

УДК 539.26 : 551.312(474.2)

Лейли СААРСЕ, К. УТСАЛ, Эрна ЛЬЮКЕНЕ

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ПРИ ИЗУЧЕНИИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА САПРОПЕЛЕЙ

Сапропели представляют собой сложные современные отложения, в составе которых наряду с органическим веществом (ОВ) присутствуют терригенные и карбонатные компоненты аллохтонного или автохтонного характера. Состав и происхождение сапропелей обычно определяют различными химическими методами (валовой анализ, определение зольности, элементного и группового составов и др.). Авторами сделана попытка изучить вещественный состав сапропелей методом рентгеновской дифрактометрии, уделив особое внимание определению карбонатности и количества ОВ, а также влиянию ОВ и минеральной части на качество и количество золы образца. Соответствующие определения проводились в кабинете минералогии Тартуского государственного университета на дифрактометрах ДРОН-05 и УРС-50 ИМ с применением блока детектирования сцинтилляционного типа БДС-6 и БДС-8. Для проведения анализа использовано отфильтрованное $\text{FeK}\alpha$ -излучение. Чтобы получить максимальную информацию, дифрактограммы снимали в пределах углов $1-45^\circ$ при следующем режиме дифрактометров: напряжение на рентгеновской трубке 27 кВ и сила

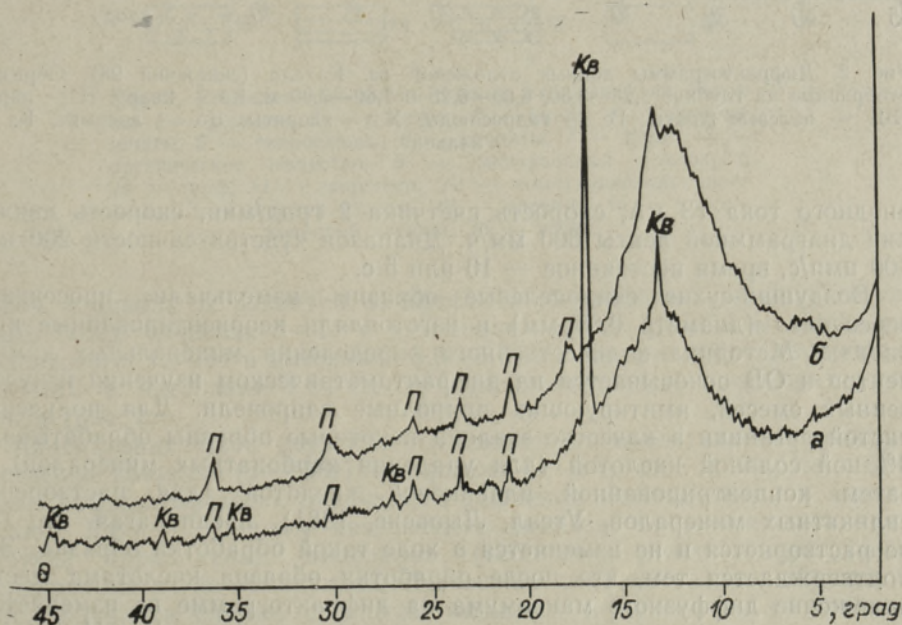


Рис. 1. Дифрактограммы сапропеля оз. Кахала (глубина образца 3,0—3,25 м); а — природный образец, б — после обработки плавиковой кислотой. Кв — кварц, П — пирит.

