

К. К. Гильзен и И. И. Гинзбург

## Исследования грунта Онежского озера

(Представлено академиком А. Е. Ферсманом в заседании Отделения Физико-Математических Наук 9 мая 1928 г.)

К. К. Гильзен (ум. 1919 г.).

### 1. Предварительный отчет об исследованиях грунта Онежского озера

Летом 1914 г. была организована поездка по Онежскому озеру для гидрологического и естественно-исторического исследования его. Для означенных исследований был предоставлен казенный пароход „Петрозаводск“. В этой поездке принимали участие гидрологи С. А. Советов и Р. Ю. Гутман, ботаники С. М. Вислоух и Р. Р. Кольбе и санитарный врач В. В. Соловьев. Исследование грунта озера и сбор зоологического материала я взял на себя.

Наша экспедиция выехала из Ленинграда 1 июня и 2 июня достигла начального пункта въезда в Онежское озеро, находящегося у пристани с. Вознесенье, а 3 июня мы пересели на ожидавший нас озерный пароход „Петрозаводск“ и в тот же день выехали на 6 суток в озеро. Погода благоприятствовала во все время нашей поездки.

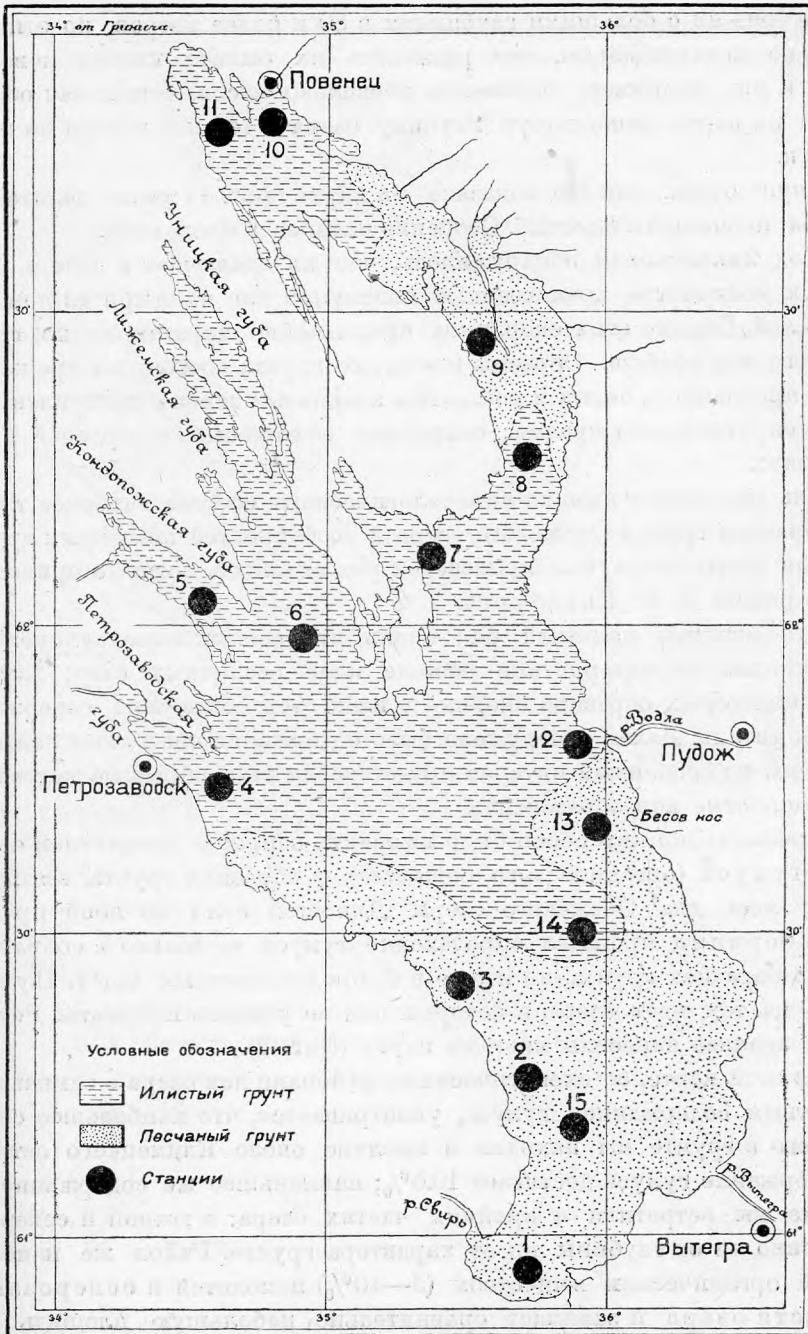
Все исследования производились с парохода, при чем было сделано 15 станций или остановок; исследования на каждой из них продолжались 1—2 часа. В число работ на каждой станции входило: измерение глубины и температуры воды в разных ее слоях, определение цвета и прозрачности последней и ряд других наблюдений; кроме того, брались пробы

<sup>1</sup> Ввиду большого интереса, который представляет изучение илов для уяснения целого ряда вопросов геохимии, мы сочли нужным напечатать предварительный отчет К. К. Гильзена, написанный в 1915 г., а также химико-минералогическое исследование ила И. И. Гинзбурга, оконченное в 1919 г., содержащие целый ряд данных, не потерявших своего значения в настоящее время.

воды, образцы грунта и планктон. Во время же хода — все наблюдения приводились в порядок, планктонный лов консервировался и просматривался под микроскопом, причем отмечались те или другие особенности его. Собранные образцы грунта также рассматривались более подробно и определялись цвет, консистенция, запах и другие внешние их признаки; кроме того, определялось выделение сероводорода, реакция на кислотность и выбирались из образцов более крупные растительные части, камешки, железистые конкреции и живые животные.

Каждый образец грунта, извлеченный со дна озера, представлял для нас очень интересный материал для исследования его на месте; так например, образцы со станции № 5 с глубины 40 м, № 6 — с 85 м и № 7 — с 12 м, с площади илистого дна, богатого органическим веществом, обнаружили выделение сероводорода (фиг. 1). На станциях №№ 5, 8 и 10 в захваченных драгой образцах, представляющих собою вязкую серооливковую массу, мы находили бурые прослойки и пятна железистых образований, а на станциях №№ 11 и 14 драга принесла нам зеленоватокоричневый ил, в котором были включены твердые обломки пластинок толщиной, приблизительно, в  $\frac{1}{2}$ —1 см. Верхняя, довольно гладкая, поверхность этих обломков была красновато-желтого цвета, остальная же их часть — совершенно черного цвета. Обломки эти, под влиянием воздуха, а может быть и более высокой температуры, распадались и обращались в черную кашеобразную массу. Сохранить их в природном виде мне удалось лишь в крепком спирте, а также быстрой их сушкой около котла парохода. Большое количество захваченных драгой обломков, свежие поверхности их излома, чистый цвет красновато-желтой их поверхности, а также общий для всех обломков наружный вид их форма и характер давали основание предполагать, что драга сорвала с поверхности дна большую корку железистого образования и в то же время захватила часть нижележащего ила. Станция № 13 с глубины 32 м против Бесова носа, дала нам опять интересный образец грунта. Это был мелкий песок с большим количеством черных крупинок, которые оказались состоящими из мелких железисто-марганцовых конкреций. Затем, на станции № 12, против р. Водлы с глубины 13 м, песчаный грунт был очень богат растительными остатками и живыми животными, а на станции № 2 — нам удалось добыть чрезвычайно интересных живых высших ракообразных, характерных для реликтовых озер как остаточные формы бывшей морской фауны.

