

УДК 54.2.66.061.3:553.632(477.8)

## ОНТОГЕНІЧНА МОДЕЛЬ ФОРМУВАННЯ ТЕРМОКАРСТОВИХ ПЕЧЕР ТА ЇХНЬОГО АГРЕГАТНОГО ОБЛЯМУВАННЯ В МІРАБІЛІТ-ТЕНАРДИТОВИХ ВІДКЛАДАХ ІЗ ВТОРИННИХ РОЗСОЛІВ КАЛІЙНИХ РОДОВИЩ ПЕРЕДКАРПАТТЯ

**В. Дяків, І. Кицмур, О. Матковський**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Грушевського, 4, 79005 м. Львів, Україна  
E-mail: dyakivw@yahoo.com*

Комплексними дослідженнями мірабіліт-тенардитових відкладів з вторинних розсолів солевідвалів і хвостосховищ Стебницького та Калуш-Голинського родовищ калійних солей виявлено унікальні післяседиментаційні зміни в їхній структурі. Під впливом температурних змін середовища мінералоутворення вони привели до карстування (термокарсту) і марковані різними онтогенічними різновидами натічних мінеральних агрегатів. Розроблено цілісну онтогенічну модель мірабіліт-тенардитових мінеральних агрегатів, визначено закономірності їхнього зародження, росту, перекристалізації, плавлення та розчинення.

*Ключові слова:* мірабіліт, тенардит, термокарст, вторинні розсоли, натічні мінеральні агрегати, онтогенічна модель, родовище калійних солей, Передкарпаття.

Видобуток калійних руд протягом останніх 150 років у межах Стебницького та Калуш-Голинського родовищ зумовив суттєві техногенні зміни геологічного середовища. Останніми роками все це призвело до складного екологічного стану в містах Калуші та Стебнику [1, 7, 8].

Інженерно-геологічні та гідрогеологічні умови території досить прості: соленосні відклади представлені покладами калійних руд верхньоворотиченської світи у Стебнику та балицької світи в Калуші; у верхній частині геологічного розрізу наявні насичені застійні розсоли; породи перекриті регіональним водотривом елювіальних відкладів гіпсоглинистої шапки, на яких незгідно залягають різні за складом теригенні відклади. У межах Калуш-Голинського родовища водонасичені гравійно-галькові алювіальні відклади давніх надзаплавних терас, перекриті суглинками, є, по суті, єдиним водоносним горизонтом. Водоносний горизонт у гравійно-галькових відкладах живиться з атмосферних опадів, проте в разі надходження засолених інфільтратів підземні води суттєво забруднюються.

У процесі видобутку калійних солей вмісні породи представлені сумішшю галіту (близько 70 %) та глинистих мінералів (близько 30 %). Некондиційні руди (із вмістом калію до 10 %), складені галітом, каїнітом, лангбейнітом, кізеритом, полігалітом, іншими соляними та глинистими мінералами, складували на денній поверхні у солевідвалах. Під час флотаційного збагачення видобутих руд з умістом калію понад 10 % відбувалось

формування відходів (“хвостів”) у вигляді рідкої та твердої фаз, які складували у відгороджених штучними дамбами спеціально підготовлених збірниках – хвостосховищах. У разі припинення експлуатації рідку фазу хвостосховищ вилучали, а твердий осад, складений легкорозчинними соляними мінералами та глиною, пересипали рекультивувальним шаром із гальки й суглинку.

З огляду на такі особливості геологічної будови, технології видобутку та збагачення питанню гідроізоляції хвостосховищ належну увагу приділено лише під час спорудження хвостосховища № 2 у 1984 р. Натомість донна частина хвостосховища № 1 ще від початку функціонування 1967 р. не була гідроізольована. Крім того, намив хвостів постійно “наступав на п’яти” свіжо насипаним відкосам ґрунтової дамби. У кінцевому підсумку це призвело до того, що верхні ділянки відкосів дамби відсипані добре фільтрувальними ґрунтами без гідроізоляційного бар’єра в їхній структурі.

Солевідвали та хвостосховища, що залишилися після розробки найбільших в Україні родовищ калійних солей, негативно впливають на стан природних вод. У населених пунктах, розташованих поблизу зазначених об’єктів, є проблема з забезпечення питною водою. Просочування ропи крізь дамбу хвостосховищ та інфільтрація з солевідвалів призводить до засолення ґрунтів, зростання мінералізації поверхневих і підземних вод, суттєвого погіршення гірничо-геологічних умов, а саме – сприяє розвитку соляного карсту та просіданню денної поверхні над виробленим простором.

Унаслідок інфільтрації ропи з солевідвалів і дамб хвостосховищ на їхніх схилах у холодні пори року відкладаються потужні товщі мірабіліту, який влітку дегідратується, перетворюючись у тенардит, а в разі тривалих дощів іноді повністю розчиняється (рис. 1).



Рис. 1. Мірабіліт-тенардитові відклади на відкосі дамби хвостосховища № 1, м. Калуш.

За умов гумідного клімату під час випадання атмосферних опадів відбувається їхня приповерхнева інфільтрація у тіло солевідвалу та рекультивованого хвостосховища, розчинення легкорозчинних мінералів та формування вторинної ропи – різного ступеня мінералізованої води, з якої під час охолодження на відкосах кристалізується мірабіліт, а в разі стікання засолюються поверхневі води на ділянках дренажування та підземні води у відповідних ареалах. Крім того, у випадку зміни температурних умов у мірабіліт-тенардитових відкладах відбуваються процеси карстування з утворенням печер, які ми назвали термокарстовими (рис. 2) [3].

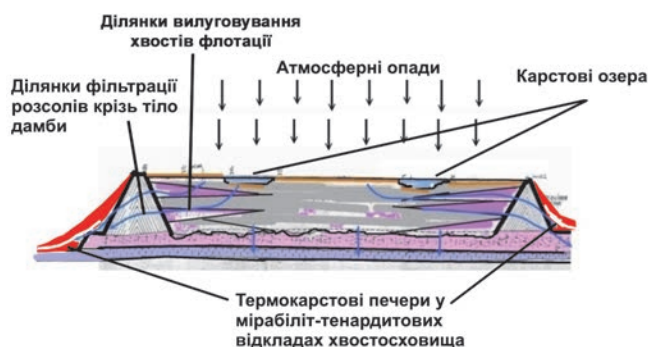


Рис. 2. Принципова схема утворення вторинної ропи в разі вилигування атмосферними опадами хвостосховища № 1 у Калуші, формування мірабіліт-тенардитових відкладів і термокарстових печер у них на відкосах дамб, стоку засолених вод у ділянки дренажування та засолення підземних вод.