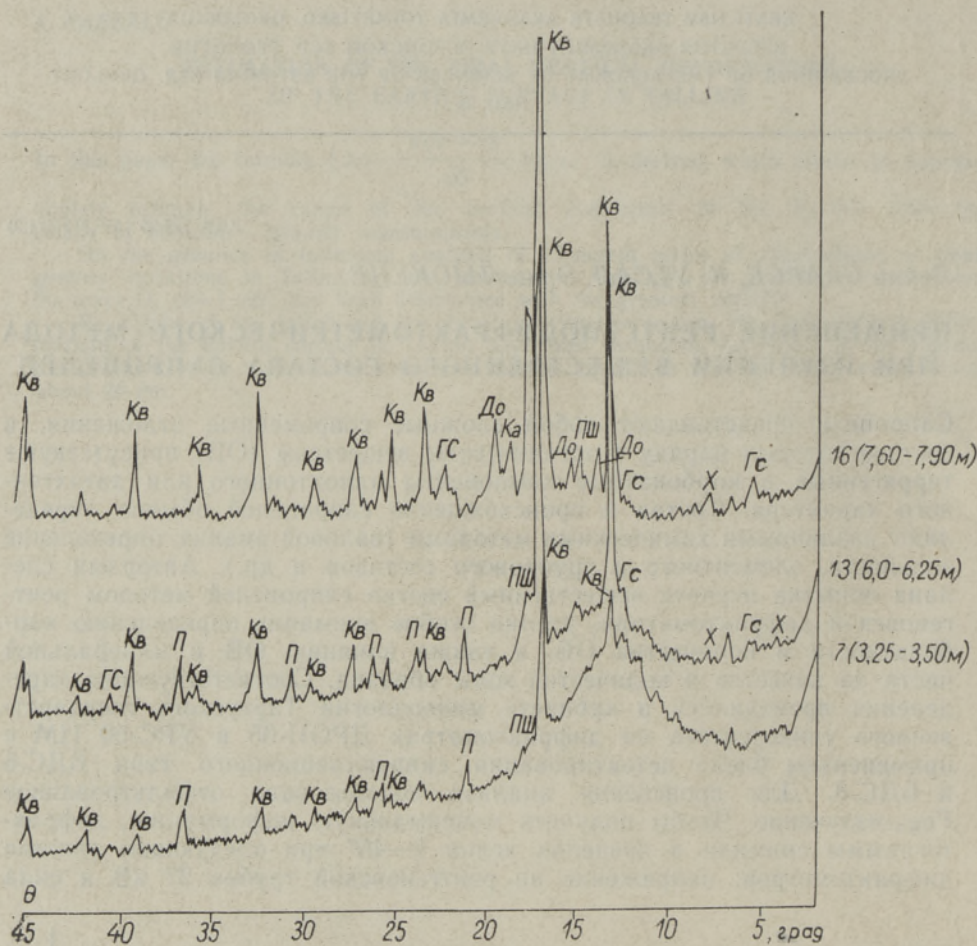


Рис. 2. Дифрактограммы донных отложений оз. Кахала (скважина 96). Образцы, отобранные на глубине 3,25—3,50, 6,00—6,25 и 7,60—7,90 м. Кв — кварц, П — пирит, ПШ — полевые шпаты, Гс — гидрослюды, Х — хлориты, До — доломит, Ка — кальцит.

анодного тока 13 мА, скорость счетчика 2 град/мин, скорость движения диаграммной ленты 600 мм/ч. Диапазон чувствительности 200 или 400 имп/с, время постоянное — 10 или 5 с.

Воздушно-сухие сапропелевые образцы измельчали, просеивали через сито (диаметр 0,05 мм) и изготовляли неориентированные препараты. Методика количественного определения минеральных компонентов и ОВ основывается на дифрактометрическом изучении искусственных смесей, имитирующих природные сапропели. Для получения чистой органики в качестве эталона некоторые образцы обрабатывали 3%-ной соляной кислотой (для удаления карбонатных минералов), а затем концентрированной плавиковой кислотой (для растворения силикатных минералов, Утсал, Льюкене, 1981), предполагая, что ОВ не растворяется и не изменяется в ходе такой обработки образца. Это подтверждается тем, что после обработки образца кислотами местоположение диффузного максимума на дифрактограмме не изменяется, заметно повышается только его интенсивность (рис. 1). Используя данную методику, авторы определили вещественный состав отложений оз. Кахала, Вуртсъярв и Мяэюла. Подробнее проанализировали донные отложения оз. Кахала (Северная Эстония), данные о геологи-

