

УДК [549.766.13 + 549.761.16]: 548.5 : 553.632(477)

**В.І. Павлишин<sup>1</sup>, В.О. Дяків<sup>1</sup>, Х.М. Цар<sup>2</sup>, І.І. Кицмур<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
03022, м. Київ, Україна, вул. Васильківська, 90

<sup>2</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка  
79005, м. Львів, Україна, вул. Грушевського, 4  
E-mail: dyakivw@yahoo.com

## **ОНТОГЕНІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ МІРАБІЛІТ-ТЕНАРДИТОВИХ АГРЕГАТИВ З РОПИ КАЛІЙНИХ РОДОВИЩ ПЕРЕДКАРПАТТЯ**

---

Проведено дослідження новоутворень мірабіліту та тенардиту з вторинної ропи солевідвалів і хвостосховищ Стебницького та Калуш-Голинського родовищ калійних солей. Встановлено закономірності зародження, росту, перекристалізації, плавлення та розчинення мірабіліту. Трансформація мірабіліту у тенардит свідчить про дегідратацію мінеральних новоутворень сульфату натрію та зростання кількості солей, що виносяться у ґрунтові та поверхневі води. Доведено, що ділянки кристалізації мірабіліту є маркерами та індикаторами зон підвищеної фільтрації ропи, які легко візуально встановлюються, а їхні онтогенічні характеристики дозволяють досить точно визначати режими її витікання. Основними джерелами забруднення природних вод в зоні впливу калійних родовищ Передкарпаття є солевідвали та хвостосховища. На цих об'єктах спостерігається стійка інфільтрація атмосферних опадів зі схилів солевідвалів у вигляді засолених стоків та фільтрація ропи через товщу дамб хвостосховищ, що прогресує. За відповідних умов відбувається техногенне мінералоутворення — сезонна кристалізація агрегатів мірабіліту на ділянках витікання у зимово-весняний період. Дослідження мінеральних новоутворень мірабіліту та тенардиту дозволяє вивчити динаміку засолення підземних та поверхневих вод.

**Актуальність досліджень.** Геологічне середовище Стебницького та Калуш-Голинського родовищ калійних солей протягом останніх 150 років суттєво змінене внаслідок гірничодобувної та гірничозбагачувальної діяльності. Останнім часом усе це призвело до складного екологічного стану у містах Калуш та Стебник [1, 5, 7].

Солевідвали та хвостосховища, що залишилися після розробки найбільших в Україні родовищ калійних солей, негативно впливають на стан природних вод. У населених пунктах, розміщених поблизу вказаних об'єктів, існує проблема з забезпеченням питною водою. Просочування ропи крізь дамбу хвостосховищ та інфільтрація із солевідвалів призводять до засолення ґрунтів, підвищення мінералізації поверхневих та підземних вод, суттєвого погір-

шення гірничо-геологічних умов, тобто сприяють розвитку соляного карсту та просіданню денної поверхні над виробленим простором.

Ще однією невирішеною проблемою цих підприємств є технічні водойми — Стебницького ДГХП "Полімінерал", рекультивоване хвостосховище (№ 1) та переповнене хвостосховище (№ 2) ДП "Калійний завод" ВАТ "Оріана" (м. Калуш). Хвостосховища в умовах припинення виробничого процесу переповнені, що є причиною засолення підземних і поверхневих вод. А за надмірних опадів вони можуть стати причиною екологічної катастрофи. Наприклад, рівень рідкої фази хвостосховища № 2 Калуш-Голинського родовища, об'єм якого становить 9,8 млн м<sup>3</sup>, внаслідок атмосферних опадів стрімко зріс і в окремих місцях перевищує проектний рівень на 0,4—0,5 м [8].

Внаслідок інфільтрації ропи із солевідвалів та дамб хвостосховищ на їх схилах у холодні

© В.І. ПАВЛИШИН, В.О. ДЯКІВ,  
Х.М. ЦАР, І.І. КИЦМУР, 2012



*Рис. 1.* Мірабіліт-тенардитові агрегати на схилах солевідвалу ствола "Західний-біс" рудника № 2, ДГХП "Полімінерал", м. Стебник (а) та дамби хвостосховища № 1 ДП "Калійний завод" ВАТ "Оріана", м. Калуш (б)  
*Fig. 1.* The mirabilite-thenardite aggregates on the slopes of salt-dump of the "Zahidny-bis" shaft of the mine No 2, Stebnyc SHCF "Polimineral" (a) and dikes of technical reservoirs No 1 SF "Potassium factory" LLP "Oriana", Kalush (b)

пори року відкладаються потужні товщі мірабіліту, які влітку дегідратуються, перетворюючись у тенардит, а під час тривалих дощів іноді повністю розчиняються (рис. 1).