Рельеф дна Онежского озера довольно однообразен, представляя довольно ровную, спускающуюся со стороны берегов площадь с преобладающими глубинами, в средней части ее от 30 до 60 м. Характерно то обстоятельство, что по направлению с северо-запада на юго-восток, по прямой линии — Лижемская губа — Петропавловский мыс, на дне озера



Фиг. 1. Карта Онежского озера со схематическим указанием распространения на дне озера илистого и песчаного грунта, с обозначением станций, с которых взяты образцы грунта.

имеется ряд ям с большими глубинами в 80 и более метров, но эти ямы настолько незначительны, что разыскать их бывает иногда довольно трудно и мы, например, пробились несколько часов, отыскивая обозначенную на карте наибольшую глубину озера в 144 м и все же не могли ее найти.

Грунт озера, как это показано на карте (фиг. 1) резко делится на два типа: песчаный и илистый. Особенно интересен последний.

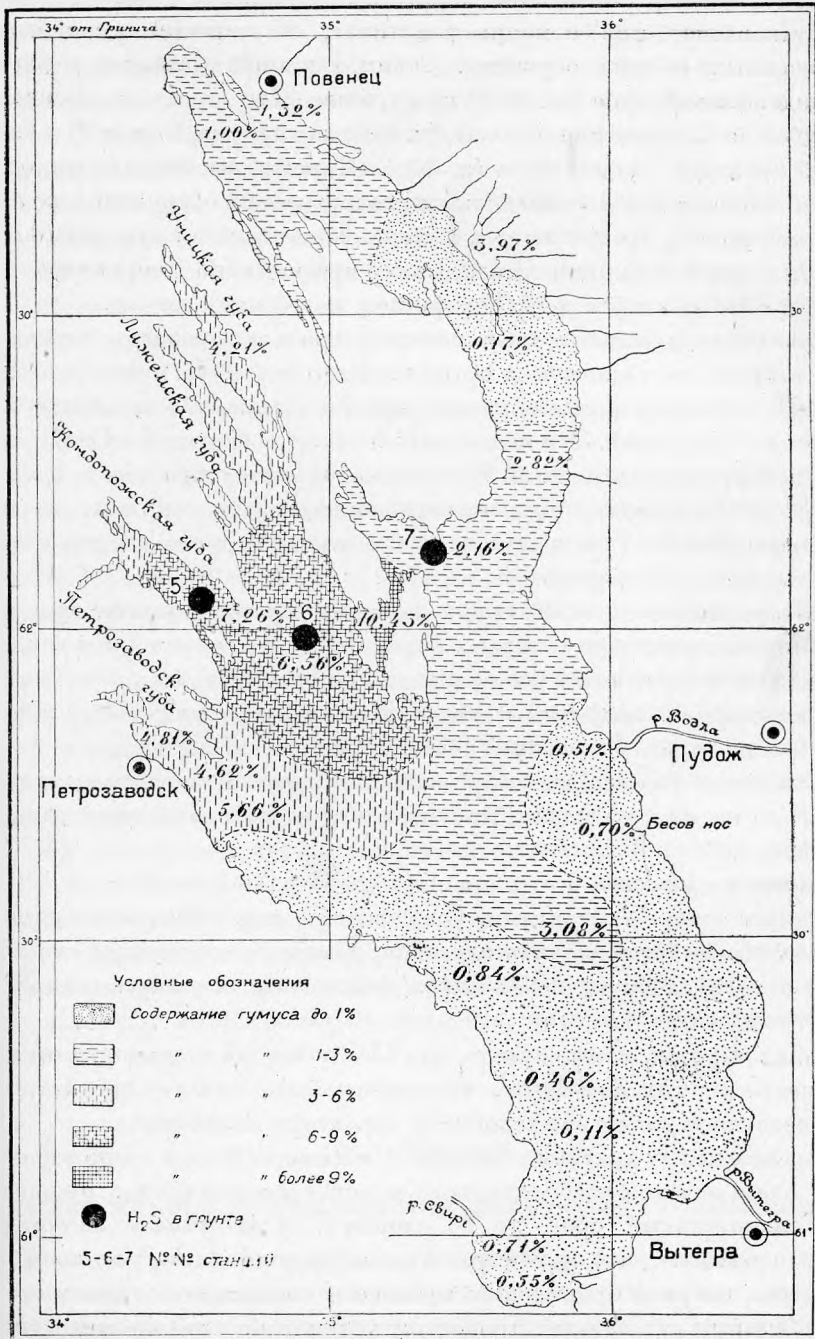
Под микроскопом обнаружилось, что ил включает в себе в очень большом количестве кремнеземные скорлупки или панцыри диатомовых водорослей. Обилие этих скорлупок чрезвычайно характерно для глубоководного ила вообще. Образцы песчаного грунта состоят по преимуществу из прозрачных, белых и розоватых кварцевых зерен с притупленными и даже округленными краями; скорлупок диатомовых водорослей в них очень мало.

Для выяснения химико-минералогического состава наиболее типичных образцов грунта Онежского озера и особенностей некоторых других образцов этого озера был произведен ряд анализов, которые приведены ниже в работе И. И. Гинзбурга.

Эти анализы наметили ряд очень интересных выводов, имеющих значение для характеристики вообще илов различных озер; валовой анализ некоторых образцов впервые в илах озер обнаружил содержание бария и титана. Далее обнаружено было содержание свободных гидратов глинозема, но особенный интерес представляли разнообразные железисто-марганцовистые новообразования.

Чрезвычайно интересно было выяснить вопрос о процентном содержании гумуса (органического вещества) в образцах грунта, взятых из разных мест дна Онежского озера. Для этой цели по моей просьбе г. Зильберминц произвел определение гумуса не только в собранных мною 15 образцах грунта, но и еще в 6, представленных мне г. Пушкаревым из тех мест озера, в которых нам не удалось побывать. Результаты 21 анализа нанесены мною на карту (фиг. 2).

