

УДК 556.047 : 556.114.6 (477.74)

**Світличний С.В.**

## **МІНЕРАЛЬНІ ПАРАГЕНЕЗИСИ РОПИ І ДОННИХ ВІДКЛАДІВ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ ТА ВПЛИВ НА НИХ АНТРОПОГЕННОГО ФАКТОРУ**

**Актуальність.** Проблемі екологічного стану Куяльницького лиману протягом останнього десятиліття надається зростаюча увага. Проведений значний об'єм аналітичних робіт, опублікована низка статей, декілька монографій. Але за останні роки водно-сольовий стан ропи лиману суттєво змінився. Переважання випаровування над надходженням води спричинило значний спад рівня води. Після всебічного аналізу було прийняте непросте інженерне рішення збільшити рівень води в лимані за рахунок запуску морської води, але однозначної відповіді на його ефективність не отримано. Зважаючи на це, доцільно продовжити комплексні дослідження, які дадуть можливість об'єктивно оцінити позитивні та негативні наслідки запуску морської води до лиману.

**Мета роботи** полягала у визначенні складу ропи та донних осадів на ділянках з різним ступенем впливу використаної для поповнення лиману морської води в період з грудня 2014 р. до квітня 2015 р. Вирішувались такі завдання: 1) обґрунтування та вибір пунктів і методів опробування; 2) вибір методики обробки проб ропи та донного осаду; 3) проведення якісного та кількісного мінералогічного аналізу отриманих фракцій; 4) встановлення просторових закономірностей поширення мінеральних парагенезисів; 5) геолого-генетична інтерпретація мінералогічної інформації.

**Об'єктом** досліджень були ропа та донний осад Куяльницького лиману; **предметом** – парагенетична асоціація мінералів ропи та донного осаду.

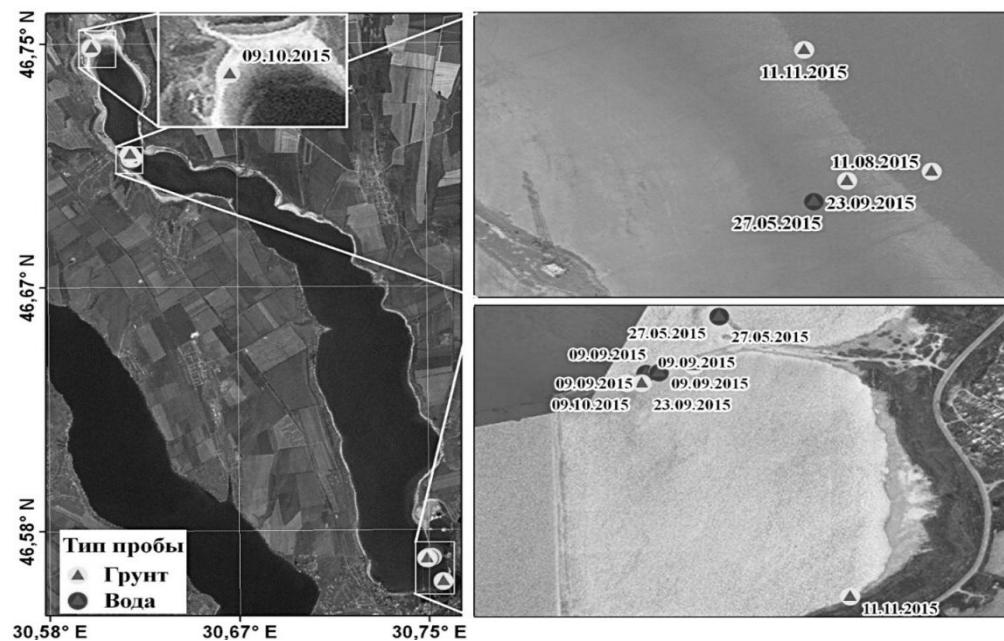
Дослідження виконувались у відповідності з планом науково-дослідної роботи «Вивчення кризових змін екосистеми Куяльницького лиману та обґрунтування заходів по стабілізації його екологічного стану». До завдань цієї роботи входило вивчення мінералогії донних відкладів та ропи Куяльницького лиману з метою встановлення умов утворення мінералів як відображення еволюції хімічного складу середовища. Такий аналіз дозволить провести не тільки мінералого-генетичні реконструкції, але й відповісти на практичні питання стосовно змін властивостей та характеристик лікувального мулу в часі. До важливих відноситься питання про місце, роль та об'єми сульфатної мінералізації, в першу чергу гіпсу, який утворюється під впливом коливання солоності ропи внаслідок надходження та випаровування морської води. Очевидно, що при кожному циклі заливу морської води та її випаровуванні концентрації солей у тій частині лиману, куди доходить морська вода, буде збільшуватись і, як наслідок, будуть зміщуватись хімічні рівноваги та прискорюватись процеси утворення мінералів.

