



**Ю.В. Дублянський, А.Б. Климчук, Е.И. Тимохина, Г.Н. Амеличев, К. Шпётль**

## **Изменение изотопного состава пород в пристеночных зонах гипогенных карстовых каналов Предгорного Крыма**

Дублянський Ю.В., Климчук А.Б., Тимохина Е.И., Амеличев Г.Н., Шпётль К. Изменение изотопного состава пород в пристеночных зонах гипогенных карстовых каналов Предгорного Крыма // Спелеология и карстология - № 10. – Симферополь. – 2013. С. 58-75.

**Резюме:** В статье приводятся и обсуждаются результаты систематического исследования изотопного состава пород в пристеночных зонах гипогенных карстовых каналов Предгорного Крыма, в том числе полностью раскрытых и представленных одной стенкой в обрывах куэст. В большинстве изученных кернов выявлено наличие широких зон слабого изменения (десятки сантиметров – метры; 1-3 ‰) и узких зон сильного изменения (4-15 мм; до 4-7 ‰) изотопного состава углерода и кислорода пород. Характер изотопного изменения указывает на взаимодействие между породой и флюидами, когда-то мигрировавшими по этим каналам, что ожидаемо в относительно закрытых гидрогеологических условиях гипогенного спелеогенеза. Наиболее измененные породы имеют изотопный состав, соответствующий составу фреатических спелеотем, отлагавшихся на стенках полостей, что указывает на генетическую связь вод, производивших изменения в породе, и минералообразующих растворов. Выявленные различия в направленности изотопных изменений могут быть связаны с действием различных по физико-химическим свойствам флюидов на разных фазах эволюции системы, между которыми существенно изменялись источники (и изотопный состав) углерода, а также, возможно, температура.

**Ключевые слова:** гипогенный спелеогенез, взаимодействие вода-порода, изотопный состав, углерод, кислород, Предгорный Крым.

Дублянський Ю.В., Климчук О.Б., Тимохина Е.И., Амеличев Г.М., Шпётль К. Зміна ізотопного складу порід у пристінкових зонах гіпогенних карстових каналів Предгорного Криму // Спелеологія і карстологія - № 10. – Симферополь. – 2013. С. 58-75.

**Резюме:** У статті наводяться та обговорюються результати систематичного дослідження ізотопного складу порід у пристінкових зонах гіпогенних карстових каналів Предгорного Криму, в тому числі повністю розкритих і представлених однієї стінкою в обривах куест. У більшості вивчених кернів виявлено наявність широких зон слабких змін (десятки сантиметрів - метри; 1-3 ‰) і вузьких зон сильних змін (4-15 мм; до 4-7 ‰) ізотопного складу вуглецю і кисню порід. Характер ізотопних змін вказує на взаємодію між породою і флюїдами, які колись мігрували по цих каналах, що очікувано у відносно закритих гідрогеологічних умовах гіпогенного спелеогенезу. Найбільш змінені породи мають ізотопний склад, відповідний складу фреатичних спелеотем, які відкладалися на стінках порожнин, що вказує на генетичний зв'язок вод, які виробляли зміни в породі, і мінералоутворюючих розчинів. Виявлені відмінності у спрямованості ізотопних змін можуть бути пов'язані з дією різних за фізико-хімічними властивостями флюїдів на різних фазах еволюції системи, між якими істотно змінювалися джерела (і ізотопний склад) вуглецю, а також, можливо, температура.

**Ключові слова:** гіпогенний спелеогенез, взаємодія вода-порода, ізотопний склад, вуглець, кисень, Передгірний Крим.

Dublyansky Y.V., Klimchouk A.B., Tymokhina E.I., Amelichev G.N., Spötl C. Alteration of isotopic composition of wallrock of hypogene karst conduits in the Crimean Piedmont // Speleology and Karstology - № 10. – Simferopol. – 2013. P. 58-75.

**Abstract:** The paper presents the results of a systematic study of the oxygen and carbon isotopes in the walls of the hypogene karst conduits in the Crimean Piedmont, including conduits that are entirely open and represent the cuesta cliffs. Most of the studied cores reveal wide zones of weak isotopic alteration (tens of cm to several m; 1 to 3 ‰) and narrow zones of strong alteration (4 to 15 mm; up to 4-7 ‰) for both C and O. Interaction between carbonate bedrock and fluids is expected in relatively closed hydrogeological conditions characteristic of the hypogene speleogenesis. The most-altered rock has isotopic composition identical to that of the phreatic speleothems, found in some of the studied conduits. This suggests that the altering waters and mineral forming solutions are genetically related. Several alteration trends are apparent in the C-O isotope space, suggesting that the bedrock has experienced more than one stage of alteration, characterized by different physico-chemical parameters of fluids (including different sources and isotopic composition of carbon and, possibly, different temperatures).

**Key words:** hypogene speleogenesis, water-rock interaction, isotopic composition, carbon, oxygen, Crimean Piedmont.

## ВВЕДЕНИЕ

Предгорный Крым охватывает Внутреннюю (Вторую) и Внешнюю (Третью) гряды Крымских гор и межгрядовые понижения в полосе, протягивающейся от Мекензиевых гор в районе Севастополя до массива Агармыш в районе Старого Крыма на расстоянии 125 км при ширине до 15-20 км. В структурно-геологическом отношении Внутренняя гряда находится в зоне сочленения складчато-надвиговой структуры Горного Крыма со Скифской микроплитой. Основным элементом этой зоны является мезозойская сутура, возникшая в результате столкновения палеотеррейна Горного Крыма с Евразией в юре - раннем мелу (Юдин, 2011). Такое положение определяло повышенную геодинамическую активность региона как в раннемеловое, так и в последующее время. Верхний структурный этаж состоит из слабодислоцированных верхнемеловых, палеогеновых и неогеновых, преимущественно карбонатных отложений, образующих моноклираль Предгорья, наклоненную на север под углом около 5°. Далее к северу, в Равнинном Крыму, мел-палеогеновые отложения круто погружаются на значительную глубину.

К карстопроявлениям в палеоценовых и эоценовых известняках Внутренней гряды Горного Крыма ранее относились лишь редкие поверхностные формы (воронки и карры на структурных поверхностях куэст) и относительно небольшие линейные пещеры. Карстообразование связывалось с геоморфологическими и гидрогеологическими условиями, близкими к современным: обнаженностью и местным питанием на структурных склонах куэст, латеральным транзитом и разгрузкой в смежных продольных депрессиях. Считалось, что карст в регионе развит слабо ввиду неблагоприятных климатических условий. Образование многочисленных гротов, ниш, тафони, и других скульптурных форм в известняковых обрывах куэст объяснялось действием комплексной денудации экспонированных известняковых поверхностей, ведущая роль в которой отводилась дефляции, гравитационному сносу и плоскостному смыву (Душевский, 1987; Душевский, Кузнецов, 1991; Блага, Попов, 2009, и др.). Широко представленные в вертикальных обнажениях разнообразные формы кавернозности не получали внятной генетической трактовки.

Результаты комплексных исследований, осуществляемых в последние годы Украинским Институтом спелеологии и карстологии, позволили обосновать принципиально новые представления о генезисе и эволюции карста Предгорного Крыма (Климчук, Амеличев, Тимохина, 2009, Климчук и др., 2011, 2012; Климчук, Тимохина, 2011; Амеличев, Климчук, Тимохина, 2011; Тимохина, Климчук, Амеличев, 2011, 2012; Klimchouk, Tymokhina, Amelichev, 2012). Этими работами выявлено гипогенное происхождение каналово-полостных систем региона - их формирование в закрытых гидрогеологических условиях напорного водоносного комплекса, в относительно низкодинамичной среде, при взаимодействии восходящих трещинно-жилых вод глубокой циркуляции с пластовыми водами более мелкой системы стока. Разнообразные свидетельства

гипогенного происхождения каналово-полостных систем отражены в их структуре, условиях заложения, морфологии и отложениях (Гипогенный карст Предгорного Крыма..., 2013).

Гипогенное происхождение карстовых каналово-полостных структур региона первоначально обосновывалось материалами исследования морфологии и особенностей заложения и распространения карстовых форм в ненарушенном (пещеры) и полураскрытом (частично раскрытые «рифты» и камеры-гроты) состояниях, а также в поверхностных обнажениях (полностью раскрытых каналах), с применением к их интерпретации приемов спелеогенетического анализа. Другим важным направлением обоснования генезиса карста был анализ региональных геологических, геоморфологических и гидрогеологических условий с учетом их эволюции. Радикальность предложенной реинтерпретации природы карста и геоморфологических особенностей региона с позиций гипогенного спелеогенеза делают актуальным применение дополнительных методов для верификации новых моделей и трактовок, а также для детализации условий и этапности развития гипогенного карста. Наряду с исследованиями вторичных отложений карстовых полостей, наиболее важными представляются методы, позволяющие идентифицировать и характеризовать условия миграции вод сквозь вмещающие породы.