На этой карте, со схематическими районами дна озера с одинаковым процентным содержанием гумуса, усматривается, что наибольшее содержание его в грунте мы находим в проливе около Климецкого острова, где содержание гумуса достигает 10.5%; наименьшее же содержание его в грунте мы встретили в крайних частях озера: в южной и северной, независимо ни от глубины ни от характера грунта. Район же наиболее богатый органическим веществом (3—10%) находится в северозападной части озера и занимает сравнительно небольшую площадь дна. Какие причины способствовали накоплению гумуса на указанной площади — в настоящее время, в виду недостаточного еще исследования озера, трудно сказать.



Фиг. 2. Карта Онежского озера с указанием процентного содержания гумуса в грунте.

На той же карте отмечены черными кружками те станции, на которых установлено, при помощи реактивов, образование сероводорода в извлеченных со дна образцах. Таких станций оказались всего три: 1) в Кондопожской губе (ст. № 5) на глубине 40 м; 2) между Кондопожской губой и Климецким островом, (п. № 6) на глубине 85 м, и 3) в начале Великой губы на глубине 12 м (п. № 6). Первые две станции находятся в районе площади дна с очень большим содержанием органического вещества — от 6 до 9%, третья же — в районе менее богатом гумусом (2.16%). На первых двух станциях наблюдалось чрезвычайно энергичное образование в образцах грунта  $H_2S$ , в третьем же — очень слабое.

Для более детального выяснения вопроса об участии микроорганизмов в процессе разложения органического вещества, мною были взяты на разных станциях пробы образцов грунта специально для бактериологических исследований. Эти исследования были произведены П. П. Смирновым под руководством Б. Л. Исаченко. Приведу краткое резюме:

Пробы были подвергнуты исследованию на следующие процессы:

*Нитрификация* — ни в одном из 6 образцов грунта нитрифицирующих организмов обнаружить не удалось.

*Денитрификация* — обнаружена во всех пробах грунта, при этом разложение селитры шло с образованием газообразного азота, или же с образованием нитритов в зависимости от организмов.

*Восстановление сульфатов* — обнаружено на станциях №№ 5 и 6, т. е. на тех станциях, где ил отдавал сероводород.

*Разложение органических содержащих серу веществ с образованием  $H_2S$*  — обнаружено на всех станциях, причем возбудителей разложения, повидимому, несколько.

*Брожение клетчатки* — было обнаружено на станции № 11.

*Усвоение азота* — организмы, усваивающие азот (*Clostridium pasteurianum* и *Azotobacter chroocoeum*) в иле обнаружены на следующих станциях: на №№ 5, 6, 11, 14 и 15 — *Clostridium pasteurianum*, а на станциях №№ 8 и 11 — *Azotobacter*.

Таким образом, можно думать, что *Clostridium* распространен в иле более широко, чем *Azotobacter*, что может быть следует рассматривать как естественное следствие аэробного характера *Azotobacter*.

Так как между взятием образцов — в июне 1915 г., и концом февраля 1915 г., когда начато было бактериологическое исследование, прошел довольно значительный срок, то по словам Б. Л. Исаченко, естественно надо было ожидать, что менее устойчивые формы могли уже погибнуть и, возможно, энергия бродильных процессов несколько понизилась.

Кроме вышеуказанных процессов, установлено также передвижение железа, при участии микроорганизмов, хотя этот процесс не мог быть достаточно определенно прослежен; было установлено образование

пленок и других явлений, дающих основание предполагать участие в этом процессе микроорганизмов.

Исследование собранного зоологического материала не вполне окончено, а потому делать какие-либо определенные выводы я пока воздерживаюсь. Укажу лишь на две, чрезвычайно интересные находки, а именно: двух небольших животных из высших ракообразных: *Pallastella quadripinosa* (Esm.) из рода *Gammarus*, отряда *Amphipoda* и *Mysis relicta* (Loven) из рода *Schizopoda*. Оба эти животные характерны для реликтовых озер как остаточные формы бывшей морской фауны.

Исследование диатомовых водорослей в образцах грунта Онежского озера было произведено с большою тщательностью С. М. Вислоухом и Р. Р. Кольбе.

Ими было определено, в собранных нами образцах, всего 360 форм диатомовых водорослей, из коих 5 форм новых для науки.

Любопытно, что среди указанных 360 форм диатомовых, ими найдено: 43 формы, которые встречаются одинаково как в пресных, так и в солоноватых водах, а следовательно могут быть рассматриваемы как древние реликтовые формы и кроме того, 5 форм диатомовых, которые считаются типичными обитателями солоноватых вод и в пресных водах в обычных условиях не встречаются, а потому их нужно признать типично реликтовыми формами. Таким образом, в Онежском озере можно считать всего 48 форм диатомовых, (14%) которые носят более или менее ясно выраженный реликтовый характер. Кроме реликтовых форм найдено еще 11 форм диатомовых, которые относятся к типично альпийско-арктическим формам и указывают на арктический характер этого водоема. Вероятнее всего, мы имеем здесь дело с так называемыми ледниковыми реликтами.

Кроме указанных своеобразных форм диатомовых здесь встречается ряд типично пресноводных форм.

Вышеизложенные, вкратце, результаты исследования грунта, произведенные совместно небольшою группой лиц разных специальностей, свидетельствуют о том громадном интересе, который представляет собою изучение Онежского озера.

И. И. Гинзбург

## 2. Химико-минералогическое исследование ила Онежского озера

В настоящее время широко исследуется ил озер, особенно соленых и сернокислых, связанных с лечебными грязями. Меньшему исследованию подвергается ил обыкновенных озер. Редко, когда эти исследования связываются с вопросами химико-минералогического состава ила и с жизнью отдельных элементов его минеральной части.

Покойным К. К. Гильзеном (ум. в 1919 г.) была начата большая работа по исследованию Онежского озера с разных точек зрения. Мне предложено было заняться химико-минералогическим исследованием ила. Работа произведена была еще в 1917 г. в Лаборатории минералогии и геологии проф. Ф. Ю. Левинсона-Лессинга в Ленинградском политехническом институте. Анализы производились в химической лаборатории того же Института А. И. Никитинским с Н. Н. Ефремовым. Детальному исследованию подвергся лишь ил со станции № 6 (фиг. 3), расположенной в северозападной части Онежского озера, с глубины в 85 м. Остальные исследования касались ряда дополнений другими образцами, которые помогали объяснению истории жизни разных окислов в иле.

### МЕХАНИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИЛА

Подвергшийся исследованию образец ила со станции № 6 представлял собой в свежем состоянии, по словам К. К. Гильзена, густую тягучую массу сметанообразной консистенции, очень липкую, вязкую, серооливкового цвета с удельным весом = 1.101. По высушивании образец терял 82.9% воды и получались однородные довольно плотные комочки светлосерого цвета с желтоватым оттенком, с удельным весом 1.687. Кубик высушенного ила после нескольких лет лежания превратился в твердую крепко сцементированную массу, не разбивающуюся при падении. Согласно механическому анализу, произведенному К. К. Гильзеном, этот ил очень близок к механическому составу лучших огнеупорных глин.

