

Айни ЛИНДПЕРЕ, Калью УТСАЛ

УДК 556.555.7

РЕНТГЕНДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕЛОГЕНА ПРОФУНДАЛИ ОЗЕР ЭСТОНИИ

Минералогический состав донных отложений представляет большой лимнологический и практический интерес. Однако данных о минералогии пелогена озер, в том числе и озер Эстонии, опубликовано совсем мало.

В данной статье анализируются данные рентгендифрактометрических исследований пелогена профундали 92 озер Эстонии. В этой глубокой части озера лучше всего протекает интеграция аллохтонного и сложившегося в водоеме автохтонного материала.

Материал и методика

Исследуемые озера (таблица) рассеяно расположены по всей территории республики, и следовательно, находятся в разных ландшафтах. Они разные по площади (1—708 га), глубине (0,5—35 м), условиям проточности и другим признакам, что обуславливает неоднородность химических и биологических свойств водоемов. На основе гидрохимической типологии озер Эстонии (Симм, 1973; Simm, 1975) изученные нами водоемы можно разделить на пять типов: А — проточные, на моренных водосборах с карбонатными почвами, В — проточные, на заболоченных водосборах, С — непроточные, на песчаных водосборах, Д — непроточные, на известняковых водосборах с карбонатными почвами и Е — непроточные, на водосборах верховых болот. По трофности (Мäemets, 1974) среди исследованных нами озер было 44 эвтрофных, 17 дисэвтрофных, 15 олиготрофных, 10 дистрофных, 3 семидистрофных и 3 алкалитрофных.

Образцы для изучения готовились в лаборатории геобиохимии Института зоологии и ботаники АН ЭССР. Пробы отбирались в глубоком месте озера с поверхностного (0—20 см) слоя донных отложений батометром Рутнера в течение шести (1971—1976) лет. Образцы фильтровали через стеклянный фильтр № 1, сушили при температуре 60°C, измельчали и просеивали через сито диаметром отверстий 0,5 мм. Одну часть образцов подвергали химическому анализу для определения содержания зольных элементов, другую — рентгендифрактометрическому анализу.

Дифрактометрические исследования проводились в кабинете минералогии Тартуского государственного университета на рентгеноустановках УРС-50 ИМ и ДРОН-05, усовершенствованных для более точного

определения рефлексов и диффузного максимума при малых углах Θ (Утсал, 1971).

Рентгендифрактометрический анализ. Минералы имеют характерные кристаллические структуры, определение которых не представляет особых трудностей для рентгенографического метода даже в том случае, если размер исследуемых частиц меньше 0,001 мм. Минеральные частицы пелогена озер Эстонии нередко были очень маленькими и поэтому другие более ранние методы минералогических исследований здесь неприменимы. К сожалению, в изученных образцах минеральные частицы всегда встречались с органическим веществом, что снижало интенсивность рефлексов кристаллических фаз (=минералов) на дифрактограмме, а также точность их количественного определения. Анализировались порошковые препараты размером 26×20 мм и толщиной слоя 0,3 мм (на стекле), для приготовления которых расходовалось около 100 мг материалов. Дифрактограммы снимались в пределах углов Θ 1—45°, для чего использовалось отфильтрованное $Fe_{K\alpha}$ -излучение. Напряжение на трубке БСВ-6 составляло 25 кВ и сила анодного тока — 10 мА.

Количественное определение минералов в донных отложениях озер основывается на анализе смесей, приготовленных из чистых минералов. При изучении искусственных смесей точность определения таких минералов, как кварц, кальцит, доломит, гематит и другие, достигала $\pm 1\%$ (абс.), а при анализе пелогена озер, где кристаллические фазы сопровождаются аморфной органикой и разными примесями коллоидных окисей железа и кремния, точность определения заметно снижалась. Повторные исследования показали, что относительная ошибка не превышала $\pm 5\%$.

В связи с характером используемой методики сумма отдельных минералов всегда принималась за 100%, несмотря на то, какой процент они образуют от общего веса образца. Поэтому приведенные в таблице данные не характеризуют образцы донных отложений в целом, а только их кристаллическую фазу.

