

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В СОЛЯНЫХ ОЗЕРАХ КРЫМА (НА ПРИМЕРЕ ОЗЕР ЕВПАТОРИЙСКОЙ ГРУППЫ)

© 2025 г. Д. чл. М. В. Чарыкова^{1,*}, Е. П. Каюкова¹, В. И. Васенко², А. М. Бессонова¹,
О. Е. Решетникова¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9,
Санкт-Петербург, 199034, Россия

² Крымская гидрогеологическая режимно-эксплуатационная станция, Курортная ул., 4,
Саки, 296500, Россия

* e-mail: m-char@yandex.ru

Поступила в редакцию: 06.03.2025

После доработки: 06.03.2025

Принята к публикации: 16.04.2025

Приведены данные о химическом составе поверхностных и поровых рассолов 10 соляных озер Крымского полуострова, относящихся к Евпаторийской группе. С помощью метода термодинамического моделирования рассчитаны индексы насыщенности по карбонатам кальция и магния, гипсу и галиту, установлена их зависимость от общей минерализации рассолов. Согласно результатам моделирования и с учетом особенностей химического состава рассолов, в наименее соленных озерах (Богайлы, Мойнакское, Ойбургское) наиболее вероятно осаждение кальцита и гипса, а в наиболее соленных озерах (Сасык-Сиваш, Аирчи, Галгасское, Терекли) – кальцита, арагонита, доломита, магнезита, гипса и галита. Для озер Сакское, Аджи-Байчи, Конрадское характерно промежуточное положение по солености рассолов и набору минералов, осаждение которых возможно из поверхностных и поровых рассолов.

Ключевые слова: соляные озера, Крым, Евпаторийская группа, термодинамическое моделирование, индекс насыщенности, гипс, галит, кальцит, арагонит, доломит, магнезит

DOI: 10.31857/S0869605525030012

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию процессов минералообразования в современных эвапоритовых бассейнах посвящено огромное количество публикаций. Работы до 80-х гг. XX в. обобщены в монографии П. Сонненфельда (1988), в которой освещены геологические и физико-химические аспекты формирования эвапоритов как морского, так и континентального генезиса. Детальный обзор Д. М. Деокампо и Б. Ф. Джонса (2014) характеризует геохимические особенности соляных озер и закономерности эвапоритовой эволюции рассолов. Эти же вопросы рассматриваются в многочисленных статьях, посвященных конкретным объектам России (Борзенко, 2020; Гаськова и др., 2017), Казахстана (Boros et al., 2017), Монголии (Шварцев и др., 2014), Китая (Zheng, Liu, 2009; Guo et al., 2019), США (Jones et al., 2009; Deocampo, Jones), Австралии (Bowen, Benison, 2009), Ирана (Alipour, 2006), Кении и Танзании (Getenet et al., 2022), Израиля

(Hamdani, 2018), Эфиопии (Melese, Debella, 2023) и многих других работах. Статья (Harvie et al., 1980) положила начало применению термодинамических расчетов для количественного моделирования процессов образования солевых минералов в эвапоритовых бассейнах, которое в дальнейшем получило широкое распространение. В работе (Кривовичев, Чарыкова, 2016) проведен сравнительный анализ распределения минеральных видов по различным системам в эвапоритах.

Что касается соляных озер Крыма, то для них изучение физико-химических процессов, происходящих в озерной рапе Крыма и вызывающих осаждение солей, связано, прежде всего, с именами Н. С. Курнакова и его сотрудников (С. Ф. Жемчужного, В. И. Николаева, В. П. Ильинского и др.). Итогом этих исследований стала монография «Соляные озера Крыма» (1936). Результаты работ первой половины и середины XX в. обобщены в монографии А. М. Понизовского «Соляные ресурсы Крыма» (1965). Со времени издания этой монографии прошло 60 лет, за которые многие озера претерпели значительные изменения гидрохимического режима. Однако фундаментальных комплексных исследований Крымских соляных озер геохимической и физико-химической направленности, равных по масштабу работам середины прошлого века, не проводилось. Современные работы, посвященные соляным озерам, чаще всего связаны с их использованием в бальнеологии и с оценкой экологического состояния — например, (Ковригина, Немировский, 1999; Пасынков и др., 2014; Попов и др., 2015; Котова и др., 2017; Руднева и др., 2020; Гидроминеральные... 2024).

Целью нашей работы является термодинамический анализ процессов минералообразования из поверхностных и поровых рассолов ряда озер, расположенных в западной части Крыма. В основу расчетов положены данные комплексного опробования, проведенного в 2016 г. Крымской гидрогеологической режимно-эксплуатационной станцией (г. Саки).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Евпаторийская группа соляных озер расположена в западной части равнинного Крыма на берегу Каламитского залива Черного моря. В нее входят 15 озер (рис. 1). Объектами исследования являются 10 из них, для которых в 2016 г. было проведено комплексное гидрохимическое опробование поверхностной рапы и поровых рассолов (грязевого отжима). Это самое большое в Крыму соляное озеро Сасык-Сиваш, озера Сакское, Ойбургское, Мойнакское, Конрадское, а также мелкие озера Аджи-Байчи, Аирчи, Галгасское, Терекли и Богайлы.

Озера Евпаторийской группы являются водоемами морского происхождения. От моря они отделены песчано-гравистыми с примесью битой ракушки пересыпями. Под поверхностной рапой обычно расположена гипсовая и известняковая корка толщиной 0.5–2.5 см, под которой находится черный ил. Ниже залегают серые илы. В Сакском озере в толще илов обнаружена линза погребенной каменной соли, мощностью более 3.5 м (Понизовский, 1965; Гидроминеральные... 2024).

С Евпаторийскими озерами связана история развития соляной, химической промышленности и бальнеологии в Крыму. В 1827 г. на берегу Сакского озера была открыта первая грязелечебница, и тем самым положено начало применения рапы и иловых отложений в лечебных целях. Здесь же впервые в России в конце XIX в. были построены бассейны для испарения рассолов и добычи поваренной соли, а в 1916 г. из рассолов Сакского озера началось производство брома (Понизовский, 1965). В настоящее время озеро Сасык-Сиваш используется в промышленных целях, а Сакское озеро — для грязелечения.



Рис. 1. Евпаторийская группа соляных озер Крыма.

1 — Ойбургское, 2 — Аджи-Байчи, 3 — Аирчи, 4 — Галгасское, 5 — Круглое, 6 — Конрадское. 7 — Терекли, 8 — Большое Ялы-Мойнакское, 9 — Малое Ялы-Мойнакское, 10 — Малое Отар-Мойнакское, 11 — Мойнакское, 12 — Сасык-Сиваш, 13 — Сакское, 14 — Кызыл Яр, 15 — Богайлы. Озеро Сасык-Сиваш разделено дамбой на пресную и соленую часть, в работе рассматривается только соленая часть. Озеро Кызыл-Яр в настоящее время трансформировалось в пресноводный водоем и в работе не рассматривается.