Геологічна будова Куяльницького лиману може розглядатись як матриця формування його природної системи. Такий підхід дозволяє розглядати її в якості складної багатокомпонентної системи, яка еволюціонує в часі. Таким

чином фактори мінливості її стану розглядаються не як сучасні кризові, а як неодноразово повторювані явища, які складають її загальну циклічність. Її формування можна розділити на три рівні: 1) історико-геологічний (основа формування природного середовища, тобто його геологічний розвиток); 2) кліматичний (чинник формування іонно-сольового складу вод Куяльницького лиману через вплив температури, опадів, випаровування); 3) мінералогічний (результат усіх процесів які відбуваються в лимані, тобто на мінералогічному рівні відображаються результати як хімічних, так і геологічних процесів).

Сучасний стан природного середовища Куяльницького лиману залежить від динаміки змін багатьох параметрів. Один з них – природний притік поверхневих вод до Куяльницького лиману, що є важливою складовою водного балансу. Основну частину поверхневого стоку забезпечує стік з водозбірної території. Таким чином, водний баланс залежить, переважно, від талих вод, які надходять у період весняного паводка, та дощових вод періоду літніх злив. З коливаннями рівня води в лимані пов’язаний іонно-сольовий баланс. Багаторічні спостереження фіксують тісний зв’язок мінералізації з гідрологічним режимом. Зміна солоності та рівня води пов’язані між собою зворотною залежністю, коефіцієнт кореляції становить -0,88 [2].

Беззаперечним є факт, що внаслідок природних хімічних реакцій, які відбуваються та відбувались у будь-якому водному басейні, формуються певні мінеральні комплекси. Мінералогічне вивчення ропи та донного осаду автор проводив на ділянках з різним ступенем впливу морської води (рис. 1): 1) ділянка на відстані 23 км від гирла лиману на висушенні протягом останніх років частині його верхів’я, де відсутній приплів морської води; 2) ділянка на відстані 18 км від гирла лиману в зоні доходження морської воді; 3) ділянка, розташована в гирловій частині лиману на відстані 800 м від труби, побудованої для впуску морської води.



*Рис. 1. Схема розташування пунктів відбору проб.*

Відбір ропи проводився за допомогою циліндра діаметром 2,5 см та довжиною 5 см з трьох рівнів: поверхня, середина водної товщі та дно. Циліндр герметично закривався пластмасовою пробкою і в такому вигляді проба передавалась для виконання мінералогічних досліджень. Проби донних відкладів відбиралися шляхом вдавлювання пластикової трубки в мул з прокручуванням. Як пробовідбірник використовувались пластикові трубки діаметром 75 мм та довжиною 100 та 500 мм. Після вилучення колонки донного осаду з природного середовища трубка герметично закривалась і в такому вигляді надходила до лабораторії для мінералогічного аналізу та визначення фізичних властивостей осаду.