Качественный и количественный состав минералов в образцах определяли по положению и интенсивности характерных рефлексов на дифрактограмме, а присутствие аморфной органики — по диффузному максимуму. В эксперименте установлено, что если в образце органического вещества меньше 20%, то его количество, определенное дифрактометрически по едва заметному диффузному максимуму, мало достоверно. Точность определения, однако, возрастает с увеличением количества аморфной органики в образце выше 50%, как это имеет место с природными образцами, изученными нами. В таком случае на дифрактограмме проявлялся интенсивный диффузный пик с максимумом в пределах углов Θ 12—14°.

По нашим ранним исследованиям (Утсал, 1971; Льюкене, Утсал, 1971) и на основе литературных данных изучения органического вещества в осадках и породах (Дубовик, Четверикова, 1974; Куприн, Сорокин, 1976), известно, что местоположение диффузного максимума используется для установления состава аморфного органического вещества. В то же время измеренные интенсивности диффузного максимума на дифрактограмме можно с успехом использовать в качестве количественного определения органики в пелогене озер (Утсал и др., 1977).

В данной работе проведена только качественная оценка аморфной органики.

Минералы в пелогене профундали озер Эстонии
(на кристаллическую фазу, %)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Эвтрофные									
Ахеру 1366	5,2	76	5	6	6	7			
Вийсьяягу 924	10	5	95						
Висси 927	3,6	3	97						
Елиствере 651	2,5	30	27	5	37				Пирит 1% Ангидрит 5%
Иекси 1224	8,5	65	10	5	5	5	5		
Каарепере Пиккъярв 569	3	10	90						
Каарна 1036	2,8	16	78	3	3				
Кадаярв 1157	4,5	30	65						
Кайавере 571	3,3	18	80						
Калете 1331	4,0	65		9	9	17			Пирит (следы)
Карула Пиккъярв 1319	6,3	43	12	12	8	17	8		
Карула Ребазаярв 1340	10,3	50			10	30	10		
Киккаярв 1521	18,3	50	3	5	10	20	12		
Кээри 841	3,3	11	80		2		7		
Лаватси 851	14,0	23	67		4	4	2		
Лийнъярв 1401	8	35	15	25	10	10	5		
Линалаэ 1167	6,0	25	60		5				
Лыдыла 1241	5,1	64		8	12	12	4	10	
Мыртсука 1012	6,2	65		10	15	5			
Нью Каруярв 935	3,5	1	99						Пирит (следы)
Нью Вайке-Каруярв 936	3,5	5	94						
Ньюни 1013	13,5	30	50	10	5	22		5	
Орава 1304	10,5	54		10	12		12		
Пангоди 1006	9,5	40	40		15	5			
Партси Кьртсъярв 1128	3,5	75			15	5	5		
Петаярв 1166	22,5	70			5	20	5		
Пикаярв 1078	6	43	37	9	8	3			
Пикриярв 1171	11,8	60		5	5	20	10		
Пилкузе 1042	3,8	25	51	6	6	6	6		
Просса 568	3,0	3	97						

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Пюхярв 1053	6,7	70	5	5	10	10	Следы		
Пайдла Ахвенъярв 1022	3,1	51	34	6	3	6			
Пайдла Кыверъярв 1015	3,8	10	90						
Пайдла Сууръярв 1021	3,1	7	93						
Рухиярв 993	5,0	45	43	15	9	22	9		
Рүге Сууръярв 1403	33	25	43	10	3	12	7		
Ряэтсма 276	9,5	+		+					
Саадъярв 653	21,8	15	85		14	10	6		Аморфное вещество
Сикути 1113	3,0	70	90	Следы					Пирит (следы)
Сойтъярв 652	2,7	10			12	17			
Суур Сааръярв 1345	2,5	71			16	14	7		
Толлари 1336	9,5	63			6	12	12		
Тсолго Мустьярв 1280	29	70			14	12	7		
Эхиярв 1360	5,2	55		12	14	12			
Дисэвтрофные									
Алакону 1354	4,5	98			2				
Вескиярв 284	2,0	80			5				Следы
Койги 715	0,3	90			10				Гетит 15%
Консу 279	9,5	100			Следы				
Куртна Ныммеярв 274	6,0	70	15	Следы	15				
Кууля 1169	0,9	90			5	5			
Лэзвати 1294	1,0	90			10	Следы			
Мянникъярв 526	1,5	100				Следы			
Мяккли 1338	4,0	63			11	17	9		
Солда 1303	9,5	50			10	30	10		
Тиху 513	0,3	100							
Тюндре 1148	9,9	73			11	7			
Убаярв 1375	1,0	80			5				
Уссейна-алуне 1170	6,5	90			.5			15	Гематит (следы)
Хиндасте 286	0,6	85						5	Гетит 10%
Ярвекюла 622	0,3	10	5						
Ярвекюла 401	3,1	85	90		5	5			Кордиерит 5%
Дистрофные									
Виросте 1123	8,3	56			7	21	16		
Вяйке Сааръярв 1346	3,5	74			9	17			
Кывераярв 1301	14,3	60			10	20	10		