Fig. 1. The Evpatoria group of salt lakes in Crimea.

1 — Oiburgskoye, 2 — Aji-Baychi, 3 — Archi, 4 — Galgasskoye, 5 — Krugloye, 6 — Konradskoe. 7 — Terekli, 8 — Bolshoe Yaly-Moynakskoye, 9 — Maloe Yaly-Moynakskoye, 10 — Maloe Otar-Moynakskoye, 11 — Moynakskoye, 12 — Sasyk-Sivash, 13 — Sakskoye, 14 — Kyzyl Yar, 1 — Bogaili. The lake Sasyk-Sivash is divided by a dam into a fresh and salty part, only the salty part is considered in this work. The lake Kyzyl-Yar has now been transformed into a freshwater reservoir and is not being considered in this work.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исходными данными для гидрохимической характеристики соляных озер послужили результаты химико-аналитических работ, выполненных в Центральной испытательной лаборатории Крымской гидрогеологической режимно-эксплуатационной станции (г. Саки). Наиболее полное опробование проводилось в августе–октябре 2016 г., и именно эти данные являются фактической основой настоящей работы. Анализировались как пробы поверхностных рассолов, так и поровые воды (грязевой отжим).

Аналитические работы выполнялись по стандартным методикам. Ионы кальция, магния, хлорид-, карбонат- и гидрокарбонат-ионы определяли объемным (титrimетрическим) методом, сухой остаток и сульфат-ион — гравиметрическим методом. Сумму $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ находили расчетным путем по разнице суммы концентраций анионов в мг-экв/л и жесткости. pH измеряли с помощью иономера И-160 МИ.

Термодинамическое моделирование выполняли с использованием программного комплекса Geochemist's Workbench (GWB9) с подключением базы исходных термодинамических данных thermohmw, которая использует для расчета коэффициентов активности компонентов раствора уравнения Питцера. Основные принципы

и алгоритм такого моделирования, отличительной чертой которого является расчет избыточных термодинамических функций компонентов концентрированных растворов, изложены в многочисленных работах — например, (Harvie, 1980; Чарыкова, Чарыков, 2003; Шварцев, 2005; Bethke, 2008; Nordstrom, 2014). База данных thermohmw содержит параметры уравнений Питцера и термодинамические потенциалы твердых фаз, найденные авторами работ (Harvie et al., 1982, 1984, 1988).

По сравнению с традиционным построением диаграмм растворимости метод компьютерного термодинамического моделирования обладает рядом преимуществ. Прежде всего, он дает возможность рассчитывать диаграммы растворимости при любой температуре из исследованного диапазона, в то время как литературные данные существуют лишь для отдельных температур, причем зачастую они носят фрагментарный характер и не дают возможности построить диаграмму полностью. Кроме того, диаграммы растворимости систем с числом компонентов больше четырех являются трех- и более мерными, и в связи с этим их изображение на плоскости требует ряда упрощений, что крайне затрудняет или делает вообще невозможными графические построения и расчеты с использованием этих диаграмм. Компьютерные методы моделирования не имеют подобных ограничений числа компонентов и позволяют выбирать в качестве модельных водно-солевые системы, которые по своему составу наилучшим образом соответствуют реальным природным или технологическим растворам. В нашем случае это система Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} — H_2O .

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты химического анализа поверхностных и поровых рассолов 10 озер Евпаторийской группы представлены в табл. 1. Приведены содержания главных ионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-}), которые определяют химический тип рассолов и возможность кристаллизации основных эвапоритовых минералов.

На рис. 2 наглядно представлены данные об общей минерализации (сумме солей) поверхностных и поровых рассолов исследуемых озер. Видно, что они достаточно близки между собой. Некоторые расхождения наблюдаются, главным образом, для озер с наиболее концентрированными рассолами, причем сумма солей оказывается больше именно в поверхностных рассолах.

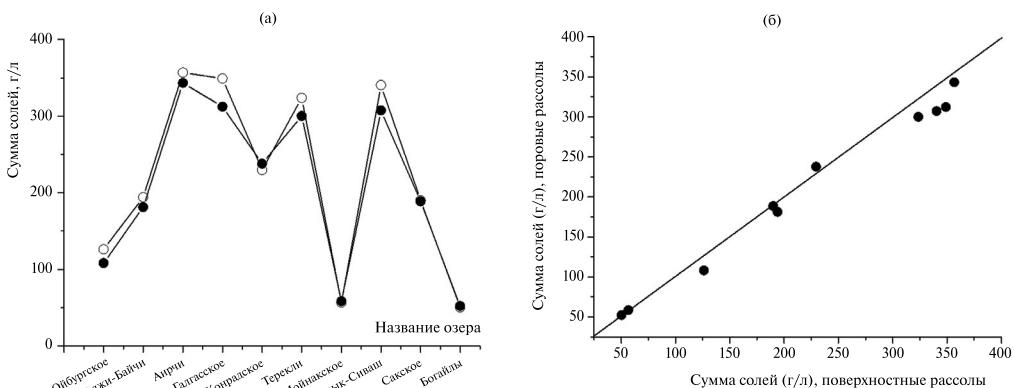


Рис. 2. Общая минерализация поверхностных и поровых рассолов озер Евпаторийской группы (полые кружки — поверхностные рассолы, залитые кружки — поровые рассолы).

Fig. 2. Total salinity of surface and pore brines of lakes of the Yevpatoria group (hollow circles — surface brines, filled circles — pore brines).

Таблица 1. Химический состав поверхностных и поровых рассолов озер Евпаторийской группы (г/л)
Table 1. Chemical composition of surface and pore brines of the Yevpatoria group lakes (g/L)

