

В.О.Ємельянов, В.В.Лахнюк

Інститут геологічних наук НАН України, м.Київ

СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ МУЛОВИХ ВІДКЛАДІВ ЧОРНОМОРЬСЬКОГО ШЕЛЬФУ УКРАЇНИ

Розглядаються результати морських експедиційних досліджень та лабораторних експериментів по вивченню органо-мінеральних мулових відкладів чорноморського шельфу України за період 1971 – 2008 рр., як перспективного об'єкту для господарського освоєння. Особлива увага приділяється фазеоліновим мулам, які мають значні площі розповсюдження в зоні зовнішнього шельфу. Приводиться аналіз потужності шару фазеолінових мулів різних районів Чорноморського шельфу.

На основі повного хімічного аналізу складу фазеолінових мулів робиться висновок щодо практичного використання їх як промислової сировини для виробництва будівельних матеріалів, зокрема кераміки та цементу.

У зв'язку із збільшенням зацікавленості нашої держави у нових джерелах корисних копалин, що могли б бути залучені у процеси вітчизняного виробництва, росте зацікавленість у пізнанні геологічної історії, особливостей структури літосфери Азово-Чорноморського басейну та процесів сучасного седиментогенезу, які в ньому відбуваються, як до основи планування і розвитку відповідних геолого-пошукових та розвідувальних робіт.

Серед корисних копалин, наявність яких в Чорному морі не тільки обгрунтована геологічною наукою, а й вже доведена на практиці, можна назвати насамперед природний газ, нафту, будівельні піски, сапропелі і сапропелеві мули, мушлеві скупчення, глибоководні органо-мінеральні мули тонкої структури тощо. Стосовно перелічених корисних копалин, знайдених на шельфі, континентальному схилі і в межах глибоководної западини Чорного моря існують значні за кількістю і глибиною проробки дослідження, результати яких оприлюднені, або докладно висвітлені у фондових фахових джерелах, тому в даній статті зупинимося лише на таких шельфових геологічних утвореннях, які за результатами проведених авторами робіт, в найближчій перспективі можуть претендувати на статус корисних копалин.

В статті наведені результати аналізу матеріалів, що були отримані під час морських експедиційних та лабораторних досліджень в період з 1971 по 2008 рр., а також інформації, оприлюдненої в спеціальних фахових літературних джерелах і такої, що зберігається в спеціальних геологічних фондах Інституту геологічних наук НАН України.

Основна увага даного повідомлення спрямована на викладення результатів вивчення органо-мінеральних відкладів чорноморського шельфу України, які могли б стати перспективним об'єктом для господарського освоєння. Як буде показано далі, найбільш цікавими для використання у багатьох галузях господарства є так звані фазеолінові мули. Вони мають відповідні якісні і кількісні характеристики, значні площі розповсюдження в зоні зовнішнього шельфу, де утворюють шари достатньої потужності.

Крім того, зона зовнішнього шельфу з глибинами близько 80 – 100 м є найбільш прийнятною частиною акваторії для видобувних робіт й з екологічної точки зору.

Перед тим, як зупинитися на характеристиці фазеолінових мулів, розглянемо деякі закономірності накопичення товщі мулових відкладів на шельфі Чорного моря, її структури, властивостей тощо. Крім того, проаналізуємо дані літолого-геохімічного вивчення розрізу голоценових відкладень з метою виявлення та простеження закономірностей розповсюдження фазеолінових мулів, для підрахунку при необхідності, в майбутньому, їх орієнтовних запасів в межах економічної зони України.

Нагадаємо, що вперше області широкого розповсюдження фазеолінового мулу на Чорноморському шельфі були виявлені у 1890 р. комплексною експедицією на судні «Чорноморець». Пізніше, О.Д.Архангельським і М.М.Страховим [1] було побудовано стратиграфічний розріз донних відкладів зовнішнього шельфу в районах Кримського і Керченського півостровів, на якому вперше детально вивчено та відокремлено донні відклади різного віку та речовинно-генетичної належності. Серед них за структурними характеристиками та місцем знаходження у розрізі було відокремлено відповідно (з низу до верху) новоевксинські, древньочорноморські (древні мідієві мули) та сучасні відклади (фазеолінові мули). Своє ім'я ці відклади отримали від назви молюска *Modiola phaseolina*, завдяки існуванню якого в зоні дна чорноморського шельфу з сучасними глибинами переважно від 60 до 120 м сформувався однойменний біоценоз. Саме продукти існування цього біоценозу й складають переважну частину донних відкладів, що накопичуються на означених глибинах.