Взаимодействие флюидов, движущихся по каналам преимущественной фильтрации, с вмещающими породами может приводить к изменению структуры, текстуры, минералогического, химического и изотопного состава последних в пристеночной зоне каналов. Применительно к карстовым каналам, такие изменения наиболее ожидаемы в ситуации гипогенного спелеогенеза ввиду обычно более низкой, в сравнении с эпигенным карстом, интенсивности водообмена и растворения, более продолжительного времени взаимодействия в системе вода-порода и часто специфических физико-химических свойств флюидов.

Одним из ключевых методов выявления и количественной характеристики взаимодействия палеофлюидов с породой является изучение изотопного состава углерода и кислорода в пристеночной зоне каналов. Ранее исследования изотопных изменений пород вокруг флюидопроводящих каналов проводились, главным образом, для гидротермальных систем, в основном в связи с проблемами рудообразования и формирования месторождений углеводородов (Sverjensky, 1981; Ohmoto, 1986). Первые свидетельства таких изменений в низкотемпературной гипогенной карстовой системе были выявлены 25 лет назад (Bakalowicz et al., 1987), но целенаправленные работы в этом направлении развернулись в лишь последнее десятилетие (Bottrell, Crowley, Self, 2001; Dublyansky, Spötl, 2008, Dublyansky et al., 2009; 2011; Spötl et al., 2009). С целью выявления признаков таких изменений и свойств формирующих их флюидов нами предприняты систематические исследования изотопного состава кислорода и углерода пород в пристеночной зоне карстовых каналов Предгорного Крыма, в том числе полностью раскрытых в обрывах куэст.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Пристеночная зона карстовых каналов опробовалась путем разбуривания микро-скважин по нормали к стенке и взятия керна на глубину от 4 до 40 см. Керн отбирался вращательным бурением с использованием аккумуляторного перфоратора и специально изготовленного бура внутренним диаметром 25 мм с твердосплавной коронкой и с системой промывки/охлаждения водой (Spötl, Matthey, 2012).

Керны отбирались в юго-западном секторе Внутренней гряды (рис. 1), в пещерах Змеиная (эоценовые известняки), Таврская, Подарочная, Беш-Кош-4 (палеоценовые известняки), Душевского (мергели маастрихта), а также на участках обрывов куэст, имеющих очевидные признаки формирования по карстовым каналам (скульптурная морфология, сотово-ячеистые поверхности, проч.). Всего отобрано 14 кернов, а также ряд образцов породы с поверхности стен и фреатического кальцита в пещерах и трещинных каналах. Образцы неизменных пород, с которыми сравнивались потенциально измененные керны, отбирались в естественных обнажениях на удалении от карстовых форм растворения, а также в карьерах (n=26).

В шлифованных срезах образцов кернов микропробы брались по длинному профилю через равномерные интервалы 1-3 мм. В образцах, где были выявлены направленные изменения в пристеночной

зоне, в пределах последней выполнялось непрерывное микропрофилирование с шагом 300 мкм.

Перед отбором материала на изотопный анализ, образцы (штуф или керн) разрезались, поверхность разреза шлифовалась и, в отдельных случаях, полировалась с использованием алмазных эмульсий на основе воды, не содержащей органических компонентов. После этого, поверхность промывалась деионизированной водой и очищалась в ультразвуковой ванне. Микропробы для анализов в объеме 0,08-0,38 мг, высверливались с подготовленной таким образом поверхности при помощи ручного сверлильно-гравировального устройства Proxhop (для профилей с шагом 1-3 мм), либо (для профилей с разрешением 300 мкм) при помощи автоматизированного устройства отбора образцов MicroMill (New Wave Research).

Пробы анализировались на масс-спектрометре Delta PlusXL (Thermo Scientific), оснащенном постоянно-проточной линией подготовки проб Gasbench (Thermo Scientific), в лаборатории Института геологии и палеонтологии университета Инсбрука (аналитик М. Вимер) по процедурам, описанным в работе (Spötl, Vennemann, 2003). Точность анализа составляет 0,03‰ для  $\delta^{13}\text{C}$  и 0,06‰ для  $\delta^{18}\text{O}$  (1  $\sigma$ ). Результаты изотопных анализов кислорода и углерода представлены в значениях  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$ , нормализованных относительно шкалы VPDB.

Всего было исследовано 55 образцов, по которым выполнено 934 определения изотопного состава углерода и кислорода.

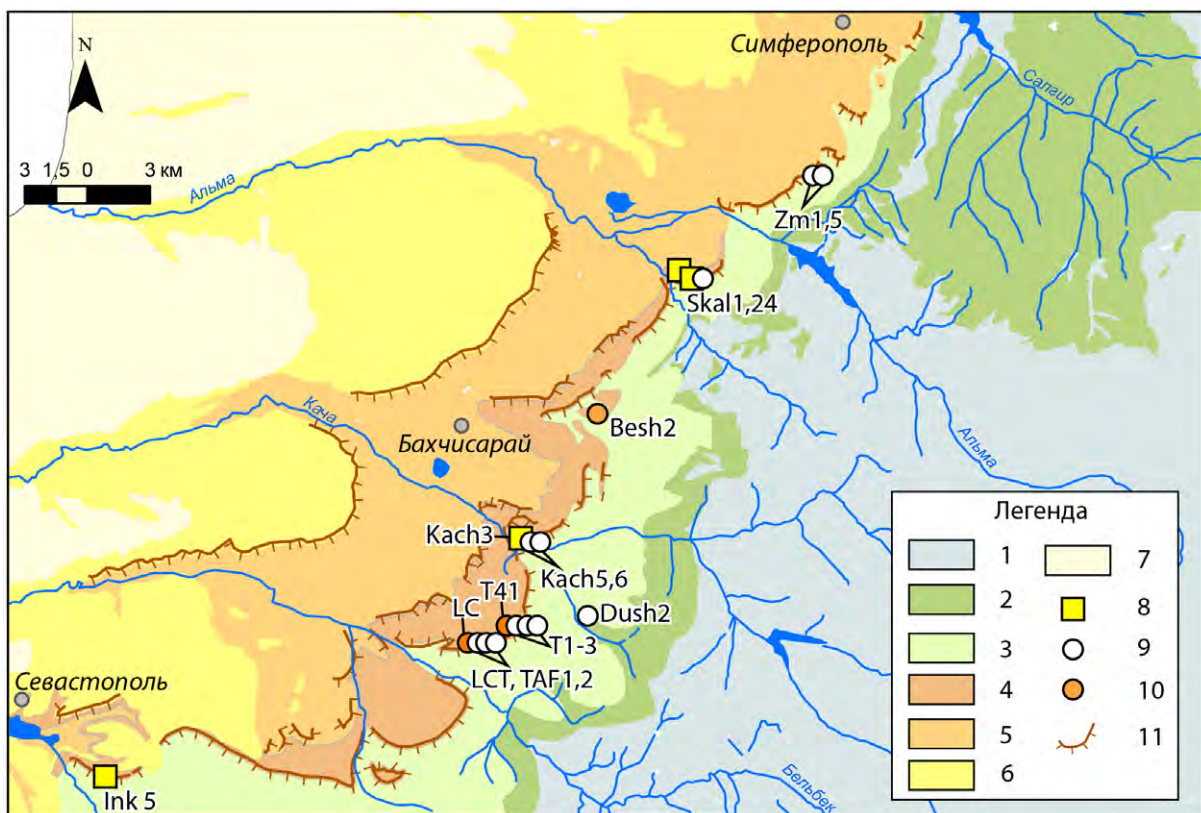


Рис. 1. Расположение точек опробования в юго-западной части Предгорного Крыма. Цифрами на карте обозначены: отложения: 1 - палеозой, 2 - нижнего мела, 3 - верхнего мела, 4 - палеоцена, 5 - эоцена, 6 - миоцена, 7 - плиоцена; места отбора образцов: 8 - неизменных пород, 9 - измененных пород, 10 - фреатического кальцита; геоморфологические элементы: 11 - эскарпы Внутренней и Внешней гряды.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### Изотопный состав углерода и кислорода неизменных пород

В известной нам литературе сведения по изотопному составу палеогеновых (палеоценовых и эоценовых) карбонатных пород Предгорья отсутствуют. Данные для Крыма ограничиваются изучением стратиграфических вариаций изотопного состава сеноман-туронских и валанжинских отложений, связанных с изменениями условий среды осадконакопления (Fisher et al., 2005; Grocke et al., 2005). Полученные нами данные являются первым более или менее систематическим исследованием изотопного состава палеогеновых пород региона.

В характеристике состава неизменных пород имеются определенные методические трудности. Принятая рабочая гипотеза предполагает возможность изменения состава стабильных изотопов в пристеночном слое гипогенных каналов, однако степень и глубина распространения изменений вглубь породы неизвестны. Учитывая высокую поровую проницаемость многих литологических разностей палеогеновых пород, глубина зоны изменений может значительно превышать длину опробования мини-кернами (макс. около 50 см). Поэтому достоверная характеристика состава неизменных пород может быть получена только по образцам, взятым на значительном удалении от обрывов куэст (предполагаемых флюидопроводников) и пещер. В настоящей работе, наиболее представительные образцы неизменных пород отбирались в карьерах. Следует отметить, что карьеры часто существенно отдалены от мест отбора кернов гипогенно-измененных пород. В то же время, как будет показано ниже, было установлено, что изотопный состав известняков одного и того же возраста может незначительно, но статистически значимо, различаться в разных точках отбора. Поэтому, несмотря на то что в карьерах были опробованы литологические

разности, соответствующие породам кернов, полная идентичность изотопного состава неизменных пород в карьерах и местах опробования гипогенных полостей, не может быть продемонстрирована.