Озеро	Поверхностные рассолы						Поровые рассолы										
	Na ⁺ +K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	pH	Сумма солей	Na ⁺ +K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	pH	Сумма солей	
Ойбургское	39.29	4.67	1.32	67.65	11.73	0.19	7.67	126.2	31.43	4.72	1.44	58.09	8.42	0.09	0.43	7.89	108.2
Аджи-Байчи	58.87	9.0	0.7	99.0	25.47	0.42	7.72	194.0	54.31	8.29	0.76	90.96	23.98	0.12	0.49	7.65	181.2
Аирчи	106.58	17.66	0.35	185.75	40.34	0.93	7.61	356.8	106.52	12.31	0.56	178.9	29.7		0.49	7.23	328.5
Галгасское	101.68	19.43	0.45	175.81	50.45	1.34	7.66	349.0	100.12	13.30	0.32	169.7	31.5		0.79	7.28	312.5
Конрадское	71.73	11.46	0.55	127.65	22.83	0.44	7.74	229.6	73.04	10.34	0.6	126.12	23.38	—	0.37	7.5	237.8
Терекли	103.96	11.65	0.44	166.64	37.75	0.79	7.78	323.6	90.70	14.41	0.3	161.29	27.39		0.98	7.2	300.0
Мойнакское	16.44	2.1	0.9	26.08	9.15	0.31	7.97	56.65	16.63	2.38	0.98	26.94	9.37		0.92	7.95	58.5
Сасык-Сиваш (соленая часть)	102.32	17.81	0.3	189.57	27.17	0.38	7.40	340.4	95.07	14.74	0.56	172.75	23.34	0.15	0.34	7.49	307.2
Сакское	57.97	8.68	0.92	103.76	18.99	0.3	7.90	190.0	57.95	9.0	0.9	103.19	16.65	—	0.43	7.52	191.1
Богайлы	12.14	3.21	1.02	21.02	11.81	0.26	8.20	50.4	12.38	3.48	0.92	22.17	11.31	—	0.66	7.95	52.2

Согласно классификации Курнакова—Валяшко (Валяшко, 1962), озера Евпаторийской группы относятся к сульфатному типу, сульфатно-магниевому подтипу. На рис. 3 представлена диаграмма растворимости четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} — H_2O при 25°C , с помощью которой обычно наглядно изображают состав рассолов сульфатного типа и моделируют протекающие в них процессы эвапоритовой седиментации. На диаграмму нанесены figurативные точки поверхностных и поровых вод озер, представленных в табл. 1. Видно, что все они лежат в поле кристаллизации галита, за исключением озера Богайлы — для него figurативные точки попадают на стабильной диаграмме в поле кристаллизации блёдита $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Однако, как известно (Курнаков, Николаев, 1938; Валяшко, 1962), в природных условиях часто реализуется метастабильное равновесие, при котором блёдит не образуется, — эти равновесия показаны на рис. 3 пунктирными линиями. В случае метастабильных равновесий figurative точки вод всех озер лежат в поле кристаллизации галита. Это означает, что при их испарении первой хорошо растворимой солью, которая выпадает в осадок, является галит.

Как уже было сказано, графическое изображение диаграмм фазовых равновесий ограничивает число компонентов системы, являющейся физико-химической

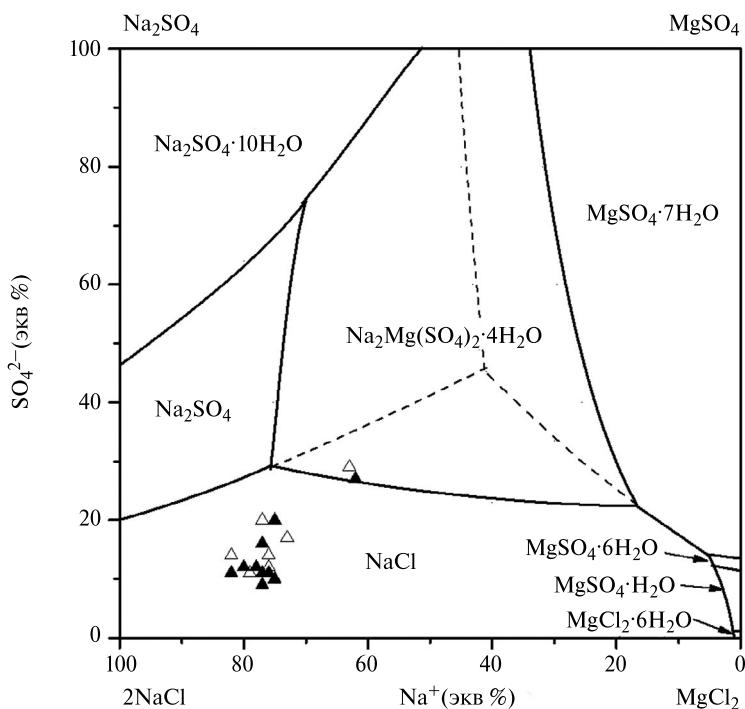


Рис. 3. Фигуративные точки озер Евпаторийской группы на диаграмме растворимости четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} — H_2O и при 25°C .

Полые треугольники — поверхностные рассолы, залитые треугольники — поровые рассолы Сплошные линии отвечают стабильным равновесиям, пунктирные — метастабильным. Диаграмма построена по данным (Справочник... 1975).

Fig. 3. Figurative points of the lakes of the Yevpatoria group on the solubility diagram of the four-component system Na^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} — H_2O and at 25°C .

Hollow triangles are surface brines, filled triangles are pore brines, solid lines correspond to stable equilibria, dotted lines correspond to metastable ones. The diagram is based on the (Handbook... 1975) data.

моделью рассолов. В частности, система $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ не учитывает присутствие ионов $\text{Ca}^{2+}, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}$ и, таким образом, мы не можем с помощью этой диаграммы оценить возможность кристаллизации гипса, кальцита и других кальцийсодержащих или карбонатных солей. Сделать это позволяет физико-химическое компьютерное моделирование, при котором в рамках системы $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ оценивается степень насыщенности рассолов по всем солям, кристаллизация которых возможна в данной системе.

Количественной характеристикой степени насыщенности является индекс насыщенности (SI), под которым понимается следующая величина:

$$SI = \lg \left[\frac{a_M^{v_M} a_X^{v_X}}{\text{ПР}_{MX}} \right]^{1/(v_M + v_X)},$$

где M — катион, X — анион, a_M и a_X — активности катиона и аниона, v_M и v_X — числа ионов M и X в формуле электролита MX , а ПР_{MX} — величина его произведения растворимости. Если $SI > 0$, произведение активностей ионов в растворе (в соответствующих степенях) превышает произведение растворимости, и раствор является пересыщенным. Значение $SI < 0$ означает, что раствор не насыщен, а $SI = 0$ отвечает равновесию раствора с данной твердой фазой.

Индексы насыщенности поверхностных и поровых рассолов различных озер представлены на рис. 4—7. Они рассчитаны по всем солям, включенными в базу данных термодинамического моделирования, кристаллизация которых возможна при данном составе раствора — в случае рассматриваемой системы их 34. Однако на рисунках приведены величины SI лишь для тех минералов, осаждение которых является наиболее вероятным. Это прежде всего галит, в поле кристаллизации которого попадают фигуративные точки большинства озер, а также гипс и малорастворимые карбонаты: кальцит, арагонит, доломит, магнезит. Как следует из рис. 3, фигуративные точки вод озера Богайлы, принадлежащие полю кристаллизации блёдита, но по нему эти воды очень далеки от насыщения — индекс насыщенности составляет -4.3 как для поверхностных, так и для поровых вод.