Загалом термін *термокарст* прямо не стосується вилигування, розчинення й деформації соляних відкладів і притаманний головню територіям у зоні вічної мерзлоти, де відбувається нерівномірне просідання ґрунтів та промерзлих гірських порід унаслідок танення підземного льоду, через що на денній поверхні утворюються лійки, провали, які зовні нагадують карстові форми рельєфу. Водночас переклад слова *термокарст* (від давньогр. θερμη – тепло та нім. Karst – карст) передбачає розвиток карстового процесу внаслідок термічних змін, які приводять до втрати мінералами їхніх стійких властивостей (тобто розчинення чи плавлення в певному температурному діапазоні) та утворення порожнин і натічних агрегатів. Усі ці процеси ми спостерігали у мірабіліт-тенардитових відкладах з вторинних розсолів калійних родовищ Передкарпаття, і це дає нам підстави говорити про термокарстову природу печер і натічних агрегатів.

Після витікання ропи з хвостосховищ та вилигування інфільтратів з солевідвалів відбувається їхнє розведення атмосферними і ґрунтовими водами з перетіканням у річкову мережу і четвертинний водоносний горизонт. Унаслідок цього відбувається засолення, яке охоплює сотні гектарів [11].

Ці проблеми актуальні як для Стебницького ДГХП “Полімінерал”, так і для Калуського калійного заводу. Однак, беручи до уваги склад четвертинних відкладів, у Стебнику масштаби засолення дещо менші й пов’язані з допливами р. Тисьмениця – річок Солониця й Вишниця [9]. Значно гірша ситуація в Калуші, де калійний завод загрозливо негативно впливає на стан природних вод, особливо на якість вод четвертинного водоносного горизонту, де облаштовано водозабір для водопостачання міста [9].

У всіх випадках простежується стійка інфільтрація атмосферних опадів зі схилів солевідвалів у вигляді засолених стоків та прогресувальна фільтрація ропи через товщу дамб хвостосховищ (як рекультивованого, так і діючого), наслідками чого є прояви техногенного мінералоутворення: сезонна кристалізація мірабіліту (моноклінний десятиводний сульфат натрію з параметрами елементарної комірки  $a = 1,148$  нм,  $b = 1,035$ ,  $c = 1,282$  нм,  $\beta = 107,67^\circ$ ) на ділянках витоків у зимово-весняний період та дегідратація новоутворень у літньо-осінній період з формуванням тенардиту (ромбічний безводний сульфат натрію з параметрами елементарної комірки  $a = 0,5861$  нм,  $b = 0,9815$ ,  $c = 1,2307$  нм, кристалічна ґратка якого за  $T > 240$  °С набуває моноклінної симетрії) [15].

З підвищенням температури розчинність мірабіліту постійно зростає доти, доки не досягне критичної температури 32,5 °С [6]. За цієї ж температури відбувається зневоднення і, як наслідок, з підвищенням температури до 120 °С – зменшення розчинності. Далі до 240 °С розчинність ромбічного тенардиту незначно збільшується. А в діапазоні 240–380 °С тенардит існує у моноклінній гратці, і його розчинність зменшується практично до нуля (рис. 3).

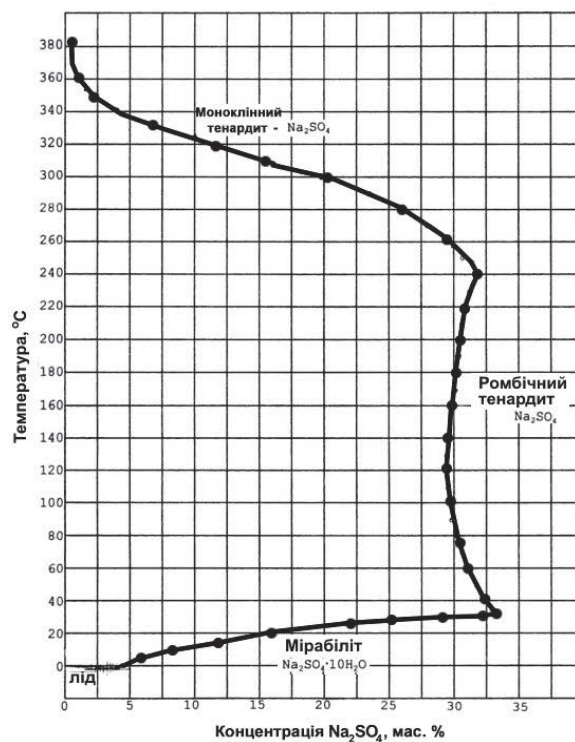


Рис. 3. Діаграма розчинності сульфату натрію у воді залежно від температури (до 380 °С) [13].

Як показано на рис. 4, мірабіліт може існувати до критичної температури 32,5 °С та критичної відносної вологості 85 %. У цьому разі за значень відносної вологості понад 77 % мірабіліт може плавитись у власній кристалізаційній воді, що має надзвичайно важливе значення для процесів термокарстування у мірабіліт-тенардитових відкладах.

За значень вологості повітря, близьких до 100 %, відбувається розчинення “розплавленого” у власній кристалізаційній воді мірабіліту в атмосферній волозі. Зниження відносної вологості повітря нижче 60 % приводить до зневоднення кристалогідрату і трансформації мірабіліту в тенардит. Отже, мінеральні новоутворення сульфату натрію на денній поверхні солевідвалів і хвостосховищ чітко реагують на кліматичні зміни, вони маркують їх взаємопереходами між мірабілітом і тенардитом за зміни температури й вологості внаслідок випаровування води зі сформованих агрегатів і мінералоутворювального розчину та всмоктування води з повітря.

Згідно з діаграмою Б. Когана, у разі дефіциту води існує метастабільна семиводна фаза гептагідриту сульфату натрію (рис. 5). Її наявність створює передумови для випа-

ривування кристалізаційної води зі зниженням відносної вологості повітря, тоді як всмоктування води з повітря відбувається в разі гідrataції метастабільного гептасульфату натрію, що за  $T < 32,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  призводить до кристалізації мірабіліту у вигляді натічних форм за специфічним механізмом термокарсту. Суть його полягає у всмоктуванні води з перезволоженого повітря до температури  $32,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , що зумовлює гідrataцію гептасульфату натрію та ріст натічних агрегатів мірабіліту. У цьому разі подальша взаємодія перезволоженого повітря з мірабілітом породжує ефект плавлення мінералу у власній кристалізаційній воді аж до повного розчинення в навколишньому водному розчині. Всмоктування води з перезволоженого повітря тенардитом вище температури  $32,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  спричиняє безпосереднє розчинення цього мінералу в навколишньому водному розчині [13].

