

УДК 552.18

**Е. А. Черкез**<sup>1</sup>, доктор геол.-мин. наук, профессор**В. Н. Кадури**<sup>2</sup>, кандидат геол.-мин. наук, профессор**С. В. Светличный**<sup>1</sup>, студент магистратуры<sup>1</sup> кафедра инженерной геологии и гидрогеологии,<sup>2</sup> кафедра общей и морской геологии,

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,

ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

eacherkez@gmail.com

### **МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ РАПЫ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА И ИХ ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СИСТЕМАТИКА**

На основании изучения минералогии рапы и донных отложений Куяльницкого лимана установлена последовательность и генетическая природа минералообразования в нем. Установлена изменчивость содержания минералов в рапе и донных осадках. Проведена комплексная генетическая систематика минералов рапы и донных отложений Куяльницкого лимана. Дана характеристика минералообразования и граничные условия генезисов.

**Ключевые слова:** Куяльницкий лиман, донные отложения, рапа, минерал, генетическая систематика.

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы Куяльницкому лиману и его экологическому состоянию уделяется пристальное внимание, наметились тенденции к всестороннему изучению природной экосистемы лимана с привлечением специалистов разных научных направлений и учреждений. Одним из наименее изученных остается вопрос о минералогическом составе донных отложений и рапы. Чаще всего основное внимание уделяется изучению химического состава рапы и донных отложений, а сведения о реальном минералообразовании практически отсутствуют, хотя именно минеральные парагенезисы можно рассматривать как наиболее чувствительные индикаторы изменений водно-солевого баланса и возникновения кризисных явлений в экосистеме лимана [16]. Их отражением является формирование в рапе и донных отложениях ряда аутигенных минералов, среди которых выпадение, например галита, чаще всего визуально фиксируется и упоминается в литературных источниках [2, 13, 15].

Очевидно, что минеральные комплексы, сформированные как результат химических реакций в рапе и донных отложениях, являются составной частью экосистемы Куяльницкого лимана. Вместе с тем, влияние изменений водно-солевого баланса на условия накопления и состав донных отложений остается мало изученным. Отдельные работы по изучению минерального состава

донных отложений Куяльницкого лимана проводились еще в начале XX века и касались главным образом их терригенной составляющей [13]. В основном проводились химические исследования, на основе которых теоретически характеризовался минеральный состав [2].

Важно подчеркнуть, что выявление закономерностей аутигенного минералообразования в рапе и донных отложений Куяльницкого лимана необходимо не только для уточнения состояния и свойств лечебных грязей, а также для обоснования проектных решений по стабилизации экологического состояния лимана.

*Цель работы* – изучение минералогического состава рапы и донных осадков Куяльницкого лимана и генетическая систематика выделенных минеральных комплексов.

*Связь с научными программами.* Работы выполнялись в 2015-2016 гг. в рамках госбюджетной темы «Вивчити кризові зміни екосистеми Куяльницького лиману та обґрунтувати заходи щодо стабілізації його екологічного стану» (№ госрегистрации 0115U003221). Комплекс исследований экосистемы Куяльницкого лимана включал изучение аутигенного формирования минералов, при котором донные отложения рассматриваются как результат биохимических процессов, происходящих в рапе при изменении водно-солевого баланса.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отборы проб рапы и донных отложений для минералогических исследований проводились в верхней и устьевой частях лимана, отличающихся глубинами и водным режимом в пунктах, схема расположения которых показана на рис. 1.

*Методика отбора и изучения проб рапы.* Отбор рапы выполнялся с помощью цилиндра диаметром 2,5 см и длиной 5 см. Цилиндр герметично закрывался пластмассовой пробкой и в таком виде проба поступала на минералогическое исследование. Из каждой пробы рапы были изготовлены по десять препаратов. Для изучения микрочастиц рапы с высокой плавучестью был применен метод поляризационной микроскопии [14] с использованием микроскопа «ПОЛАМ – 112Р». За основу было принято изготовление препаратов на предметных стеклах. Для этого капля воды наносилась на предметное стекло и закрывалась покровным стеклом с условием, чтобы вода как можно меньше выходила за пределы покровного стекла. Таким образом, в поле зрения оказывался слой изучаемой воды толщиной около 800 микрон.

*Методика отбора и изучения образцов донных отложений.* Пробы донных отложений отбирались пробоотборником, представляющим собой пластиковую трубку диаметром 75 мм и длиной 100 либо 500 мм. После извлечения трубка с донным осадком герметично упаковывалась и в таком виде поступала в лабораторию для определения физических свойств и проведения гранулометрического и минералогического анализа. Колонка донных отложений из-