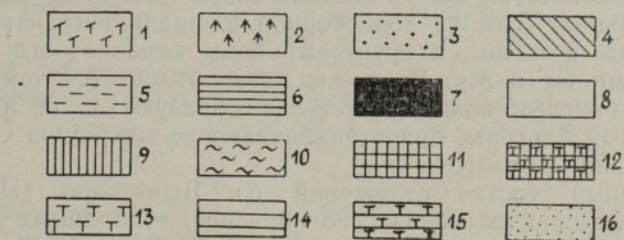
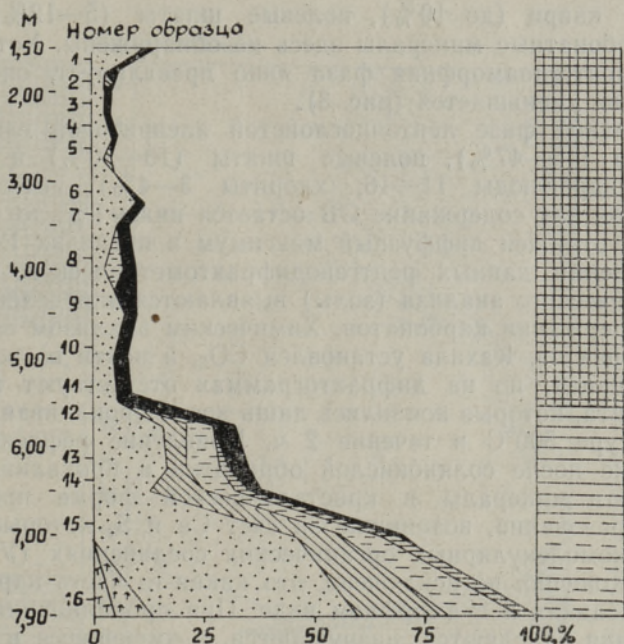


Рис. 3. Вещественный состав донных отложений оз. Кахала. 1 — кальцит, 2 — доломит, 3 — кварц, 4 — полевые шпаты, 5 — гидрослюды, 6 — хлориты, 7 — пирит, 8 — органическое вещество, 9 — минеральный компонент, 10 — торф, 11 — сапропель, 12 — известковистый сапропель, 13 — озерная известь, 14 — алеurit, 15 — известковистый алеurit, 16 — песок.

ческом строении и развитии которого опубликованы ранее (Кессл и др., 1982). Образцы 1—11 в интервале глубин 1,5—5,4 м взяты со студенистого, 12—14 в интервале 5,5—6,7 м с алеuritистого сапропеля и 15—16 в интервале 6,8—7,9 м с ленточнослоистого алеuritового пелита (рис. 2).

Минеральная фаза студенистого сапропеля представлена преимущественно кварцем (3—10%) и пиритом (1—3%, рис. 2, 3). На некоторых дифрактограммах отмечаются рефлексы полевых шпатов и гидрослюд. Хотя, по данным химического анализа, предполагалось присутствие карбонатных минералов (таблица), рентгеноструктурные исследования их не обнаружили. Только на дифрактограмме образца 4 прослеживались слабые рефлексы кальцита и арагонита (последние за счет фрагментов субфоссилий).

В алеuritистых сапропелях (образцы 12—14, рис. 2) идентифицированы глинистые минералы — гидрослюды и хлориты. Постоянно

присутствуют кварц (до 10%), полевые шпаты (5—12%) и пирит (3—5%). Карбонатные минералы здесь не обнаружены. Хотя и в этих отложениях рентгеноаморфная фаза явно превалирует, она с увеличением глубины уменьшается (рис. 3).

В минеральной фазе ленточнослойной алевроитовой глины преобладают кварц (46—47%), полевые шпаты (10—20%) и глинистые минералы (гидроslюды 11—16, хлориты 3—4%), исчезает пирит (рис. 2, 3). Так как содержание ОВ остается ниже 1%, то на дифрактограммах не отражен диффузный максимум в пределах 12—13θ.

При сравнении данных рентгенодифрактометрического анализа с данными химического анализа (зола) выявляются определенные несовпадения в содержании карбонатов. Химическим анализом во всех изученных образцах оз. Кахала установлен CO_2 , и почти во всех — CaO и MgO (таблица), но на дифрактограммах отсутствуют пики кальцита и доломита, которые появились лишь после прокаливания образца при температуре 500°C в течение 2 ч. Появление рефлексов CaCO_3 и CaSO_4 даже после солянокислой обработки и прокаливания показывает, что эти минералы в кристаллической форме представляют собой новообразования, возникшие за счет Ca и S , которые присутствуют в высокомолекулярных органических соединениях (Утсал, Льюкене, 1981). Конечно, не исключено, что какая-то часть карбоната может быть в осадках и в аморфном виде. При прокаливании органические соединения окисляются, разрушаются, а имеющиеся в их составе Ca и S образуют с CO_2 и H_2O новые соединения кальцита и ангидрита.