П.В.Федоров [2], вивчаючи берегові акумулятивні форми, підтвердив існуючі припущення щодо коливання рівня Чорного моря в голоцені і виділив дві голоценові тераси – новочорноморську і німфейську, які відповідають трансгресивним фазам. Між ними існувала регресивна фаза, названа фанагорійською. У відповідності з цими висновками голоценові, в основному мулові та мулово-раковинні відклади, розчленовано на німфейські, фанагорійські, новочорноморські і древньочорноморські шари.

Цілком природно, що за межами берегової зони незначні коливання рівня моря в голоцені не впливали кардинально на процеси нагромадження донних відкладів, тому для їх розчленовування Л.О.Невесською зі співавторами [3] був застосований малакологічний підхід, заснований на фіксуванні змін складу молюсків під впливом прогресуючого осолонення Чорного моря. На основі зазначеного підходу були виділені з верху до низу відповідно джемєтинські, каламітські, вітязівські й бугазські шари.

За перевагою характерної форми молюсків, що знаходяться в джемєтинських шарах, останні часто називають фазеоліновими і зіставляють з глибоководними кокколітовими мулами, вік яких, визначений за допомогою радіовуглецевого методу, близько 3 тис. років. Каламітські шари, або за [1] стародавні мідієві мули, виділяються достатньо впевнено по домінуючій ролі *Mytilus galloprovincialis*, підстилають, як правило, фазеолінові мули і мають вік від 0 до 4,0 – 4,5 тис. років. Джемєтинські відклади характеризуються пануванням середземноморської фауни молюсків і є найбільш поши-

реними на зовнішньому шельфі, як за площами розповсюдження, так і за потужностями в геологічних розрізах. У кількісному відношенні до глибин моря 80 м у цьому комплексі визначені ті ж види фауни, що і у відкладах каламітського віку (от 4 – 4,5 до 7,0 – 7,2 тис. років). Але разом з ними помітну роль грають більш стіногалинні види, відсутні в нижче лежачих шарах: *Abra alba*, *Spisula subtruncata*, *Divaricella divaricata*, *Gafrarium minimum*, *Pitar rudis*, *Calyptraea chinensis*, *Modiolus adriaticus*, *Cardium papillosum simile*, *Trophon muricatus breviatus* і *Modiolus phaseolinus*.

Modiolus phaseolinus на глибинах, більших за 55 – 60 м, стає пануючим видом у верхній частині товщі мулових відкладів. В той же час на глибинах, більших за 75 – 80 м, цей вид практично єдиний, що знаходиться в донних відкладах. Глибше 150 – 180 м. фауна молюсків унаслідок відсутності кисню та сірководневого отруєння в донних відкладах взагалі відсутня. Зазначимо, що *Modiolus phaseolinus* має невелику, зазвичай до 1,5 см, бобоподібну сірвату з легким блідо-фіолетовим відтінком раковину, зазвичай з коричневим нальотом.

Фазеоліновий мул є найбільш поширеним і найбільш типовим для чорноморських шельфових мулів. Він слабо вапняковий, пластичний, зазвичай алеврито-глинистий, голубовато-сірого кольору з олівковим відтінком у вологому стані, збагачений раковинами та детритом раковин *Modiola phaseolina* (10 – 20 % від загальної маси осаду). Вони поступово переходять в напіврідкі м'якопластичні голубовато-сірі пелітові мули з цілими стулками і детритом мушель *Modiola phaseolinus*, *Mytilaster lineatus* (од.), *Cardium edule* (од.), *S. exiguum* (од.), *Trophon muricatus* (од.) тощо, які зустрічаються в розрізі практично всіх геологічних станцій, відібраних на шельфі. Потужність шару коливається від 0,1 до 2,0 м. При висиханні ці відклади стають світліше, значно зменшується їх об'єм, і в сухому стані перетворюються у щільну, сіру, глину масивної текстури, що добре ріжеться ножем і розтирається між пальцями. У об'ємі цих мулів де інде, поодинокі і прошарками, або окремими скупченнями, знаходяться мушлі *Modiola phaseolinus*.