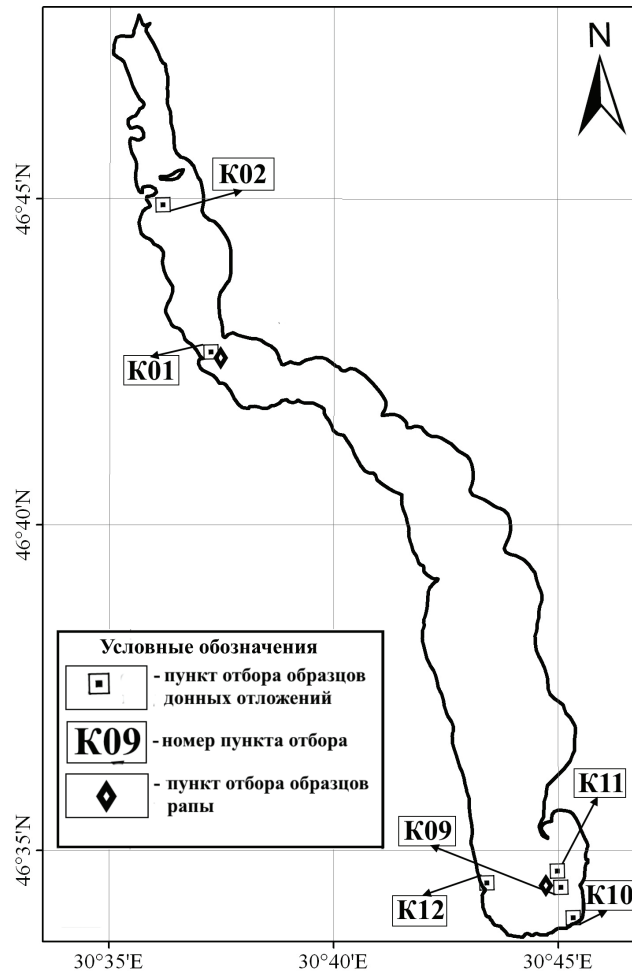


Рис. 1. Схема расположения пунктов минералогических исследований рапы и донных отложений Куяльницкого лимана

К01 – правый берег лимана вблизи с. Ковалевка (удаление от устья 18 км); К02 – правый берег лимана вблизи с. Старая Еметовка (23 км от устья); К09 – левый берег лимана вблизи с. Корсунцы (на юг от грязедобывающей станции); К10 – левый берег лимана в устьевой части вблизи прудов отстойников; К11 – левый берег лимана вблизи с. Корсунцы (на север от грязедобывающей станции); К12 – правый берег лимана вблизи с. Котовка (на север от санатория «Куяльник»).

влекалась из пластиковой трубки и разрезалась на отдельные пробы с интервалом 2 см. Каждая проба взвешивалась, рассеивалась на ситах на фракции с использованием промывки, высушивались и вновь взвешивались. Минералогическая диагностика высушенной пробы выполнялась с помощью бинокулярной лупы МБС-9, поляризационного микроскопа ПОЛАМ 112Р и химических индикаторов [14].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Результаты исследования рапы.** Изучение показало, что в пробе 15-К-08п, отобранной в пункте К09 (рис. 1) 27.05.2015 г. с приповерхностного слоя воды с соленостью 213,9 ‰, присутствовали кристаллические объекты размерами от 10 до 100 микрон в количестве 1 – 2 в поле зрения микроскопа. После набора основных констант были диагностированы галит – NaCl, эпсомит – Mg

$[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и кизерит –  $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Изучение второй пробы 15-К-08д, отобранной в том же пункте 27.05.2015 г., но с придонного слоя воды с соленостью 220,5 ‰, показало увеличение количества кристаллов галита –  $\text{NaCl}$ , которые располагались в виде цепочек. Иногда отмечается скелетный рост более крупных кристаллов, которые во время роста захватили не только матричный раствор, но и отдельные мелкие кристаллики ранее образованных минералов. Кроме галита диагностируется гипс –  $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в виде цепочечных кристалликов характерной формы со скошенными торцевыми гранями и невысокими цветами интерференции. В препаратах придонной пробы также встречаются редкие призматические кристаллики моноклиальной сингонии, которые диагностированы как бишофит –  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Изучение препаратов третьей пробы 15-К-01, которая была отобрана в верховьях лимана (рис. 1, пункт К01) 27.05.2017 г. с приповерхностного слоя воды с соленостью 251,6 ‰, показало, что в поле зрения микроскопа количество кристаллов значительно больше, чем в пробах из устьевой части лимана. Кристаллы галита –  $\text{NaCl}$  более крупные и иногда образуют сростки от 3 до 5 кристаллов. Кроме галита были диагностированы гипс –  $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и мирабилит –  $\text{Na}_2[\text{SO}_4] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (рис.2).

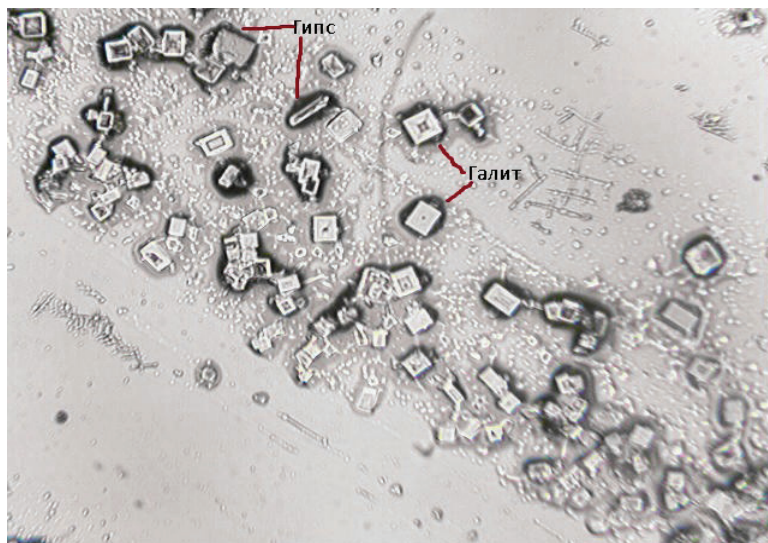


Рис.2. Кристаллы галита и гипса в пробе воды, отобранной в пункте К01 (x120)

Судя по результатам лабораторных химических анализов и минералогическим исследованиям, все три пробы воды имеют одинаковый хлоридно-сульфатный, натрий-кальциево-магниевый состав, но отличаются по степени солености. Обнаруженные и диагностированные минералы, гипс –  $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , галит –  $\text{NaCl}$ , эпсомит –  $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , кизерит –  $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,

и бишофит –  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , в зависимости от солености воды лимана формируют минеральные фазы в последовательности, которая определяется их растворимостью.