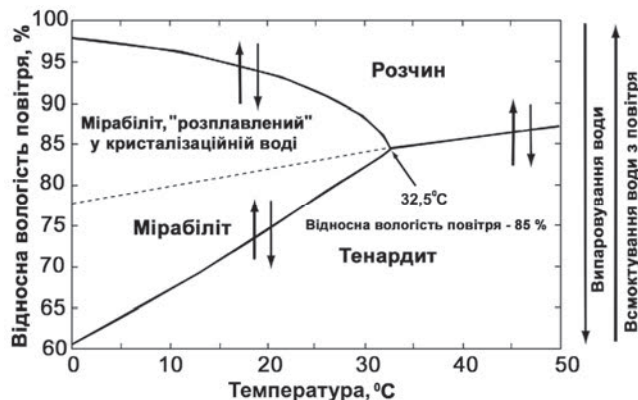


Рис. 4. Діаграма розчинності сульфату натрію у воді залежно від температури та відносної вологості повітря [12].

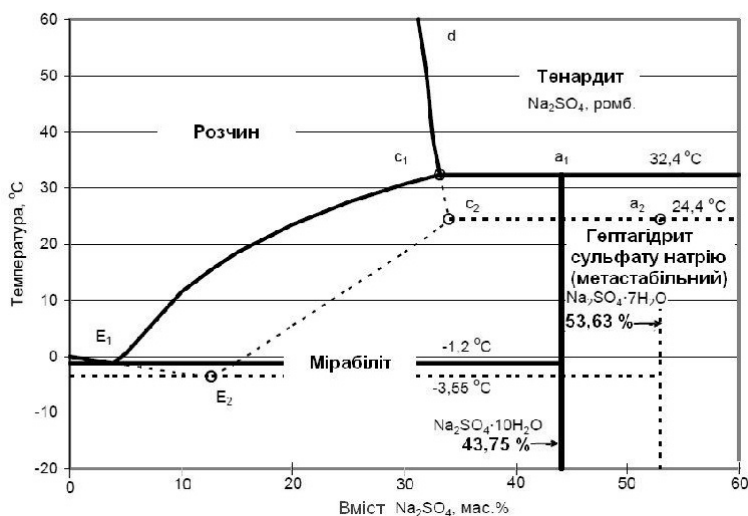


Рис. 5. Фазова діаграма системи сульфат натрію–вода залежно від температури та вмісту сульфату натрію [5].

На відміну від мірабіліту, тенардит на денній поверхні у суху жарку погоду не змінюється; завдяки білому забарвленню він відбиває сонячні промені, створюючи ефект “підвального” приміщення, та “захищає” від повного руйнування відклади сульфату натрію. А метастабільна семиводна фаза гептагідриту сульфату натрію може існувати і за вищої температури – до 34 °С (рис. 6).

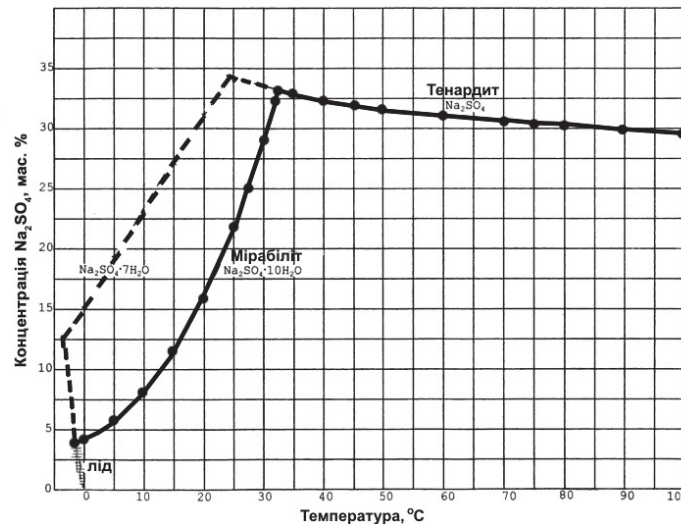


Рис. 6. Діаграма розчинності сульфату натрію у воді залежно від температури (до 100 °С) [13].

У найбільш загальному випадку мірабіліт кристалізується в разі переохолодження розсолів нижче 4–5 °С, а тенардит – у випадку дегідратації кристалізаційної води десятиводного сульфату натрію у безводну сіль. Усі описані процеси відбуваються за сталого в часі розвантаження вторинних розсолів зі схилів солевідвалів і відкосів дамб хвостосховищ та сезонної зміни кліматичних умов, що зумовлює різноманітність кінетичних умов кристалізації та онтогенічних особливостей досліджуваних мірабіліт-тенардитових агрегатів.

Вторинна ропа формується відповідно до раніше запропонованої нами моделі вилугування, закарстовування та самоізоляції легкорозчинних солей з приповерхневих соляно-глинистих відкладів [3], коли за умов позитивного водного балансу (переважання опадів над випаровуванням) у хвостосховищах і солевідвалах активно відбуваються процеси вилугування в приповерхневому шарі соляно-глинистих відкладів, поповнення об'єму мінералізованої рідкої фази, витоки та фільтрація новоутвореної вторинної ропи за межі ділянок складування відходів.

У приповерхневому прошарку соляно-глинистих відкладів відбуваються складні геохімічні та водно-фізичні процеси, наслідком яких є витікання вторинної ропи та її рух по схилу. Під час руху по схилу взимку вторинна ропа переохолоджується, як наслідок – кристалізується мірабіліт. Кристалізація мірабіліту відбувається в дві стадії: осадження зародка та ріст кристала. У цьому разі за різної швидкості переохолодження ропи можливі два типи осадження зародків: за різкого зниження температури – масова кристалізація, за повільного – одиничні центри кристалізації та ріст поодиноких великих кристалів [2, 4, 10].