Дослідження онтогенічних особливостей мірабіліт-тенардитових агрегатів, що кристалізуються з ропи на ділянках її витікання на поверхню, дозволяє відслідковувати динаміку надходження розчинених солей у поверхневі та підземні води. Ділянки кристалізації мірабіліту розглядаються нами як маркери та індикатори зон підвищеної фільтрації, що легко візуально визначити, а їхні характеристики дозволяють досить точно встановити режими витікання (усталений, пульсаційний, спорадичний), а також кількісні й якісні характеристики ропи, з якої відбувається кристалізація [4, 9].

На наш погляд, подальше вивчення закономірностей формування, розмірів, анатомії та морфології, просторового положення мірабіліт-тенардитових новоутворень сприятиме розробці методів мінералогічного картування порушених ландшафтів калійних родовищ Передкарпаття.

**Методика досліджень** полягала в аналізі космоснімків вільного доступу з Інтернет-інтегрованої системи *Google Earth*, польовому

дослідженні закономірностей формування, зарисовок та фотодокументування, рентгенофазовому аналізу (дифрактометр ДРОН-3,  $\text{Cu}$ ,  $\text{K}\alpha$ -випромінювання), оптичній чи візуальній діагностиці відібраних зразків, онтогенічному описі мірабіліт-тенардитових агрегатів та інтерпретації отриманих результатів.

**Результати досліджень та їх обговорення.** У місцях видобутку калійних солей вмісні породи складені сумішшю галіту (близько 70 %) та глинистих мінералів (близько 30 %). Некондиційні руди з вмістом калію менше 10 %, що містять галіт, каїніт, лангбейніт, кізерит, полігаліт, інші соляні та глинисті мінерали, складували у процесі видобутку на денній поверхні у солевідвалах. Унаслідок флотаційного збагачення видобутих руд з вмістом калію понад 10 % відбувалось формування відходів ("хвостів") у вигляді рідкої та твердої фаз, що їх складували у відгороджених штучними дамбами спеціально підготовлених збірниках-хвостосховищах. Після припинення експлуатації рідку фазу хвостосховищ вилучали, а твердий осад, складений легкорозчинними соляними мінералами та глиною, пересипали рекультивувальним шаром із гальковика та суглинку. За умов гумідного клімату під дією атмосферних опадів відбувається їх приповерхнева інфільтрація у тіло солевідвалу та рекультивованого хвостосховища, розчинення легкорозчинних мінералів та формування вторинної ропи — різною мірою мінералізованої води. З неї внаслідок охолодження на похилих стінках хвостосховища кристалізується мірабіліт, а у місці накопичення та на ділянках дренажу засолюються поверхневі та підземні води (рис. 2) [3].

Після витоку ропи з хвостосховищ та вилучування інфільтратів і солевідвалів відбувається їх розбавлення атмосферними та ґрунтовими водами з подальшим надходженням у річкову мережу і четвертинний водоносний горизонт. Внаслідок цього відбувається засолення природних вод на сотнях гектарів [10].

Ці проблеми актуальні як для Стебницького ДГХП "Полімінерал", так і для Калуського калійного заводу. Однак, враховуючи склад четвертинних відкладів, у Стебнику масштаби засолення дещо менші, вони фіксуються у допливах р. Тисмениця — річках Солониця та Вишниця.

Значно загрозливіша ситуація у Калуші, де зона впливу підприємства характеризується

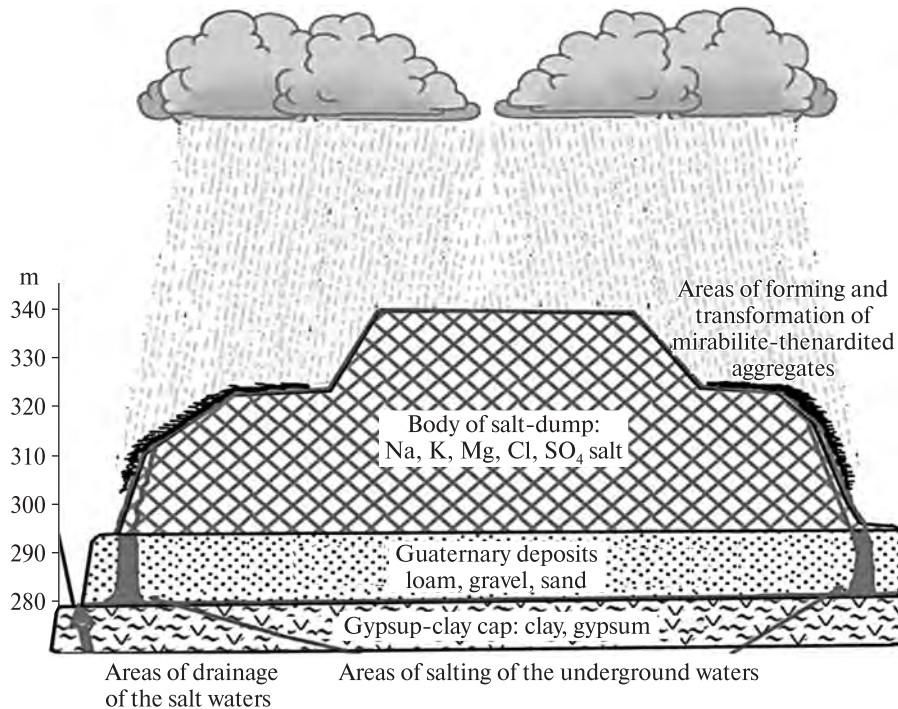


Рис. 2. Принципова схема утворення вторинної ропи внаслідок вилуговування атмосферними опадами солевідвалу, формування мірабіліт-тенардитових агрегатів на схилах, стоку засоленних вод у ділянки дренажування та засолення підземних вод