Мээльва 1136	1,5	58	18	8	
Нохипалу Мустъярв 1298	6,0	85	5	Следы	
Пикамяэ 1129	8,5	80	5	5	
Сааръярв 1263	5,0	60	19	12	
Тиклазе 1457	5,5	85			20
Хольванди Кивиярв 1120	12	70			
Озерко болота Эндла	1,5	95			
Олиготрофные					
Ахнеярв 262	7,0	100			
Вийтна Линаярв 38	4,9	80			
Вийтна Пикъярв 39	4,8	75	10		
Вяйке Палкна 1517-1	24	65	20	5	
Карсна 1275	7,5	58	19		
Кооркюла Вальгьярв 1180	24,5	60	26	5	
Нохипалу Вальгьярв 1297	6,5	90	10		
Пахи 1531	1,0	100			
Пезуярв 350	9,0	100			Аморфное вещество
Пийганди 1084	15,0	50	20	10	Аморфное вещество
Пулляярв 1552	4,0	100			
Роони 1160	15	70			15
Тсолго Пикъярв 1282	15,5	67	12	8	
Улеу 1177	29,6	80	5		
Хино 1555	7,3	95	2		Пирит 1%, сидерит 2%
Семидистрофные					
Вийтина 1415	10,0	70			
Вяйкъярв 1409	11,0	85			15
Ульясте 141	3,9	+			
Алкалитрофные					
Рийспере Вальгьярв 290	0,3	Следы			
Энту Синиярв 436	5,3	100			
Энту Вальгьярв 437	7,0	100			

Характеристика минералов

В результате рентгендифрактометрического анализа в верхнем слое донных отложений профундали озер Эстонии идентифицировали 11 минералов: кварц, кальцит, доломит, полевой шпат, гидрослюда, хлорит, гетит, пирит, гематит, сидерит и кордиерит (таблица).

Самый распространенный минерал — **кварц** (рис. 1). Он установлен почти на всех дифрактограммах, за исключением дифрактограмм двух алкалитрофных озер. Содержание его в пелогене различное, достигает иногда 100%. Кварц составляет основу минеральной части озерных осадков, не содержащих кальцит (см. дифрактограмму пелогена озера Койги, рис. 2). Большая часть кварца в исследуемых водоемах — терригенная. В озерных осадках нельзя исключить наличие автохтонного кварца. Небольшое количество его установлено в некоторых высших водяных растениях (Cowgill, 1975). Автохтонного аморфного кремния в донных отложениях найдено иногда обильно, в некоторых случаях до 99% (Россолимо, 1975). По нашим данным, которые опираются на более внимательный анализ относительных интенсивностей рефлексов кварца, в некоторых образцах пелогена можно предполагать присутствие идиоморфных кристалликов кварца, которые трудно считать терригенными.

По встречаемости за кварцем следуют **полевые шпаты** (в 70 случаях). Количественное содержание их невысокое. В минералах донных отложений они составляют в большинстве случаев около 15%. В пробах, отобранных из озер Вийтна Линаярв, Елиствере, Карсна и Пийганди, содержание полевых шпатов несколько выше, но не больше 37%.