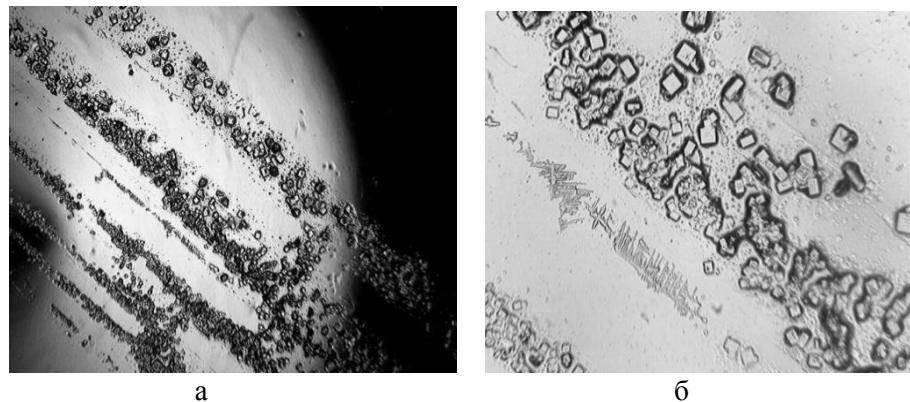
З кожного зразка ропи виготовлялись по три препарати – таким чином, щоб товщина прошарку ропи під покривним склом не перевищувала 525 мкм. Розмір кристалів, які утворювались, становив 10-100 мкм, що дозволяло вивчити їх за допомогою поляризаційного мікроскопа ПОЛАМ Р-211. В продуктах випаровування ропи були діагностовані кальцит  $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ , гіпс  $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2), кізерит  $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , епсоміт  $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , каїніт  $\text{KMg}_2[\text{SO}_4]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , галіт  $\text{NaCl}$  (рис. 3), бішофіт  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

При визначенні мінерального складу донного осаду було прийняте допущення, що він складається з частинок мікронного розміру, основну частину яких складає гідротроїліт ( $\text{Fe}_x\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), виділення якого мають розмір алеврит-псамітової фракції. Тому після зважування проби вона відмивалась в непроточній воді до відходу пелітової фракції. Залишок просушувався та надходив на мінералогічне дослідження, яке проводилося за допомогою бінокулярної лупи МБС-9, поляризаційного мікроскопа ПОЛАМ Р-211 та з використанням мікрохімічних реакцій. В результаті було виявлено, що донний осад Куюльницького лиману представляє собою органо-мінеральну динамічну систему, складену двома генетичними комплексами: а) теригенний алотигенний та б) аутигенний хемогенний та біогенний [1]. Теригенний комплекс представлений частинками кварцу  $\text{SiO}_2$ , апатиту  $\text{Ca}_5[\text{F},\text{Cl}](\text{PO}_4)_3$ , ільменіту  $\text{FeTiO}_3$ , циркону  $\text{Zn}[\text{SiO}_4]$ , гранату  $(\text{Mg},\text{Fe},\text{Mn},\text{Ca})_3(\text{Al},\text{Fe},\text{Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$ . Аутигенний хемогенний комплекс представлений кальцитом  $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ , гіпсом  $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ангідритом  $\text{Ca}[\text{SO}_4]$ , галітом  $\text{NaCl}$ , карналітом  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Аутигенний біогенний комплекс представлений гідротроїлітом  $\text{Fe}_x\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

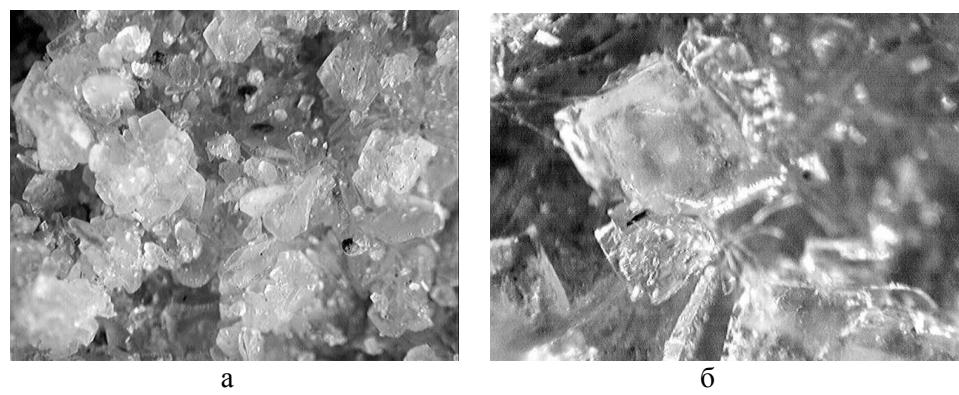
Результати мінералогічних досліджень дозволили відповісти на низку принципових питань щодо формування мінералів у донному осаді Куюльницького лиману: 1) генетична систематика процесів формування мінералів; 2) формування мінеральних парагенезисів кожного генетичного типу; 3) кількісні характеристики об'ємів утворення мінералів.