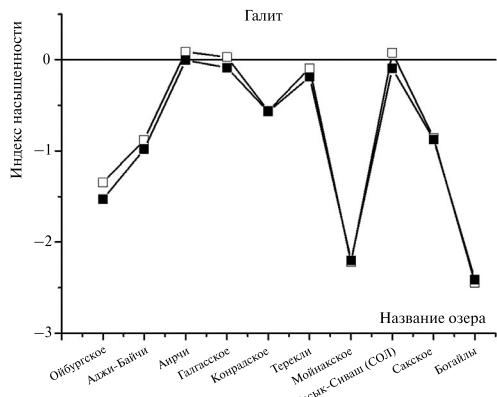


Рис. 4. Оценка насыщенности по галиту: полые квадраты — поверхностные рассолы, залитые квадраты — поровые рассолы.

Fig. 4. Halite saturation estimation: hollow squares — surface brines, filled squares — pore brines.

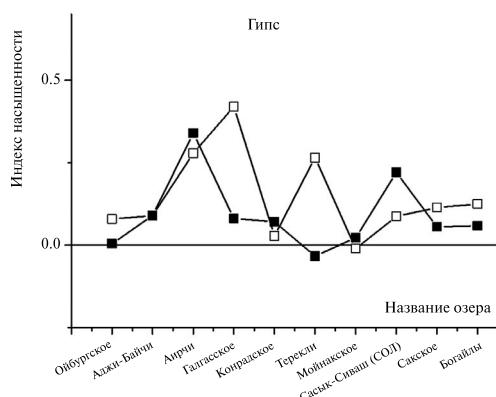


Рис. 5. Оценка насыщенности по гипсу: полые квадраты — поверхностные рассолы, залитые квадраты — поровые рассолы.

Fig. 5. Gypsum saturation estimation: hollow squares — surface brines, filled squares — pore brines.

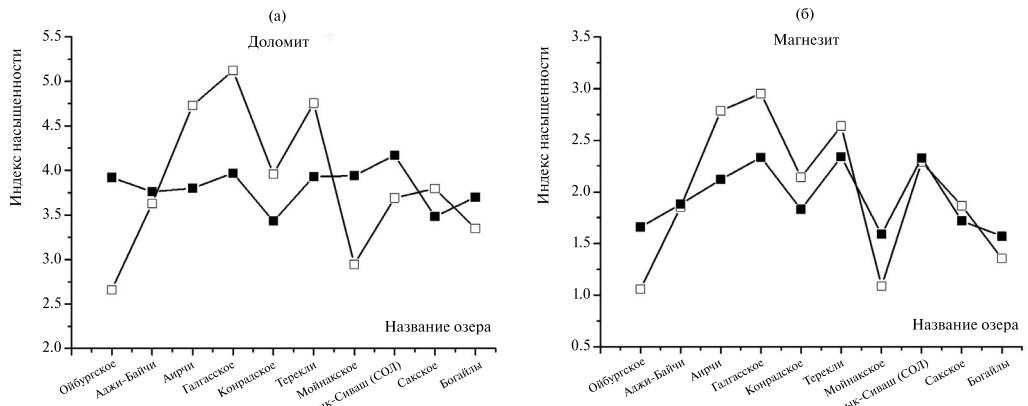


Рис. 6. Оценка насыщенности по доломиту и магнезиту: полые квадраты — поверхностные рассолы, залитые квадраты — поровые рассолы.

Fig. 6. Dolomite and magnesite saturation estimation: hollow squares — surface brines, filled squares — pore brines.

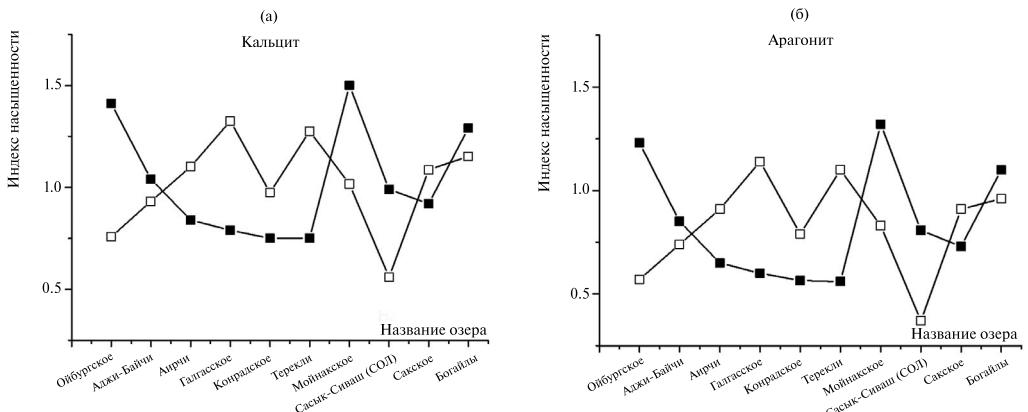


Рис. 7. Оценка насыщенности по кальциту и арагониту: полые квадраты — поверхностные рассолы, залитые квадраты — поровые рассолы.

Fig. 7. Calcite and aragonite saturation estimation: hollow squares — surface brines, filled squares — pore brines.

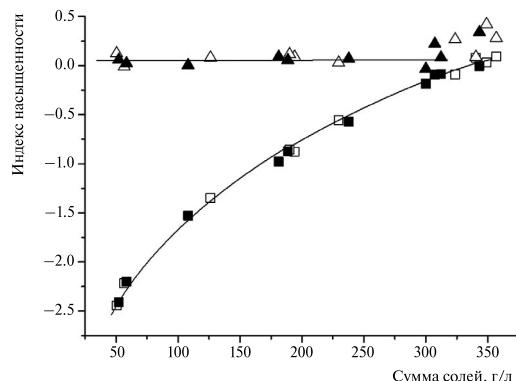


Рис. 8. Оценка насыщенности по гипсу (треугольники) и галиту (квадраты): полые — поверхностные рассолы, залитые — поровые рассолы.

Fig. 8. Saturation estimation for gypsum (triangles) and halite (squares): hollow — surface brines, filled — pore brines.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Положительные (хотя и очень близкие к нулю) индексы насыщенности по галиту ожидаются в наиболее соленых озерах — Аирчи, Галгасском, в соленой части озера Сасык-Сиваш (рис. 4). Очень близкое к нулю значение SI получено и для озера Терекли, т. е. и здесь рапа близка к равновесию с NaCl . Отметим, что чуть большие индексы в этом случае характерны для поверхностных рассолов (по сравнению с поровыми).