Fig. 2. Principial scheme of formation of the second brine at lixiviating by the atmospheric precipitates of salt-dump, forming of mirabilite-thenardited aggregates on slopes, flow of in salt waters in the areas of drainage and salting of the underground waters

особливо негативним потенціалом і помітно впливає на якість води четвертинного горизонту, де облаштований водозабір для постачання м. Калущ.

У всіх випадках спостерігається стійка інфільтрація атмосферних опадів зі схилів солевідвалів у вигляді засоленних стоків і усе активніша фільтрація ропи через товщу дамб рекультивованого і діючого хвостосховищ. Наслідком цього є прояви техногенного мінералоутворення — сезонної кристалізації глауберової солі (мірабіліт — моноклінний десятиводний сульфат натрію —  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , з параметрами елементарної комірки  $a = 11,48 \pm 0,05$ ,  $b = 10,35 \pm 0,05$ ,  $c = 12,82 \pm 0,05$ ,  $\beta = 107,67^\circ \pm 0,05$ ) на ділянках витікання у зимово-весняний період і дегідратаційних новоутворень у літньо-осінній період з формуванням тенардиту (ромбічний безводний сульфат натрію —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , з параметрами елементарної комірки  $a = 5,861 \pm 0,005$ ,  $b = 9,815 \pm 0,005$ ,  $c = 12,307 \pm 0,005$ ). До складу глауберової солі входять також проміжні метастабільні ромбічні фази семи- та одноводного сульфату натрію [13], які в кліматичних

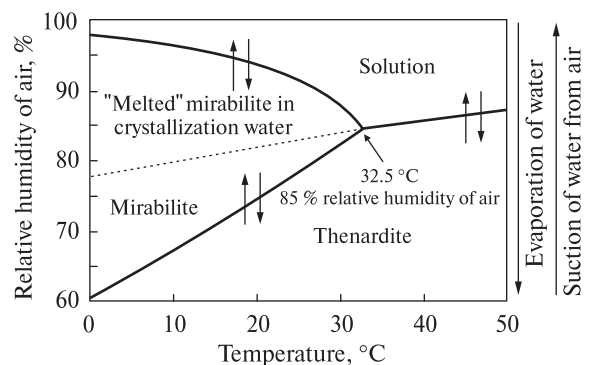


Рис. 3. Діаграма розчинності сульфату натрію у воді в залежності від температури та відносної вологості повітря [11]

Fig. 3. Diagram of solubility of sulfate to sodium in water depending on temperature and relative humidity of air [11]

умовах Передкарпаття не утворюють значних скупчень у кількості, достатній для їх рентгенофазової діагностики. Як показано на діаграмі розчинності сульфату натрію у воді в залежності від температури та відносної вологості повітря, мірабіліт може існувати до критичної температури 32,5 °C (рис. 3).

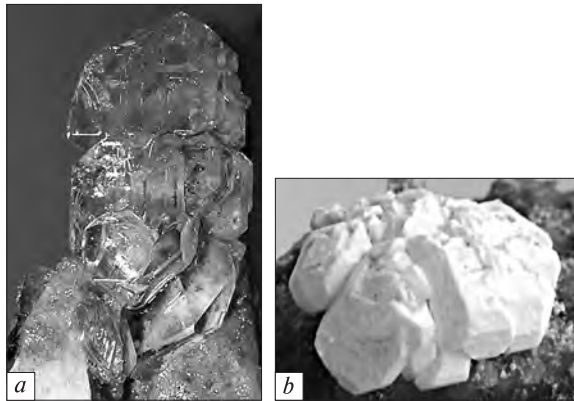


Рис. 4. Розщеплені кристали прозорого (а) та дегідратованого мірабіліту, вкритого білою кіркою тенардиту (b)

Fig. 4. Split crystals of transparent (a) and dehydrated mirabilite, covered by the white crust of thenardite (b)

На кристалізацію цих двох видів сульфату натрію з водного розчину впливають температура та відносна вологість повітря. За відносної вологості повітря вище 77 % мірабіліт "плавиться" у власній кристалізаційній воді. За умови зростання вологості повітря до 100 % відбувається розчинення "розплавленого" у власній кристалізаційній воді мірабіліту. За відносної вологості повітря нижче 60 % відбувається зневоднення кристалогідрату та трансформація мірабіліту у тенардит. Таким чином, мінеральні новоутворення сульфату натрію на денній поверхні солевідвалів та хвостосховищ чітко реагують на кліматичні зміни, маркуючи їх взаємопереходами між мірабілітом та тенардитом за умови зміни температури та вологості шляхом або випарову-

вання води зі сформованих агрегатів і мінералоутворювального розчину, або поглинання води з повітря.