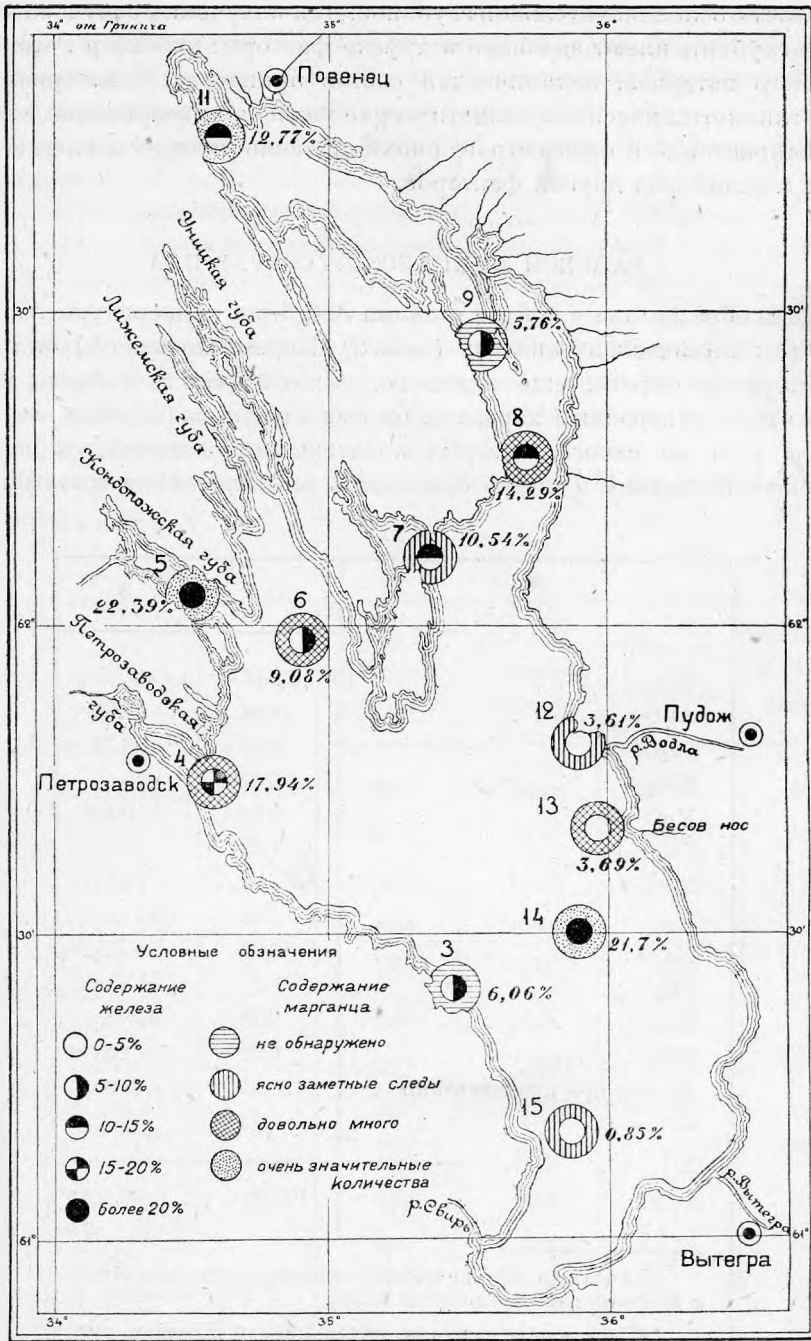
В таблице 1 мы приводим результаты механического анализа ила Онежского и некоторых других озер

Таблица 1

Величина частиц	Илы Онежского озера					Ил оз. Иван Большое гл. 24 м	Ил с оз. Черствец гл. 13 м				
	ст. № 12 гл. 13 м	ст. № 15 гл. 34 м	ст. № 5 гл. 40 м	ст. № 11 гл. 80 м	ст. № 6 гл. 85 м						
Крупнозем {	1 — 0.5 мм	—	61.14	6.41	23.21	0.11	—				
	0.5 — 0.25	—				0.14	0.32	0.15			
Мелкозем {	0.25 — 0.05	85.82%	35.37	93.6	76.79	1.21	1.42				
	0.05 — 0.01					51.48	99.67	86.92	99.83	60.00	99.94
	< 0.01					46.98	8.55	37.62			

Обычно полагают, что тонкие отмученные глины связаны со значительными глубинами, а мы видим, что количество мелкозема не всегда





Фиг. 3. Карта Онежского озера с обозначением содержания в грунте железа и марганца в различных местах озера.

совпадает с более значительной глубиной. Для получения отмученных глин кроме глубины имеют значение и другие факторы: характер потока приносящего материал, механический состав принесенного материала, близость глинистых массивов, климатические условия выветривания, характер дна, направление и сила ветров, биохимические процессы на дне самого озера и целый ряд других факторов.

### ВАЛОВОЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИЛА

Два образца ила с той же станции № 6 были подвергнуты А. Н. Никитским химическому анализу (табл. 2). Первый анализ (А) был сделан из материала сырого, еще влажного, находившегося в банке, второй анализ имел поверочный характер, он был сделан из образца воздушно-сухого, того же самого, который послужил для дальнейших вытяжек. Поэтому с последним и нужно сравнивать все дальнейшие вытяжки.

Таблица 2

	А	Б
SiO <sub>2</sub> . . . . .	52.55%	54.87%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	8.94	7.85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	9.08	9.73
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0.67	—
MnO . . . . .	0.90	0.44*
CaO . . . . .	1.89	3.32
MgO . . . . .	2.40	2.17
K <sub>2</sub> O . . . . .	2.15	не опр.
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0.97	не опр.
SO <sub>3</sub> . . . . .	—	не опр.
S . . . . .	0.29	не опр.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0.81	1.48**
Потеря при прокаливании . .	20.25	17.30
— O = S . . . . .	0.11	—
	100.40	96.16***

\* Числа для MnO не выражают всего количества MnO и введены для определения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

\*\* P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — определено из солянокислой вытяжки, см. ниже.

\*\*\* Сумма R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18.50, кроме того BaO — 0.08%.

Различие анализов А и Б может объясняться как негодной тождественностью взятого для анализа материала, так и тем, что анализируемый материал не был предварительно отмучен от возможных включений карбонатов, зерен кварца различных размеров и т. д.

Согласно определению В. А. Зильберминца в образце ила № 6 содержится:

гигроскопической воды . . . . .	8.32%
потери при прокаливании . . . . .	12.06
гумуса . . . . .	6.56

О том, что мы имеем здесь дело не со случайными результатами анализов „случайной“ пробы показывают также анализы ила озер Иван Большое и Черствец Витебской губ., произведенные также А. И. Никитинским и представленные мне К. К. Гильзенем.