**Результаты исследования донных отложений.** Донные отложения Куяльницкого лимана представляют собой органоминеральную систему, составленную из двух серий: аллотигенной и аутигенной. Аллотигенная серия представлена терригенными минералами привнесенными водами рек, ручьев и поверхностным стоком склонов. В процессе исследований проб донных отложений, отобранных в пунктах К01, К02, К09 и К10 в период с 11.08.2015 г. по 11.11.2015 г. были диагностированы кварц –  $\text{SiO}_2$ , который составляет свыше 90 % от общего количества терригенных минералов, апатит –  $\text{Ca}_5[\text{F}, \text{Cl}(\text{PO}_4)_3]$ , ильменит –  $\text{FeTiO}_3 \cdot \text{FeO} \cdot \text{TiO}_3$ , гранат –  $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})_3 (\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr})_2 [\text{SiO}_4]_3$  и циркон –  $\text{ZrSiO}_4$ . Аутигенная серия представлена двумя группами минералов: хемогенной и биогенной. Хемогенная группа включает карбонатные и сульфатные минералы. Карбонатная составляющая хемогенной группы представлена кальцитом –  $\text{CaCO}_3$ , а сульфатная гипсом –  $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Так же в хемогенной группе выделяется и галоидная составляющая, которая представлена хорошо растворимыми галитом –  $\text{NaCl}$  и сильвином –  $\text{KCl}$  и поэтому не сохраняющимися в составе донных отложений. Биогенная группа представлена гидротроиллитом –  $\text{Fe}_x\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который образуется в результате процесса микробиологической сульфатредукции иона  $[\text{SO}_4]^{-2}$  с высвобождением иона  $\text{S}^{-2}$  и последующим образованием сульфидных минералов.

Для исследования количественных вариаций содержания минералов по площади лимана и в разрезе донных отложений 15.09.2016 г. были отобраны колонки грунтов длиной 54 см в верховье лимана (с. Ковалевка, пункт К01) и длиной 44 см в устьевой части (с. Корсунцы, пункт К11), по которым производилось опробование с интервалом 2 см. По результатам анализа было установлено, что соотношение количества минералов в донных отложениях изменяется как по площади, так и по глубине. Группа биогенных минералов сосредоточена в фракции  $<0,125$  мм и отсутствует в более крупных. В пункте К11 их количество находится в диапазоне от 69,4 до 99,73 % от общей массы образца, а в пункте К01 – от 61,52 до 99,88 %. Терригенная и хемогенная группы минералов хорошо представлены в фракциях  $>0,125$  мм. Количественный подсчет проводился по трем преобладающим минералам – кварц, кальцит и гипс. Установлено, что в фракции  $>0,125$  мм, полученной из образцов донных отложений, отобранных в пункте К11 (с. Корсунцы), содержание гипса изменяется от 0 до 19,9 %, кальцита – от 5,2 до 62,5 % и кварца – от 20,6 до 94,8 %. В колонке грунтов, отобранной 21.03.2017 г. в пункте К01 (с. Ковалевка) в такой же фракции  $>0,125$  мм содержание гипса изменяется от 0,1 до 15,8 %, кальцита – от 18,8 до 91,1 % и кварца – от 7,4 до 80,4%. Так же выделяется раковинный детрит, представляющий вместе с кварцем терригенную группу минералов и содержащий в количестве от 0 до 13,3 %.



Кальцит донних отложений Куяльницького лимана представлений двумя разновидностями: а) плохо сформированными кристаллами ромбоэдрического габитуса с небольшим количеством примесей; б) фромбоидальными формами, состоящими из микрокристаллов с большим содержанием отмершего бактериального остатка. Гипс в донных отложениях как в пределах устьевой части (с. Корсунцы, пункт К11), так и верхний лимана (с. Ковалевка, пункт К01), в основном был представлен тонкими пластинками размером до 0,5 мм и только с приближением к придонной части колонки регистрировались сростки кристаллов в форме «роз» (рис. 3). Происхождение таких гипсовых пластинок двоякое и может быть как аутигенным, образовавшимся из рапы [8, 12], так и аллотигенным, привнесенным поверхностным стоком из обнажений красных бурых глин на склонах лимана [13]. Результаты наших исследований минералогического состава рапы указывают на то, что гипс в донных отложениях имеет аутигенное происхождение, а видимые изредка механические повреждения кристаллов он получает в процессе седиментогенеза в силу своей низкой твердости.

Изучение минералогического состава донных отложений показало, что сростки кристаллов гипса формируют на поверхности дна лимана гипсовую корку толщиной 1 – 3 мм. Для определения ее весовых характеристик выполнялся отбор образцов корки в пунктах К01 (11.11.2015 г. и 16.09.2016 г.) и К10 (11.11.2015 г. и 16.09.2016 г.) (рис. 1). Даты отбора соответствовали максимальному сезонному снижению уровня воды и кристаллизации галита на дне и вблизи уреза лимана. Важно подчеркнуть, что отборам образцов предшествовали два этапа искусственного пополнения лимана морской водой: 1 – с ноября 2014 г. по апрель 2015 г. и 2 – с ноября 2015 г. по апрель 2016 г. с суммарным объемом 20 – 22 млн. м<sup>3</sup> и соответствующим поступлением с водой солей в количестве около 0,3 млн. тонн.