Более разнообразная картина наблюдается по результатам оценки насыщенности по гипсу (рис. 5). Наибольшее пересыщение характерно для тех же наиболее высокоминерализованных вод озер Аирчи, Галгасское, Терекли и Сасык-Сиваш, но в случае озер Галгасское и Терекли в большей степени пересыщены поверхностные рассолы, а в случае озер Аирчи и Сасык-Сиваш — поровые.

Наибольшие индексы пересыщения для всех озер наблюдаются по магнийсодержащим карбонатам — доломиту и магнезиту (рис. 6). Максимальные значения этих индексов характерны для поверхностных рассолов озер Аирчи, Галгасское, Терекли. По сравнению с доломитом и магнезитом диапазон изменения индексов насыщенности по карбонатам кальция (рис. 7) заметно меньше, причем здесь наибольшее пересыщение характерно для поровых рассолов озер Ойбургское и Мойнакское.

Рассмотрим зависимость степени пересыщения рассолов от их общей минерализации. На рис. 8 представлена эта зависимость для гипса и галита. Видно, что индексы насыщенности по галиту монотонно возрастают с ростом суммы солей в рассоле, а для гипса сохраняют примерно одинаковые, чуть большие нуля, значения примерно до концентрации солей около 300 г/л. После этого индексы насыщенности по гипсу возрастают. Описанные закономерности одинаковы как для поверхностных, так и для поровых рассолов.

Отметим, что, в отличие от карбонатов кальция и магния, для гипса характерны близкие к нулю или невысокие положительные индексы насыщенности, что говорит о склонности гипса к стабильным, а не метастабильным равновесиям, когда уже при небольшом пересыщении соль из раствора переходит в твердую фазу. Еще в большей степени это свойство выражено в случае хорошо растворимых солей — в данном случае для галита. На рис. 4 и 8 мы не видим для него заметных положительных значений индекса насыщенности — при малейшем пересыщении образуется осадок галита, и пересыщение снимается.

Аналогичная зависимость степени пересыщения озерных рассолов по малорасторимым карбонатам кальция и магния представлена на рис. 9 и 10. Точки на нем не подчинены какой-либо однозначной закономерности, но можно заметить следующую особенность. Для наименее концентрированных рассолов (примерно до 125 г/л) наибольшее пересыщение характерно для поровых рассолов, а для наиболее концентрированных (минерализация более 300 г/л), наоборот — для большинства озер выше индексы в случае поверхностных рассолов. Наименее минерализованные — это озера Богайлы, Мойнакское, Ойбургское, а наиболее минерализованные — Аирчи, Галгасское, Терекли, Сасык-Сиваш. Остальные озера (Аджи-Байчи, Конрадское, Сакское) занимают промежуточное положение — пересыщение по доломиту и магнезиту примерно одинаково как для поровых, так и для поверхностных рассолов.

Интересным является вопрос о том, какие именно из карбонатов и в какой последовательности будут осаждаться, если пересыщение наблюдается по нескольким из них. Алгоритм термодинамического моделирования, заложенный в программном комплексе *Geochemist's Workbench*, заключается, как уже говорилось, в расчете активностей ионов в растворе и сравнении произведений a_M и a_X в соответствующих степенях с произведениями растворимости всех фаз, кристаллизация которых возможна при данном составе раствора. Таким образом, полученные результаты не дают ответа на вопрос, в какой последовательности будут кристаллизоваться карбонаты

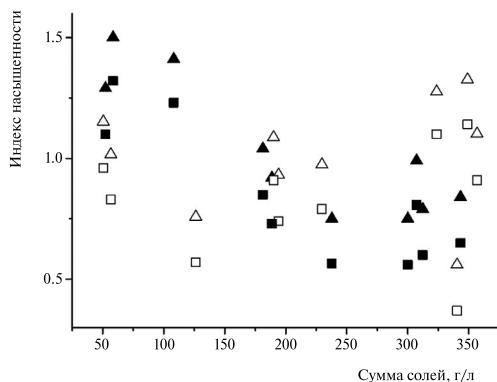


Рис. 9. Оценка насыщенности по кальциту (треугольники) и арагониту (квадраты): полые — поверхностные рассолы, залитые — поровые рассолы.

Fig. 9. Saturation estimation for calcite (triangles) and aragonite (squares): hollow — surface brines, filled — pore brines.

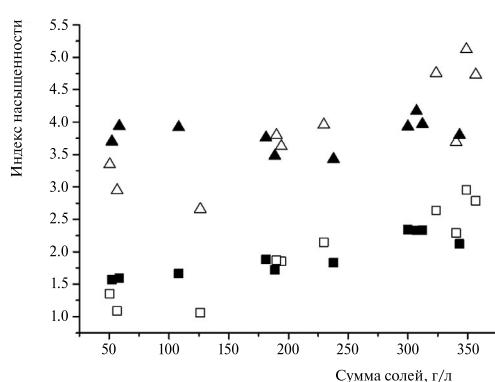


Рис. 10. Оценка насыщенности по доломиту (треугольники) и магнезиту (квадраты): полые — поверхностные рассолы, залитые — поровые рассолы.

Fig. 10. Saturation estimation for dolomite (triangles) and magnesite (squares): hollow — surface brines, filled — pore brines.

кальция и магния. Как указывают авторы ряда работ (например, Jones et al., 2009; Deocampo, Jones, 2014), образование конкретных минералов и их последовательность зависят от молярного соотношения ионов магния и кальция в рассоле, при этом определенные корректизы вносят осаждение Mg в виде силикатных минералов. В результате осаждения кальцита отношение Ca/Mg в озерных водах снижается, в интервале $2 < \text{Mg/Ca} < 7$, кристаллизуется магнезиальный кальцит, а при $\text{Mg/Ca} > 12$ начинается осаждение арагонита. Что касается карбонатов магния, то кристаллизация доломита возможна при $\text{Mg/Ca} > 7$, а осаждение магнезита — при $\text{Mg/Ca} > 40$. На рис. 11 можно видеть, как изменяется соотношение Mg/Ca для поверхностных и поровых рассолов Евпаторийских озер в зависимости от общей минерализации. Для наименее концентрированных рассолов (примерно до 125 г/л) молярное отношение Mg/Ca сохраняет примерно одинаковое значение, меньшее 7, что говорит

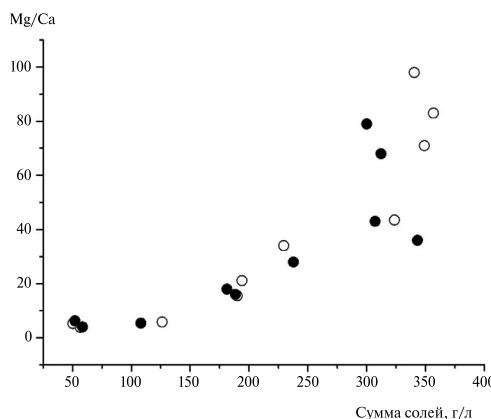


Рис. 11. Зависимость молярного отношения Mg/Ca от суммы солей: полые кружки — поверхностные рассолы, залитые кружки — поровые рассолы.