Приводим эти анализы, пересчитанные на 100 без потери при прокаливании:

Т а б л и ц а 3

	Ил со ст. № 6 Онеж- ского оз.	Ил с оз. Иван Большое	Ил с оз. Черствец	Песок со ст. № 15 Онеж- ского оз.
SiO <sub>2</sub> . . . . .	65.51	69.11	65.80	92.70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	11.16	7.13	11.70	1.26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	11.32	12.02	10.12	0.86
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0.84	0.74	1.06	0.08
MnO . . . . .	1.13	1.60	0.99	0.10
CaO . . . . .	2.36	2.37	2.18	1.95
MgO . . . . .	2.98	0.57	1.74	1.10
K <sub>2</sub> O . . . . .	2.67	2.87	3.90	1.21
Na <sub>2</sub> O . . . . .	1.21	2.93	1.35	0.66
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0.39	0.54	0.50	0.08
SO <sub>3</sub> . . . . .	0.60	0.66	0.75	—
Потеря при прокаливании . .	—	—	—	0.83

<sup>1</sup> При пересчете S в SO<sub>3</sub>.

Весьма интересные соотношения получаются при сравнении валовых анализов песка и ила Онежского озера, приведенные в таблице 3. (Анализ песка был сделан А. И. Никитинским). В песке (на глубине в 34 м) со станции № 15 имелось: частиц диаметром 1—0.5 мм — 22%, 0.5—0.25 мм. — 39.12% и мелкозема—35.37%.

Песок конечно состоит преимущественно из зерен кварца. Глинозема весьма мало. Щелочи и щелочные земли содержатся не столько в песке, сколько в иле; все же в песке содержатся те же окислы, что и в глине. Относительно высокое содержание щелочей особенно в иле имеет свои объяснения в целом ряде причин, из которых наиболее существенные следующие: 1) присутствие абсорбционных систем гумусовых кислот со щелочами; 2) абсорбция глинистыми продуктами и каемками выветривания щелочей; 3) нахождение в иле слюды, которая может быть унесена далеко от берега озера, долгое время плавать в верхних слоях воды и лишь спустя продолжительное время отложиться на дне озера, и 4) присутствие неразложившихся остатков полевых шпатов и других содержащих щелочи минералов. На высокое содержание CaO и MgO оказывает влияние присутствие раздробленных остатков раковин.

Нужно отметить, что на состав глубоководного озерного ила влияет не только приносимый реками аллювий, окружающие озера берега и состав дна, но и приносимая ветром пыль, а также все те вещества, которые приносятся водами в растворимом состоянии или же в виде коллоидных суспензий.

Особенно резко нужно подчеркнуть влияние на состав озерного ила условий почвенного выветривания. Резче всего это влияние заметно на содержании в илах окислов железа, глинозема и марганца.

#### СОДЕРЖАНИЕ КРЕМНЕЗЕМА

На небольших глубинах SiO<sub>2</sub> преобладает главным образом в виде кварцевого песка, на более значительной глубине начинают примешиваться к кварцевому песку остатки диатомовых. В исследованном иле Онежского озера со станции № 6 количество растворимого в 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> кремнезема, не связанного с глиноземом, достигает 11.15%. Существование свободного растворимого кремнезема подтверждается и рядом содовых и солянокислых вытяжек различных других илов. В таблице 4 даны результаты анализа солянокислой вытяжки илов (10% HCl в течение 10 часов) и последующей 5% содовой вытяжки. (По данным, приводимым в работах К. К. Гильзена).

Количество Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в приведенных анализах для илов со станций №№ 6, 12, 10 и 9 слишком невелико, чтобы оно связало весь растворенный SiO<sub>2</sub>, что тоже указывает на существование свободного SiO<sub>2</sub>. Весьма инте-

Таблица 4

	Глубина в метрах	SiO <sub>2</sub> в %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в %
1. Ил Онежского озера ст. № 6 . . .	85	20.55	3.78
2. „ Ладожского озера „ № 2 . . .	14	4.08	4.08
„ „ „ „ № 4 . . .	40	2.16	1.65
„ „ „ „ № 18 . . .	49	10.07	5.48
„ „ „ „ № 12 . . .	66	25.08	5.82
„ „ „ „ № 10 . . .	73	27.82	7.25
„ „ „ „ № 9 . . .	34	26.04	5.61
3 „ Бологое . . . . .	4	9.386	4.08

ресно, что во многих случаях с глубиной количество растворимого SiO<sub>2</sub> увеличивается (ст. №№ 18, 10, 12, 6). К сожалению, все-таки нельзя сказать, сколько SiO<sub>2</sub> находится свободного и сколько связанного с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для более точного определения количества свободного SiO<sub>2</sub> в иле Онежского озера, кроме 5% солянокислой вытяжки и последующей 5% содовой вытяжки, была сделана прямая 5% содовая вытяжка из отдельной навески (см. табл. 5). Растворимого SiO<sub>2</sub> оказалось 11.15%, которые следует отнести к свободной SiO<sub>2</sub>.

Свободная SiO<sub>2</sub> существует не только в илах, но даже и в рудных озерных образованиях; так в железисто-марганцовых скоплениях Онежского озера внутри ила (ст. № 11) количество подобного SiO<sub>2</sub> доходит до 4.31% (см. ниже).

#### СОДЕРЖАНИЕ ГЛИНОЗЕМА

Чтобы ближе подойти к решению вопроса о характере глинозема в иле, произведена была из предварительно выщелоченного в воде ила со станции № 6 5% солянокислая вытяжка на водяной бане в течение 1 часа, причем для увеличения количества HCl последней было взято 200 куб. см на навеску в 2 г. За нею следовала 5% содовая вытяжка в течение 1 часа на водяной бане, причем, как уже было указано, предварительно была сделана из отдельной навески самостоятельная содовая вытяжка в тех же самых условиях. Полученные результаты приводятся в таблице 5.

Слабой солянокислой вытяжкой удалось разложить и привести в раствор только полутурные окислы и кремнекислоту, которые составили 93.3% всего вещества, перешедшего в раствор, на долю остальных

Таблица 5

	5% HCl вы- тяжка	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> вытяжка после 5% HCl	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> вытяжка из отдельного определения	Б + В + Г	При пере- счете на 100 %		Молекулярные отношения
	Б	В	Г				Mol
SiO <sub>2</sub> . . .	2.17 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	18.38 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	11.15 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	11.15 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> свободн. SiO <sub>2</sub> 9.40 связанн. SiO <sub>2</sub>	32.84 27.69	} 60.53	} 0.46
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . .	3.78	} 0.17	0.27	3.78	11.14		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	7.35			7.35	21.65		
MnO . . .	0.28	—	—	0.28	0.82	—	—
CaO . . .	0.19	—	—	0.19	0.56	—	—
MgO . . .	0.74	—	—	0.74	2.18	—	—
K <sub>2</sub> O . . .	0.28	—	—	0.28	0.82	—	0.0086
Na <sub>2</sub> O . . .	0.13	—	—	0.13	0.37	—	0.0061
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . .	0.48 <sup>1</sup>	—	—	0.48	1.42	—	—
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	—	—	—	0.17	0.51	—	—
	15.40 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	18.55 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	11.42 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	33.93 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	100 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—

окислов пришлось всего 6.7%. Минералов, кроме глин, разложилось как видно весьма мало; из глин каолин в этих условиях не мог разложиться, или во всяком случае разложение его могло здесь оказаться чрезвычайно слабым.