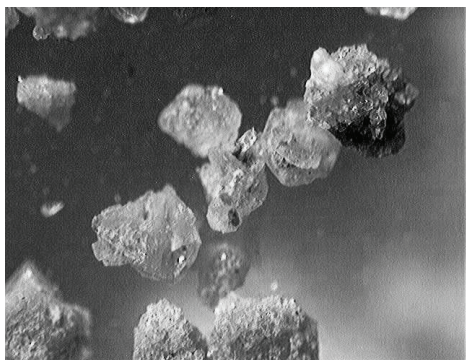


Рис.3. Гипсовые «розы» (x56)

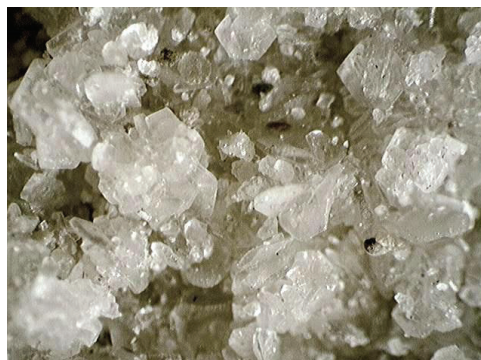


Рис.4. Гипсовая корка (x98)

После первого этапа пополнения лимана морской водой гипсовая корка в пункте К01 присутствовала толщиной 0,5-1 мм в количестве 0,91 кг/м<sup>2</sup> (11.11.2015 г.), а в пункте К10 ее толщина составила 1-2 мм в количестве

2,31 кг/м<sup>2</sup> (11.11.2015 г). Минералогические исследования показали, что эта корка сформировалась не ранее лета 2015 года, о чем свидетельствует отсутствие на кристаллах механических повреждений, следов растворения и годовых колец (рис. 4). После второго этапа наполнения лимана морской водой гипсовая корка толщиной 0,5-1,5 мм присутствовала в пункте К01 (16.09.2016 г.) в количестве 1,7 кг/м<sup>2</sup>, а в пункте К10 ее толщина достигала 3-7 мм в количестве 7,26 кг/м<sup>2</sup> (16.09.2016 г.). Сопоставление весовых характеристик гипсовых корок, сформировавшихся в верховьях и в районе подачи морской воды в устьевой части лимана в 2015 и 2016 гг, указывает на то, что морская вода приводит к более интенсивному гипсованию донных отложений.

Генетическая минералогия предполагает систематику минералов на основе иерархической последовательности таких понятий как происхождение, генезис и парагенезис. Под происхождением понимается реализация главных геологических процессов формирования минералов в земной коре, к которым относятся метаморфизм, магматизм, гипергенез (выветривание), и седиментогенез (осадконакопление). Очевидно, что при рассмотрении формирования донных отложений Куяльницкого лимана изучению и описанию подвергаются объекты седиментогенного (осадочного) происхождения. В рамках каждого из указанных происхождений реализуются геохимические обстановки, определяющиеся особенностями развития процессов. Так для седиментогенного происхождения можно выделить терригенные, хемогенные и биогенные обстановки. Описание этих обстановок в выбранных параметрах (температура, концентрация, соленость, давление, ингибиторы и т.д.) называется генезисом. В результате реализации генезисов (химических обстановок) формируются одновременно или последовательно возникающие минеральные виды, которые объединяются в понятие парагенезис. Таким образом, для седиментогенного осадочного происхождения осадков Куяльницкого лимана можно выделить три генетические обстановки: терригенную; хемогенную; биогенную (табл. 1).

Терригенный парагенезис встречается в разных соотношениях по всей колонке, представлен мелкозернистыми песками с фаунистическими остатками. Минералогически песок представлен на 95 % кварцем. Тяжелые минералы представлены апатитом –  $\text{Ca}_5[\text{F}, \text{Cl}(\text{PO}_4)_3]$ , ильменитом –  $\text{FeTiO}_3$ , гранатом –  $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})_3(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$  и цирконом –  $\text{ZrSiO}_4$  (минералы даны в последовательности уменьшения содержания).

Хемогенный парагенезис в донных отложениях испаряющихся соленых озер описывался неоднократно и в целом последовательность формирования парагенезисов соответствует классической схеме [3, 5]. В условиях Куяльницкого лимана, как и в некоторых других (Сакское озеро, Крым), формирование хемогенного парагенезиса разрывается обстановками с преобладанием биогенного минералообразования. Поэтому, в случае с Куяльницким лиманом, выделяется ранний до биогенный карбонатный парагенезис, основу которого составляет кальцит –  $\text{CaCO}_3$ , и поздний пост биогенный сульфатно-галоидный парагенезис, основу которого составляют гипс –  $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и галит –  $\text{NaCl}$ .

Таблица 1

**Генетическая систематика минералов рапы  
и донных отложений Куяльницкого лимана**

	Серия	Группа (комплекс)	Параметры генезиса	Парагенезис
Седиментогенное происхождение	Алло-тигенная	Теригенная	Привнесены речным и поверхностным стоком	Кварц, гранат, рутил, ильменит
		Хемогенная	карбонатная	Р – атмосферное $t^{\circ}C = +2^{\circ}-(+35)^{\circ}C$ соленость – до 200‰ активные компоненты $(CO_3)^{2-}$ пассивные компоненты $Ca^{2+}$
	сульфатная		Р – атмосферное $t^{\circ}C = +2^{\circ}-(+35)^{\circ}C$ соленость – 200-300‰ активные компоненты $(SO_4)^{2-}$ пассивные компоненты $Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}$	Гипс, кизерит, каинит, полигалит, эпсомит
	галоидная		Р – атмосферное $t^{\circ}C = +2^{\circ}-(+35)^{\circ}C$ соленость – 300-360‰ активные компоненты $Cl^{-}$ пассивные компоненты $Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}$	Галит, карналит, бишофит
	Биогенная	сульфидная	Р – атмосферное $t^{\circ}C = +2^{\circ}-(+35)^{\circ}C$ соленость – 60-200‰ активные компоненты – сульфатредуцирующие бактерии S, H пассивные компоненты $Fe^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{+}, Zn^{+}$	Гидротроиллит, тонкодисперсные суспензии Cu, Pb, Zn

Биогенный парагенезис встречается по всему разрезу колонок и составляет от 61,52 до 99,88 % массы колонок. Этот парагенезис представлен гидротроиллитом –  $Fe_xS \cdot 2H_2O$  и в небольшой доле тонкодисперсной смесью терригенных и хемогенных минералов [8, 12].