Из глинистых минералов в наибольшем количестве обнаружены **гидрослюды** (в 57 озерах) и **хлориты** (в 40 озерах). В большинстве случаев на долю гидрослюды падает меньше 22%. В озерах Карула Ребазеярв и Солда содержание их составляет 30%, в озере Кооркюла Вальгъярв — 26%. Гидрослюды всегда встречаются с полевыми шпатами, которые в свою очередь сопровождают хлориты. Содержание хлоритов невысокое, меньше 16%. На дифрактограмме пелогена озера Солда (см. рис. 3) видны характерные рефлексы гидрослюды (d 10,10; 4,46; 3,33; 2,558 и 1,501 Å), хлорита, возможно, вместе со следами каолинита (7,09 и 3,55 Å), кварца (4,26; 3,33; 1,815; 1,539 и 1,372 Å) и полевого шпата (3,24 и 3,19 Å). Автохтонным минералом в этом образце является пирит (2,703 и 1,630 Å). По высоте линии фона на дифрактограмме можно предсказать, что в образце много аморфных органических соединений. Зольность образца 55%.

В 24 образцах выделен **доломит**, который встречается в небольшом количестве. В большинстве случаев он составляет менее 10% кристаллических соединений донных отложений. Самое богатое доломитом (25%)

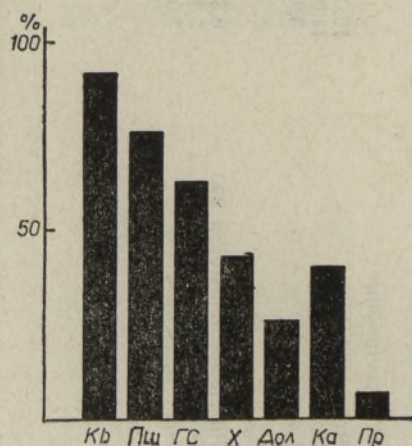


Рис. 1. Встречаемость минералов в пелогене профундали озер Эстонии: Кв — кварц, Пш — полевые шпаты, ГС — гидрослюды, Х — хлорит, Дол — доломит, Ка — кальцит, Пр — прочие.

Рис. 2. Дифрактограмма пелогена озера Койги. Рефлексы кварца — Кв и полевого шпата — Пш.

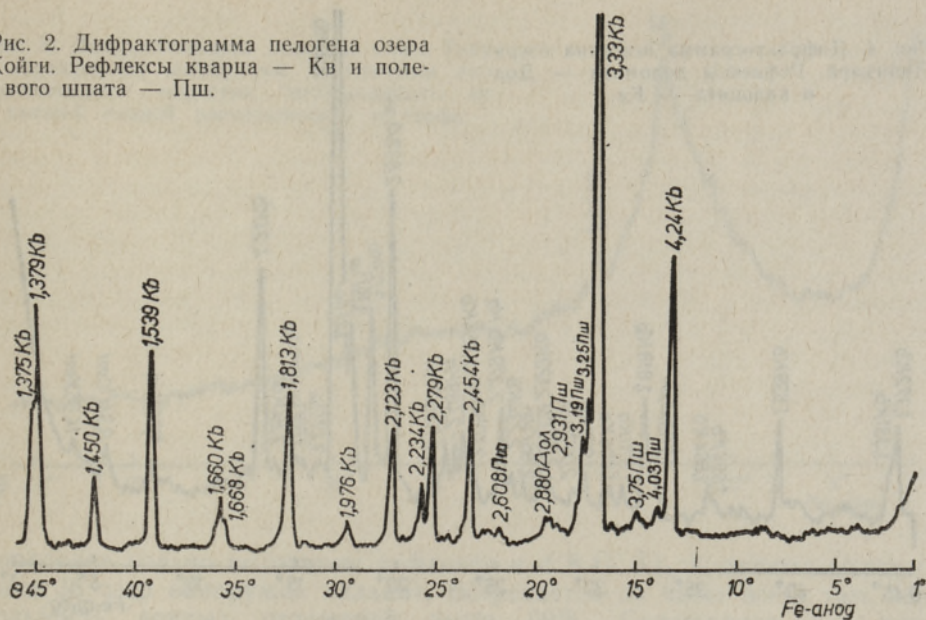
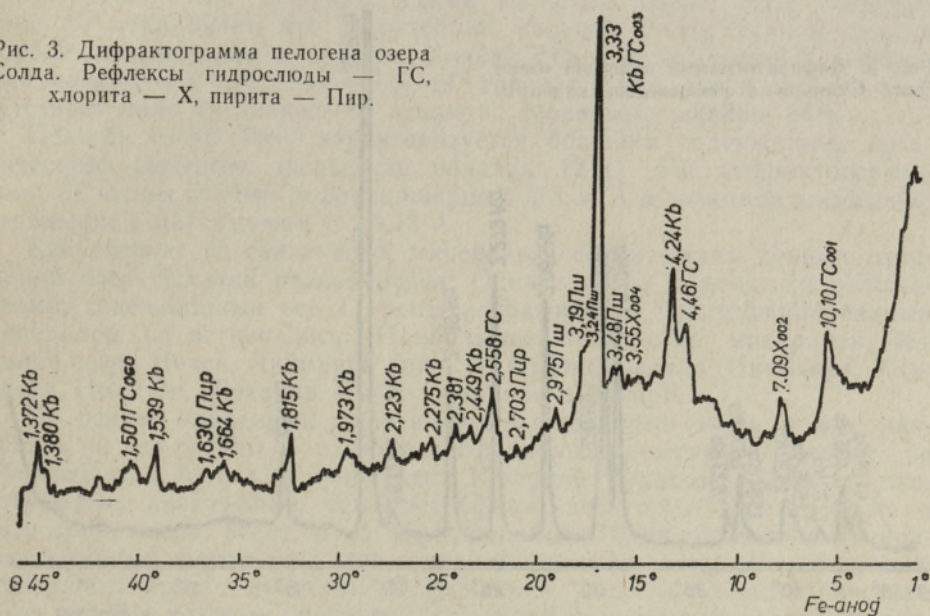