Характерною особливістю цих прошарків (скупчень) є те, що на глибинах басейну 90 – 120 м у західній частині, 70 – 120 м у північно-західній, південній і східній частинах Чорного моря спостерігається інтенсивне обростання стулок *Modiola phaseolinus* (рідко й інших видів) кіркою залізо-марганцевого складу. При цьому на дні утворюються значні площі (поля) конкрецій.

Зазначимо, що отримані за останні роки матеріали з шельфу Болгарії і Анатолії дозволяють зробити висновок про поширення обростання залізо-марганцевого зруденіння (з тим або іншим ступенем інтенсивності), аж до утворення відповідних полів-скупчень в межах ізобат 90 – 100 м в багатьох районах Чорного моря [4].

Значну інформацію щодо складу, властивостей та розповсюдження фазеолінових мулів можна знайти в роботах П.В.Федорова, Є.М.Невеського, Є.Ф.Шнюкова, Ф.А.Щербакова, В.М.Семененка, А.Є.Бабинця, В.О.Ємельянова, О.Ю.Митропольського, С.П.Ольштинського та інших дослідників [5].

В цих роботах, зокрема, наголошується, що основним породоутворюючим оксидом мулової частини фазеолінових відкладів є $CaCO_3$, вміст якого коливається від 2 до 30 %, а іноді досягає 50 %. Крім того, значну частину хімічного складу мулу складають SiO_2 (42 – 51 %), Al_2O_3 (4 – 5 %), MgO (2 – 5 %), Na_2O (0,8 – 3,5 %), K_2O (1,2 – 2,3 %), Fe_2O_3+FeO (2 – 11 %), P_2O_5 (0,04 – 0,28 %), S (0,3 – 0,8 %), Cl (0,1 – 0,4 %). Втрати при прожаренні під час виконання хімічного аналізу, зазвичай сягають близько 8 – 27 %.

Як показали проведені дослідження, в органогенній частині фазеолінових мулів головна роль належить $CaCO_3$, з якого складена значна частина черепашок молюсків та, відповідно, їх уламків. На деяких ділянках дна фазеолінові мули надзвичайно збагачені мушлями та детритом переважно зазначених молюсків і переходять в черепашники.

В цілому можна зазначити, що певна різноманітність складу вивчених мулових відкладів чорноморського шельфу в межах економічної зони України свідчить про складну історію геологічного розвитку і, відповідно, седиментогенезу в цьому басейні в голоцені. Останній відбувався на тлі низки регресивних і трансгресивних стадій у геологічній історії басейну і прилеглих територій, активної грязьово-вулканічної діяльності і сейсмічних процесів.

Джерелом органічної речовини, яка зазвичай міститься у фазеоліновому мулі у фракції менш ніж 0,01 мм в кількості від 1,1 до 5,5 %, є бентосні і планктонні організми. В той же час певна частина органіки має теригенне походження, тобто вноситься в ці відклади шляхом осадження органічних речовин, які приносяться річками з суші.

Потужності шару фазеолінових мулів нерівномірні. Наприклад, на ділянці шельфу між траверсами мису Айтодор і м. Судак на глибинах від 81 до 87 м шар фазеолінового мулу має потужність близько 250 см [4]. В той же час, за даними, отриманими нами під час досліджень експедицій на НДС «Професор Водяницький» в 2004 – 2005 рр., потужності шару фазеолінових мулів в різних районах чорноморського шельфу коливались від 10 до 90 см.

Для оцінки перспективності фазеолінових мулів як сировинного ресурсу, було проведено аналіз їх мінералогічного і хімічного складу, колоїдно-хімічних і структурно-механічних властивостей, зокрема в Інституті біологічної хімії ім. М.Ф.Овчаренка НАН України. Результати дисперсного аналізу наведені в табл.1.

Т а б л и ц я 1. Результати дисперсного аналізу фазеолінових мулів.

розмір часток (мм)	склад фракції (%)		
	проба 1	проба 2	проба 3
> 0,5	1,81	3,67	4,23
0,5 – 0,25	3,59	2,3	4,90
0,25 – 0,005	44,80	25,73	47,15
0,05 – 0,01	15,69	28,45	16,71
0,01 – 0,005	10,32	17,46	10,42
0,005 – 0,001	11,31	10,36	7,31
< 0,001	12,48	12,03	9,28

Вони, серед іншого, свідчать про наявність широкого спектру розмірів часток, з яких складаються донні утворення, що розглядаються. При цьому, на відміну від глибоководних осадків, у формуванні структури і властивостей фазеолінових мулів істотну роль грають фракції 0,5 – 0,25 мм і більш за 0,5 мм, які представлені, як правило, детритом і раковинками личинок *Modiola phaseolinus*.