Вопросу химического состава Куяльницкой рапы посвящено большое количество научных публикаций, в которых подтверждаются факты выпадения из солевого раствора воды лимана галита и освещаются разные аспекты химических и биохимических процессов, которые происходят в водах и донных отложениях Куяльницкого лимана [1, 4, 6, 7, 10]. Вместе с тем, скорости осадконакопления и закономерности аутигенного минералообразования как в изменяющихся природных условиях, так и с учетом принятых проектных решений по пополнению Куяльницкого лимана морской водой остаются мало изученными [9, 16]. В работах [3, 5, 11] было показано, что при испарении морской воды происходит выпадение солей в осадок и изменение химического состава рапы по общей схеме: кальцит → гипс и ангидрит → галит в ассоциации с гипсом, ангидритом и полигалитом → эпсомит, кизерит с галитом, каинитом, полигалитом → сильвин → карналит с галитом и кизеритом → бишофит с галитом и карналитом.



По результатам наших минералогических исследований процесс кристаллизации минералов твердой фазы при увеличении испарительной концентрации рапы Куяльницкого лимана происходит в следующей последовательности: карбонаты Ca → сульфаты Ca → галоиды Na → сульфаты Mg и K → галоиды K и Mg (табл. 2).

Таблица 2

**Последовательность формирования хемогенных и биогенных минералов в рапе и донных осадках Куяльницкого лимана**

Классы	Минеральные виды	Химическая формула	Форма индивидов
Карбонаты	Кальцит	$\text{CaCO}_3$	зернистые агрегаты, округлые зерна, фрамбозы
Сульфиды Fe и др.	Гидротроиллит	$\text{Fe}_x\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	тонкодисперсные агрегаты
Сульфаты Ca	Гипс	$\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	призматические кристаллы, игольчатые, уплощенные
Галоиды Na	Галит	$\text{NaCl}$	идiomорфные кристаллы кубического габитуса
Сульфаты Mg, K	Эпсомит (рапа)	$\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	отдельные кристаллы игольчатого облика
	Кизерит (рапа)	$\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	ромбические кристаллы с тупыми дипирамидами
	Полигалит (рапа)	$\text{K}_2\text{MgCa}_2[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	призматические кристаллы с базовыми плоскостями
	Каинит (рапа)	$\text{KMg}_2[\text{SO}_4]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ромбические кристаллы с усеченными вершинами
Галоиды K и Mg	Сильвин	$\text{KCl}$	идiomорфные кристаллы кубического габитуса
	Карналит	$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	мелкие кубические кристаллы зеленоватого цвета
	Бишофит (рапа)	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	призматические кристаллы

Как и для морской воды, эта последовательность определяется растворимостью солей и потому увеличение минерализации раствора происходит за счет осаждения менее растворимых и появлению более растворимых минералов. Однако, в отличие от последовательности образования минеральных фаз при выпаривании морской воды, в Куяльницком лимане после хемогенного карбонатного парагенезиса следует биогенный сульфидный, связанный с деятельностью сульфатредуцирующих бактерий. При наличии в воде лимана сульфат-иона и сульфатредуцирующих бактерий в температурных пределах от 20 до 80 °C, при атмосферном давлении и солёности от 60 до 200 ‰ (оптимальные

параметры солёности 70 – 110 ‰) [17], происходит восстановление сульфат-иона  $[\text{SO}_4]^{-4}$  через сульфит-ион  $[\text{SO}_3]^{-3}$  и нейтральную серу  $\text{S}^0$  в сульфид-ион  $\text{S}^{-2}$ . Конечными продуктами биохимических реакций в этом случае будет гидротроиллит  $\text{Fe}_x\text{S}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и сероводород  $\text{H}_2\text{S}$ . Кроме того продуктами жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий являются вещества антибиотического действия, а сульфидная сера способна к химическим реакциям с другими халькофильными элементами.

Таким образом, аутигенное минералообразование в донных осадках имеет следующую последовательность: кальцит, гидротроиллит, гипс и галит. В рапе порядок минералообразования иной, здесь отсутствует биогенная фаза, но зато хемогенная фаза, кроме кальцита, гипса и галита представлена такими неустойчивыми минералами как кизерит, эпсомит, бишофит и каинит.

## ВЫВОДЫ

1. Процесс минералообразования в рапе и донных осадках Куяльницкого лимана в целом близок к классическому для высыхающих озёр, где главным фактором является колебания солёности.

2. На фоне возрастающей солёности формируются седиментогенные парагенезисы минералов: хемогенный карбонатный, биогенный гидротроиллитовый, хемогенный сульфатный (гипсовый), хемогенный галитовый, хемогенный сульфатный (эпсомитовый), хемогенный галоидный (бишофитовый).

3. Формирование минералов биогенного парагенезиса ограничено параметрами солёности от 60 до 200 ‰ при оптимальных значениях 70 – 110 ‰. С повышением солёности более 110 ‰ интенсивность его формирования снижается и сменяется минералообразованием хемогенного сульфатно-галоидного парагенезиса.

4. Запуск морской воды приводит к временному опреснению лимана, поскольку в летний период, когда лиман не пополняется, её значительная часть испаряется, при этом растворённые в рапе соли пришедшие с морской водой остаются в лимане и прогрессивно увеличивают его солёность. После ряда циклов запуска морской воды для достижения оптимального уровня солёность воды лимана повысится настолько, что сделает невозможным образование гидротроиллита, как главного компонента лечебных грязей.

5. В связи с этим, вопрос сохранения бальнеологической продуктивности лимана лежит не в области подъёма его уровня за счёт увеличения количества циклов пополнения и, соответственно, объёмов подачи морской воды, а в области уменьшения солёности ниже предельных значений, что возможно только при опреснении лимана.