Рис. 3. Дифрактограмма пелогена озера Солда. Рефлексы гидрослюды — ГС, хлорита — Х, пирита — Пир.



озеро Лийнъярв. На дифрактограмме пелогена этого озера (рис. 4), кроме сильных рефлексов кварца, видны характерные пики доломита с d 2,888, 2,405, 2,186, 2,007 и 1,783 Å. Кроме доломита и кварца в пелогене этого озера обнаружен кальцит. Его рефлексы с d 3,84, 3,03, 2,489, 2,091, 1,906 и 1,870 Å хорошо видны на дифрактограмме. Так же ясно проявляются рефлексы, характерные для полевого шпата, гидрослюды и хлорита. По линии фона на дифрактограмме можно предсказать, что

Рис. 4. Дифрактограмма пелогена озера Лийнъярв. Рефлексы доломита — Дd и кальцита — Кa.

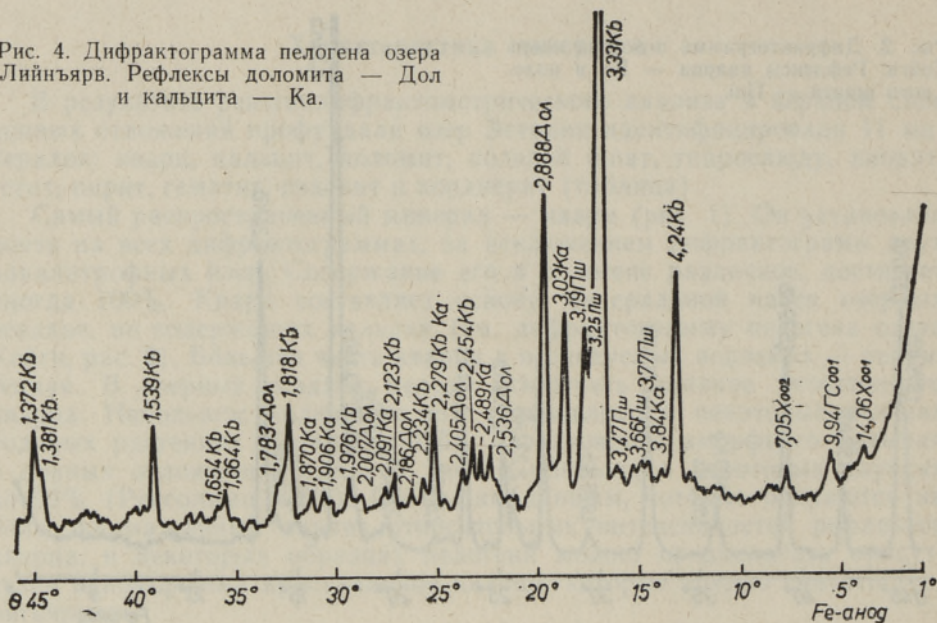
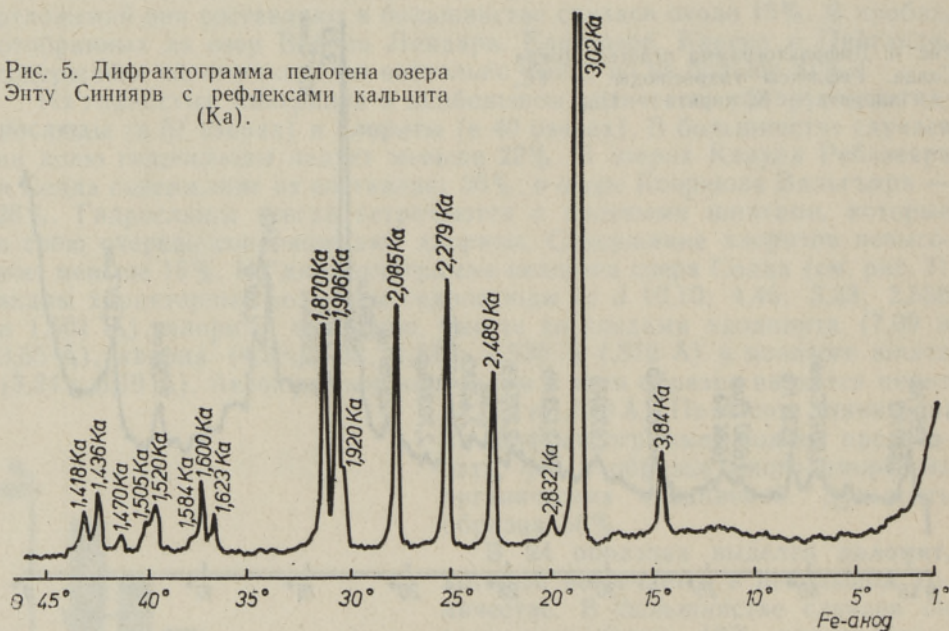