Пересчитывая разложившееся глинистое вещество на молекулярные отношения, мы получаем  $Al_2O_3:SiO_2 = 1:4.2$ , т. е. глину типа монтмориллонита.

Можно думать, что в иле содержатся коллоидальные гидраты  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , соединенные в коллоидальные глины, стремящиеся приблизиться к стехиометрическим отношениям.

Весьма любопытно, что легко растворимый  $Al_2O_3$  находится не только в иле, но и в отдельных железистых и марганцовых скоплениях. В железо-марганцовых конкрециях Онежского озера 5% HCl в течение

<sup>1</sup> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — определено из отдельной навески.

одного часа выщелочила 4.95%  $Al_2O_3$  на 7.69%  $SiO_2$  (вместе с содовой вытяжкой), а в марганцевых конкрециях 8.21%  $Al_2O_3$  на 4.39%  $SiO_2$ ; в железистых корочках, образующихся на поверхности дна Онежского озера  $Al_2O_3$  оказалось в валовом анализе 7% (см. ниже).

$Al_2O_3$  в иле может находиться в виде силикатов безводных (полевого шпата, слюды), водных (каолина и др. глин), кремне-глиноземистых гелей с стехиометрическими и иными отношениями и наконец в виде свободного коллоидного гидрата.

В иле озер большого приноса гидратов алюминия в виде золя или в виде солей не существует, если только не происходят процессы смывания самой почвы или размывания глинистых массивов, которые могут вынести в озера большое количество мути, содержащей глинозем (вторичные бокситы и глины, осаждающиеся в озерах).

## СОДЕРЖАНИЕ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА

По моему предложению Н. Н. Ефремов произвел ряд прямых определений содержания железа в иле из разных станций Онежского озера (табл. 6).

Таблица 6

Онежское озеро. Станции	Глубина в метрах	$Fe_2O_3$ в %	Потери при про- каливании в %	Содержание марганца	Содержа- ние круп- нозема в %	Содержа- ние мелко- зема в %	Содержа- ние гумуса в %
№ 9 . . .	4	5.76	1.06	нет	53.98	4.02	0.17
№ 3 . . .	5.5	6.06	2.18	"	66.22	33.78	0.84
№ 7 . . .	12	10.54	17.04	следы	0.84	99.16	2.16
№ 12 . . .	13	3.61	1.31	"	—	85.82	0.51
№ 4 . . .	25	17.94	13.70	много	7.74	92.26	5.66
№ 8 . . .	32	14.24	13.74	"	1.14	98.86	2.82
№ 13 . . .	32	3.69	2.62	"	53.07	46.93	0.70
№ 5 . . .	40	22.39	13.39	—	6.41	93.59	7.26
№ 14 . . .	60	21.70	13.92	очень много	6.80	93.70	3.03
№ 11 . . .	80	12.77	11.70	"	23.21	76.79	1.00
№ 6 . . .	85	11.37	20.25	"	0.33	99.67	6.56

Данные показывают, что для средних глубин содержание  $Fe_2O_3$  делается больше в типично илистых разностях.

Большое количество гумуса не мешает большому содержанию окислов железа, а иногда даже ему сопутствует. Для сравнения приводим в таблице 7 данные, относящиеся к соседнему Ладожскому озеру. (По данным К. К. Гильзена).

Таблица 7

Ладожское озеро. Станции	Глубина в метрах	$Fe_2O_3$ в %	Потеря при прока- ливании	Содер- жание $Mn_2O_4$	Содер- жание гумуса
№ 2 . . .	14	3.42	3.29	не опр.	0.16
№ 4 . . .	40	1.65	1.92	"	0.22
№ 18 . . .	49	5.21	6.56	"	0.48
№ 12 . . .	66	10.21	9.57	"	3.48
№ 10 . . .	73	8.88	10.69	2.51	4.54
№ 9 . . .	187	10.87	10.55	0.20	4.67

Количество окислов железа в иле Ладожского озера в общем значительно ниже, чем в иле Онежского.

В озерной воде окислы железа могут находиться в виде золей, в виде железистых гуматов или в виде солей окислов железа. В первом случае их свертывание в иле может совершаться благодаря действию ионов  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $CaO$  и  $SO_3$ ; в остальных случаях окислы железа обычно находятся растворенными в виде двууглекислой закиси железа или последние образуются путем окисления органической части гуматов с возможным образованием углекислых солей закиси железа. Растворенная в воде углекислая соль закиси железа в присутствии кислорода окисляется, гидролизуясь при этом в нерастворимые гидраты окиси железа. Ряд факторов может сопутствовать этим процессам окисления, выпадения и концентрации окислов. К этим факторам следует отнести деятельность бактерий, водорослей и некоторых организмов и все те процессы, которые связаны с образованием сернистых соединений железа в илах; в этом случае мы имеем уже дело с фиксированием окислов железа не путем процессов окисления, но восстановления.

Иногда можно наблюдать образование железистых корочек на поверхности илов. Так, мне был доставлен образец черного рыхлого ила (со ст. № 11, глуб. 80 м), покрытого бурой, довольно твердой и резко ограниченной от самого ила корочкой. Образец сохранился в спирту



до исследования и потому не подвергся особенно сильному изменению. Для валового анализа было отобрано 0.6 г корочки этого ила. Результаты анализа, произведенные Н. Н. Ефремовым приведены в таблице 8.

Таблица 8

SiO <sub>2</sub> . . . . .	30.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	7.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	37.90
MnO . . . . .	2.60
CaO . . . . .	не опр.
MgO . . . . .	" "
K <sub>2</sub> O . . . . .	" "
Na <sub>2</sub> O . . . . .	" "
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	2.37
Потеря при прокаливании	17.99
	98.01

С этой же станции № 11 К. К. Гильзенем были мне предоставлены образцы серого ила, в котором находились отчасти темные, отчасти бурые включения более или менее круглые или слегка овальные; в некоторых образцах эти включения были в таком большом количестве, что придавали всему образцу резко пятнистый характер, состоя почти на  $\frac{1}{4}$  из этих включений; согласно валовым определениям Н. Н. Ефремова в этом иле содержалось 12.77% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 11.70% потери при прокаливании и 1% гумуса; окиси марганца было очень много.