Дегідратація мірабіліту має місце за умови зниження відносної вологості повітря, тоді як поглинання води з повітря відбувається за зростання вмісту водяної пари у повітрі. Випаровування за температури мінералоутворювального середовища нижче від 32,5 °С спричиняє кристалізацію мірабіліту. За вищої температури відбувається дегідратація десятиводного сульфату натрію та пряма кристалізація тенардиту з розчину. Всмоктування води з переволюженого повітря тенардитом до температури 32,5 °С призводить до гідратації сульфату натрію та росту кристалів мірабіліту. Подальша взаємодія переволюженого повітря з мірабілітом є причиною плавлення цього мінералу у власній кристалізаційній воді, аж до повного розчинення у водному розчині. Наслідком всотування води з переволюженого повітря тенардитом за температури понад 32,5 °С є пряме розчинення у водному розчині [14].

Загалом, мірабіліт кристалізується за умов переохолодження ропи (<4–5 °С), а тенардит утворюється внаслідок повної дегідратації десятиводного сульфату натрію (рис. 4).

Усі описані вище процеси — пряма кристалізація мірабіліту з переохоложеного розчину та тенардиту з локально перегрітого розчину, плавлення мірабіліту у власній кристалізаційній воді внаслідок зростання вологості, дегідратація мірабіліту та гідратація тенардиту, розчинення мірабіліту та тенардиту під впливом атмосферних опадів — мають місце за

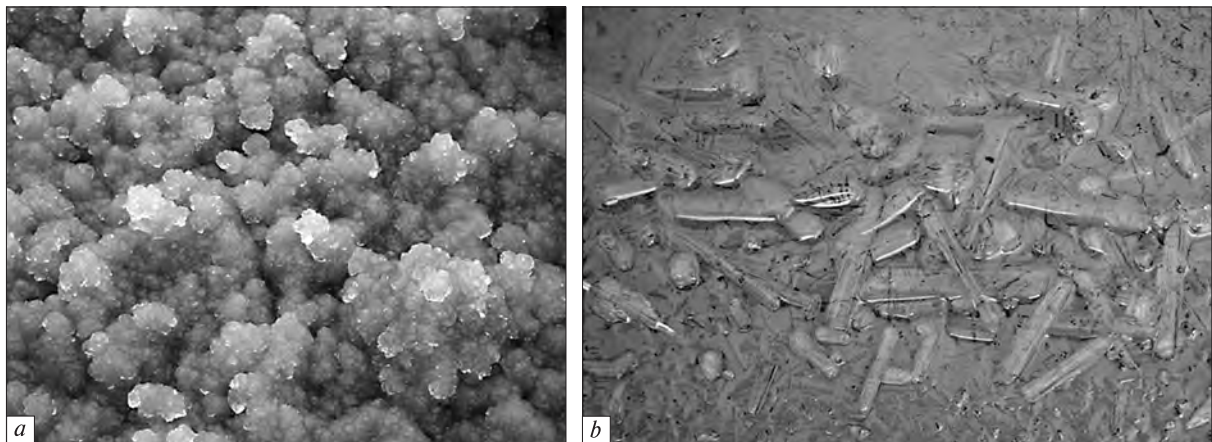
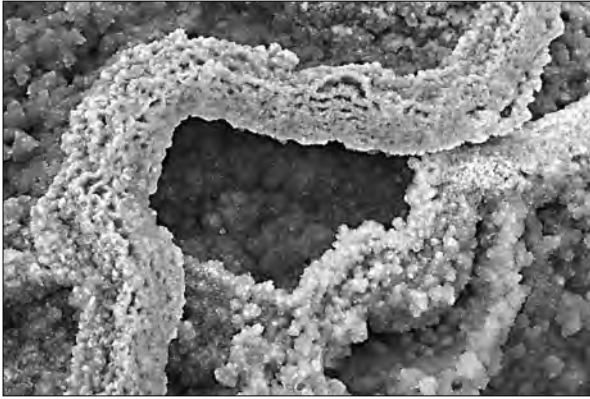


Рис. 5. Масова кристалізація дрібнозернистих кристаликів мірабіліту в умовах різкого переохолодження (а) та ріст великих кристалів за повільного зниження температури (b)

Fig. 5. Mass crystallization of fine-grained crystallites of the mirabilite in the conditions of the sharp supercooling (a) and growth of large crystals at the slow decline of temperature (b)





*Рис. 6.* Деформація "первинної мірабілітової мікрогреблі", її регенерація та доростання внаслідок пере-току та фільтрації