Рис. 5. Дифрактограмма пелогена озера Энту Синиярв с рефлексами кальцита (Ka).

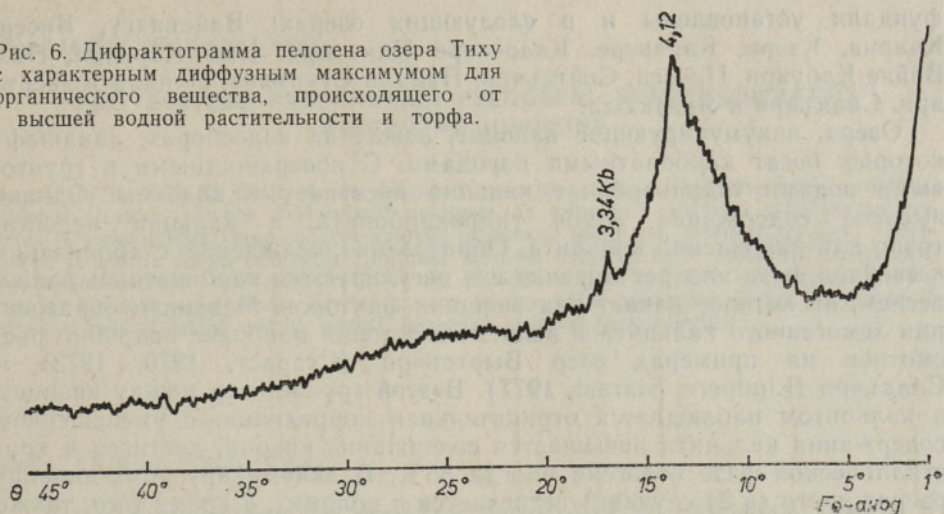


аморфной органики в образце незначительное количество (зольность образца 83%).

По происхождению все перечисленные глинистые и неглинистые минералы терригенные, что подтверждают и исследования В. М. Левченко (1966, 1975). Возможности для седиментационного образования доломита в гидрокарбонатно-кальциевой воде отсутствуют.

Редко (см. таблицу) и в следах в донных отложениях установлены пирит, гетит, гематит, сидерит (автохтонные) и кордиерит (последний

Рис. 6. Дифрактограмма пелогена озера Тиху с характерным диффузным максимумом для органического вещества, происходящего от высшей водной растительности и торфа.