Данные по изотопному составу неизменных пород получены по 26 образцам (56 анализов) палеоценовых известняков междуречья Кача-Альма, верховьев балки Змеиной в массиве Качи-Кальон и Инкермана. Эоценовые известняки характеризуются образцами из карьера у с. Скалистое. Обобщенные данные по неизменным породам приведены в табл. 1 и показаны на рис. 2.

Вариации значений изотопов в пределах каждой опробованной литологической разности неизменных пород, невелики – не более 0,24 ‰ для  $\delta^{18}\text{O}$  и 0,16 ‰ для  $\delta^{13}\text{C}$  (тут и далее в тексте вариации указаны на уровне  $1\sigma$ ). При этом известняки палеоценового возраста, опробованные в трех местностях, показывают статистически значимое различие значений  $\delta^{18}\text{O}$ , что может быть связано как с различиями температурного режима неглубокого палеоценового бассейна седиментации, так и с

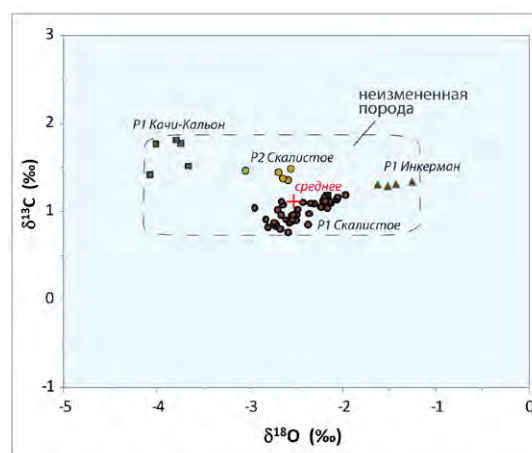


Рис. 2. Изотопный состав кислорода и углерода неизменных известняков палеоцена и эоцена в юго-западной части Внутренней гряды.

**Таблица 1**

Средние значения изотопного состава кислорода и углерода палеоценовых и эоценовых известняков Внутренней гряды Предгорного Крыма.

Возраст, местоположение	Количество анализов	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)		$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	
		среднее	среднее квадратичное отклонение ( $\sigma$ )	среднее	среднее квадратичное отклонение ( $\sigma$ )
Палеоцен, карьер в балке Змеиная, Качи-Кальон	5	-3,86	0,16	1,66	0,16
Палеоцен, карьер у с. Скалистое (междуречье Кача-Альма)	42	-2,45	0,24	1,00	0,12
Палеоцен, карьер в Инкермане (долина р. Черная)	4	-1,46	0,13	1,31	0,02
Эоцен, карьер у с. Скалистое (междуречье Кача-Альма)	5	-2,70	0,20	1,40	0,06
Все палеогеновые известняки	56	-2,62	0,85	1,34	0,24

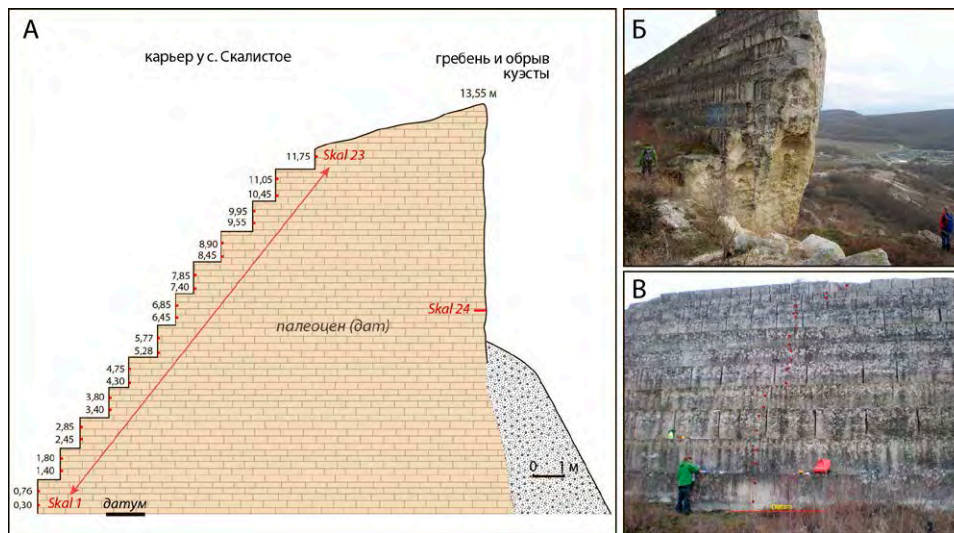


Рис. 3. Условия и организация отбора образцов палеоценовых известняков на изотопный анализ в карьере и куэстовом обрыве у с. Скалистое. А – разрез (короткими красными линиями показаны места отбора кернов, цифрами – высота относительно датума); Б – конфигурация карьера и естественного обрыва; В – точки отбора мини-кернов.

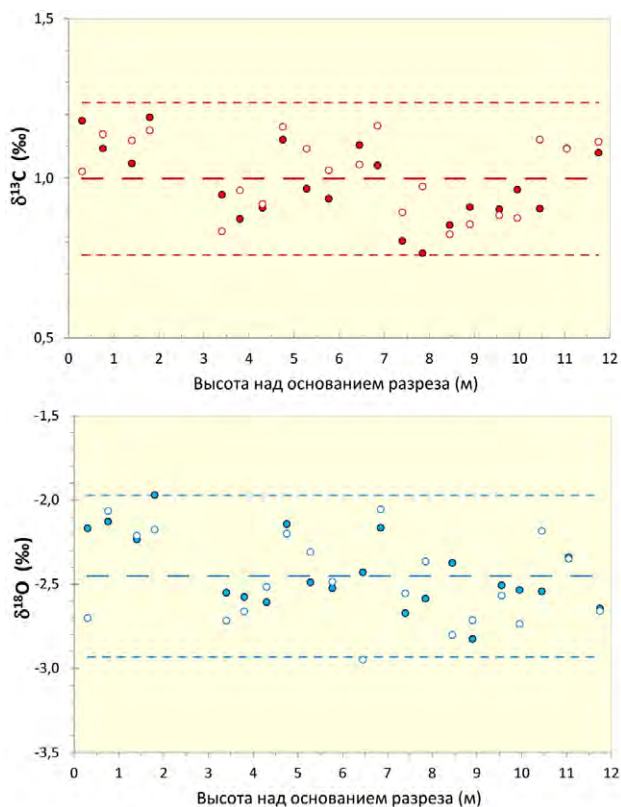


Рис. 4. Вариации  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  по разрезу палеоценовых известняков в карьере у с. Скалистое (ср. рис. 3). Каждая точка опробования охарактеризована двумя измерениями изотопного состава (залитый и незалитый символы). Штриховые линии показывают доверительный интервал ( $2\sigma$ ).

особенностями диагенетического преобразования первичных карбонатных осадков. При этом  $\delta^{13}\text{C}$  показывает значительно меньшую вариабельность, не превышающую, для всех опробованных пород, 0,24 ‰.

Изменчивость изотопного состава палеоценовых (дат) известняков в вертикальном разрезе характеризуется данными по карьере у с. Скалистое,

где выполнено систематическое опробование (рис. 3). Короткие керны (2-4 см) отобраны с интервалом по вертикали в 50-80 см по всему доступному разрезу мощностью 13,5 м. Всего отобрано 23 мини-керна, каждый из которых анализировался по двум пробам, взятым с внутренней стороны керна во избежание возможного влияния биологического выветривания на изотопный состав породы вблизи поверхностей, вскрытых несколько десятков лет назад.

Результаты анализов представлены на рис. 4. Изотопные значения неизменных пород из толщи, вскрытой карьером, варьируют в узких пределах:  $\delta^{13}\text{C} = 1,00 \pm 0,12$  ‰ и  $\delta^{18}\text{O} = 2,45 \pm 0,24$  ‰.

#### Оценка максимальной ширины зоны изотопного изменения

В последующих подразделах будет показано, что в большинстве исследованных кернов, взятых в стенках пещерных каналов и закарстованных стенках обрывов (бывших каналов), четко проявляются закономерные изменения изотопного состава в узкой (4-15 мм) пристеночной зоне. В тыловых частях таких кернов, или по всей длине других кернов, изотопные значения обычно располагаются по профилю в некоторой узкой горизонтальной полосе, при этом абсолютные значения изотопных отношений не соответствуют охарактеризованным выше (рис. 2) значениям неизменных пород соответствующего возраста и литологии. Предположение о том, что «плоские» участки изотопных профилей кернов отражают характеристики более широкой зоны относительно слабых изменений, а не состав неизменных пород, нуждалось в дополнительной проверке.