Возникает вопрос, почему в осадках озера Кахала не накапливался карбонат кальция, если на водосборной площади встречаются карбонатные породы и почвы, а грунтовые воды карбонатного плато обогащены ионами Ca и Mg . Возможно, это объясняется тем, что нейтральные или кислые воды оз. Кахала образуют т. н. нейтральный или кальциевый барьеры, приостанавливающие миграцию Ca и накопление его в донных отложениях.

Вещественный состав отложений оз. Вуртсъярв (Центральная Эстония) исследован на основе 328 образцов, отобранных из 25 скважин. В данной статье подробно анализируются результаты изучения

Содержание карбонатов и ОВ в донных отложениях оз. Кахала (скважина 96), %

Глубина отбора проб, м	CaO	MgO	Карбонатность по CO_2	ОВ, по данным сжигания (850 °C)
1,50—1,75	0,64	1,38	5,42	69,68
1,75—2,00	0,62	0,98	4,13	71,03
2,00—2,25	1,55	—	5,49	70,40
2,25—2,50	—	1,03	5,11	71,00
2,50—2,75	1,23	—	4,81	70,87
3,00—3,25	1,28	0,92	3,06	73,79
3,75—4,00	0,64	0,92	3,77	73,33
4,25—4,50	0,64	1,28	5,20	73,17
4,75—5,00	—	1,42	4,40	72,77
5,25—5,40	1,38	0,49	4,09	72,21
5,50—5,75	1,27	0,28	4,99	54,35
6,00—6,25	0,64	0,92	3,31	49,82
6,25—6,50	—	1,63	4,47	45,28
6,75—7,00	1,63	1,57	7,74	16,69
7,60—7,90	3,65	2,05	12,28	5,35

Примечание. Анализы провела Ы. Роос.

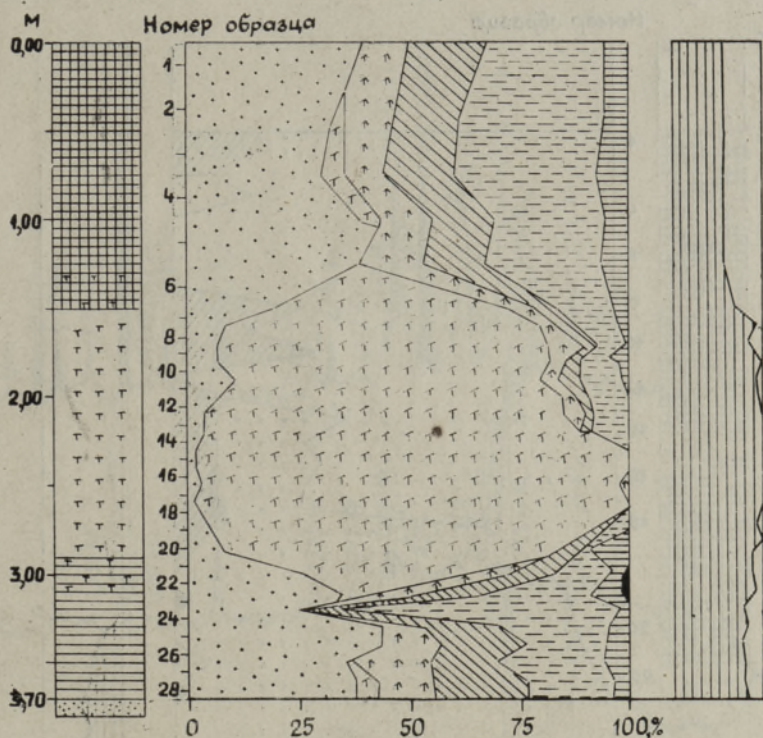


Рис. 4. Вещественный состав донных отложений оз. Выртсыярв (скважина 15, средняя часть озера). Условные обозначения см. на рис. 3.