6. Необходимы дальнейшие исследования минералогического состава донных отложений разных возрастных генераций, т.к. анализ их минеральных парагенезисов сможет дать ответы на вопросы эволюции экосистемы Куяльницкого лимана.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Адабовский В. В.* Особенности современного гидролого-гидрохимического режима Куяльницкого лимана и прогнозная оценка его составляющих в условиях возможного пополнения водоема морскими и пресными водами [Текст] / В. В. Адабовский, Ю. И. Богатова // Украинський гідрометеорологічний журнал – 2013. – № 3. С. 127-137.
2. *Бурксер С. С.* Солоні озера та лимани України (гідрохімічний нарис) [Текст] / С. С. Бурксер // Труды фізико-математичного Всеукраїнської академії наук. – 1928. – Т. 8. – Вип. 1. – 314 с.
3. *Валяшко М. Г.* Некоторые общие закономерности формирования химического состава природных вод [Текст] / М. Г. Валяшко // Труды. Лаб. гидрогеол. проблем. – 1958. – Т.16. – С. 128-140.
4. Водний режим та гідроекологічні характеристики Куяльницького лиману: Монографія [Текст] / За ред. Н. С. Лободи, Є. Д. Голченка // Одеськ. Держ. Екол-ний ун-т. Одеса: ТЕС. – 2016. – 332 с.
5. *Курнаков Н. С.* Непрерывность химических превращений вещества [Текст] / Н. С. Курнаков // УФН. 1924. Т. 4. – Вып. 6. – С. 339-356.
6. Многолетняя динамика водно-солевого режима Куяльницкого лимана [Текст] / Г. Н. Шихалева, А. А. Эннан, О. Д. Чурсина, И. И. Шихалеев, А. Н. Кирюшкина, И. С. Кузьмина // Вестник ОНУ. – Серия химия. – Том 18. – Вып. 3(47). – 2013. – С. 67-78.
7. Особенности ионно-солевого состава воды Куяльницкого лимана [Текст] / А. А. Эннан, Г. Н. Шихалеева, С. К. Бабинец, Л. А. Мариняко, О. Д. Чурсина, А. В. Сизо, Л. В. Гордеева // Вісн. Одес. нац. ун-ту. – Том 11, вип. 1/2. – 2006. – С. 67-74.
8. Особенности минералогии донных отложений Куяльницкого лимана после пополнения морской водой [Текст] / Е. А. Черкез, В. Н. Кадурич, А. В. Чепижко, С. В. Медінець, С. В. Світличний // Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції «Природно-ресурсний потенціал Куяльницького та Хаджибейського лиманів, території міжліманя: сучасний стан, перспективи розвитку»; ОДЕКУ; УКРМЕ-ПА. – Одеса: ТЕС. – 2015. – С. 125-129.
9. Оцінка інтенсивності накопичення донних відкладень в Куяльницькому лимані [Текст] / В. І. Медінець, Є. А. Черкез, В. Г. Солов'єв, Л. П. Фетісов, С. В. Медінець, С. В. Світличний, М. Г. Ботнар // Зб. Тез доповідей XX Міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 10-річчю створення екологічного факультету (Харків, 19-22 квітня 2017 року). – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна. – 2017. – С. 145-146.
10. Причины и последствия деградации Куяльницкого лимана (северо-западное Причерноморье, Украина) [Текст] / А. А. Эннан, И. И. Шихалеев, Г. Н. Шихалева, В. В. Адабовский, А. Н. Кирюшкина // Вісн. Одес. нац. ун-ту. – Хімія. – Том 19. – Вип. 3. – 2014. – С. 60-69.
11. *Рудько Г. І.* Гідрогеохімія: Підручник [Текст] / Рудько Г. І. // Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет». – 2007. – 255 с.
12. *Світличний С. В.* Мінеральні парагенезиси ропи і донних відкладів Куяльницького лиману та вплив на них антропогенного фактору [Текст] / С. В. Світличний // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Розвиток промисловості та суспільства». – КНУ (25-27 травня 2016 р.). – Кривий ріг. – 2016. – С. 23-27.
13. *Сидоренко М. Д.* Петрографические исследования некоторых образцов илов Куяльницкого лимана [Текст] / М. Д. Сидоренко // Записки Новороссийского Общества Естествознавателей. – Т. XXI. – Вып. 2. – 1897. – С. 117-133
14. *Соболев Р. Н.* Методы оптического исследования минералов: Справочник [Текст] / Р. Н. Соболев // Москва: – Недра. – 1990. – 288 с.
15. *Черкез С. А.* История изучения и проблемы динамики уровня Куяльницкого лимана [Текст] / Е. А. Черкез, В. И. Шмуратко, О. А. Вахрушев // Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції "Лимани північно-західного Причорномор'я: актуальні гідро екологічні проблеми та шляхи їх вирішення" 12-14 вересня 2012 р. Україна, м.Одеса. – Одеський державний екологічний університет. – Одеса. – 2012. – С. 39–43.
16. *Черкез С. А.* Исторична реконструкція екологічного стану Куяльницького лиману за результатами мінералогічних досліджень донних відкладень [Текст] / С. А. Черкез, В. М. Кадурич, С. В. Світличний // Зб. Тез доповідей XX Міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 10-річчю створення екологічного факультету (Харків, 19-22 квітня 2017 року). – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна. – 2017. – С. 219-220.
17. Экспериментальные работы по изучению процессов сульфатредукции и антимикробных свойств лечебной грязи Сакского озера [Текст] / М. А. Голуб, О. А. Гулов, Ю. А. Козенцева, В. А. Хохлов // Медична гідрологія та реабілітація. – Том3, № 3. – 2005 – С. 37-40.