Необходимые условия для такой проверки представляет карьер палеоценовых известняков у с. Скалистое, рабочие уступы которого отделены лишь узкой (5,5-12 м) перемычкой-целиком от естественного фронтального обрыва куэсты (рис. 3 А-Б), несущего отчетливые следы гипогенной закарстованности. Таким образом, данные по керну, выбуренному

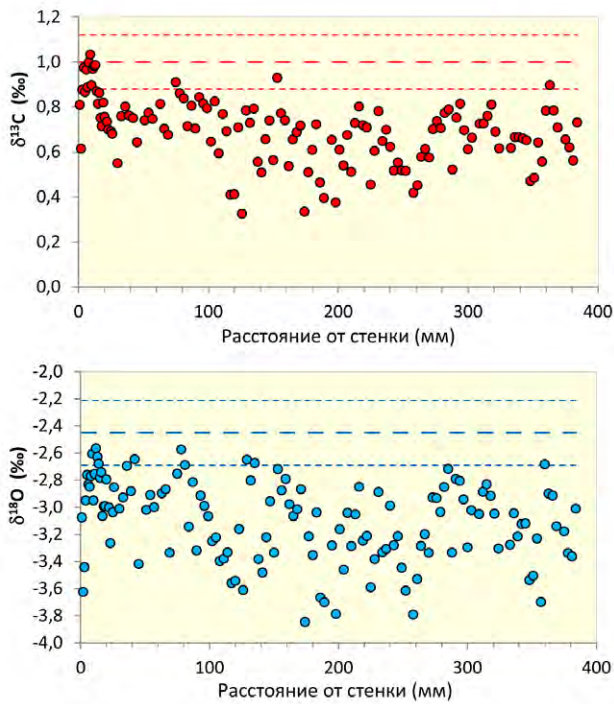


Рис. 5. Изменение изотопного состава углерода и кислорода по профилю керна Skal-24, взятого в стенке естественного обрыва палеоценовых известняков вблизи карьера у с. Скалистое и несущего следы гипогенного закарстования. Толстыми штриховыми линиями обозначены средние значения  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  для неизмененных пород, опробованных в карьере (ср. рис. 4), тонкими линиями – доверительный интервал ( $2\sigma$ ).

в естественном обрыве, могут непосредственно сопоставляться с данными образцов породы, взятыми в глубине массива.

Керн Skal-24 длиной 40 см был выбурен в обрыве и характеризуется изотопным профилем взятым с шагом 1-3 см по оси керна (рис. 5).

Как видно на графике, значения  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  распределяются по профилю без заметных трендов, но демонстрируют статистически значимое смещение в сторону облегчения в сравнении с неизменной породой. Среднее значение  $\delta^{13}\text{C}$  ( $0,7 \pm 0,14$  ‰) снижено на 0,3 ‰, а среднее значение  $\delta^{18}\text{O}$  ( $-3,10 \pm 0,30$  ‰) на 0,65‰. Взаимоотношение изотопного состава известняка в пристеночной зоне у обрыва и неизменных проб из карьера хорошо иллюстрируется на диаграмме  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  (рис. 6), показывающей закономерное согласованное снижение значений для углерода и кислорода от неизмененных пород в карьере к стенке обрыва.

Таким образом, подтверждается наличие широкой зоны слабых изотопных изменений породы вокруг гипогенного карстового канала, стенка которого ныне экспонирована и образует стенку обрыва куэсты. В данном случае ширина этой зоны превышает 0,4 м (длина керна), но не превышает 5,5 м (наименьшая ширина перемычки-целика). Этот вывод важен для интерпретации прочих исследованных кернов, взятых в стенках пещерных каналов и закарстованных обрывов. При заметном отличии значений  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в кернах

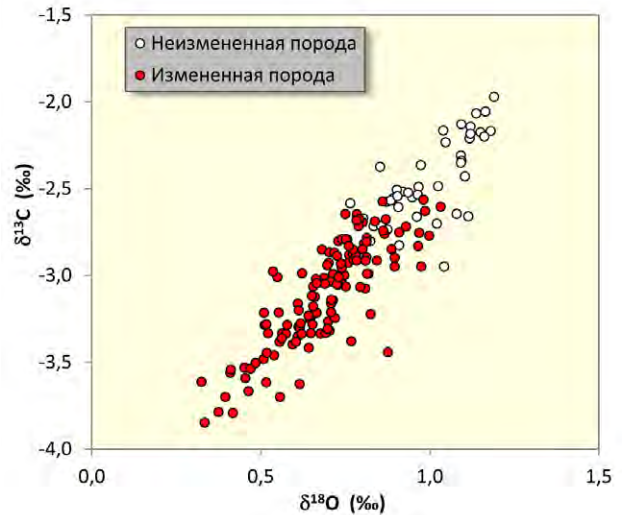


Рис. 6. Отношение значений  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  неизмененных и слабо измененных палеоценовых известняков у с. Скалистое.

от охарактеризованных выше пределов изменчивости изотопного состава неизмененных пород, их следует расценивать как индикаторы возможных слабых изменений, даже если тренд изменений не проявлен в профиле кернов.

#### Керны измененных пород

##### Пещера Таврская

Пещера Таврская является крупнейшей известной карстовой полостью Предгорного Крыма и характеризуется выразительной морфологией, свидетельствующей о ее гипогенном происхождении (Климчук, Тимохина, 2008). Главными элементами структуры пещеры являются ходы рифтовой морфологии, занимающие в разрезе положение ниже выразительной плоскости напластования, и основные широкие и высокие ходы выше этой плоскости. Один рифтовый ход (Козий Лаз) обособлен на всем своем протяжении и примыкает к Северной основной галерее с востока (рис. 7 А). Другой рифтовый ход протягивается вдоль Южной основной галереи и в сечении раскрывается в нее кверху (рис. 7 Б). В пещере было отобрано три керна, выбуренных из стен (рис. 7).

Керн Т1. Отобран в стенке обособленного хода рифтовой морфологии в северо-западной части пещеры (Козий Лаз). Длина керна 81 мм полностью охвачена изотопным профилем низкого разрешения. В крайней внешней части керна толщиной 8 мм выполнены два профиля высокого разрешения с шагом 300 мкм (рис. 8).

Профиль низкого разрешения демонстрирует вариации  $\delta^{18}\text{O}$  в пределах 0,5 ‰ (от -4,2 до -3,7) и вариации  $\delta^{13}\text{C}$  в пределах 1,3 ‰ (от -1,3 до 0,0). При этом средние значения  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  значительно (на 1,5-2,0 ‰) облегчены, относительно средних значений неизмененных палеогеновых известняков. Следовательно, пристеночная зона известняка, на глубину превышающую длину керна (81 мм), охвачена малоградиентными изменением изотопного состава углерода и кислорода.

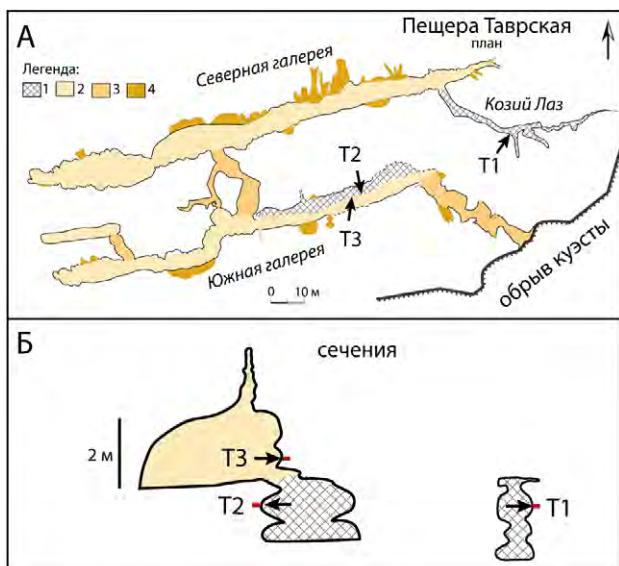


Рис. 7. Расположение мест отбора кернов породы в пещере Таврской: А - в плане, Б - в сечениях ходов. Условные обозначения: 1 - рифтовые ходы; 2 - основные ходы; 3 - ход по плоскости напластования; 4 - боковые ниши и каналы по плоскости напластования. Места отбора кернов показаны стрелками.

Профили высокого разрешения в узкой (8 мм) пристеночной зоне демонстрируют высокоградиентные изменения с разнонаправленными трендами. В пределах внешнего слоя толщиной около 4 мм, в сторону стенки канала, углерод утяжеляется на 2,5 ‰ (до -2,3 ‰), а кислород облегчается почти на 2 ‰ (до -6,2 ‰).

Керн Т2. Отобран в стенке хода рифтовой морфологии, протягивающегося вдоль Южной галереи пещеры, примыкающего к ней в вертикальном разрезе (рис. 7 Б). Длина керна 67 мм охвачена изотопным профилем низкого разрешения. В крайней внешней части керна шириной 10 мм выполнены два профиля высокого разрешения с шагом 300 мкм (рис. 9.).