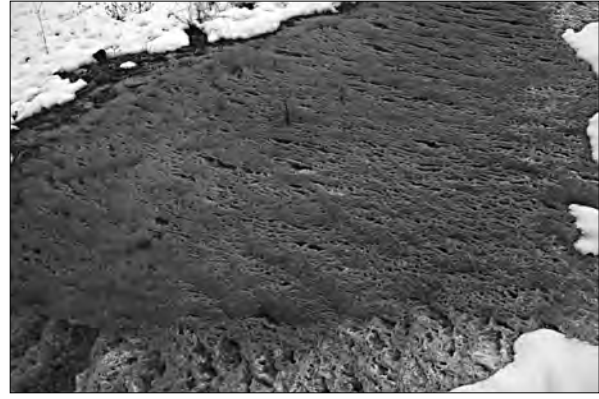
*Fig. 6.* Deformation of "primary mirabilite microdams", its regeneration and growing to as a result of flow and filtration

умови сталого у часі розвантаження вторинної ропи зі схилів солевідвалів та відкосів дамб хвостосховищ та сезонної зміни кліматичних умов. Останні обумовлюють різноманітність кінетичних умов кристалізації та онтогенічних особливостей досліджуваних мірабіліт-тенардитових агрегатів.

Вторинна ропка формується відповідно до раніше запропонованої нами моделі вилугування, закарстовування та самоізоляції легкорозчинних солей з приповерхневих соляно-глинистих відкладів [3], коли в умовах 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, витікання та фільтрація новоутвореної вторинної ропи за межі ділянок складування відходів.

У приповерхневому прошарку соляно-глинистих відкладів відбуваються складні процеси, наслідком яких є витікання вторинної ропи та її рух по схилу. У зимовий період під час руху відбувається переохолодження вторинної ропи та кристалізація з неї мірабіліту у дві стадії: осадження зародка та ріст кристала. Залежно від швидкості охолодження ропи формуються два типи зародків: за різкого зниження температури відбувається миттєва масова кристалізація, за повільного виникають поодинокі центри кристалізації та ростуть окремі великі кристали (рис. 5) [2].

Ці кристали мірабіліту різного розміру стають своєрідним механічним бар'єром на шля-



*Рис. 7.* Складне мереживо вторинних мірабілітових мікрогребель у межах строкатого масиву

*Fig. 7.* Difficult lace of the secondary mirabilite microdam within the limits of pied tract of land

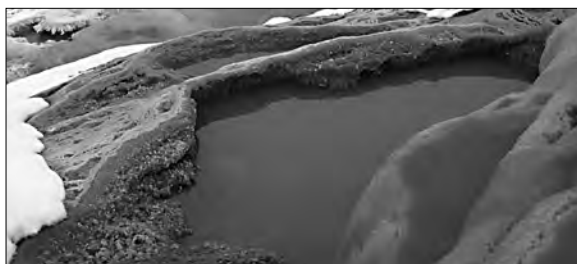
ху потоку вторинної ропи, що їй доводиться різними способами долати. Найпростіший спосіб подолання цього бар'єра — винесення осаджених кристалів за межі русла (рис. 6). Коли ж кількість новоутворених кристалів зростає, то винесені за межі русла та акумульовані в одному місці індивіди перекристалізуються та створюють "первинну мірабілітову мікрогреблю" — специфічну форму мінеральних зростків, які не тільки кристалізуються з усталеного потоку вторинної ропи, але й почасти ним деформуються (рис. 6). Зростання дебету витікання вторинної ропи призводить до найрізноманітніших деформацій первинних мірабілітових мікрогребель, їх регенерації та доростання внаслідок перетоків та фільтрації. Наявність первинної мірабілітової мікрогреблі призводить до ефекту розщеплення єдиного потоку на кілька рукавів. Це настільки зменшує гідродинамічну силу потоку вторинної ропи, що зрештою не виносяться навіть найменші новоосаджені кристалики. Отже, первинна мікрогребля обростає складним мереживом вторинних мірабілітових мікрогребель, які деформуються аналогічно до первинних та формують строкатий масив (рис. 7).

В умовах рівномірного витікання достатньо насиченої сульфатом натрію вторинної ропи та її швидкого переохолодження складне мереживо вторинних мірабілітових мікрогребель в межах строкатого масиву трансформується у систему макрогребель напівсферичної форми з висотою уступів до 0,5—0,75 м з ідеально-горизонтальним гребенем у місцях переливів верхнього б'єфа (рис. 8).



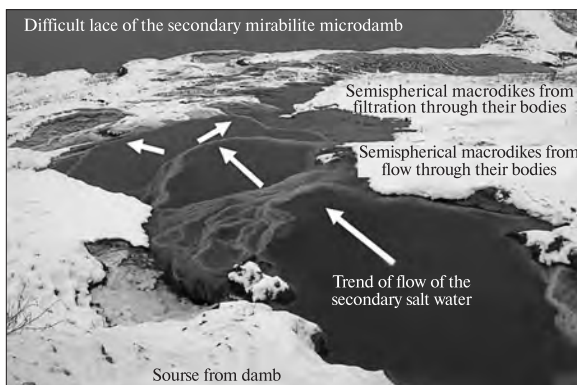
*Рис. 8.* Система макрогребель напівсферичної форми, з висотою уступів до 0,5–0,75 м та з ідеально-горизонтальним гребенем у місцях переливів верхнього б'єфа