За таких умов осаджені кристали мірабіліту різного розміру стають своєрідним механічним бар'єром на шляху потоку вторинної ропи, який їй доводиться різними способами долати. Найпростіший спосіб подолання цього бар'єра – винесення за межі русла. Коли ж кількість новоутворених кристалів зростає, то винесені за межі русла й акумульовані в одному місці індивіди перекристалізуються; їх цементують мікроростки, і з'являється “первинна мірабілітова мікрогребля”. Подальші витoki вторинної ропи приводять до найрізноманітніших деформацій “первинних мірабілітових мікрогребель”, їхньої регенерації та доростання внаслідок перетікання та фільтрації (рис. 7, а). Наявність “первинної мірабілітової мікрогреблі” призводить до ефекту розщеплення єдиного потоку на кілька рукавів чи активізації термокарсту за описаним вище механізмом (див. рис. 7, б). Утворення мірабіліт-тенардитових відкладів та порожнин (печер) у них відбувається в три періоди: зимовий, весняно-літній та літньо-осінній.

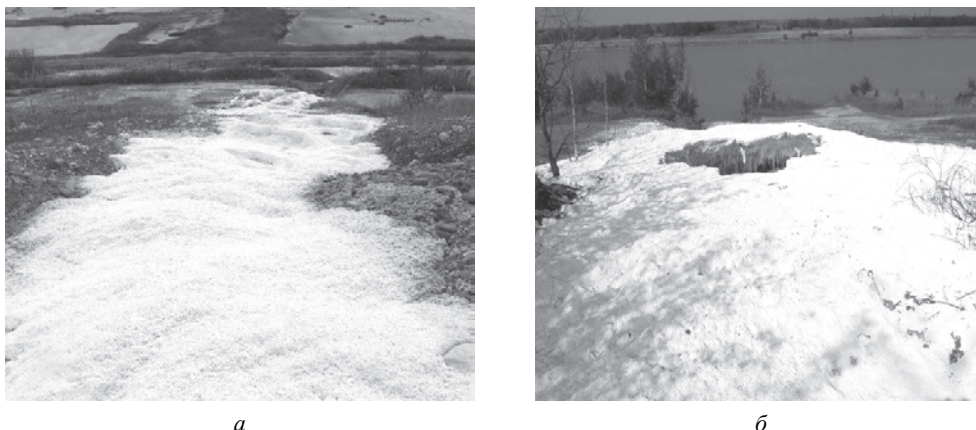


Рис. 7. Мірабіліт-тенардитові агрегати на відкосах хвостосховища № 1 (Калуш) у вигляді суцільного потоку мікрогребель (а) та термокарстованого потоку, у товщі якого наявна печера з натічними агрегатами (б).

**Зимовий період – період масової кристалізації мірабіліту.** Внаслідок рівномірного витікання вторинних розсолів, що містять сульфат-іони та йони натрію, та їхнього швидкого переохолодження ( $< 4-5$  °С) відбувається масова кристалізація мірабіліту [16]. Спостереження засвідчують, що в разі зниження температури до значень, коли з переохолодженого розсолу починається кристалізація мірабіліту, зародки кристалів з'являються не миттєво й не одночасно в усьому об'ємі, а випадають послідовно, тому перегороджують шлях флюїду, що надходить. Унаслідок цього формується система з гребель напівсферичної форми з висотою уступу до 0,50–0,75 м та з ідеально горизонтальним гребенем у місцях переливів верхнього б'єфа (рис. 8).

Кристалізація відбувається в зоні первинного поверхневого переохолодження на відстані до 5 м від ділянки виходу розсолу на денну поверхню. Кінетику процесу кристалізації мірабіліту в зимовий період описують двома величинами: швидкістю утворення центрів кристалізації в одиниці об'єму за одиницю часу, яка прямо пропорційна до переохолодження вторинного розсолу, та лінійною швидкістю росту кристала, що дорівнює швидкості переміщення грані кристала, яка росте, по нормалі до цієї грані, та обернено пропорційна до переохолодження вторинного розсолу.

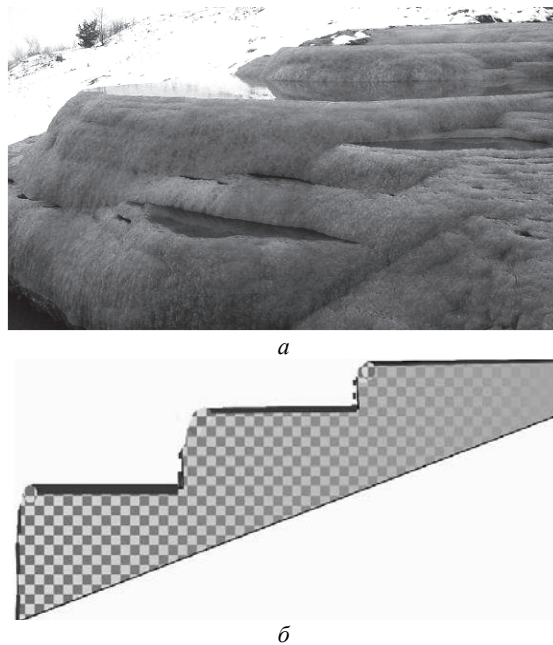


Рис. 8. Система гребель напівсферичної форми з висотою уступів до 0,50–0,75 м у місцях переливів з верхнього б'єфа у нижній (а) та схема в профільному розрізі мірабілітового тіла (б).

Масова кристалізація мірабіліту обмежена тим, що це екзотермічний процес, тобто під час осадження кристалів температура мінералоутворювального середовища підвищується, як наслідок – блокується різке охолодження, навіть за особливо низької температури атмосферного повітря.

Результати метеорологічних спостережень у м. Калуш за 2012 р. засвідчили, що у зимовий період – з грудня по лютий – температура лише тричі досягла позначки 9 °С, а в нічні періоди протягом 14 днів опускалась нижче –20 °С (рис. 9).

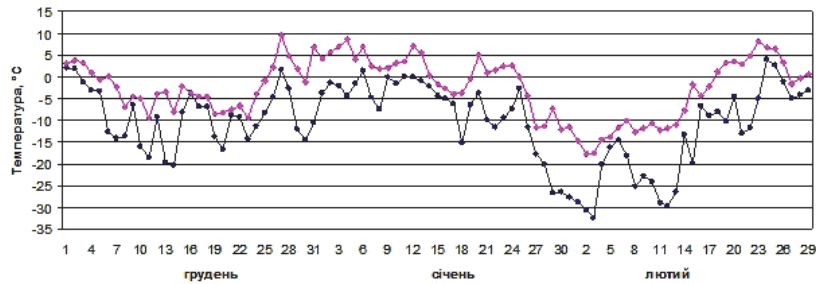


Рис. 9. Варіації максимальної (верхня лінія) та мінімальної (нижня лінія) добової температури у м. Калуш з грудня по лютий (зимовий період масової кристалізації мірабіліту) [17].