определен только по одному рефлексу с d 8,49 Å). В донных отложениях 36 озер обнаружен **кальцит**. Встречается он чаще всего там, где зольность донных отложений выше 60%. Содержание его различно и варьирует от нескольких до ста процентов, в основном он автохтонный. Так, дифрактограмма пелогена озера Энту Синиярв (рис. 5) показывает, что автохтонный кальцит в структурном смысле хорошо выкристаллизовывается. Низкий фон и едва заметный диффузный максимум в пределах θ 12—14° говорят о том, что в образце присутствует мало органического вещества (зольность образца 88%).

Пелоген озера Тиху характеризуется большим содержанием органического вещества (зольность образца 12%). На дифрактограмме (рис. 6) видны слабый рефлекс кварца с d 3,34 Å и заметное диффузное отражение с максимумом у d 4,13 Å.

Как следует из сказанного, минералогический состав донных отложений озер Эстонии разнообразен. Однако озера с донными отложениями, содержащими все 11 рентгенографически идентифицированных минералов, не встречались. Наибольшее количество минералов (6) имели озера Иекси, Лийнъярв (рис. 4), Ньунни, Карула Пиккъярв, Киккаярв, Пилкузе, Пюхаярв, Рыуге Сууръярв и Эхиярв.

На основе найденных минералов исследованные озера можно разделить на две группы. У одних в профундали аккумуляция кальцита не происходит, у других — происходит. К первой группе относятся все олиготрофные, дистрофные, семидистрофные, некоторые дисэвтрофные и эвтрофные озера, всего 56 из обследованных. Преобладающим минералом в донных отложениях этих водоемов является кварц (45—98% всего минералогического состава). Встречаются водоемы, кристаллическая фаза осадков которых практически полностью состоит из кварца. В данном случае их четыре — три олиготрофных (Пахиярв, Пуллиярв и Ахнеярв) и одно дисэвтрофное (Тиху). Наряду с кварцем в донных отложениях этих озер часто и в большем количестве встречаются полевые шпаты, хлориты и гидрослюды.

Ко второй группе относятся 36 озер (все алкалитрофные, большинство эвтрофных и 2 дисэвтрофных). Практически полностью из кальцита состоит кристаллическая фаза донных отложений всех исследованных алкалитрофных озер (Рийсипере Вальгеярв и озера Энту). Благоприятные условия для накопления кальцита (80% и больше) в про-

фундали установлены и в следующих озерах: Вийсьяагу, Висси, Каарна, Кээри, Кайавере, Каарепере Пиккъярв, Нью Каруярв, Нью Вьяйке-Каруярв, Просса, Сойтсьярв, Пяйдла Сууръярв, Пяйдла Кыверьярв, Саадъярв и Ярвекюла.

Озера, аккумулирующие кальцит, лежат на водосборах, ландшафт которых богат карбонатными породами. С поверхностными и грунтовыми водами гидрокарбонат кальция поступает в водоемы. Однако высокое содержание ионов гидрокарбоната и кальция недостаточно для накопления кальцита. Образование, осаждение, стабилизация в твердой фазе или растворение его регулируются карбонатным равновесием, на которое влияет ряд внешних факторов. Механизм образования хемогенного кальцита в водоемах Эстонии наиболее подробно рассмотрен на примерах озер Вуртсьярв (Стараст, 1970, 1973) и Саадъярв (Lindpere, Starast, 1977). В этой группе озер между кварцем и кальцитом наблюдается отрицательная корреляция: с уменьшением содержания кальцита повышается содержание кварца, достигая в кристаллической фазе пелогена иногда 85%. В аккумулирующих кальцит озерах часто (в 24 случаях) встречается и доломит, а кроме того, также полевые шпаты, гидрослюда и хлориты. Накопление автохтонного кальцита обуславливает относительную бедность донных отложений терригенным материалом.

