R. T., Corbató, C. E., 1993. Quantitative analysis of mixtures of 1M and 2M1 dioctahedral micas by X-ray diffraction. *Clays and Clay Minerals*, 41, 45–55.
145. Treacy, M. M. J., Newsam, J. M., Deem, M. W., 1991. A general recursion method for calculating diffracted intensities from crystals containing planar faults. *Proceedings of the Royal Society of London*, 433, 499–520.
146. Truffer, M., Harrison, W. D., Echelmeyer, K. A., 2000. Glacier motion dominated by processes deep in the underlying till. *Journal of Glaciology*, 46, 213–221.
147. Tucker, M., 1988. *Techniques in Sedimentology*. Blackwell Science Ltd. Cambridge, 394 pp.
148. Ufer, K., Roth, G., Kleeberg, R., Stanjek, H., Dohrmann, R., Bergmann, J., 2004. Description of X-ray powder pattern of turbostratically disordered layer structures with a Rietveld compatible approach. *Zeitschrift für Kristallographie*, 219(9), 519–527.
149. Ufer, K., Kleeberg, R., Bergamann, J., Dohrmann, R., 2008. Rietveld phase quantification of mixed-layered structures. *Mineralogia, Special Papers*, 33, 169.
150. Uysal, I. T., Mutlu, H., Altunel, E., Karabacak, V., Golding, S. D., 2006. Clay mineralogical and isotopic (K-Ar, $\delta^{18}\text{O}$, δD) constraints on the evolution of the North Anatolian Fault Zone, Turkey. *Earth and Planetary Science Letters*, 243, 181–194.
151. Van der Berg, M. W., Beets, D. J., 1987. Saalian glacial deposits and morphology in the Netherlands. In: Van der Meer, J. J. M. (ed) *Tills and Glaciotectonics*. Balkema, pp. 235–251.
152. Van der Meer, J. J. M., Menzies, J., Rose, J., 2003. Subglacial till: the deforming glacier bed. *Quaternary Science Reviews*, 22, 1659–1685.
153. Van der Wateren, F. M., Kluiving, S. J., Bartek, L. R., 2000. Kinematic indicators of subglacial shearing. In: Maltman, A. J., Hubbard, B., Hambrey, M. J. (eds) *Deformation of Glacial Materials*. Geological Society Special Publication, 176, London, pp. 259–278.

154. Velde, B., Hower, J., 1963. Petrological significance of illite polymorphism in Paleozoic sedimentary rocks. *American Mineralogist*, 48, 1239–1254.
155. Višs, R., Kosorukovs, A., Marcins, I., 2000. Latvijas devona un kvartāra mālu minerālais sastāvs un tā izmaiņas pēc apstrādāšanas ar sērskābes šķīdumiem. *Latvijas ķīmijas žurnāls*, 4, 17–25.
156. Vogt, T., Larque, P., 2002. Clays and secondary minerals as permafrost indicators: examples from the circum-Baikal region. *Quaternary International*, 95–96, 175–187.
157. Weaver, C. E., Broekstra, B. R., 1984. Illite–Mica. In: Weaver, C. E. (ed) *Shale-Slate Metamorphism in Southern Appalachians*. Developments in Petrology, 10, Elsevier, Amsterdam, pp. 67–69.
158. Will, G., 2006. Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method. *Springer-Verlag*, Berlin, 106–110.
159. Zāns, V., 1936. Leduslaikmets un pēcleoduslaikmets Latvijā: (kvartārā formācija). Grām.: Malta, N., Galenieks, P. (red) *Latvijas zeme, daba un tauta*. Rīga, Valters un Rapa, I, 49-127.
160. Zelčs, V., 1993. *Glaciotectonic landforms of divergent type glaciodepressional lowlands. Dissertation work synthesis*. University of Latvia, Riga, 105 pp.
161. Zelčs, V., Markots, A., 2004. Deglaciation history of Latvia. In: Ehlers, J., Gibbard, P. (eds) *Quaternary Glaciations – Extent and Chronology*. Elsevier, pp. 225–243.

Nepublicētā

1. Dreimanis, A., 1936. *Atšķirība starp augšējo un apakšējo morēnu Latvijā*. Latvijas Universitāte, Rīga, 169 lpp.
2. Segliņš, V., 1987. *Rietumlatvijas Pleistocēna stratigrāfija*. Ģeoloģijas mineraloģijas zinātņu kandidāta disertācija, Latvijas PSR Ģeoloģijas pārvalde, Rīga, LĢF Nr. 10935, 285 lpp. (krievu. val.)
3. Stinkule, A., 1996. *Mineraloģiski un kristālķīmiski Latvijas mālu pētījumi*. Latvijas Universitāte, Rīga, LĢF Nr. 11545, 50 lpp.
4. Tracevskij, G., Zazimko, A., Murnieks, A., 1989. Geologicheskoe stroenie, gidrogeologicheskie usloviya i poleznye iskopaemye ploshchadi Pavilosta. Otchet Zapadnoj partii o gidrogeologicheskoy sjemke s inzhenerno – geologicheskoy

sjemkoj četvertičnykh otložhenij 1:50 000 na territorii listov O-34-115-A,B,V,G i O-34-116-A,B,V,G, provedennoj v 1985-1989 g. Upravlenie geologii LSSR, Rīga, LĢF 10686, 1004 s. (*krievu val.*)



ISSN

ISBN