З наведених даних бачимо, що в зимовий період у зоні техногенезу калійних родовищ Передкарпаття варіації максимальних та мінімальних значень добової температури практично постійно сприяють процесам осадження мірабіліту з переохолоджених вторинних розсолів.



**Весняно-літній період – період термокарстових явищ, розчинення і плавлення мірабіліту з дегідратацією у тенардит.** У весняно-літній період температура підвищується ( $> 9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Потік з поверхні тіла відкладів зміщується в його нижні частини. З підвищенням температури поверхня мірабілітових відкладів зазнає дегідратації та перетворюється на суцільну тенардитову кірку потужністю до 20–30 см. Унаслідок інфільтрації вторинної ропи з  $T > 9\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом світлового дня відбуваються процеси розчинення та плавлення мірабіліту у власній кристалізаційній воді та утворення порожнини вздовж тіла відкладів. У цьому разі можливий “самозахист” новоутворених узимку мірабілітових відкладів від повного руйнування влітку за трьома захисними механізмами: 1) так званий об’ємний ефект, коли відбувається ущільнення й цементация тенардитової кірки під час дегідратації мірабіліту; 2) завдяки високому значенню альbedo (~ 90 %) сніжно-білого забарвлення кірки тенардиту. Сніжно-білий колір тенардитових агрегатів є природним протектором від розчинення мінеральних новоутворень сульфату натрію влітку [14]; 3) завдяки тому, що дегідратація мірабіліту є ендотермічним процесом, і під час її перебігу відбувається поглинання енергії (тепла), а це, відповідно, зумовлює зниження температури надмірно перегрітого повітря влітку, що сприяє збереженню нестійких на денній поверхні описуваних утворень. Ці процеси суттєво посилюються під час значних опадів та можуть приводити до утворення тонких субвертикальних каналів від денної поверхні до термокарстової печери (рис. 10).



Рис. 10. Загальний вигляд (а) та онтогенічна модель формування термокарстових печер у мірабіліт-тенардитових відкладах із вторинних розсолів у весняно-літній період (б).

Дані метеорологічних спостережень у м. Калуш за 2012 р. засвідчують, що в другій половині весняно-літнього періоду – з травня до першої половини липня – температурні умови вкрай сприятливі для процесів дегідратації мірабіліту у тенардит, їхнього розчинення і термокарстування. У цей час зафіксовано 10 днів, коли температура перевищувала 30 °С, та 51 ніч, коли температура була нижче 10 °С (рис. 11).

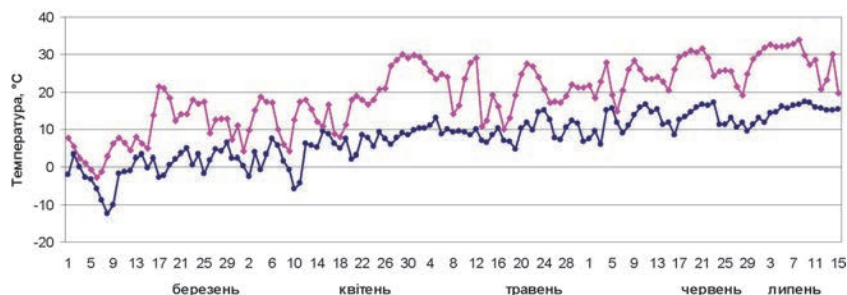


Рис. 11. Варіації максимальних (верхня лінія) та мінімальних (нижня лінія) значень добової температури в м. Калуш з березня до середини липня [17].

**Літньо-осінній період – загасання термокарстових явищ у разі зниження температури, гідратації тенардиту й перекристалізації мірабіліту з утворенням натічних агрегатів.** Дощова вода, потрапивши на поверхню мірабіліт-тенардитового тіла, перетворюється в насичений сульфатно-натрієвий розсіл, з якого за умов осіннього зниження температури, особливо в нічний час, відбувається кристалізація мірабіліту: у вигляді дрібнозернистих агрегатів у поровому просторі мірабіліт-тенардитових відкладів та натічних агрегатів у термокарстовій печері.

Збереженню натічних агрегатів у періоди підвищення температури повітря сприяє ендотермічний ефект у разі дегідратації мірабіліту, коли з прилеглого простору поглинається тепло і знижується температура. Завдяки цьому в печерах термокарстового походження за локального підвищення температури в літньо-осінній період підтримуються сприятливі умови для формування сталактитів, сталагмітів і колон. В останньому випадку насичений сульфатно-натрієвий розчин, опинившись на стелі порожнини (термокарстової печери), або падає під дією сили тяжіння у вигляді крапель на її дно, або під дією сил поверхневого натягу затримується на стелині. Якщо крапельне зрошення донної частини порожнини за умов випаровування приводить до росту сталагмітів, то затримка краплин сульфатно-натрієвого розсолу на стелині зумовлює ріст сталактитів, а в разі поєднання цих процесів сприяє формуванню колон відповідно до розробленої нами онтогенічної моделі агрегатного облямування термокарстових печер у мірабіліт-тенардитових відкладах із вторинних розсолів (рис. 12).

Під час інфільтрації крізь мірабіліт-тенардитові відклади атмосферні опади радикально змінюють свій хімічний склад: прісна, придатна для пиття вода з поверхні знесолених відкладів перетворюється після стікання до підніжжя дамби у насичений розсіл (див. таблицю).

Результати метеорологічних спостережень у м. Калуш за 2012 р. засвідчують, що у другій половині літньо-осіннього періоду – з середини вересня до кінця листопада – температурні умови вкрай сприятливі для росту натічних агрегатів у термокарстових печерах. У цей час зафіксовано 50 ночей, коли температура опускалась нижче 5 °С, та 35 днів, коли температура була вище 15 °С (рис. 13).

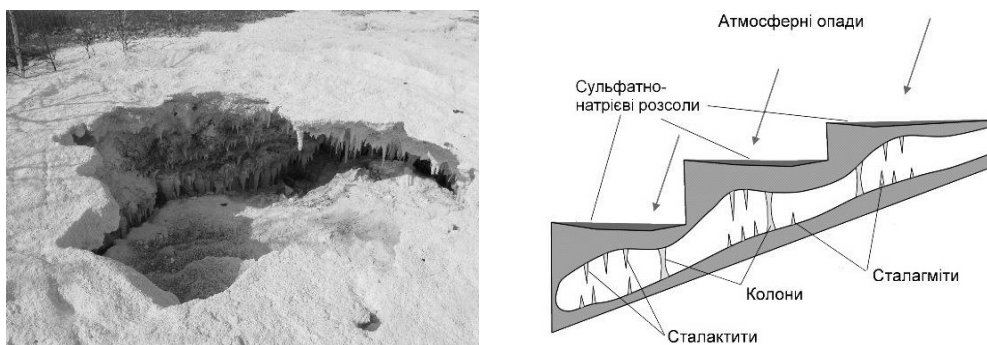


Рис. 12. Онтогенічна модель агрегатного облямування термокарстових печер у мірабіліт-тенардитових відкладах з вторинних розсолів калійних родовищ (літньо-осінній період).