ЛИТЕРАТУРА

- Дубовик В. И., Четверикова О. П. Рентгенструктурные исследования небитуминозной части рассеянного органического вещества осадочных пород. — Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 2, с. 454—457.
- Куприн П. Н., Сорокин В. М. Нерастворимая часть органического вещества осадков Черного моря. — Литология и полезные ископаемые, 1976, № 5, с. 35—48.
- Левченко В. М. Образование доломита в природных условиях. — Вопросы водного хозяйства, 1966, т. 3, № 2, с. 3—7.
- Левченко В. М., Перова Н. И., Лазарев В. С. Об условиях образования доломита. — Гидрохим. материалы, 1975, т. 62, с. 107—109.
- Льокене Э., Утсал К. О минеральном составе и возрасте голоценовых пресноводных карбонатных пород в Южной Эстонии. — Уч. зап. ТГУ. Тр. по геол., 1971, т. 286, № 6, с. 164—194.
- Россолмо Л. Л. Озерное накопление кремния. — В кн.: Круговорот вещества и энергии в озерных водоемах. Новосибирск, 1975.
- Симм Х. Гидрохимическая типизация малых озер Эстонии. — Изв. АН ЭССР. Биол., 1973, т. 20, № 1, с. 58—67.
- Стараст Х. А. О карбонатном равновесии в озере Вуртсьярв. Режим озера. — Тр. Всесоюзного симпозиума, 1970, т. 1, с. 118—126.
- Стараст Х. А. Равновесие двуокиси углерода воды озера Вуртсьярв с атмосферой. — В кн.: Лимнология Северо-Запада СССР, 1973, т. 3, с. 110—113.
- Утсал К. О технике и методике исследования глинистых минералов рентгеновскими методами. — Уч. зап. ТГУ. Тр. по геол., 1971, т. 286, № 6, с. 3—51.
- Утсал К. Р., Утсал В. И., Льокене Э. А. Рентгендифрактометрический метод исследования количества аморфной органики и соединения железа в современных озерных и болотных отложениях. — Рентгенография минерального сырья. Тез. докл. VII Всесоюз. совещ., т. 2, 1977, с. 36—37.
- Cowgill, U. M. Mineralogical composition of submerged aquatic macrophytes from Connecticut. — Verh. Internat. Verein. Limnol., 1975, v. 19, p. 2749—2757.
- Kask, I. Eesti NSV järvede nimestik. Tln., 1964.
- Lindpere, A., Starast, H. Saadjärve pindmise settekihi keemiline ja mineralogiline koostis. — ENSV TA Toim. Biol., 1977, k. 26, Nr. 3, lk. 225—232.
- Mäemets, A. On Estonian lake types and main trends of their evolution. — In: Estonian wetlands and their life. Tln., 1974, p. 29—62.
- Simm, H. Eesti pinnavete hüdrokeemia. Tln., 1975.

Aini LINDPERE, Kalju UTSAL

EESTI JÄRVEDE PROFUNDAALI PELOGEENI RÖNTGENDIFRAKTO- MEETRIKLINE UURIMINE

Aastail 1971—1976 92 Eesti järvest kogutud proovide röntgendifraktomeetrilise analüüsi andmeil sisaldab järvede profundaali pelogeen 11 mineraali. Kaltsiiti mitteakumuleerivates järvedes leidub kõige rohkem kvartsi, järgnevad põldpaod, savimineraalidest hüdrovilgud ja kloriidid. Samu mineraale (paljudel juhtudel lisandub neile dolomiit) on ka kaltsiiti akumuleerivates järvedes, kuid nende sisaldus sõltub kaltsiidi hulgast: mida rohkem on kaltsiiti, seda vähem kvartsi ja teisi terrigeenseid mineraale. Kõige harvemini ja vähemal määral leidub götiiti, püriiti, hematiti, sideriiti ja kordieriiti.

Aini LINDPERE, Kalju UTSAL

X-RAY DIFFRACTION OF SURFACE SEDIMENTS IN ESTONIAN LAKES

Eleven minerals were determined by X-ray diffraction in surface sediments of 92 Estonian lakes.

Quartz is the major mineral in the surface sediments of the lakes that do not accumulate calcite. Quartz was followed by feldspar and clay minerals — plagioclase and chlorite. The same minerals, often accompanied by dolomite are also found in the lakes that accumulate calcite. The more calcite in the sediments, the smaller the amount of quartz and other terrigenous minerals. The frequency of occurrence and amount of other minerals, such as goethite, pyrite, hematite, siderite and cordierite are small.