*Fig. 8.* System of macrodikes of semispherical form and by the height of ledges about 0.5–0.75 m with the ideal-horizontal comb in the places of flowing of overhead of the reach head water



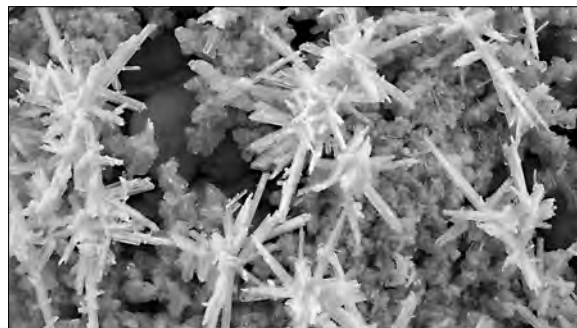
*Рис. 9.* Розчинення мірабіліту та пониження рівня вторинної ропи у внутрішньому контурі четвертої та п'ятої напівсферичних макрогребель від витoku з дамби хвостосховища внаслідок фільтрації крізь їхні тіла

*Fig. 9.* Dissolution of mirabilite and lowering of level of the secondary salt water in the inlying contour of fourth and fifth semispherical macrodikes from source from the dikes of technical reservoirs as a result of filtration through their bodies



*Рис. 10.* Принципова схема кінетичних умов кристалізації агрегатів мірабіліту з потоку вторинної ропи на відкосі дамби хвостосховища

*Fig. 10.* Principial scheme of kinetic terms of crystallization of mirabilite aggregates from the stream of the secondary salt water on the slopes dikes of technical reservoirs



*Рис. 11.* Тривимірні віяла видовжених призматичних кристалів стовбчастого обрису та хрестоподібні двійники тенардиту розміром до 5–7 см, що розростаються з однієї точки на всі боки на підлошці дрібнозернистих ізометричних кристаліків мірабіліту

*Fig. 11.* Three-dimensional stelar fans of acicular prismatic crystal twins of thenardite, by size about 5–7 cm, that overgrow from one point in all sides on the subspoon of fine-grained isometric of the mirabilite crystals



*Рис. 12.* Маркування джерел забруднень природних вод ділянками кристалізації мірабіліт-тенардитових агрегатів у дамбі хвостосховища № 1 (м. Калуш) на космоснімку *Google Earth*

*Fig. 12.* Marking of sources of contaminations of natural waters by the areas of crystallization of mirabilite-thenardite aggregates in the dikes of technical reservoirs No 1 (Kalush) on space image of the *Google Earth*

Під час формування мірабілітових напівсферичних макрогребель із переохолодженої вторинної ропи осаджується значна частина сульфату натрію. Тому після перетікання через гребінь напівсферичної макрогреблі вторинна ропи, навіть в умовах переохолодження, стає дещо недосиченою та може розчиняти вже сформовані мікро- та макрогреблі, фільтруючись крізь їх тіла, частково розчиняючи мірабіліт у внутрішньому контурі та понижуючи тут рівень (рис. 9).

Принципова схема кристалізації агрегатів мірабіліту з потоку вторинної ропи на відкосі дамби хвостосховища показана на рис. 10, де на передньому плані видно мікрогреблі, трансформовані у напівсферичні макрогреблі.

Нижче за течією макрогреблі зазнають розчинення, а вище збереглися мікрогреблі. Тут формується строкатий масив мережива вторинних мірабілітових мікрогребель, які не еволюціонують у макрогреблі.

Тенардит у досліджуваних мінеральних новоутвореннях з вторинної ропи солевідвалів та хвостосховищ найчастіше представлений цукроподібними, дрібнозернистими та щільними агрегатами у вигляді кірок, нальотів, облямівок. Сніжно-білий колір тенардитових агрегатів, що утворились у процесі дегідратації мірабіліту, є природним протектором від розчинення мінеральних новоутворень сульфату натрію у літній період через високі значення альbedo — близько 90 %. Велике альbedo сніжно-білих кірок тенардиту посилює відбиття та розсіювання сонячної радіації та зменшує нагрівання, а відтак — зневоднення та термічну дегідратацію мірабіліту. В процесі останньої кристалізаційна вода мірабіліту стає мінералоутворювальним середовищем для формування тенардитових агрегатів у вигляді кірок потужністю до 5–10 см [12]. Між зневодненим сульфатом натрію та мірабілітом формується порожнина, а сформована тенардитова кірка стає пустотілим агрегатом-фантомом, здатним витримувати досить значні навантаження без жодних деформацій.

Крім кірок, нальотів та облямівок тенардиту навесні 2008 р. нами виявлені доволі великі кристали та двійники тенардиту. Якщо мірабіліт з вторинної ропи осаджується за температури нижчої від 4–5 °С, то тенардит кристалізується з чистих розчинів сульфату натрію за температури понад 32,5 °С, а у присутності хлориду натрію він може осаджуватись і за нижчої температури (до 13,5 °С) [6]. Саме такі умови мають місце у весняний період, коли з насиченої сульфатом натрію ропи на дрібнозернистих ізометричних кристаликах мірабіліту з тенардитовою кіркою ростуть видовжені призматичні стовпчастого обрису кристали та хрестоподібні двійники тенардиту розміром до 5–7 см у вигляді тривимірних віял (рис. 11).