Характеристика хімічного складу вод і вторинних розсолів до входу в термокарстову печеру на поверхні мірабіліт-тенардитового тіла, на стеліні сталактитів та біля підніжжя відвалу

Тип води	рН	Концентрація йонів, г/дм <sup>3</sup>							Загальна мінералізація, г/дм <sup>3</sup>
		Катіони				Аніони			
		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
З поверхні знесолених відкладів хвостосховища	7,10	0,092	0,009	0,098	0,064	0,180	0,156	0,151	0,741
З поверхні мірабіліт-тенардитового тіла	6,65	0,233	0,136	0,540	0,232	1,163	1,610	0,132	4,046
Зі стеліни термокарстової печери	8,05	–	6,700	52,500	14,500	68,800	46,880	–	189,380
Вторинна ропка біля підніжжя дамб хвостосховища № 1	6,50	–	23,300	76,500	22,800	126,500	81,800	–	330,900

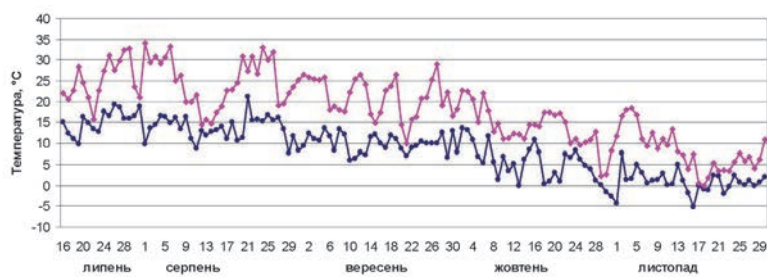


Рис. 13. Варіації максимальних (верхня лінія) та мінімальних (нижня лінія) значень добової температури у м. Калуш з середини липня до листопада [17].

Мінеральні натічні утворення термокарстових печер представлені сталактитами різних морфологічних типів, сталагмітами, колонами і сталактит-сталагмітовими корами (рис. 14).

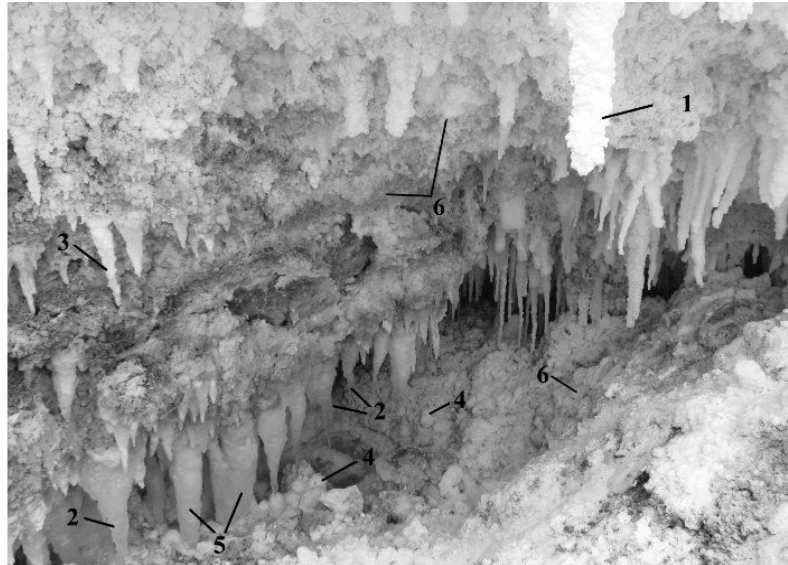


Рис. 14. Натічні агрегати у термокарстовій печері мірабіліт-тенардитових відкладів на відкосах дамби хвостосховища № 1 (Калуш):

1 – стовпчасті сталактити сніжно-білого кольору; 2 – сталактити конусоподібної форми від білого до жовтувато-коричневого кольору; 3 – морквopodobні сталактити сніжно-білого кольору; 4 – сталагміти; 5 – колони; 6 – сталактит-сталагмітові кори.

Сталактити трапляються дуже часто в усіх досліджених термокарстових печерах, бувають найрізноманітнішої форми: стовпчасті, конусо-, морквopodobні, тонкі бурульки. Ріст сталактитів триває доти, доки в термокарстову порожнину надходить розсіл, що містить сульфат натрію, і є достатнім переохолодження нижче 5 °С. Коли мінералізована вода перестає потрапляти в печеру та її хімічний склад чи температурні умови не сприяють кристалізації мірабіліту, то ріст сталактитів припиняється.

Найбільшого розміру сталактити досягають на ділянках потужної багат шарової стелі, крізь яку можуть фільтруватись атмосферні опади. У цьому випадку краплина дощу під час проходження багат шарового лабіринту насичується без критичного порушення стійкості стелі. Відтак розчинений сульфат натрію за сприятливих температурних умов кристалізується у вигляді мірабілітових сталактитів. Однозначним доказом цього є водяно-прозорий вигляд сталактитів (рис. 15). Діаметр біля основи мірабілітових сталактитів досягає 10 см, а їхня довжина – 20–30 см (рис. 16).

Зі зниженням відносної вологості у термокарстових печерах забарвлення сталактитів еволюціонує від водяно-прозорого й молочно-білого до сніжно-білого, що, своєю чергою, пов'язане із процесами дегідратації мірабіліту та утворенням тенардитової кірки (рис. 17).

Сталагміти в термокарстових печерах розвинуті не так яскраво, як сталактити; вони ростуть з крапель розсолу, які стікають з покрівлі, за сприятливих температурних умов.



Рис. 15. Водяно-прозорі мірабілітові сталактити.