донных отложений скважины № 15 (средняя часть озера). Здесь под песчано-глинистым сапропелем залегают относительно чистая озерная известь и алевроит (рис. 4). В сапропеле (образцы 1—5, в интервале глубин 0—1,25 м от поверхности слоя) содержится примерно 38—41% ОВ и 59—62% минеральных компонентов. Доминируют кварц (19—25%), гидрослюды (9—20%), хлориты (3—5%), полевые шпаты (4—10%), доломит (4—8%). Кальцит отсутствует или встречается в единичных образцах в незначительном количестве (до 3%). В озерной извести (образцы 7—20, глубина 1,50—2,90 м) обнаружены кальцит (60—98%) и кварц (2—10%), местами гидрослюды (до 9%), полевые шпаты (до 3%) и доломит (до 8%). Содержание ОВ ничтожно, только на контактах с вмещающими отложениями оно увеличивается до 16%. Алевроит (образцы 22—29, глубина 3,0—3,7 м) содержит 78—93% минерального компонента и 7—22% ОВ. Из минералов установлены кварц (12—37%), полевые шпаты (7—19%), гидрослюды (16—59%), хлориты (1—5%), доломит (5—14%). Редко встречаются кальцит (до 5%) и пирит (1%).

В долинном оз. Мяэюла (Сакалаская возвышенность) накапливались сапропель, известковистый сапропель и сапропелевая озерная известь общей мощностью 8 м (рис. 5). В сапропеле (образцы 1—12, глубина 1,1—4,0 м) количество ОВ весьма значительное (86—91%). Терригенная примесь представлена лишь кварцем (7—12%) и на отдельных уровнях кальцитом. В известковистом сапропеле (образцы 13—21, глубина 4,0—7,0 м) ОВ меньше (56—84%). С увеличением глубины содержание кальцита постепенно доходит до 15—42%, что можно изобразить непрерывной кривой. Количество кварца незначи-

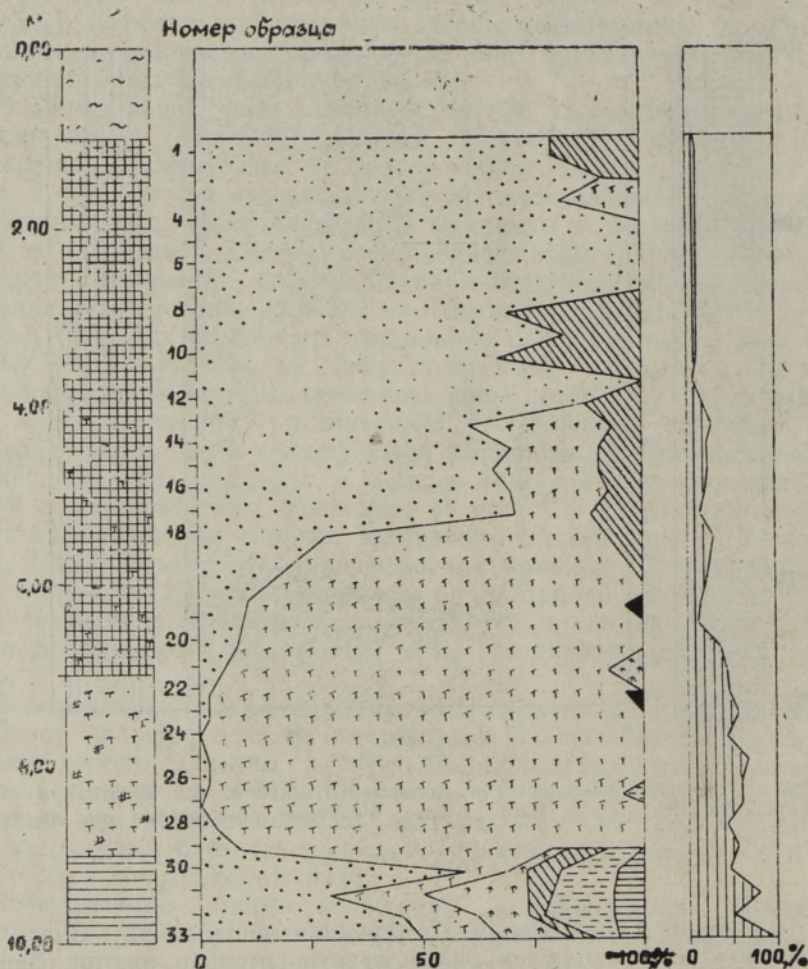


Рис. 5. Вещественный состав донных отложений оз. Мязькула. Условные обозначения см. на рис. 3.