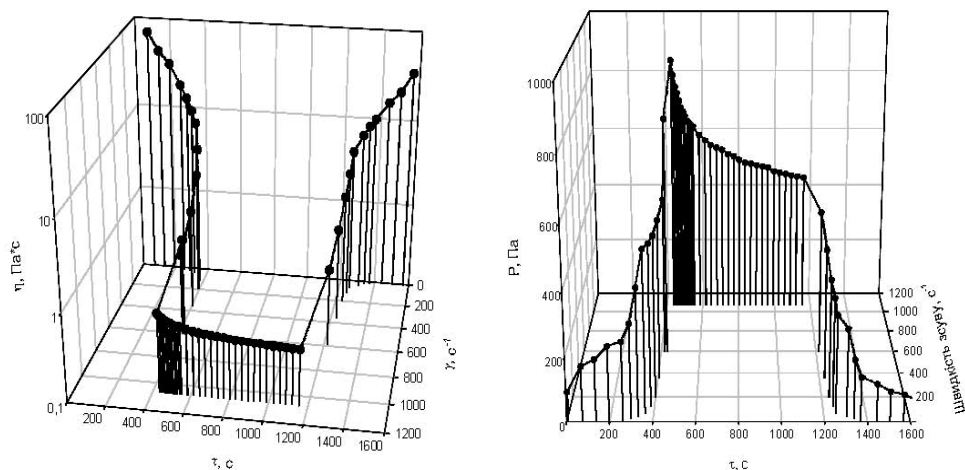


Рис. 1. Реограма проби фазеолинового мулу.

Присутність в значних кількостях високодисперсних фаз 0,005 – 0,001 мм і менш за 0,001 мм, які складені переважно такими мінералами як монтморилоніт і каолінит, забезпечує даним мулам відповідні структурно-механічні властивості, що, зокрема, віддзеркалює реограма, наведена на рис.1, а також відповідні структурно механічні параметри.

Криві ДТА демонструють ендоефект в області 100 – 200 АТМ, пов'язаний з втратою адсорбованої води, і такий, що при 510 – 600 °С пов'язаний з розкладанням карбонатів, виділенням кристалізаційної води і руйнуванням глинистих мінералів. При цьому спостерігається значна втрата маси, яка пояснюється істотним вмістом карбонатів в досліджуваних зразках. Невеликі екзоефекти на кривих ДТА пояснюються домішками речовини органічного походження, наявність якої фіксувалася ІЧ спектрами.

Ємність катіонного обміну фазеолинових мулів і склад основних катіонів у мулових розчинах (табл.2) показують, що в них міститься достатньо велика кількість обмінних іонів натрію, калію, кальцію і магнію, що може бути використане для управління властивостями тих матеріалів, що будуть отримані на їх основі.

Зокрема, наявність у складі фазеолинових мулів значних кількостей калію й мікроелементів є важливою для використання в агропромисловості як природного добрива і матеріалу, за допомогою якого можна поліпшувати структуру ґрунтів.

В табл. 3 наведені дані, що дозволяють порівняти і оцінити деякі характеристики валового хімічного складу глин з відомих родовищ, рекомендованих для використання у виробництві цементу і кераміки, з тими ж самими характеристиками складу фазеолинових мулів.

За результатами порівняльного аналізу материкових промислових

Таблиця 2. Склад і кількість обмінних катіонів у мулових розчинах фазеолинових мулів.

осадок	концентрація, мг/л			
	<i>K</i>	<i>Na</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>
проба 1	50,4	380,0	5,8	4,3
проба 2	72,2	340,0	6,4	6,4
проба 3	43,8	363,0	5,2	4,2

Таблиця 3. Порівняльні дані валового хімічного аналізу фазеолінових мулів і глин з континентальних родовищ, які використовуються у виробництві цементу і кераміки.