Профиль низкого разрешения демонстрирует вариации  $\delta^{18}\text{O}$  в пределах 1 ‰ (от -4,3 до -3,2 ‰), на общем уровне, смещенном примерно на -1 ‰ относительно среднего значения неизменных палеоценовых известняков. Вариации  $\delta^{13}\text{C}$  (от -1,0 до 0,8 ‰), находятся в коридоре, ось которого также смещена относительно среднего значения на -1,3 ‰. Таким образом, изотопный состав известняков в пристеночной зоне изотопно изменен (облегчен) на глубину более 70 мм. В узкой пристеночной зоне, толщиной ок. 10 мм изотопы углерода и кислорода демонстрируют резкое облегчение (-4,0 ‰ и -6,5 ‰, соответственно) по отношению к значениям внутренней части керна.

Керн Т3. Отобран в стенке основного хода (Южной галереи), непосредственно над рифтовым ходом и точкой отбора керна Т2 (см. рис. 7 Б). Длина керна 50 мм полностью охвачена изотопным профилем низкого разрешения. В крайней внешней части керна толщиной 8 мм выполнены два параллельных профиля высокого разрешения с шагом 300 мкм. Фотография керна и изотопные данные представлены на рис. 10.

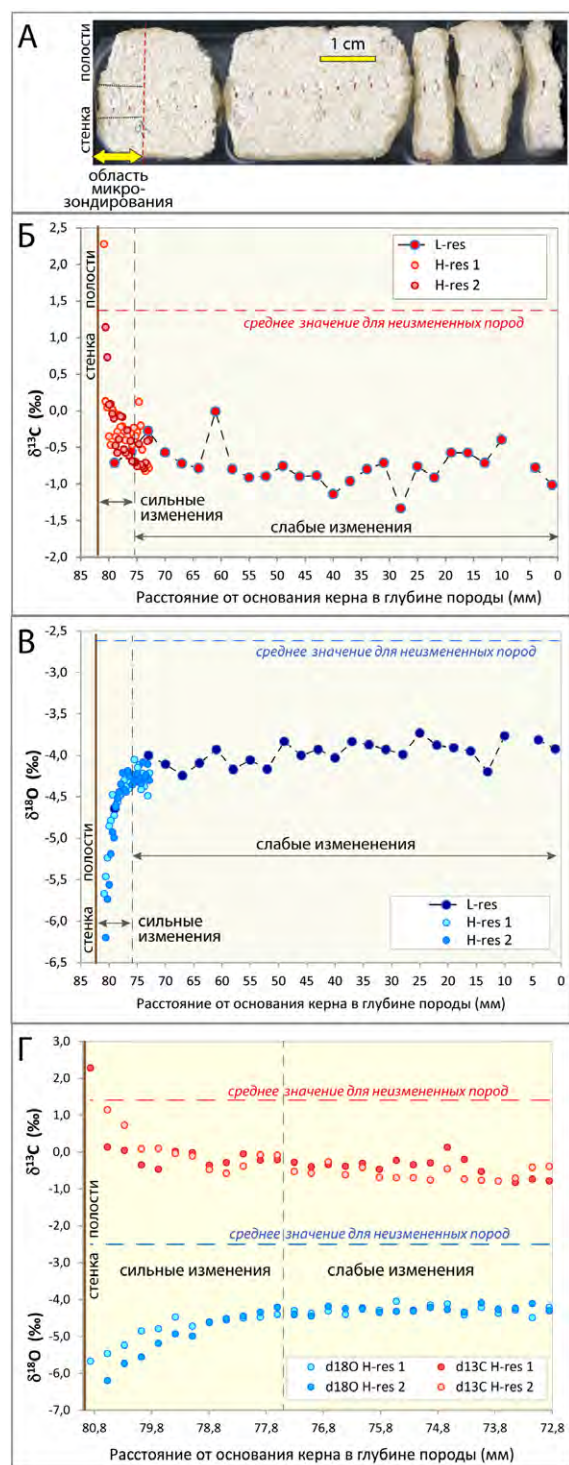


Рис. 8. Фото образца Т1 из пещеры Таврская (А) и изменение изотопного состава (Б, В, Г) по профилю керна. Керн пробурен в стенке гипогенной карстовой полости через вмещающую породу (палеоценовый известняк, дат). На графиках Б и В показаны профили низкого разрешения (L-res; шаг опробования 3 мм) по длине керна и профили высокого разрешения (H-res; шаг опробования 0,03 мм) по узкой пристеночной зоне. На графике Г даны совмещенные параллельные профили  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  высокого разрешения по узкой пристеночной зоне (штриховыми линиями показаны средние значения неизменных палеоценовых известняков). Область опробования высокого разрешения показана желтой стрелкой на фото А, а положение профилей указано тонким пунктиром.

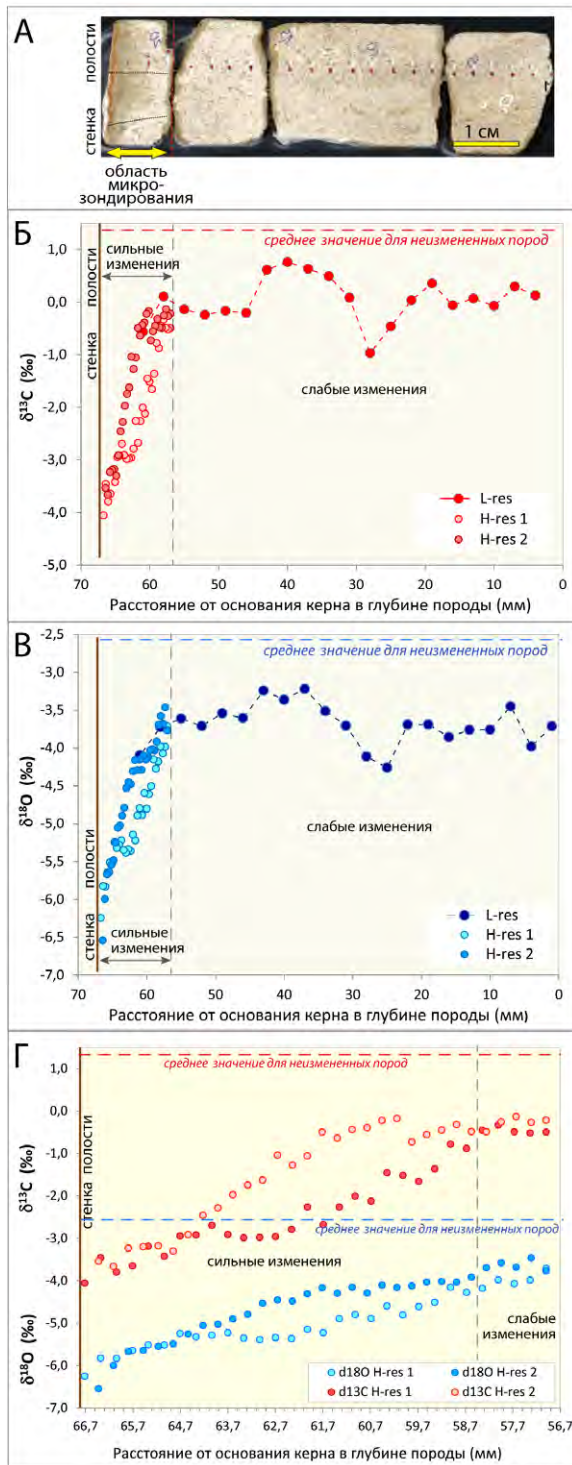


Рис. 9. Фото образца T2 из пещеры Таврская (А) и изменение изотопного состава (Б, В, Г) по профилю керн. Керн пробурен в стенке карстовой полости через вмещающую породу. На графиках Б и В показаны профили низкого разрешения (L-res; шаг опробования 3 мм) по длине керн и параллельные профили высокого разрешения (H-res; шаг опробования 0,03 мм) в узкой пристеночной зоне. На графике Г даны совмещенные профили  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  высокого разрешения по пристеночной зоне. Область опробования высокого разрешения показана желтой стрелкой на фото А, а положение профилей указано тонким пунктиром.