тельно (1—7%). В единичных образцах обнаружен пирит (до 1%). В сапропелевой озерной извести с прослойками известковистого сапропеля явно преобладают кальцит (42—72%) и ОВ (27—56%). Терригенного материала также немного — кварца 1—6%, гидрослюда до 3%. Алевроит (послойно обогащен ОВ, образцы 30—33, глубина 9,0—10,0 м) содержит 60—65% минеральной фазы и 20—40% ОВ. Минеральные компоненты представлены кварцем (30—47%), гидрослюдами (6—12%), хлоритами (4—6%), полевыми шпатами (2—5%), доломитом (2—19%) и кальцитом. Сапропели оз. Мязькула представляют интерес и в том отношении, что в их составе обнаружены аморфные и коллоидные окислы железа, которые после прокаливании образца в течение 3 ч при температуре 1000° выкристаллизовывались в гематит (рис. 6) (Утсал и др., 1979). Содержание аморфных фаз железа повышает фон дифрактограмм и значительно затрудняет определение количества ОВ (рис. 6а, б).

Для определения количества ОВ в сапропелях до последнего времени применялись химические методы (окисление осадка перекисью водорода, бихроматом калия в сильноокислой среде; мокрое сжигание по Кюпу; прокалывание на газоанализаторе ГОУ; вычисление по эле-

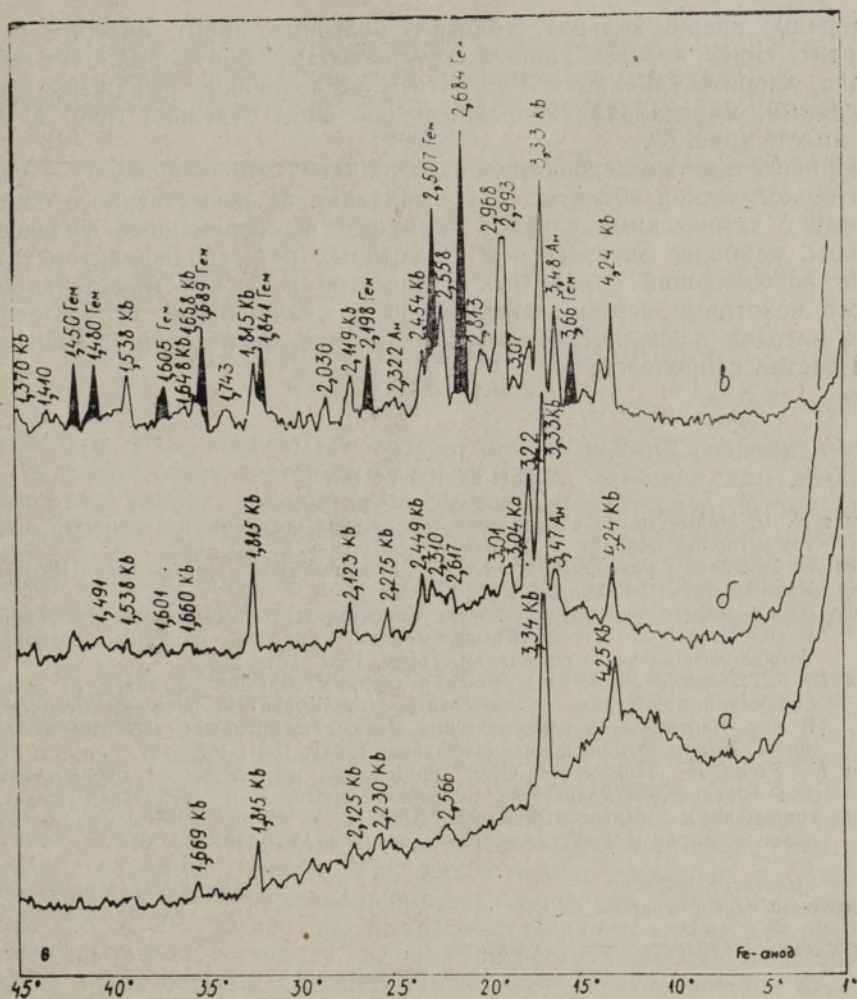


Рис. 6. Дифрактограммы сапропеля оз. Мяжюла (образец 6, глубина 2,4 м); а — природный образец, б — после прокаливания в течение 5 ч при 550 °С, в — после прокаливания в течение 3 ч при 1000 °С.