Включения были анализированы отдельно. Согласно принятому мною методу, А. И. Никитинский произвел 5% солянокислую вытяжку в течение 1 часа (А), затем 5% содовую вытяжку в течение такого же времени (Б), и при этих же условиях непосредственную 5% содовую вытяжку из свежего образца (В). Кроме того были сделаны отдельные определения валового характера (Г) на ВаО, SO<sub>3</sub> и проч. (см. табл. 9).

Обращаясь к полученным результатам, следует указать на сравнительно незначительное содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. К сожалению, валового определения MnO в иле со станции № 11 не было сделано, но здесь в солянокислой вытяжке (А) количество MnO велико. Мы имеем в данном случае дело не столько с железистыми, сколько с железисто-марганцовым образованием.

Для установления, в каком виде находятся окислы Mn, был определен так называемый „активный кислород“ в 1.93%, а затем, связав его с O в MnO, было определено отношение Mn к обоим кислородам:

Таблица 9

	5% HCl вы- тяжка	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> вытяжка после 5% HCl	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	При пере- счете на 100		Отдельные валовые определения
	А	Б	В	Г	А+Б+Г—В	%
SiO <sub>2</sub> . . . . .	0.65	11.15	4.31	SiO <sub>2</sub> связ. . .	7.69	17.23
	—	—	—	„ свободн.	4.31	9.66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	4.95	} 0.27	—	—	4.95	11.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	9.23		—	—	—	9.23
MnO . . . . .	13.05	—	—	—	13.05	29.27
CaO . . . . .	0.89	—	—	—	0.89	2.00
MgO . . . . .	1.11	—	—	—	1.11	2.49
K <sub>2</sub> O . . . . .	0.29	—	—	—	0.29	0.65
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0.20	—	—	—	0.20	0.45
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0.77	—	—	—	0.77	1.73
O . . . . .	—	—	—	1.93	1.93	4.35
BaO . . . . .	—	—	—	0.18	0.18	0.39
SO <sub>3</sub> . . . . .	—	—	—	0.17	0.17	—
Потеря при про- каливании . . .	—	—	—	15.01	15.01	—
Гумус . . . . .	—	—	—	4.49	—	—
Нерастворимый осадок . . . . .	—	—	—	39.95	—	—
	31.34	11.42	4.31	—		100.00

получилось  $Mn:O=1.92$ , т. е. мы имеем здесь одну из высших форм окисления марганца.

Отношение  $Al_2O_3$  к  $SiO_2$  (связанному) равно 1:1.27. В данном случае имеется глина аллофановидного типа (коллоидального характера) в 4.3% свободной кремнекислоты.

Сравнивая выше приведенные анализы железистой корочки и этих железисто-марганцовистых включений, мы видим резкую разницу в содер-

жании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Сернистое железо в этих образованиях вряд ли имеется, так как количество  $\text{SO}_3$  весьма мало. Скорее всего  $\text{SO}_3$  соединилось с  $\text{BaO}$  в сернокислый барий. Сопровождение окислов марганца солями бария весьма характерно.

Нам кажется, что мы имеем здесь дело с небольшими конкреционными образованиями, сцементированными впоследствии илистой массой или же с выполнениями пузырьков газов секретивного характера. Но все-таки вопрос здесь не решается так просто, ибо в образце ила с той же станции вышеупомянутая корочка покрывает именно типичный сильно железистый бархатночерный ил, для корочки же, в виду ее связи с последним, приходится признать сероводородное брожение. Таким образом, в образцах, взятых из одной и той же станции мы видим одновременное существование двух разных железистых образований как по составу и по внешнему виду, так и по способу образования.

Что касается вопроса относительно материала, откуда берутся окислы железа, то мы имеем здесь дело не только с приносом гидратов железа, но частично еще и с самостоятельным образованием их на дне озер путем разложения силикатов, благодаря химико-бактериологическим процессам.

#### СОДЕРЖАНИЕ ОКИСЛОВ МАРГАНЦА

Марганец находится как в самом иле (в иле со ст. № 6  $\text{MnO} = 1.13\%$ , в иле со ст. № 11  $\text{MnO} = 2.6\%$ ), так и в конкрециях.

Исследованию подверглись мелкие марганцово-железистые конкреции со станции № 13 (глуб. 32 м). Они были выделены из песка путем механической отборки.

В лупу можно было ясно видеть, что они представляют собою несколько отдельных ядрышек (2—3—4), сцементированных между собою; при действии  $\text{HCl}$  вследствие растворения связывающего их цемента, ядрышки распадались и получался песчанистый остаток.

Такие марганцовистые конкреции находились и в песке из других станций.

Анализу подвергся цемент, связывавший отдельные зернышки. Была сделана обычная 5% солянокислая вытяжка в течение 1 часа, при этом весь цемент растворился, и остался лишь совершенно белый песок. Анализ произведен был А. И. Никитинским (см. табл. 10).

Обращаясь к рассмотрению результатов анализа, следует указать на малое содержание  $\text{SiO}_2$  (недостаток вещества не позволил сделать прямую содовую вытяжку). При малом содержании кремнезема содержание глинозема здесь так велико, что невольно напрашивается мысль, не находится ли часть  $\text{Al}_2\text{O}_3$  совершенно свободной и не связанной; в конкрециях имеется довольно много щелочноземельных металлов, но

Таблица 10

	5% HCl вытяжка	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> вытяжка	А + Б	При пересчете на 100
	А	Б		%
SiO <sub>2</sub> . . . . .	1.32	3.07	4.39	6.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	8.21	} 0.17	8.21	} 11.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	12.53		12.53	
MnO . . . . .	31.96	—	31.96	45.86
O . . . . .	6.24	—	6.24	8.96
CaO . . . . .	2.16	—	2.16	3.10
MgO . . . . .	0.93	—	0.93	1.30
K <sub>2</sub> O . . . . .	1.41	—	1.41	2.03
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0.89	—	0.89	1.28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0.77	—	0.77	1.15
	66.42	3.24	69.66	100.00

что более интересно, — это большое содержание щелочей (2.30%). При малом содержании кремнезема такое большое количество щелочей может быть связано лишь с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или с MnO в виде алюмината или манганата. Любопытно, что отношение Mn к O равно 1:1.86, т. е. буквально то же отношение 1.86, которое получили Irvin и Murray при исследовании марганцовых крупинок в терригенных отложениях на глубине 5—27 м (в нашем случае на глубине 33 м).

Интересно сравнить результаты солянокислых вытяжек, полученных при исследовании ила со станции № 6, железисто-марганцовых конкреций со станции № 11 и этих марганцовых конкреций. Приводим эти данные вместе с последующими содовыми вытяжками, пересчитанными на 100 в таблице 11.

Количество Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, перешедшее в раствор действием HCl во всех случаях почти одинаково, а количество SiO<sub>2</sub> и других окислов различно.