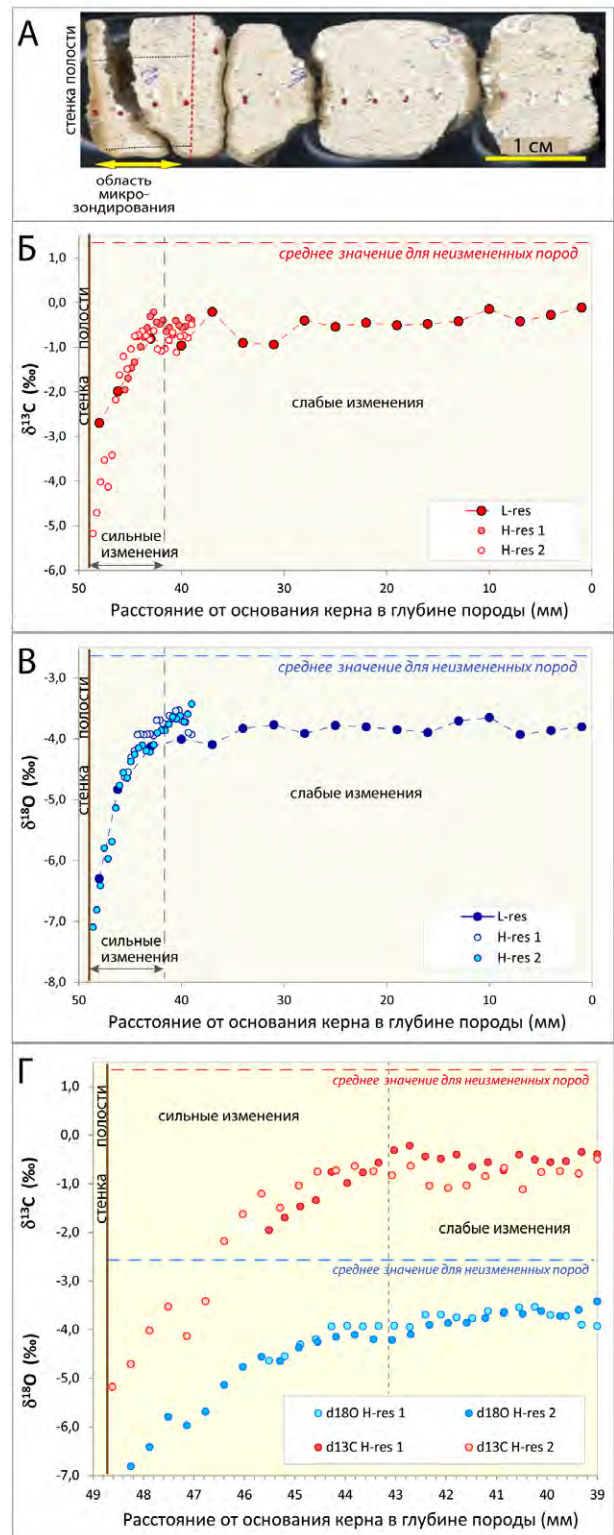


Рис. 10. Фото образца T3 из пещеры Таврская (А) и изменение изотопного состава (Б, В, Г) по профилю керн. Керн пробурен в стенке карстовой полости через вмещающую породу. На графиках Б и В показаны профили низкого разрешения (L-res; шаг опробования 3 мм) по всей длине керн и параллельные профили высокого разрешения (H-res; шаг опробования 0,03 мм) в узкой пристеночной зоне. На графике Г даны совмещенные профили  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  высокого разрешения по узкой пристеночной зоне. Область опробования высокого разрешения показана желтой стрелкой на фото А, а положение профилей указано тонким пунктиром.



Большая (внутренняя) часть профиля низкого разрешения демонстрирует вариации  $\delta^{18}\text{O}$  в пределах 0,5 ‰ (от -4,1 до -3,7 ‰), находящиеся в почти горизонтальном коридоре с осью, смещенной более чем на -1 ‰ относительно среднего значения неизменных палеоценовых известняков. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  варьируют от -1,0 до -0,1 ‰ и смещены относительно среднего для неизменных пород значения на -1,5–2,0 ‰. Профили высокого разрешения в 8-миллиметровой пристеночной зоне (рис. 10 Б и В) демонстрируют высокоградиентное изменение изотопного состава углерода и кислорода в сторону облегчения в пределах крайних 4 мм. Тут значения  $\delta^{13}\text{C}$  уменьшаются в сторону стенки канала на 4,5 ‰ (до -5,2 ‰), а значения  $\delta^{18}\text{O}$  почти на 3 ‰ (до -6,8 ‰). Общая картина изотопных изменений по профилю керна ТЗ идентична таковым в керне Т2.

### Пещера Подарочная

Два керна (маркированных как LC и LCT) были отобраны в пещере Подарочная, расположенной в 400 м юго-западнее пещеры Таврская, в том же обрыве куэсты в междуречье Бельбек-Кача. Пещера представляет собой небольшой фрагмент открывающегося в обрыв хода рифтовой морфологии. По морфологии, условиям заложения и функциям в гипогенной карстовой системе, он является аналогом ходов-рифтов пещеры Таврская. На левой стене пещеры обнаружена кора зонального параллельно-шестоватого кальцита коричневого цвета, отложенного во фреатических условиях до вскрытия палеоценовых известняков эрозийными долинами. Этот кальцит был датирован по Th/U и показал возраст 263 тыс. лет (Климчук и др., 2011).

Керн LC был выбурен через кальцитовый покров в левой стене пещеры. Керн LCT был взят из противоположной стены, лишенной кальцитовой коры, несущей скульптурную морфологию растворения с ячеистыми и губчатыми тафониоподобными образованиями (рис. 11).

Керн LC. По длинной оси керна выполнен изотопный профиль низкого разрешения (точки через 3 мм) длиной 145 мм (рис. 12). Первые 12 мм профиль проходит через покров фреатического кальцита, а в остальной части через коренную породу.

На большей части профиля значения  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  незначительно варьируют в горизонтальных коридорах

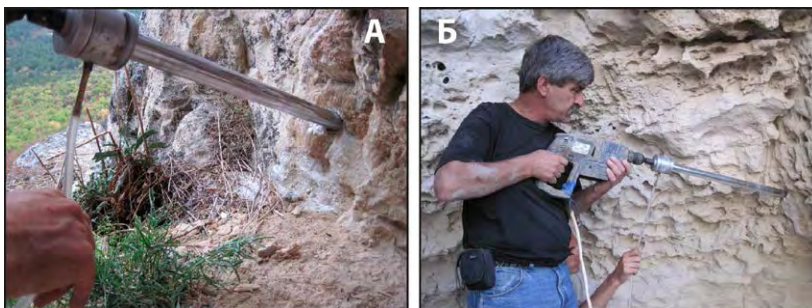


Рис. 11. Отбор образцов LC (А) и LCT (Б). Образцы взяты из противоположных стен в привходовой части пещеры Подарочная, заложённой в нижней части толщи палеоценовых (дат) известняков. LC взят из левой стенки, покрытой корой параллельно-шестоватого фреатического кальцита (кern пробурен через остатки коры). LCT взят из правой стенки, демонстрирующей скульптурную морфологию

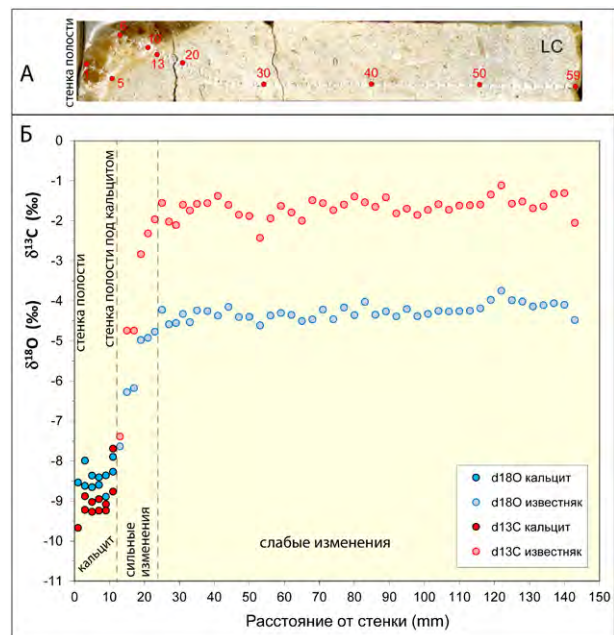


Рис. 12. Фото образца LC из пещеры Подарочная (А) и изменение изотопного состава по профилю керна (Б). Керн пробурен через покров фреатического кальцита (его остатки видны в левой части фото) и коренную породу в стенке карстовой полости. Длина керна около 145 мм.

(в пределах 1 ‰), оси которых сдвинуты на -3 ‰ и почти -2 ‰, соответственно, относительно средних значений неизменных палеоценовых известняков.

В зоне породы толщиной 10 мм под кальцитовым покровом происходит резкое, направленное к внешней границе облегчение изотопного состава углерода и кислорода, достигающее значений -7,4 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}$ ) и -7,6 ‰ ( $\delta^{18}\text{O}$ ). Изотопные значения фреатического кальцита достигают -9,7 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}$ ) и -8,9 ‰ ( $\delta^{18}\text{O}$ ).

Таким образом, керн LC на всю свою длину происходит в зоне слабых изменений изотопного состава (уменьшение  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ ) и имеет узкую (около 10 мм) подзону высокоградиентных изменений непосредственно под кальцитовым покровом.

Керн LCT. Керн целиком представляет коренную породу и пробурен в корродированной стенке пещеры Подарочная. По длинной оси керна выполнен изотопный профиль низкого разрешения длиной 145 мм (рис. 13).