## REFERENCES

1. Adabovskiy, V. V., Bogatova, Yu. I. (2013), Osobennosti sovremennogo gidrologo-gidrohimicheskogo rezhima Kuyal'nitskogo limana i prognoznaya otsenka ego sostavljayuschih v usloviyah vozmozhnogo popolneniya vodoyoma morskimi i presnymi vodami. [Peculiarities of modern hydrological and hydrochemical regime of the Kuyalnik Estuary and predictive assessment of its constituents under condition of possible refilling of the water-body with marine and fresh water], *Ukrainskiy gidrometeorologichnyy zhurnal*, № 3. pp. 127-137.
2. Burkser, Ye. S. (1928), Soloni ozera ta lymany Ukrainy (gidrochimichnyi narys). [Salt lakes and estuaries of Ukraine (hydrochemical outline)], *Trudy fizyko-matematichnogo Vseukrayinskoj akademiyi nauk*, Vol. 8, Issue 1, 314 p.
3. Valyashko, M. G. (1958), Nekotore obshchie zakonomernosti formirovaniya himicheskogo sostava prirodnykh vod. [Some general regularities of natural waters chemical composition forming], *Trudy Lab. gidrogeol. Problem*, Vol. 16, pp. 128-140.
4. Loboda, N. S., Gopchenko, Ye. D. (2016), Vodnyy rezhim ta gidroekologichni harakterystyky Kuyal'nitskogo lymanu: Monografiya. [Water regime and hydroecological characteristics of the Kuyalnik Estuary: Monograph], *Odesk. Derzh. Ekologichnyy Universitet. Odesa: TEC*, 332 p.
5. Kurnakov, N. S. (1924), Nепrepyvnost himicheskikh prevraschenij veshchestva. [Continuity of chemical matter transformations], *UFN*, Vol. 4, Issue 6, pp. 339-356.
6. Shihaleeva, G. N., Ennan, A. A., Chursina, O. D., Shihaleev, I. I., Kiryushkina, A. N., Kuzmina, I. S. (2013), Mnogoletnyaya dinamika vodno-solevogo rezhima Kuyal'nitskogo limana. [Perennial dynamics of water-salt regime of the Kuyalnik Estuary], *Vestnik ONU. Seriya himiya*, Vol. 18, Issue 3(47), pp. 67-78.
7. Ennan, A. A., Shihaleeva, G. N., Babinets, S. K., Marinyako, L. A., Chursina, O. D., Sizo, A. V., Gordeeva, L. V. (2006), Osobennosti ionno-solevogo sostava vody Kuyal'nitskogo limana. [Peculiarities of ionic-salt composition of the Kuyalnik Estuary water], *Vestnik ONU*, Vol. 11, Issue 1/2, pp. 67-74.
8. Cherkez, E. A., Kadurin, V. N., Chepizhko, A. V., Medinets, S. V., Svetlichnyi, S. V. (2015), Osobennosti mineralogii donnykh otlozhenij Kuyal'nitskogo limana posle popolneniya morskoy vodoj. [Peculiarities of mineralogy of the Kuyalnik Estuary bottom sediments after refilling with marine water], *Materialy Vseukrayinskoj naukovopraktychnoi konferentsiyi «Pryrodno-resursnyi potentsyal Kuyal'nitskogo ta Khadzhibeyskogo lymaniv, terytoriyi mizhlymaniya: suchasnyi stan, perspektyvy rozvytku»; ODEKU; UKRMEPA, Odesa: TEC*, pp. 125-129.
9. Medinets, V. I., Cherkez, E. A., Solovyov, V. G., Fetisov, L. P., Medinets, S. V., Svitlychnyi, S. V., Botnar, M. G. (2017), Otsinka intensyvnosti nakopychennya donnykh vidkladen v Kuyal'nitskomu lymani. [Assessment of intensity of bottom sediments accumulation in the Kuyalnik Estuary], *Zbirnyk tez dopovidej XX Mizhnarodnoyi naukovopraktychnoyi konferentsiyi, prysvyachenoyi 10-richchu stvorenniya ekologichnogo fakultetu (Kharkiv, 19-22 April 2017)*. – Kharkiv: KhNU named after V.N.Karazin, pp. 145-146.
10. Ennan, A. A., Shihaleev, I. I., Shihaleeva, G. N., Adabovskiy, V. V., Kiryushkina, A. N. (2014), Prichiny i posledstviya degradatsii Kuyal'nitskogo limana (severo-zapadne Prichernomor'ye, Ukraina). [Reasons and consequences of the Kuyalnik Estuary degradation (north-western Black Sea, Ukraine)], *Vestnik ONU, Seriya himiya*, Vol. 19, Issue 3, pp. 60-69.
11. Rudko, G. I. (2007), Gidrohimiya: Pidruchnyk [Hydrochemistry: Textbook], *Vydavnycho-poligrafichnyi tsentr «Kyivskiy universytet»*, 255 p.
12. Svitlychnyi, S. V. (2016), Mineralni paragenezysy ropy si donnykh vidkladiv Kuyal'nitskogo lymanu ta vplyv na nykh antropogennoho factory. [Mineral parageneses of the Kuyalnik Estuary brine and bottom sediments and impact of anthropogenic factor on them], *Materialy mizhnarodnoyi naukovotehnicnoyi konferentsiyi «Rozvytok promyslovosti ta suspilstva». KNU (25-27 May 2016), Kryvyi Rig*, pp. 23-27.
13. Sidorenko, M. D. (1897), Petrograficheskie issledovaniya nekotorykh obraztsov ilov Kuyal'nitskogo limana. [Petrographic studies of some silt samples from the Kuyalnik Estuary], *Zapiski Novorossiyskogo Obschestsya Estestvoznatelej*, Vol. XXI, Issue 2, pp. 117-133
14. Sobolev, R. N. (1990), Metody opticheskogo issledovaniya mineralov: Spravochnik. [Methods of optical study of minerals: Reference Book], *Moskva: Nedra*, 288 p.
15. Cherkez, E. A., Shmuratko, V. I., Vakhrushev, O. A. (2012), Istorija izuchenija i problem dinamiki urovnya Kuyal'nitskogo limana. [History of studies and problems of level dynamics of the Kuyalnik Estuary], *Materialy Vseukrayinskoj naukovopraktychnoyi konferentsiyi "Lymany pivnichno-zahidnogo Prychernomor'ya: aktualni gidroekologichni problem ta shlyakhy yih vyrishennya" 12-14 September 2012, Ukraine, Odesa, Odesa State Environmental University*, pp. 39–43.
16. Cherkez, E. A., Kadurin, V. M., Svitlychnyi, S. V. (2017), Istorychna rekonstruktsiya ekologichnogo stanu Kuyal'nitskogo lymanu za rezultatamy mineralogichnykh doslidzhen donnykh vidkladen. [Historical reconstruction of the Kuyalnik Estuary ecological state on the results of bottom sediments mineralogical study], *Zbirnyk*