Ділянки поширення мірабіліт-тенардитових агрегатів є чудовими маркерами та індикаторами зон підвищеної фільтрації ропи, які легко візуально визначаються на космознімках (рис. 12).

Описані вище особливості кристалізації сульфату натрію, онтогенічні характеристики

мірабіліт-тенардитових агрегатів та аналізом космознімків дозволяють виділити кілька режимів витікання вторинної ропи.

*Усталений режим* характеризується тривалим витіканням істотно мінералізованої вторинної ропи, з якої у холодні пори року відбувається масова кристалізація мірабіліту у процесі стікання по поверхні, перекристалізація дрібнозернистих агрегатів і доростання з формуванням мікро- та макрогребель, часткове плавлення мірабіліту у власній кристалізаційній воді з формуванням стійких фантомних кірок тенардиту. Мінеральні новоутворення сульфату натрію, що сформувались таким чином, спостерігаються на денній поверхні цілорічно і можуть зникнути лише внаслідок тривалих літніх опадів. Біле забарвлення тенардиту характеризується високими показниками альbedo — рівня відбиття сонячних променів, що разом з наявністю ізольованих порожнин під фантомними кірками тенардиту створює сприятливий мікроклімат та температурний режим для збереження мірабілітових агрегатів у літній період.

*Пульсаційний режим* характеризується періодичним витіканням істотно мінералізованої вторинної ропи, з якої у холодні пори року так само відбувається масова кристалізація мірабіліту. Однак мінеральні новоутворення сульфату натрію спостерігаються лише до середини літа і майже повністю зникають в умовах проливних дощів.

*Спорадичний режим* характеризується короткотерміновим витіканням істотно мінералізованої вторинної ропи внаслідок повного спрацювання статичних запасів. У холодні пори року відбувається масова кристалізація мірабіліту на невеликих ділянках. Потоки вторинної ропи у періоди опадів замінюються потічками низькомінералізованої чи навіть прісної води. Дегідратація мірабіліту не призводить до формування стійких кірок тенардиту. Мінеральні новоутворення сульфату натрію спостерігаються тільки до початку літа і повністю зникають в умовах навіть помірних дощів.

**Висновки.** Проведені онтогенічні дослідження виявили нові закономірності зародження, росту та перекристалізації мірабіліту у зимовий період і його плавлення, дегідратації та розчинення з трансформацією в тенардит у весняно-літній період.

Доведено, що ділянки кристалізації мірабіліту є маркерами та індикаторами зон підви-

щеної фільтрації ропи, які легко візуально визначити, а їхні онтогенічні характеристики дозволяють досить точно встановлювати режим витікання ропи — усталений, пульсаційний, спорадичний. Трансформація мірабіліту у тенардит свідчить про дегідратацію мінеральних новоутворень сульфату натрію та зростання кількості солей, що виносяться у ґрунтові та поверхневі води.