В тыловой части профиля значения  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  незначительно варьируют (в основном в пределах 0,8 ‰) в коридорах, смещенных относительно средних значений палеоценовых известняков (соответственно, примерно на -3 ‰ и -1,7 ‰). Отдельные экскурсии в сторону утяжеления  $\delta^{13}\text{C}$  до значений -0,7 ‰ связаны с опробованием цельных раковин, по-видимому, более устойчивых к изотопным изменениям, чем основной микритовый матрикс породы. Во внешней части профиля шириной примерно 50 мм коридоры

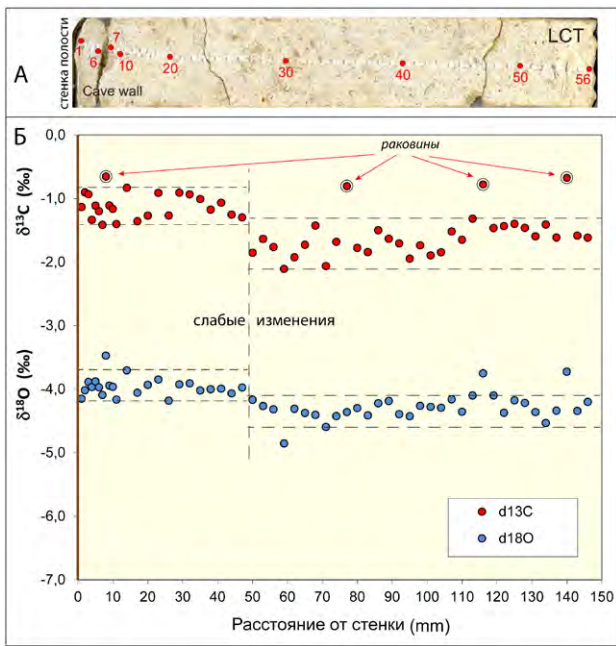


Рис. 13. Фото образца LCT из пещеры Подарочная (А) и изменение изотопного состава по профилю керна (Б). Керн пробурен в стенке карстовой полости через вмещающую породу. Длина керна около 145 мм.

значений  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  несколько сдвигаются в сторону утяжеления, по-прежнему оставаясь существенно ниже средних значений палеогеновых известняков.

**Пещера Беш-Кош-4**

Местонахождение фреатического кальцита обнаружено в разрушенной привходовой части одной из пещер массива Беш-Кош. Керн выбурен через часть кальцитового покрова в коренную породу на общую глубину 22 см. По длинной оси керна выполнен изотопный профиль низкого разрешения с точками проб через 3 мм (рис. 14).

В тыловой части керна порода характеризуется значениями  $\delta^{13}\text{C} = -0,5 \pm 0,2$  ‰ и  $\delta^{18}\text{O} = -4,0 \pm 0,1$  ‰ (n=46), что заметно ниже средних значений для неизменных палеогеновых известняков (соответственно, на 1,8 и 1,4 ‰). В зоне толщиной 15-18 мм под кальцитовым покровом, величины  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  резко уменьшаются по направлению к контакту до -4,1 и -6,3 ‰, соответственно. Кальцит характеризуется значениями  $\delta^{13}\text{C} = -8,9 \pm 0,1$  ‰ и  $\delta^{18}\text{O} = -8,9 \pm 0,2$  ‰ (n=9). Общая картина изменений в керне Беш-Кош аналогична таковой в профиле керна LC из пещеры Подарочной.

**Обнажения участка Качи-Кальон**

Керны взяты в долине р. Кача на участке Качи-Кальон, в стенке крупной глыбы палеогенового известняка. Эта стенка представляет собой фрагмент стены раскрытого обвалом трещинно-карстового канала (рис. 15).

Керн Kachi-5. Пробурен через поверхность с тафониобразной

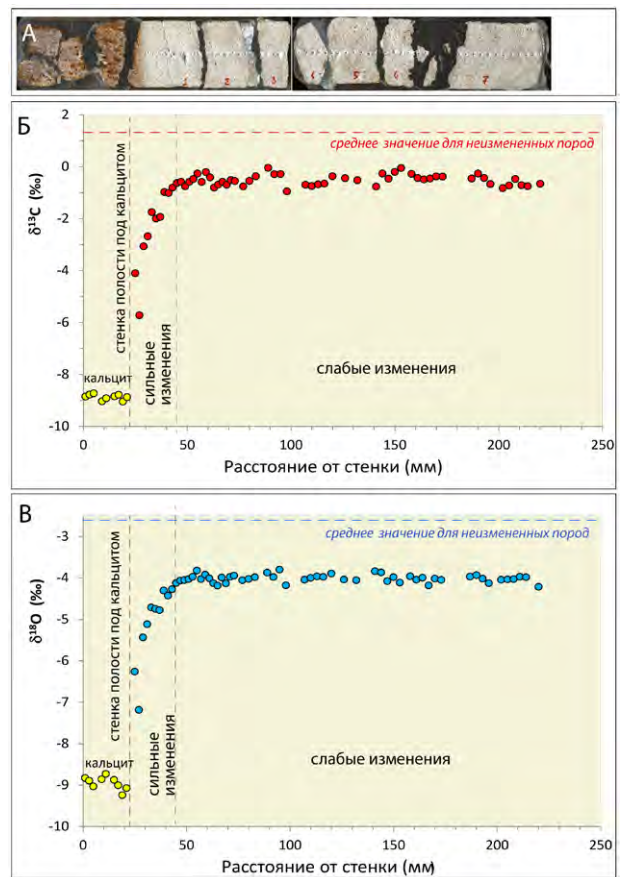


Рис. 14. Фото образца Беш-Кош-4 (А) и изменение изотопного состава по профилю керна (Б и В). Керн пробурен через покров фреатического кальцита и коренную породу в стенке разрушенной карстовой полости. Длина керна около 220 мм.

морфологией (рис. 15). По длинной оси керна выполнен изотопный профиль низкого разрешения длиной 135 мм, с шагом опробования через 3 мм (рис. 16 А, Б). Профиль характеризуется значениями  $\delta^{13}\text{C} = 2,0 \pm 0,1$  ‰ и  $\delta^{18}\text{O} = -3,4 \pm 0,3$  ‰ (n=43). Характерное значение  $\delta^{13}\text{C}$  на 0,7 ‰ превышает среднее значение для неизменных палеогеновых известняков близрасположенного карьера в верховьях балки Змеиной, а характерное значение  $\delta^{18}\text{O}$  смещено на 1,2 ‰ в сторону облегчения.

Керн Kachi-6. Пробурен на расстоянии 1 м от Kachi-5, в области, где тафони были денудированы плоскостным смывом (рис. 15). По длинной оси керна выполнен изотопный профиль низкого разрешения

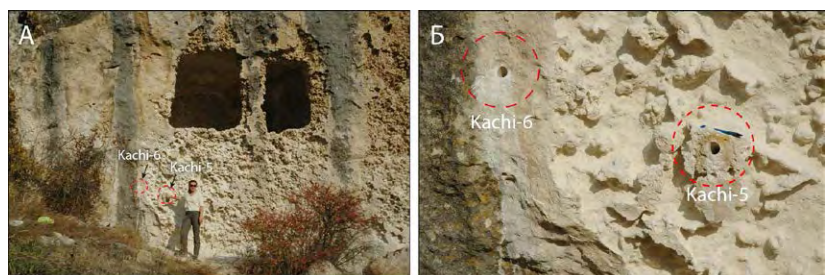


Рис. 15. Места отбора кернов Kachi-5 и Kachi-6 обзорным (А) и крупным (Б) планом в долине р. Кача на участке Качи-Кальон.

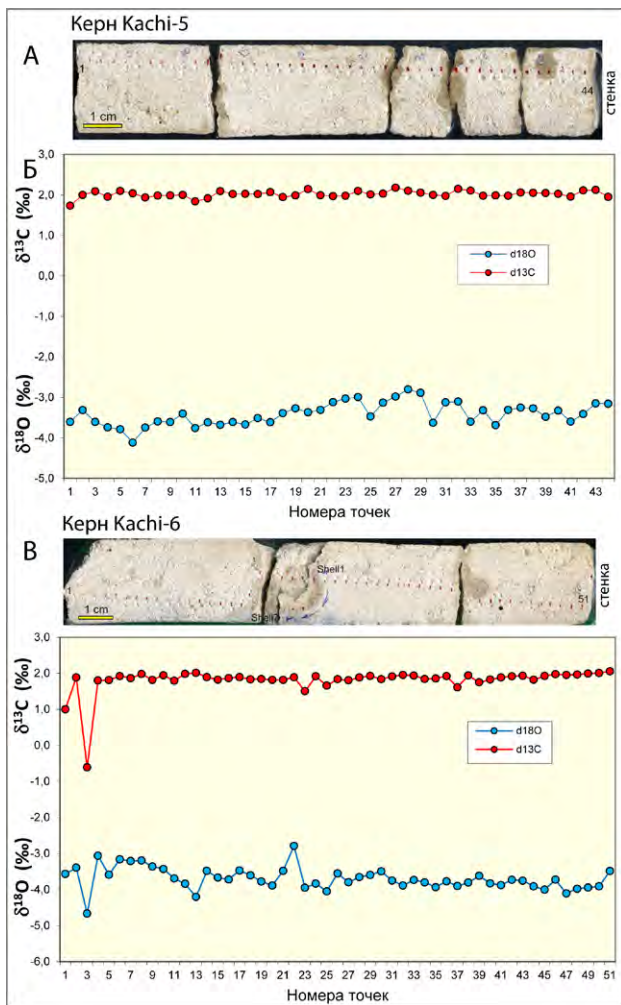


Рис. 16. Фото (А, В) и изменение изотопного состава по профилям (Б, Г) образцов Kachi-5 (А, Б) и Kachi-6 (В, Г), обнажение в долине р. Качи на участке Качи-Кальон. Керна пробурены в стенке обваленной глыбы, представляющей поверхность трещинно-карстового канала с тафониоподобной морфологией. Шаг опробования на профилях 3 мм.