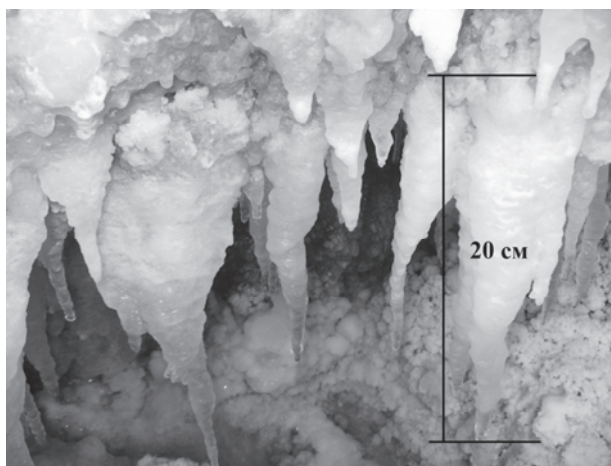


Рис. 16. Водяно-прозорі та молочно-білі мірабілітові сталактити.

Провідним генетичним чинником утворення сталагмітів є ефект нерозбризування крапель, що падають. Важливе значення мають також висота стелі і швидкість падіння краплі. Падаючи з невеликої висоти, краплі утворюють стовпчасті сталагміти. У разі падіння з більшої висоти енергія крапель виробляє центральні канали. У цьому випадку ефект розбризування частини крапель і осідання завислих частинок з бризок на поверхні сталагміта збільшує його діаметр і висоту. Розмір сталагмітів невеликий: висота – 8–10 см, максимальний діаметр – 5–7 см. Форма в розрізі епсоїдальна (рис. 18). Іноді сталактити з'єднані зі сталагмітами і разом утворюють колони (рис. 19).

Колони відіграють важливу роль у збереженні термокарстових порожнин у мірабіліт-тенардитовому тілі. Завдяки з'єднанню між собою сталактитам і сталагмітам колони в порожнинах міцно підпирають стелю, не даючи змоги провалюватись, та зберігають первинну форму, надаючи вигляду печери. Розмір колон різноманітний: висота досягає 32–35 см за діаметра 10–12 см.

Сталактит-сталагмітові кори трапляються дуже часто на стінках, підшві та покрівлі порожнин. Інколи вони на 80–90 % покривають усі стінки порожнин. Потужність їх досягає 15–20 см (див. рис. 14).

Отже, комплексними дослідженнями мірабіліт-тенардитових відкладів з вторинних розсолів солевідвалів і хвостосховищ Стебницького та Калуш-Голинського родовищ калійних солей виявлено унікальні післяседиментаційні зміни у їхній структурі, які призвели до карстування під впливом температурних змін середовища мінералоутворення (термокарсту); ці зміни марковані розмаїтими онтогенічними різновидами натічних мінеральних агрегатів.

Розроблено цілісну онтогенічну модель мірабіліт-тенардитових мінеральних агрегатів, визначено закономірності їхнього зародження, росту, перекристалізації, плавлення та розчинення.



Рис. 17. Сніжно-білі мірабілітові сталактити з тенардитовою кіркою у “сухих” термокарстових печерах.

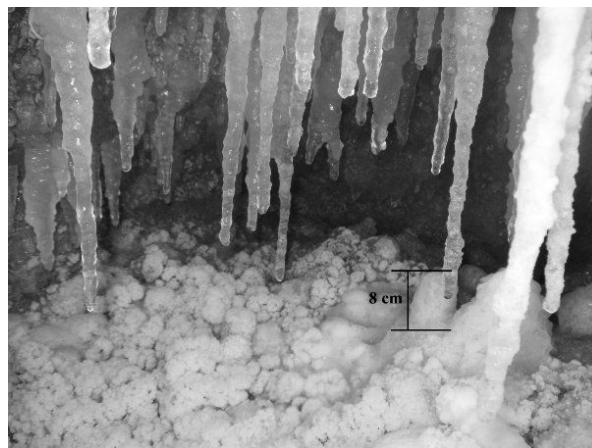


Рис. 18. Сталагміти на дні термокарстової печери.

Виконані онтогенічні дослідження дали змогу виявити нові закономірності зародження, росту й перекристалізації мірабіліту взимку та його плавлення, дегідратацію й розчинення з трансформацією в тенардит у весняно-літній та літньо-осінній періоди.

Зимовий період – час масової кристалізації мірабіліту в зоні первинного поверхневого переохолодження на відстані до 5 м від ділянки виходу розсолу на денну поверхню. Кінетику процесу кристалізації мірабіліту взимку описують двома величинами: швидкістю утворення центрів кристалізації в одиниці об'єму за одиницю часу, яка прямо пропорційна до переохолодження вторинного розсолу, та лінійною швидкістю росту кристала, яка дорівнює швидкості переміщення грані кристала, що росте, по нормалі до цієї грані та обернено пропорційна до переохолодження вторинного розсолу.



Рис. 19. Колони у термокарстовій печері.

Масова кристалізація мірабіліту обмежена тим, що це екзотермічний процес: під час осадження кристалів температура мінералоутворювального середовища підвищується, і, як наслідок, блокується різке охолодження, навіть за особливо низької температури атмосферного повітря.

Весняно-літній період – це період термокарстових явищ, розчинення та плавлення мірабіліту з дегідратацією у тенардит. Новоутворені взимку мірабілітові відклади захищені від повного руйнування влітку такими трьома механізмами: 1) так званий об'ємний ефект, коли відбувається ущільнення й цементация тенардитової кірки під час дегідратації мірабіліту; 2) високе значенню альbedo (близько 90 %) сніжно-білого забарвлення кірки тенардиту, а сніжно-білий колір є природним протектором від розчинення мінеральних новоутворень сульфату натрію влітку; 3) дегідратація мірабіліту є ендотермічним процесом, що зумовлює зниження температури надмірно перегрітого повітря влітку, а це сприяє збереженню нестійких на денній поверхні утворень.