- tez dopovidey XX Mizhnarodnoyi naukovo-praktychnoyi konferentsiyi, prysvyachenoyi 10-richchu stvorenniya ekologichnogo fakultetu (Kharkiv, 19-22 April 2017). – Kharkiv: KhNU named after V.N.Karazin, pp. 219-220.*
17. Golub, M. A., Gulov, O. A., Kozentseva, Yu. A., Khokhlov, V. A. (2005), Eksperimentalnye raboty po izucheniyu protsessov sulfatreduktsii i antimikrobnikh svoistv lechebnoj gryazi Saksokogo ozea. [Experimental works on studying of sulphate-reduction processes and anti-microbial properties of medicinal mud from the Saki Lake], *Medychna gidrologiya ta rehabilitatsiya, Vol. 3, No. 3*, pp. 37-40.

Надійшла 27. 04. 2017

**Є. А. Черкез<sup>1</sup>**, доктор геол.-мін. наук, професор

**В. М. Кадурін<sup>2</sup>**, кандидат. геол.-мін. наук, професор

**С. В. Світличний<sup>1</sup>**, студент магістрату

<sup>1</sup> кафедра інженерної геології і гідрогеології,

<sup>2</sup> кафедра загальної і морської геології,

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,

вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

eacherkez@gmail.com

## **МІНЕРАЛЬНІ ПАРАГЕНЕЗИ РОПИ І ДОННИХ ВІДКЛАДЕНЬ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ ТА ЇХ ГЕНЕТИЧНА СИСТЕМАТИКА**

### **Резюме**

На підставі вивчення мінералогії ропи і донних відкладень Куяльницького лиману встановлені послідовність і генетична природа мінералоутворення, мінливість змісту мінералів в ропі і донних відкладах. Проведена комплексна генетична систематика мінералів ропи і донних відкладень Куяльницького лиману. Дана характеристика мінералоутворення і граничні умови генезису.

**Ключові слова:** Куяльницький лиман, донні відкладення, ропа, мінерал, генетична систематика.

**E.A. Cherkez<sup>1</sup>**

**V.N. Kadurin<sup>2</sup>**

**S.V. Svitlychnyi<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Department of Engineering Geology and Hydrogeology,

<sup>2</sup>Department of General and Marine Geology

Odessa I.I. Mechnikov National University

Dvorianskaya St., 2, 65082, Ukraine

eacherkez@gmail.com

## **MINERAL PARAGENESES OF BRINE AND BOTTOM SEDIMENTS IN THE KUYALNIK ESTUARY AND THEIR GENETIC CLASSIFICATION**

### **Abstract**

**Problem Statement and Purpose.** Serious attention is being paid to the Kuyalnik Estuary and its environmental state in recent years. Most often chemical composi-



tion of brine and bottom sediments is being studied. However, there is practically no information on mineral forming, while mineral parageneses can be considered as the most sensitive indicators of changes in water – salt balance and crisis phenomena appearing in the estuarine ecosystem. Regularities of authigenic mineral forming are understudied as well, while the knowledge about them are required to assess the state and properties of medicinal mud and to ground project decisions on the Kuyalnik Estuary's environmental state stabilising. The aims of the article are study of mineralogical composition of brine and bottom sediments in the Kuyalnik Estuary and genetic classification of mineral complexes isolated.

**Data & Methods.** Complex of studies of the Kuyalnik Estuary ecosystem comprised studies of authigenic formation of minerals, during which bottom sediments were considered as the results of biochemical processes taking place in the brine during changes of salt-water balance. Brine and cores of bottom sediments for mineralogical studies were sampled from the upper and the mouth parts of the estuary that were notable for their depth and water regime. To determine physical characteristics and grain size and mineralogical analyses the sediments cores were cut into smaller samples with 2 cm interval.

**Results.** Based on studies of mineralogy of brine and bottom sediments from the Kuyalnik Estuary sequence and genetic nature of minerals forming in the estuary was established. Changeability of mineral content in brine and bottom sediments in the estuary's water area was established. Complex genetic classification of minerals in brine and bottom sediments from the Kuyalnik Estuary was performed. Based on studies of mineral parageneses it was established that the objects studied refer to sedimentogenous series of mineral formation. We have singled out terrigenous allothigenic complex connected with minerals supply by the Bolshoi Kuyalnik River and authigenous chemogenic and biogenic complexes. Biogenic formation of minerals characterizes the middle part of the process development, for which existence of sulfate-reducing bacteria is possible. Authigenic formation of minerals in bottom sediments has the following sequence: tiff, dolomite, hydrotroilite, gypsum and rock salt. In brine the sequence of minerals formation is different – it does not have biogenic phase, however the chemohenic phase, apart from tiff gypsum and rock salt, is presented by such unstable minerals as kieserite, epsomite, bischofite and kainite.

**Keywords:** Kuyalnik Estuary, bottom sediments, brine, mineral, genetic classification.