Fig. 11. Dependence of the molar ratio Mg/Ca on the salinity: hollow circles — surface brines, filled circles — pore brines.

о преимущественном образовании кальцита (в том числе магнийсодержащего), причем большее пересыщение характерно для поровых рассолов. Для наиболее концентрированных рассолов (минерализация более 300 г/л), где выше индексы насыщения для поверхностных рассолов, соотношение Mg/Ca демонстрирует резкий рост и достигает значений, больших 40, что говорит о возможной кристаллизации магнезита. В рассолах, которые занимают промежуточное положение, $12 < \text{Mg/Ca} < 40$. Это означает возможность осаждения арагонита и доломита.

Отметим: рассчитанные положительные индексы насыщенности означают, что в озере возможно осаждение соответствующих солей, в результате чего будет достигнуто стабильное термодинамическое равновесие. При этом пересыщение является необходимым, но недостаточным условием для образования осадка. Часто реализуется метастабильное равновесие, когда пересыщение может быть весьма устойчивым и не приводить к образованию твердой фазы, и это относится прежде всего к карбонатам кальция и магния (Берг, Борисова, 1960; Сонненфельд, 1988).

Еще один вопрос связан с возможностью осаждения из рассолов не только гипса, но и ангидрита — согласно результатам термодинамического расчета, для ряда озер наблюдается пересыщение или близость к насыщению по обоим сульфатам кальция. Экспериментальному определению границ устойчивости гипса и ангидрита в равновесии с растворами посвящены многочисленные физико-химические работы (Вант Гофф, 1936; Здановский, Власов, 1968, 1971; Мельникова и др., 1971, 1977; Harvie et al., 1982). Результаты этих работ свидетельствуют о том, что $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является даже заведомо за границей области его стабильности чрезвычайно устойчивой твердой фазой, которая переходит в ангидрит с огромным трудом — составы, отвечающие равновесию раствора с твердым CaSO_4 удавалось получить лишь в случае добавления его к исходному раствору. Подводя итог экспериментальным исследованиям, авторы работы (Мельникова и др., 1977) констатируют, что прямая кристаллизация ангидрита из рассолов современных соляных озер невозможна даже в области его термодинамической стабильности. Формирование же отложений ангидрита, по всей видимости, происходило из первоначально накопленного гипса путем его длительного превращения «в период озерного диагенеза» (Валишко, 1962, с. 173) при соблюдении определенных условий (размеры солеродных бассейнов, температурный режим, концентрация поровых рассолов).

Полученные в результате термодинамического моделирования закономерности процессов минералообразования из поверхностных и поровых рассолов в исследованных соляных озерах обобщены в табл. 2.

Таблица 2. Особенности минералообразования в различных озерах (результаты моделирования)
Table 2. Features of mineral formation in various lakes (results of modeling)

Озера	Минерализация рассолов (г/л)	Молярное отношение Mg/Ca	Минералы, образование которых возможно в результате пересыщения рассолов
Богайлы, Мойнакское, Ойбургское	≤ 125	< 7	Кальцит, гипс большее пересыщение характерно для по- ровых рассолов
Аджи-Байчи, Конрадское, Сакское	От 125 до 300	От 12 до 40	Кальцит, арагонит, доломит, гипс близкое пересыщение для поверхностных и поровых рассолов
Сасык-Сиваш, Аирчи, Галгас- ское Терекли	> 300	> 40	Кальцит, арагонит, доломит, магнезит, гипс, галит большее пересыщение характерно для по- верхностных рассолов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью термодинамического моделирования проведена оценка степени насыщенности относительно эвапоритовых минералов поверхностных и поровых рассолов десяти озер Крымского полуострова, принадлежащих к Евпаторийской группе. Полученные результаты позволяют теоретически обосновать для каждого озера вероятность осаждения кальцита, арагонита, доломита, магнезита, гипса и галита.

К сожалению, мы не располагаем экспериментальными данными о детальном минеральном составе донных осадков рассматриваемых озер, чтобы можно было проверить результаты, полученные путем термодинамических расчетов. В монографии А. М. Понизовского (1965) сказано лишь о гипсовой и известняковой корке, под которой залегают черный и серые илы. Авторы работы (Попов и др., 2015), посвященной изучению толщи илов Сакского озера, отмечают присутствие в них гипса, карбоната кальция и карбоната магния. При этом иловая толща покрыта гипсовой коркой.

Отбор проб донных отложений различных соляных озер и детальное определение их минерального состава является следующим этапом наших исследований соляных озер Крыма.

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 25-27-00167).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Берг Л. Г., Борисова Л. А. Изотермы 25 °C растворимости тройных систем Mg^{2+} , $Ca^{2+} // CO_3^{2-}$ — H_2O ; $Na^+, Ca^{2+} // CO_3^{2-}$ — H_2O и $Na^+, Mg^{2+} // CO_3^{2-}$ — $H_2O //$ Журн. неорг. химии. 1960. Т. 5. № 6. С. 1283—1286.*
- Борзенко С. В. Основные условия формирования химического состава вод соленых и солоноватых озер Восточного Забайкалья // Геохимия. 2020. Т. 65. № 12. С. 1212—1230.*
- Валяшко М. Г. Закономерности формирования месторождений солей. М.: МГУ, 1962. 398 с.*
- Вант Гофф Я. Г. Океанические соляные отложения / пер. с нем. Л.: Химтeорет, 1936. 345 с.*
- Гаськова О. Л., Страховенко В. Д., Овдина Е. А. Состав рассолов и минеральная зональность донных отложений содовых озер Кулундинской степи (Западная Сибирь) // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 10. С. 1514—1527.*
- Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода—порода / под ред. С. Л. Шварцева. В 5 т. Новосибирск: СО РАН, 2005. Т. 1. 244 с.*
- Гидроминеральные, лечебные и рекреационные ресурсы Крыма / под ред. В. С. Тарасенко, В. И. Васенко. Симферополь: ИТ «АРИАЛ», 2024. 380 с.*
- Здановский А. Б., Власов А. Г. Растворимость различных модификаций сульфата кальция в растворах $H_2SO_4 //$ Журн. неорг. химии. 1968. Т. 13. № 10. С. 2747—2753.*
- Здановский А. Б., Власов А. Г. Границы равновесных взаимных переходов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и $CaSO_4$ в системе $CaSO_4 - H_2SO_4 - H_3PO_4 - H_2O //$ Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. № 1. С. 15—20.*
- Ковригина Н. П., Немировский М. С. Гидрохимическая характеристика вод озера Донузлав по данным 1990—1997 гг. // Экология моря. 1999. Т. 48. С. 10—14.*
- Котова И. К., Котов С. Р., Каюкова Е. П., Мордухай-Болтовская Л. В. Влияние геологических и антропогенных факторов на состав пелоидов современных озер // Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле. 2017. Т. 62. № 2. С. 172—191.*
- Кривовичев В. Г., Чарыкова М. В. Минеральные и физико-химические системы эвапоритов: геохимический и термодинамический аспекты // ЗРМО. 2016. Т. 145. № 2. С. 30—43.*

Курнаков Н. С., Кузнецов В. Г., Дзенс-Литовский А. И., Равич М. И. Соляные озёра Крыма. М.—Л.: АН СССР, 1936. 278 с.