назва	оптимальний склад для керамічної сировини, %	необхідний склад для цементної сировини, % [9]	дані валового хімічного аналізу фазеолінових мулів, %
SiO_2	40 – 80	до 30	49,21
Al_2O_3	8 – 50	до 8	10,75
Fe_2O_3	0 – 15	до 4	7,52
CaO	0,5 – 25	до + 0,1	8,45
MgO	0 – 4	незначна кількість	2,08
R_2O_5	0,3 – 5	незначна кількість	0,28
$N_2O + K_2O$	3,5 – 5	незначна кількість	3,50 + 2,19
$CaCO_3$		30 – 90	10 – 40

глин із фазеоліновими мулами виявлена наявність в останніх такої кількості SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 та $CaCO_3$, яка дає змогу говорити про перспективність їх використання за певних умов і розробки відповідних технологічних процесів в якості промислової сировини для виробництва будівельних матеріалів, зокрема кераміки і цементу.

На сучасному рівні розвитку хімії та технології силікатів, при задіянні широкого арсеналу технічних прийомів, можлива зміна складу мулів в потрібному напрямі. Сучасні технології та обладнання цементної промисловості дозволяють отримати з сировини, подібної до фазеолінових мулів, суміш, в якій вміст CaO коливається в межах $\pm 0,1$ % [5 – 8].

За даними рентгенофазового і спектрального досліджень донних відкладів шельфу Чорного моря встановлено, що основними мінералами у складі фазеолінових мулів є каолініт, слюди, монтморилоніт, хлорит, високодисперсний кварц, польові шпати і кальцит. Вміст токсичних елементів, зокрема таких, що контролюються, наприклад тяжких металів (нікелю, кобальту, свинцю, хрому, міді, ртуті, цинку, кадмію, миш'яку), не перевищує кларкових величин. Це дозволяє використовувати фазеолінові мули у виробничих цілях практично без обмежень, зокрема для виробництва будівельних матеріалів, сировини для кормових добавок, матеріалів медичного призначення тощо.

Підкреслимо, що певна різноманітність складу вивчених мулових відкладів шельфу Чорного моря в межах економічної зони України свідчить про складний історичний шлях геологічного розвитку чорноморського регіону в голоцені, який характеризувався, зокрема, низкою регресивних і трансгресивних стадій, що змінювали одна одну.

На закінчення зазначимо, що проведені дослідження дозволяють зробити ґрунтовне припущення щодо перспективності використання широко розповсюджених в зоні відкритого шельфу Чорного моря фазеолінових мулів в якості сировини для будівельної промисловості, і необхідності подальшого поглибленого вивчення цього типу донних відкладів саме в цьому плані.

Завданням наступних досліджень є отримання вихідних даних для порівняльної оцінки морських мулів різноманітних регіонів Чорного моря, як нетрадиційної сировини багатогалузевого використання, а також розробки концепції підготовки їх промислового освоєння.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Архангельский А.Д., Страхов Н.М.* Геологическое строение и история развития Черного моря.– М.: Изд-во АН СССР, 1938.– 350 с.
2. *Федоров П.В.* Стратиграфия четвертичных отложений Кримско-Кавказского побережья и некоторые вопросы геологической истории Черного моря.– М.: Изд-во АН СССР, 1963.– 159 с.
3. *Невесский Е.Н.* Процессы осадкообразования в прибрежной зоне моря.– М.: Наука, 1967.– 254 с.
4. *Шнюков Є.Ф. та ін.* Літолого-стратиграфічна характеристика донних відкладів Кримського шельфу і глибоководної частини Чорного моря // Геологический журнал.– 2003.– № 1.– С.9-22.
5. *Бабинец А.Е., Емельнов В.А., Митропольский А.Ю. и др.* Физико-механические свойства донных осадков Черного моря.– Киев: Наукова думка, 1981.– 198 с.
6. *Боженев П.И.* Комплексное использование минерального сырья для производства строительных материалов.– Л., 1963.– 160 с.
7. *Ведь Е.И., Бакланов Г.М., Жаров Е.Ф., Блудов Б.Ф., Литвинова З.С.* Химия в производстве строительных материалов.– Киев: Будівельник, 1968.– 194 с.
8. *Микульский В.Г.* Строительные материалы. Учебник.– М.: Изд-во АВС, 2000.– 536 с.
9. *Горайнов К.Э., Дубенецкий К.Н., Васильев С.Г., Попов Л.Н.* Технология минеральных теплоизоляционных материалов и легких бетонов. Учеб. пособие для вузов.– М., 1976.– 536 с.

Материал поступил в редакцию 13.10.2008 г.