Літньо-осінній період – це час загасання термокарстових явищ за зниження температури, гідратації тенардиту й перекристалізації мірабіліту з утворенням натічних агрегатів, які представлені сталактитами різних морфологічних типів, сталагмітами й колонами. Наявні також сталактит-сталагмітові кори, які забезпечують агрегатне облямування досліджених печер. Такі натічні агрегати є вагомими мінералогічними доказами термокарстової природи описуваних утворень.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Боднар Г. В. Стан екологічної ситуації на Калуш-Голинському родовищі на стадії ліквідації / Г. В. Боднар // Екологія і ресурси. – 2007. – Вип. 17. – С. 42–46.
2. Григорьев Д. П. Онтогенія мінералів / Д. П. Григорьев, А. Г. Жабин. – М., 1975. – 320 с.
3. Дяків В. Модель вилуговування, закарстовування та самоізоляції легкорозчинних солей з приповерхневих соляно-глинистих відкладів хвостосховищ і солевідвалів калійних родовищ Передкарпаття / В. Дяків, Х. Цар // Мінерал. зб. – 2010. – № 60, вип. 2. – С. 136–147.
4. Дяків В. Онтогенічні особливості мінеральних новоутворень мірабіліту з вторинної ропи та динаміка самоізоляції хвостосховищ і солевідвалів калійних родовищ Передкарпаття / В. Дяків, Х. Цар // Стан і перспективи сучасної геологічної освіти та науки : наук. конф. до 65-річчя геол. ф-ту ЛНУ імені Івана Франка : тези доп. – Львів, 2010. – С. 72–73.
5. Коган Б. С. Теплоаккумулирующие составы на основе сульфата натрия / Б. С. Коган, К. В. Ткачев, В. М. Шамриков // Сб. трудов ФГУП “УНИХИМ с ОЗ”. – 2005. – № 72. – С. 83–89.
6. Лазаренко Є. К. Курс мінералогії / Є. К. Лазаренко. – К. : Вища школа, 1970. – 599 с.
7. Рудько Г. І. Техногенно-екологічна безпека солевидобувних гірничопромислових комплексів Передкарпаття / Г. І. Рудько, Л. Є. Шкіца // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2001. – № 5–6. – С. 68–71.
8. Техногенна ситуація в районі Калуського промислового вузла / Є. І. Крижанівський, Е. Д. Кузьменко, М. В. Палійчук, Б. Т. Бараненко // Наук. вісн. Ів.-Франків. нац. техн. ун-ту нафти та газу. – 2008. – № 2. – С. 3–9.
9. Цар Х. Джерела засолення поверхневих і ґрунтових вод в зоні впливу калійних родовищ Передкарпаття та мінералогічні індикатори їх локалізації / Х. Цар // Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування : 3 міжнар. наук.-практ. конф. : матеріали. – Львів, 2010. – С. 44–48.
10. Цар Х. Мінеральні новоутворення мірабіліту як індикатори локалізації джерел засолення природних вод в зонах впливу калійних родовищ Передкарпаття / Х. Цар, В. Дяків // Ресурси природних вод Карпатського регіону : 9 міжнар. наук.-практ. конф. : матеріали. – Львів, 2010. – С. 101–105.
11. Цар Х. М. Закономірності поширення, гідрохімічні та мінералогічні індикатори засолення природних вод в зоні впливу калійних родовищ Передкарпаття / Х. М. Цар, І. І. Кицмур, В. О. Дяків // Ресурси природних вод Карпатського регіону : 10 міжнар. наук.-практ. конф. : матеріали. – Львів, 2011. – С. 119–123.
12. Flatt R. J. Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated / R. J. Flatt // J. Cryst. Growth. – 2002. – Vol. 242. – P. 435–454.
13. Garrett D. E. Sodium Sulfate: Handbook of Deposits, Processing, Properties, and Use / D. E. Garrett. – San Diego; London : Academic Press, 2001. – 366 p.
14. Orti F. Sodium sulphate deposits of Neogene age the Kirmir Formation, Beypazari Basin, Turkey / F. Orti, I. Gundogan, C. Helvacı // Sediment. Geol. – 2002. – Vol. 146. – P. 305–332.



15. Rodriguez-Navarro C. How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials / C. Rodriguez-Navarro, E. Doehne, E. Sebastian // Cement and Concrete Research. – 2000. – Vol. 30. – P. 1527–1534.
16. Tanji K. K. Salt deposits in evaporation ponds: an environmental hazard / K. K. Tanji, C. G. H. Ong, R. A. Dahlgren // California Agriculture. – 1992. – Vol. 46, N 6. – P. 18–21.
17. Інтернет-джерело. Режим доступу: <http://www.rp5.ua> – Дата перегляду: 10.02.2014.

*Стаття: надійшла до редакції 22.08.2014  
прийнята до друку 24.09.2014*

**ONTOGENETIC MODEL OF THERMAL-KARST CAVES  
FORMATION AND THEIR AGGREGATE FRAMING  
IN MIRABILITE-THENARDITE DEPOSITS FROM  
SECONDARY BRINES OF PRECARPATHIANS POTASH DEPOSITS**

**V. Dyakiv, I. Kytsmur, O. Matkovskyi**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
4, Hrushevskiy St., 79005 Lviv, Ukraine  
E-mail: dyakivw@yahoo.com*

The complex investigations of mirabilite-thenardite deposits from secondary brines of the salt dumps and tailings of Stebnytske and Kalush-Golynske potash deposits (Precarpathians) have been accomplished. Unique postsedimentary changes in their structure have been discovered, which led to the karst phenomena under the influence of mineral-formation environment temperature changes (thermocarst). They are marked by the different ontogenetic variations of sinter mineral aggregates. Holistic ontogenetic model of mirabilite-thenardite mineral aggregates has been developed, and patterns of their origin, growth, recrystallization, melting and dissolution have been defined.

*Key words:* mirabilite, thenardite, thermocarst, secondary brines, sinter mineral aggregates, ontogenetic model, potash deposit, Precarpathians.

**ОНТОГЕНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ  
ТЕРМОКАРСТОВЫХ ПЕЩЕР И ИХ АГРЕГАТНОГО  
ОБРАМЛЕНИЯ В МИРАБИЛИТ-ТЕНАРДИТОВЫХ  
ОТЛОЖЕНИЯХ ИЗ ВТОРИЧНЫХ РАССОЛОВ  
КАЛИЙНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРЕДКАРПАТЬЯ**

**В. Дяків, І. Кицмур, О. Матковський**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Грушевского, 4, 79005 г. Львов, Украина  
E-mail: dyakivw@yahoo.com*

Выполнено комплексные исследования мирабилит-тенардитовых отложений из вторичных рассолов солеотвалов и хвостохранилищ Стебникского и Калуш-Гольинского месторождений калийных солей (Предкарпатье). Обнаружены уникальные постседиментационные изменения в их структуре, которые привели к карстовым явлениям под влиянием температурных изменений среды минералообразования (термокарст). Их маркируют различные онтогенетические разновидности натечных минеральных агрегатов. Разработана целостная онтогенетическая модель мирабилит-тенардитовых минеральных агрегатов, определены закономерности их зарождения, роста, перекристаллизации, плавления и растворения.

*Ключевые слова:* мирабилит, тенардит, термокарст, вторичные рассолы, натечные минеральные агрегаты, онтогенетическая модель, месторождение калийных солей, Предкарпатье.