В складі осадів виділяються три комплекси компонентів: а) теригенні; б) хемогенні; в) біогенні. В досліденому донному осаді відзначаються, по-перше, приуроченість цих комплексів до певної стадії розвитку осаду; по-друге, чіткі, але поступові переходи від одного комплексу до другого. В складі кожного комплексу можна виділити від одного до трьох парагенезисів. У складі теригенного виділяється парагенезис алювіальних уламкових мінеральних частинок, до якого входять окатані індивіди кварцу, рутилу, апатиту, гранату, циркону. До першого хемогенного парагенезису відноситься кальцит двох різновидів: а) недосконало сформовані, кривогранні кристали ромбоедричного габітусу з незначним вмістом домішок, які надають йому зеленувато-

го кольору; б) фрамбоїди кальциту, складені мікрокристалами зі значним вмістом відмерлого бактеріального залишку.



*Рис. 2. Кристали гіпсу (а) і галіту (б).*



*Рис. 3. Кристали гіпсу (а) і галіту (б).*

Формування сульфідного парагенезису пов'язане з активним розвитком сульфат-редукуючих бактерій, основою життєдіяльності яких є розкладання сульфат-іону на кисневу та сірчану складову, в результаті чого сірка переходить до складу гідротроїліту та сірководню. Догори за розрізом спостерігається поступовий, але чіткий перехід від гідротроїлітового до сульфатного мулу. В середній частині розрізу зустрічаються окремі добре сформовані кристали гіпсу. З наближенням до поверхні вони змінюються на зростки декількох кристалів у формі «роз».

Над донними осадами після запуску морської води з переривом сформувалась гіпсова кірка товщиною декілька міліметрів. Аналіз просторового поширення мінералів чітко фіксує вплив морської води на об'єми формування гіпсу. В гирловій частині лиману з максимальним впливом морської води вміст гіпсу в складі осаду становить 2,310 кг/м<sup>2</sup>. У верхів'ях лиману (с. Ковалівка), де вплив морської води значно менший, цей показник становить 0,960 кг/м<sup>2</sup>. Вище по лиману (с. Стара Єметівка), де вплив морської води відсутній, гіпс не був виявлений.

За результатами роботи був зроблений висновок, що сучасне формування гіпсу в акваторії Куяльницького лиману чітко залежить від кількості штучно залитої морської води, тобто від антропогенного впливу. Морська вода сприяє зростанню концентрації солей в акваторії, зміщує хімічні рівноваги, є активним чинником формування сульфатів, у першу чергу гіпсу. З підвищеннем вмісту сульфатів вміст компонентів біогенного комплексу зменшується, а з підвищеннем карбонатної складової зростає. Таким чином, приплів морської води негативно впливає на формування біогенного комплексу та є причиною погіршення бальнеологічних властивостей мулів. Подальше використання морської води для поповнення лиману спричинить зростання кількості важкорозчинних сульфатів, внаслідок чого потужність гіпсової кірки зростатиме, а лікувальні мули перетворяться на реліктові.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Черкез Е.А., Кадурин В.Н., Чепижко А.В. и др. Особенности минералогии донных осадков Куяльницкого лимана после пополнения морской водой / Природно-ресурсный потенциал Куяльницкого и Хаджисебейского лиманов, территории міжлимання: сучасний стан, перспективы розвитку. Матеріали всеукраїнської конференції // Одеса: ТЕС, 2015.– С. 125-129.*
2. *Энан А.А., Шихалеева Г.Н., Бабинец С.К. и др. Особенности ионно-солевого состава воды Куяльницкого лимана // Вісник Одеського національного університету.– 2006.– Т. 11.– С. 67-73.*