Картування просторового положення та розмірів мірабілітових новоутворень сприятиме розробці ефективних методів моніторингових спостережень за станом солевідвалів та хвостосховищ — об'єктів підвищеної екологічної небезпеки порушених ландшафтів Калуш-Голинського та Стебницького калійних родовищ.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Боднар Г.В. Стан екологічної ситуації на Калуш-Голинському родовищі на стадії ліквідації // Екологія і ресурси. — 2007. — Вип. 17. — С. 42—46.
2. Григорьев Д.Т., Жабин А.Г. Онтогенія мінералов. — М.: Наука, 1975. — 320 с.
3. Дяків В., Цар Х. Модель вилуговування, закарстовування та самоізоляції легкорозчинних солей з приповерхневих соляно-глинистих відкладів хвостосховищ і солевідвалів калійних родовищ Передкарпаття // Мінерал. зб. Львів. ун-ту. — 2010. — № 60, вип. 2. — С. 136—147.
4. Дяків В., Цар Х. Онтогенічні особливості мінеральних новоутворень мірабіліту з вторинної ропи та динаміка самоізоляції хвостосховищ і солевідвалів калійних родовищ Передкарпаття // Тез. доп. наук. конф. до 65-річчя геол. ф-ту ЛНУ ім. І. Франка "Стан і перспективи сучасної геологічної освіти та науки" (Львів, 13—15 жовт. 2010 р.). — Львів, 2010. — С. 72—73.
5. Крижанівський Є.І., Кузьменко Е.Д., Палійчук М.В., Бараненко Б.Т. Техногенна ситуація в районі Калузького промислового вузла // Наук. вісн. Івано-Франків. нац. техн. ун-ту нафти та газу. — 2008. — № 2. — С. 3—9.
6. Лазаренко Є.К. Курс мінералогії. — К.: Вища шк., 1970. — 599 с.
7. Рудько Г.І., Шкіца Л.Є. Техногенно-екологічна безпека солевидобувних гірничопромислових комплексів Передкарпаття // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. — 2001. — № 5—6. — С. 68—71.
8. Цар Х. Джерела засолення поверхневих і ґрунтових вод в зоні впливу калійних родовищ Передкарпаття та мінералогічні індикатори їх локалізації // Матеріали Третьої міжнар. наук.-практ. конф. "Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування". — 2010. — С. 44—48.
9. Цар Х., Дяків В. Мінеральні новоутворення мірабіліту як індикатори локалізації джерел засолення природних вод в зонах впливу калійних родовищ Передкарпаття // Матеріали 9-ї Міжнарод. наук.-практ. конф. "Ресурси природних вод Карпатського регіону". — Львів, 2010. — С. 101—105.
10. Цар Х., Кицмур І.І., Дяків В.О. Закономірності поширення, гідрохімічні та мінералогічні індикатори засолення природних вод в зоні впливу калійних родовищ Передкарпаття // Матеріали 10-ї Міжнарод. наук.-практ. конф. "Ресурси природних вод Карпатського регіону". — Львів, 2011. — С. 119—123.
11. Flatt R.J. Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated // J. Cryst. Growth. — 2002. — 242. — P. 435—454.
12. Orti F., Gundogan I., Helvacı C. Sodium sulphate deposits of Neogene the Kirmir Formation, Beypazari Basin, Turkey // Sediment. Geol. — 2002. — 146. — P. 305—332.
13. Rodriguez-Navarro C., Doehne E., Sebastian E. How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials // Cem. and Concr. Res. — 2000. — 30. — P. 1527—1534.
14. Tanji K.K., Ong C.G.H., Dahlgren R.A., Herbel M.J. Salt deposits in evaporation ponds: an environmental hazard // Calif. Agr. — 46, No 6. — P. 18—21.

Надійшла 25.01.2012

В.И. Павлишин, В.А. Дякив, К.М. Цар, И.И. Кыцмур

#### ОНТОГЕНИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МИРАБИЛИТ-ТЕНАРИТОВЫХ АГРЕГАТОВ ИЗ РАССОЛОВ КАЛИЙНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРЕДКАРПАТЯ

Проведено исследование минеральных новообразований мирабилита и тенардита из вторичной рапы Стебницького и Калуш-Голинского месторождений калийных солей. Установлены закономерности зарождения, роста, перекристаллизации, плавления и растворения мирабилита. Трансформация мирабилита в тенардит свидетельствует о дегидратации минеральных новообразований сульфата натрия и увеличении количества солей, выносимых в грунтовые и поверхностные воды. Доказано, что участки кристаллизации мирабилита служат визуально легко определяемыми маркерами и индикаторами зон повышенной фильтрации рассолов, а их онтогенические характеристики позволяют достаточно точно определять режимы истоков рассолов, из которых происходит кристаллизация. Основные источники загрязнения природных вод в зоне влияния калийных месторождений Предкарпатя — это солеотвалы и хвостохранилища. На этих объектах наблюдается стойкая инфильтрация атмосферных осадков из склонов солеотвалов в виде стоков с большим содержанием солей и прогрессирующая фильтрация рапы сквозь толщу дамб хвостохранилищ. При соответствующих условиях происходит техногенное минералообразование — сезонная кристаллизация агрегатов мирабилита на участках истоков в зимне-весенний период. Исследование минераль-



ных новообразований мирабилита и тенардита позволяет изучать динамику засоления подземных и поверхностных вод.

*V.I. Pavlyshyn, V.O. Dyakiv, K.M. Tsar, I.I. Kytsmur*

THE ONTOGENIC REGULARITY  
OF THE CRYSTALLIZATION OF MIRABILITE-  
THENARDITE AGGREGATES  
FROM BRINE OF POTASSIUM DEPOSITS  
OF THE PRECARPATHIAN REGION

Investigational of mineral new formations of mirabilite and thenardite from the secondary brine of potassium deposits of the Precarpathian region. Conformities are set to reasons of origin, height, recrystallization, melting and dissolution of mirabilite. Transformation of mirabilite in thenardite testifies to dehydration of mineral new formations of sulfate of natrium and increase of amount of

salts that dart out in to ground and superficial water. It is well-proven that areas of crystallization of mirabilite are markers and indicators of zones of the increased filtration of brine, that easily by sight is determined, and their allow ontogenesis it is enough exactly to determine the modes of sources of brine, from that there is crystallization. One of the principal sources of pollution in natural waters in the zone of influence of potassium deposits Precarpathian basin — the technical reservoir which has been left after the exploitation of potassium deposits. In the process of infiltration from technical reservoirs has been accumulated mirabilite of the mineral new-formation. Accumulation of mirabilite imply several conditions: a regular and not-too-high input of external water with the possibility of evacuation of more soluble brines and low temperatures in winter. The investigation mirabilite and thenardite of the mineral new-formation will allows to learn dynamics of growth of concentration of salts in underground and superficial waters.