ментному составу и др.). Достоинства и недостатки названных методов проанализированы ранее (Бетелев, 1979; Саарсе, 1981). Сравнивая полученные методом сжигания данные содержания ОВ с данными, полученными на основе высоты диффузного максимума дифрактограмм, выяснили, что количество ОВ по рентгенодифрактометрическому анализу всегда примерно на 10% превышает его количество при сжигании. Причина кроется в том, что в рентгеноаморфной фазе суммируются как неорганическая рентгеноаморфная (аморфный кремнезем, аморфные соединения железа и др.), так и органическая рентгеноаморфная фазы (только органическая часть сапропеля). Наша будущая задача и состоит в том, чтобы разработать основы разделения и интерпретации рентгеноаморфной фазы.

Сведения о сапропелях современных озер, полученные в этой работе, дают достаточно исчерпывающее представление о составе минеральной части отложений и о соотношениях минеральной и органической составляющих. Рентгенодифрактометрическим методом в озерных отложениях и в пелогене озер Эстонии установлены следующие

минералы: кварц, кальцит, доломит, арагонит, пирит, сидерит, гетит, гематит, гипс, полевые шпаты, гидрослюда, монтмориллонит-гидрослюда, хлориты, каолинит. Результаты исследования выражены двумя способами: минеральная и органическая части отдельно (рис. 4, 5) и обе вместе (рис. 3).

Приведенные исследования подтверждают, что сапропели — сложные геологические объекты. Для выявления их вещественного состава наряду с химическими следует применять и современные физические методы, наиболее экспрессивен из которых рентгенодифрактометрический, позволяющий определить количество и состав минеральной, а также некоторые черты аморфной фазы. Совместное использование этих методов позволяет объективно оценить химический и минеральный состав сапропелей.

ЛИТЕРАТУРА

- Бетелев Н. П.* Новый метод определения содержания органического вещества в грунтах и горных породах. — Инженер. геол., 1979, 2, 105—110.
- Кессел Х., Саарсе Л., Синисалу Р., Утсал К.* Геологическое развитие озера Кахала. — Изв. АН ЭССР. Геол., 1982, 31, 21—28.
- Саарсе Л.* Об определении органического вещества в донных отложениях озер. — В кн.: Изотопные и геохимические методы в биологии, геологии и археологии. Тезисы регионального совещания. Тарту, 1981, 124—128.
- Утсал К. Р., Льюкене Э. А.* Подготовка эталонных образцов органики из озерных отложений и контроль ее качества рентгенодифрактометрическим методом. — В кн.: Изотопные и геохимические методы в биологии, геологии и археологии. Тезисы регионального совещания. Тарту, 1981, 165—167.
- Утсал К., Утсал В., Льюкене Э.* Опыт применения рентгеновской дифрактометрии для определения количества аморфной органики и соединений железа в современных озерных и болотных осадках. — В кн.: Рентгенография минерального сырья и кристаллохимия минералов. М., 1979, 56—76.

Институт геологии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/XII 1982

Тартуский государственный университет

Leili SAARSE, K. UTSAL, Erna LÖOKENE

RÖNTGENDIFRAKTOMEETRIA KASUTAMINE SAPROPEELI KOOSTISE UURIMISEKS

Artiklis on esitatud näide sapropeelide koostise röntgendifraktoometrilisest uurimisest ning toodud andmeid Kahala, Mäeküla ja Võrtsjärve põhjasetete koostise kohta.

Leili SAARSE, K. UTSAL, Erna LÖOKENE

APPLICATION OF THE X-RAY METHOD FOR THE STUDY OF THE COMPOSITION OF GYTTJA

The authors propose the X-ray as a rapid method for the investigation of the mineralogical composition of gyttja (sapropel). Unoriented samples were made from the powder of gyttja (less than 0.05 mm in diameter). For the interpretation of minerals the heating treatment, HCl and HF was used. On the basis of the height and the area of the peak of the diffusional maximum (about 12—14 θ) the amount of organic matter was calculated. The simultaneous use of the chemical and X-ray data contributes to a trustworthy interpretation of the mineralogical composition of gyttja. Up to now the following minerals have been identified from the bottom deposits of Estonian lakes: quartz, calcite, dolomite, aragonite, pyrite, siderite, goethite, hematite, gypsum, feldspar, hydromicas, montmorillonite-hydromica, chlorites and kaolinite.