Очевидно ряд физико-химических условий образования железистых конкреций со станции № 11 (с глуб. 80 м) и марганцовистых — со станции

Таблица 11

	Ил со ст. № 6	Железно- марганцо- вистые конкреции со ст. № 11	Марганцо- вистые кон- креции со ст. № 13
SiO <sub>2</sub> . . . . .	60.53	26.89	6.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	11.14	11.16	11.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	21.65	20.68	18.50
MnO <sub>2</sub> . . . . .	0.82	29.27	45.86
O . . . . .	?	4.35	8.96
CaO . . . . .	0.56	2.00	3.10
MgO . . . . .	2.18	2.49	1.30
K <sub>2</sub> O . . . . .	0.82	0.65	2.03
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0.37	0.45	1.28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	1.42	1.73	1.15

№ 13 (с глуб. 32 м) были несколько отличны друг от друга. Железистые конкреции непосредственно связаны с илом, а марганцовистые свободны от ила и их зависимость от состава песка, в котором они встречаются, отсутствует. MnO<sub>2</sub> вероятно связан с щелочами и щелочными землями; к сожалению в этих марганцовистых конкрециях не были определены ни CO<sub>2</sub> ни SO<sub>4</sub>. Часть щелочей и щелочных земель может присутствовать в виде абсорбционных систем.

Процессы осаждения MnO<sub>2</sub>, совершающиеся на небольших глубинах в песчаных частях Онежского озера отличаются от аналогичных процессов, совершающихся на дне больших океанических глубин. Для подтверждения приведем солянокислые вытяжки нескольких твердых марганцовых конкреций (А) и мягких (Б) с глубины океана в 3951 м и сравним их с солянокислыми вытяжками наших Онежских конкреций В (см. табл. 12).

Условия выпадения MnO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в озерах вероятно близки и похожи друг на друга. Недаром в озерах так часто имеет место образование железисто-марганцовых конкреций, что в морях встречается редко. Там преобладают марганцово-железистые конкреции.

В илах марганец находится может быть в виде MnS, и его передвижение кверху совершается лишь в небольшой степени, о чем можно судить по результатам анализа железистой корочки, где MnO гораздо

Таблица 12

	А	Б	В
$Al_2O_3$ . . . . .	—	0.30	8.21
$Fe_2O_3$ . . . . .	5.86	14.60	12.53
$Ca_3(PO_4)_2$ . . . . .	—	—	0.77
$MnO_2$ . . . . .	63.23	46.89	38.20
$SiO_2$ . . . . .	5.60	9.00	4.39

меньше, чем в самом иле. Распределение  $MnO$  на две озера неравномерно, на близком расстоянии друг от друга (иногда на расстоянии 200 м) в одном случае могут отлагаться марганцовисто-железистые руды, в другом случае — железистые руды. Может быть в улавливании окислов марганца из воды играют роль некоторые организмы и водные и болотные растения.

#### СОДЕРЖАНИЕ ИЗВЕСТИ

В иле Онежского озера содержание извести не велико, всего от 2 до 3.3%; также невелико содержание  $CaO$  в других озерах северной полосы России: Ладожском, Онежском, Иван-Большом и озере Черствед. Что весьма любопытно, это то обстоятельство, что в Онежском озере  $CaO$  в иле не входит в виде карбоната и даже сульфата, ибо в первом случае мы должны были ее получать в солянокислой вытяжке, которая обнаружила лишь 0.19%  $CaO$ , во втором случае мы должны были ее получить в водной вытяжке, но здесь количество  $CaO$  и  $SO_3$  оказалось очень малым (см. ниже). Очевидно, известь в исследованном иле связана с гумусовыми кислотами, или же находится в виде силиката.

#### СОДЕРЖАНИЕ МАГНЕЗИИ

В иле состанции №6 содержание  $MgO$  в валовом анализе доходит до 3% и даже в песках этого озера при 92%  $SiO_2$  содержится 1.10%  $MgO$ ; несомненно относительно высокое содержание  $MgO$  в иле находится в зависимости от ближайших к озерам выходов диабазов. В иле озер  $MgO$  находится в виде неразложившихся силикатов, а также, возможно, в виде новообразований в связи с  $SiO_2$ ; наконец, может быть, возможно существование  $MgO$  в виде карбоната.

## СОДЕРЖАНИЕ ЩЕЛОЧЕЙ

Щелочи в илах частью связаны с  $\text{SiO}_2$ ; под микроскопом обнаружено присутствие слюды. Небольшая часть щелочи связана с  $\text{Cl}$  и часть щелочи находится в виде гуминовых соединений, как это доказывают водные вытяжки, (табл. 13).

Таблица 13

	Водная вытяжка ила со ст. № 6	100% пересчет на $\text{Na}_2\text{O}$	100% пересчет на $\text{K}_2\text{O}$
$\text{SiO}_2$ . . . . .	сл.	—	—
$\text{R}_2\text{O}_3$ . . . . .	0.15	80.61	28.84
$\text{MnO}$ . . . . .	—	—	—
$\text{CaO}$ . . . . .	0.05	10.20	9.61
$\text{MgO}$ . . . . .	нет	—	—
$\text{K}_2\text{O}$ . . . . .	} 0.27	28.60	32.70
$\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .			
$\text{SO}_3$ . . . . .	0.08	16.32	15.38
$\text{Cl}$ . . . . .	0.07	14.27	13.47
$\text{CO}_2$ . . . . .	нет	—	—

Связывая  $\text{K}_2\text{O}$  с  $\text{Cl}$  — 0.15, а остаток  $\text{Cl}$  с  $\text{Na}_2\text{O}$  — 0.12 у нас все-таки остается 0.12 свободного  $\text{Na}_2\text{O}$ , который приходится связать с гумусовыми кислотами или с окислами марганца и алюминия в виде манганатов или алюминатов.

Резюмируя произведенное исследование следует указать, что в илах озер наряду с неразложившимися силикатами, безводными и водными, находится сложный коллоидальный комплекс свободных окислов глинозема, окиси железа, кремнезема, а на меньших глубинах — и высших окислов марганца; щелочи и щелочные земли находятся связанными не только с анионами, но и в виде поглощенных оснований как с органическими частями ила, так и с илами упомянутых окислов. Коллоидную часть ила, весьма сложную по своему происхождению и составу, мы постарались здесь выявить, так как она и есть та живая часть его, которая действительна в сложных реакциях, совершающихся на дне озер, где биологические и физико-химические процессы не отделены друг от друга, взаимно

переплетаются и сопутствуют один другому. К сожалению, детальное исследование произведено только над илом Онежского озера. Чрезвычайно желательно дальнейшее продолжение подобных исследований над илами других озер, так как подобный сравнительный материал параллельно аналогичному исследованию илов морей должен лечь в основу понимания целого ряда глинистых пород, которые мы наблюдаем в природе. Только подобный геохимический подход может дать ключ к разбору того сложного комплекса, который представляет собою то, что мы называем в общезнании глиной. Очень важно, чтобы все эти исследования производились одними и теми же методами и чтобы работа микробиолога, гидролога, химика и минералога шла рука об руку.

---