Курнаков Н. С., Николаев В. И. Солнечное испарение морской воды и озерных рассолов // Изв. Ин-та физ.-хим. анализа АН СССР. 1938. Т. 10. С. 333—366.

Мельникова З. М., Мошкина И. А., Колосов А. С. Растворимость гипса и ангидрита в водных растворах CaCl_2 при 25 и 50 °C // Изв. СО АН СССР. 1971. № 14. С. 15—19.

Мельникова З. М., Мошкина И. А., Колосов А. С. Физико-химические исследования условий формирования ангидрита и гипса. Т. 1. Проблемы соленакопления. Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1977. С. 128—134.

Пасынков А. А., Соцкова Л. М. Результаты геоэкологического обследования бальнеологических ресурсов соленых озер и Булганакско-Тарханского грязевулканического поля на керченском полуострове // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2016. № 2. С. 86—92.

Понизовский А. М. Соляные ресурсы Крыма. Симферополь: Крым, 1965. 263 с.

Попов Ю. В., Гулов О. А., Васенко В. И. О строении и составе толщи илов Сакского озера (Крым) // Отечественная геология. 2015. № 3. С. 45—52.

Руднева И. И., Залевская И. Н., Шайды В. Г. и др. Биогенная миграция азота и фосфора в соленных озерах Крыма: сезонные аспекты // Геохимия. 2020. Т. 65. № 10. С. 984—997.

Сонненфельд П. Рассолы и эвaporиты / пер. с англ. М.: Мир, 1988. 480 с.

Справочник по растворимости солевых систем / под ред. А. Д. Пельша. В 2 т. Л.: Химия, 1975. Т. 1, 1070 с.; т. 2, 1063 с.

Чарыкова М. В., Чарыков Н. А. Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седimentации. СПб.: Наука, 2003. 262 с.

Шварцев С. Л., Колпакова М. Н., Исупов В. П., Владимиров А. Г., Ариунбилэг С. Геохимия и формирование состава соленых озер Западной Монголии // Геохимия. 2014. № 5. С. 432—449.

Thermodynamic Analysis of Mineral Formation Conditions in Crimean Salt Lakes (Using the Example of the lakes of the Yevpatoria Group)

M. V. Charykova^{a,*}, E. P. Kayukova^a, V. I. Vasenko^b, A. M. Bessonova^a, O. E. Reshetnikova^a

^a Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

^b Crimean Hydrogeological Operating Station, Saki, Russia

* e-mail: m-char@yandex.ru

Data on the chemical composition of surface and pore brines of 10 salt lakes of the Crimean Peninsula belonging to the Yevpatoria group are presented. Using the method of thermodynamic modeling, saturation indices for calcium and magnesium carbonates, gypsum, and halite were calculated and their dependence on the total salinity of brines was established. According to the modeling results and taking into account the chemical composition of brines, calcite and gypsum deposition is most likely in the least salty lakes (Bogaili, Moynakskoye, and Oiburgskoye ones), and calcite, aragonite, dolomite, magnesite, gypsum, and halite deposition is possible in the saltiest lakes (Sasyk-Sivash, Airchi, Galgasskoye, and Terekli ones). Lakes Sakskoye, Aji-Baychi, and Konradskoye are characterized by an intermediate position in terms of brine salinity and a set of minerals, the deposition of which is possible from surface and pore brines.

Keywords: salt lakes, Crimea, Yevpatoria group, thermodynamic modeling, saturation index, gypsum, halite, calcite, aragonite, dolomite, magnesite

REFERENCES

- Alipour S.* Hydrogeochemistry of seasonal variation of Urmia Salt Lake, Iran. *Saline Systems*. **2006**. Vol. 2. N 9. P. 1–19.
- Berg L. G., Borisova L. A.* Solubility isotherms of 25 °C of ternary systems Mg^{2+} , Ca^{2+} // CO_3^{2-} – H_2O ; Na^+ , Ca^{2+} // CO_3^{2-} – H_2O ; and Na^+ , Mg^{2+} // CO_3^{2-} – H_2O . *Zh. Neorg. Khim.* **1960**. Vol. 5. N 6. P. 1283–1286 (in Russian).
- Bethke C. M.* Geochemical and biogeochemical Reaction Modeling. Cambridge University press, **2008**. 543 p.
- Boros E., Jurecska L., Tatár E., Vörös L., Kolpakova M.* Chemical composition and trophic state of shallow saline steppe lakes in central Asia (North Kazakhstan). *Environmental Monitoring and Assessment*. **2017**. Vol. 189. P. 1–12.
- Borzenko S. V.* Principal Parameters Controlling Water Composition in Saline and Brackish Lakes in Eastern Transbaikalia. *Geochem. Int.* **2020**. Vol. 58. N 12. P. 1356–1373.
- Bowen B. B., Benison K. C.* Geochemical characteristics of naturally acid and alkaline saline lakes in southern Western Australia. *Appl. Geochem.* **2009**. Vol. 24. P. 268–284.
- Charykova M. V., Charykov N. A.* Thermodynamic modeling of evaporite sedimentation processes. Saint Petersburg: Nauka, **2003**. 262 p. (in Russian).
- Deocampo D. M., Jones B. F.* Geochemistry of saline lakes. In: *Treatise on Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier Pergamon. **2014**. Vol. 7. P. 437–469.
- Gas'kova O. L., Strakhovenko V. D., Ovdina E. A.* Composition of brines and mineral zoning of the bottom sediments of soda lakes in the Kulunda steppe (West Siberia). *Russian Geol. Geophys.* **2017**. Vol. 58. N 10. P. 1199–1210.
- Geological evolution and self-organization of the water-rock system.* Ed. by S. L. Shvartzev. In 5 vol. Novosibirsk: Publishing House of the Siberian Branch RAS, **2005**. Vol. 1. 244 p. (in Russian).
- Getenet M., Ot'alora F., Emmerling F., Al-Sabbagh D., García-Ruiz J. M.* Mineral precipitation and hydrochemical evolution through evaporitic processes in soda brine (East African Rift Valley). **2022**. *Chem. Geol.* Vol. 616. P. 121222.
- Guo Y., Zhang Y., Ma, N., Xu J., Zhang T.* Long-term changes in evaporation over Siling Co Lake on the Tibetan Plateau and its impact on recent rapid lake expansion. *Atmos. Res.* **2019**. Vol. 216. P. 141–150.
- Hamdani I., Assouline S., Tanny J., Lensky I. M., Gertman I., Mor Z., Lensky N. G.* Seasonal and diurnal evaporation from a deep hypersaline lake: The Dead Sea as a case study. *J. Hydrol.* **2018**. Vol. 562. P. 155–167.
- Handbook of solubility of salt systems.* Ed. by A. D. Pelsh. In 2 vol. Leningrad: Chemistry, **1975**. Vol. 1. 1070 p., vol. 2. 1063 p. (in Russian)
- Harvie C. E., Weare J. H., Hardie L. W., Eugster H. P.* Evaporation of seawater. Calculated mineral sequences. *Science*. **1980**. Vol. 208. P. 498–500.
- Harvie C. E., Eugster H. P., Weare J. H.* Mineral equilibria in the six-component seawater system $Na-K-Mg-Ca-Cl-SO_4-H_2O$ at 25 °C. II. Compositions of the saturated solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1982**. Vol. 46. N 9. P. 1603–1618.
- Harvie C. E., Moller N., Weare J. H.* The prediction of mineral solubilities in natural waters: the $Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO_4-OH-HCO_3-CO_3-CO_2-H_2O$ system to high ionic strengths at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1984**. Vol. 48. N 5. P. 723–751.
- Hydromineral*, medical and recreational resources of Crimea. Ed. by S. V. Tarasenko, V. I. Vasenko. Simferopol: IT "ARIAL", **2024**. 380 p. (in Russian).
- Jones B. F., Naftz D. L., Spencer R. J., Oviatt C. G.* Geochemical evolution of Great Salt Lake, Utah, USA. *Aquatic Geochem.* **2009**. Vol. 15. N 1. P. 95–121.
- Kotova I. K., Kotov S. R., Kayukova E. P., Mordukhai-Boltovskaya L. V.* Influence of geological and anthropogenic factors on the composition of peloids of modern lakes. *Bull. Saint Petersburg University. Earth Sci.* **2017**. Vol. 62. N 2. P. 172–191 (in Russian).

- Kovrigina N. P., Nemirovskiy M. S.* Hydrochemical characteristics of the waters of Lake Donuzlav according to 1990–1997 data. *Ecology of the sea*. **1999**. Vol. 48. P. 10–14 (in Russian).
- Krivovichev V. G., Charykova M. V.* Mineral and physicochemical systems of evaporites: Geochemical and thermodynamic aspects. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2016**. Vol. 145. N 2. P. 30–43 (in Russian).
- Kurnakov N. S., Kuznetsov V. G., Dzens-Litovsky A. I., Ravich M. I.* Salt Lakes of the Crimea. Moscow: USSR Academy of Sciences, **1936**. 278 p. (in Russian).
- Kurnakov N. S., Nikolaev V. I.* Solar evaporation of seawater and lake brines. *Izv. In-ta phys.-chem. Anal. USSR Academy of Sciences*. **1938**. Vol. 10. P. 333–366 (in Russian).
- Melese H., Debella H. J.* Comparative study on seasonal variations in physico-chemical characteristics of four soda lakes of Ethiopia (Arenguade, Beseka, Chitu and Shala). *Helijon*. **2023**. Vol. 9. N 5. Paper 16308.
- Melnikova Z. M., Moshkina I. A., Kolosov A. S.* Solubility of gypsum and anhydrite in aqueous solutions of CaCl_2 at 25 and 50 °C. *Izv. SB USSR Acad. Sci.* **1971**. N 14. P. 15–19 (in Russian).
- Melnikova Z. M., Moshkina I. A., Kolosov A. S.* Physico-chemical studies of the conditions of formation of anhydrite and gypsum. In: *Problems of salt accumulation*. Vol. 1. Novosibirsk: Nauka, **1977**. P. 128–134 (in Russian).
- Moller N.* The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the $\text{Na}-\text{Ca}-\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system to high temperature and concentration. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1988**. Vol. 52. N 4. P. 821–837.
- Nordstrom D. K., Campbell K. M.* Modeling low-temperature geochemical processes. In: *Treatise on Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier Pergamon, **2014**. Vol. 7. P. 27–68.
- Pasinkov A. A., Sotskova L. M.* Results of a geoecological survey of the balneological resources of salt lakes and the Bulganak-Tarkhan mud volcanic field on the Kerch Peninsula. In: *Environmental safety of the coastal and shelf zones of the sea*. **2016**. N 2. P. 86–92 (in Russian).
- Ponizovsky A. M.* Salt resources of the Crimea. Simferopol: Crimea, **1965**. 263 p. (in Russian).
- Popov Yu. V., Gulov O. A., Vlasenko V. I.* On the structure and composition of the silt thick of the Saki Lake (Crimea). *Native Geol.* **2015**. N 3. P. 45–52 (in Russian).
- Rudneva I. I., Zalevskaya I. N., Shaida V. G., Memetlaeva G. N., Scherba A. V.* Biogenic migration of nitrogen and phosphorus in Crimean hypersaline lakes: A Seasonal aspect. *Geochem. Int.* **2020**. Vol. 58. N 10. P. 1123–1134.
- Shvartsev S. L., Kolpakova M. N., Isupov V. P., Vladimirov A. G., Ariunbileg S.* Geochemistry and chemical evolution of saline lakes of western Mongolia. *Geochem. Int.* **2014**. Vol. 52. N 5. P. 388–403.
- Sonnenfeld P.* Brines and evaporites. Academic Press, **1985**. 614 p.
- Valyashko M. G.* Patterns of formation of salt deposits. Moscow: MGU, **1962**. 398 p. (in Russian).
- Van't Hoff J. H.* Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. Druck und Verlag von F. Vieweg und Sohn, **1905**. 209 p. (in German).
- Zdanovskiy A. B., Vlasov A. G.* Solubility of various modifications of calcium sulfate in H_2SO_4 solutions. *J. Nonorganic Chem.* **1968**. Vol. 13. N 10. P. 2747–2753 (in Russian).
- Zdanovskiy A. B., Vlasov A. G.* Boundaries of equilibrium mutual transitions of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CaSO_4 in the $\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system. *J. Nonorganic Chem.* **1971**. Vol. 44. N 1. P. 15–20 (in Russian).
- Zheng M., Liu X.* Hydrochemistry of salt lakes of the Qinghai-Tibet plateau, China. *Aquat. Geochim.* **2009**. Vol. 15. P. 293–320.