длиной 155 мм, с шагом 3 мм (рис. 16 В, Г). Профиль характеризуется значениями  $\delta^{13}\text{C}=1,8\pm 0,4\text{‰}$  и  $\delta^{18}\text{O}=-3,7\pm 0,3\text{‰}$  ( $n=50$ ). Эти значения близки к среднему значению для неизмененных палеогеновых известняков близрасположенного карьера в верховьях балки Змеиной.

#### Пещера Душевского

Керн отобран в стенке пещеры Душевского, заложеной в верхнемеловых (маастрихт) мергелях, представляющей собой крупный линейный трещинно-карстовый канал (рифт), доступной глубиной около 40 м и протяженностью свыше 100 м. Керн отобран на глубине около 13 м от поверхности. По длинной оси керна выполнен изотопный профиль низкого разрешения длиной 50 мм, с шагом опробования 1 мм (рис. 17).

Значения  $\delta^{13}\text{C}$  варьируют по профилю от 1,9 ‰ до 2,5 ‰ повышаясь в направлении к стенке полости. Значения  $\delta^{18}\text{O}$  варьируют от -4,0 ‰ до -3,5 ‰ с трендом

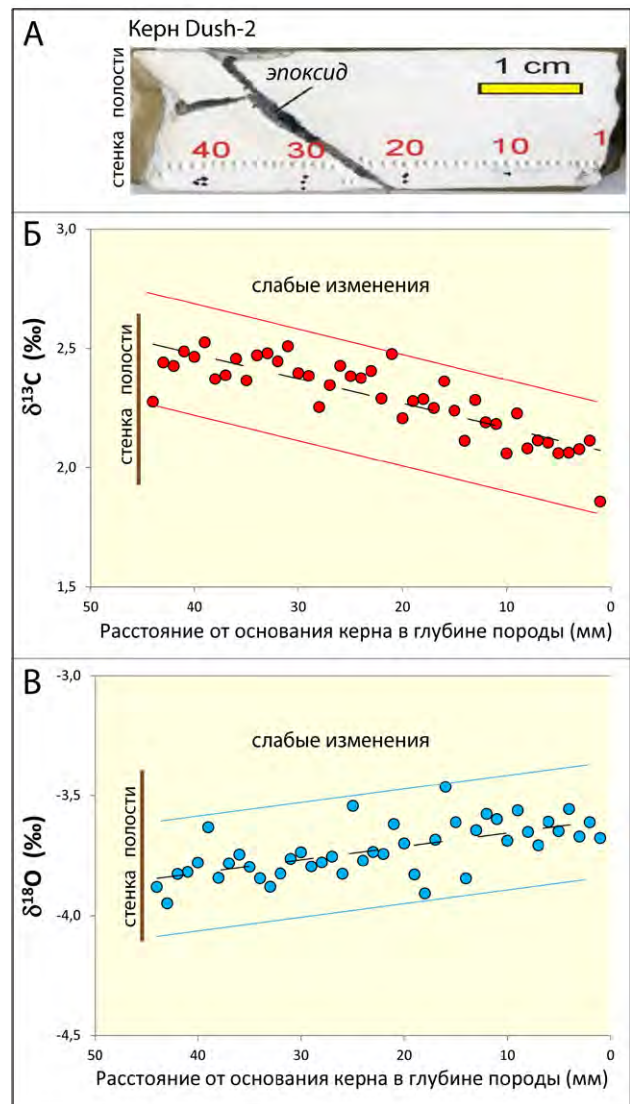


Рис. 17. Фото образца Dush-2 из пещеры Душевского (А) и изменение изотопного состава углерода (Б) и кислорода (В) по профилю керна. Керн пробурен в стенке карстовой полости. Шаг опробования на профиле 1 мм. Штриховыми линиями обозначены тренды по рядам данных, сплошными линиями – коридоры значений.

к облегчению по направлению к стенке полости. Результаты свидетельствуют об изменении изотопного состава в пристеночной области породы; при этом толщина зоны изменения превышает длину керна.

#### Кальцит фреатических спелеотем

Субаквальные (фреатические) кальцитовые коры обнаружены в пещерах Таврская, Подарочная и Беш-Кош-4. В пещере Таврской крупные фрагменты кальцитовой коры этого типа обнаружены в рифтовом ходе, а также на стенах и сводах основной галереи в области примыкания к рифтовому ходу. В последнем случае коры несут явные следы растворения в фреатических условиях. В пещере Подарочной коры схожего типа покрывают нижнюю часть стен рифтового хода. В пещере Беш-Кош-4 кальцитовый покров обнаружен в разрушенной привходовой части.

Коры имеют зональное строение, мощность от 5-7 до 50-60 см и сложены параллельно-шестоватым коричневым кальцитом (см. рис. 18). Помимо характерных текстур, указывающих на фреатическое происхождение этого кальцита (Hill, Forti, 1997; Immenhauser, 2009), на субкавальное образование указывают также его древний возраст (263-417 тыс. лет, что древнее, чем возраст сталагмитов в этих пещерах; Климчук и др., 2011), преобладание воды (свыше 99 моль.%) в флюидных включениях, а также низкие значения отношений растворенных газов включений  $O_2/Ar$  и  $CO_2/CH_4$ , указывающие на восстановительный характер среды и, соответственно, глубинную циркуляцию минералообразующих растворов. С этим согласуются также данные по составу стабильных изотопов углерода и кислорода, приведенные ниже.

Образец T41 представляет фрагмент параллельно-шестоватого коричневого фреатического кальцита, образующего зональную подрастворенную кору на коренной породе в пещере Таврской, в ходе рифтовой морфологии. Средние значения  $\delta^{13}C$  и  $\delta^{18}O$  по 25 пробам из образца T41 составляют, соответственно,  $-8,7 \text{‰}$  ( $\pm 0,3 \text{‰}$ ) и  $-8,1 \text{‰}$  ( $\pm 0,3 \text{‰}$ ). Вариации изотопного состава по разрезу шестоватой коры беспорядочны (рис. 18).

Схожая кальцитовая кора в пещере Подарочной покрывает основание левой стены в привходовой части (см. рис. 11-А и 12-А). Средние значения для этого кальцита:  $\delta^{13}C = -9,0 \pm 0,5 \text{‰}$  и  $\delta^{18}O = -8,4 \pm 0,3 \text{‰}$ ;  $n=10$ ). Фреатический кальцит из пещеры Беш-Кош-4 демонстрирует сходные характеристики (рис. 14;  $\delta^{13}C = -8,9 \pm 0,1 \text{‰}$  и  $\delta^{18}O = -8,9 \pm 0,2 \text{‰}$ ;  $n=9$ ).

Таким образом, фреатический кальцит пещер Таврской, Подарочной и Беш-Кош-4 имеет близкие

изотопные характеристики и значительно облегчен как по углероду (10-11 ‰), так и по кислороду (5,5-6,3 ‰), относительно неизменной породы. Схожесть характеристик указывает на сходство свойств минералообразующих флюидов в широком секторе Предгорья от р. Бельбек до р. Альма. Керны из двух пещер (Подарочная и Беш-Кош-4), которые дают непрерывный разрез через кальцит и подстилающую породу в стенке пещерных каналов, демонстрируют сходную картину изменений изотопного состава в пристеночном слое породы. Очевидно, что изменения происходили при взаимодействии с водами, изотопный состав которых был аналогичен водам, отлагавшим кальцит.

## Тафони

В обнажениях Предгорного Крыма широкое развитие имеют тафони - ячеистые, сотовые, иногда губчатые или нерегулярные, объемно-каркасные структуры более крепко-сцементированного материала (по сравнению с окружающим субстратом), образующие характерные глубоко «изъеденные» поверхности известняков. Их образование связывалось (Кострицкий, Терехова, 1957; Славин, 1975; Клюкин, 2007, и др.) с действием выветривания на обнаженные поверхности известняков, однако причины избирательности их формирования и морфологического своеобразия не находили объяснения. Наши исследования указывают на то, что тафони образуются в результате формирования объемно-каркасной структуры пристеночной зоны гипогенных трещинно-карстовых каналов при взаимодействии каналových и поровых флюидов и последующего препарирования этой структуры в ходе спелеогенного промыва и/или внешнего выветривания.

Образцы прочного, выступающего в рельефе стенки обрыва материала TAF-1 и TAF-2 взяты из обнажения датских известняков в районе пещеры Подарочная (междуречье Бельбек-Кача), представляющего типичную поверхность тафони в этих породах. Образец TAF-1 взят из вертикальной перегородки субпараллельной поверхности обнажения толщиной до 2 см, местами образующей внешнюю «кору» разрушающегося тафонинесущего слоя (рис. 19). В поперечном разрезе образца видна темная граница, отделяющая внешний (вверху на фото Б) слой толщиной 3-4 мм. Образец TAF-2 является материалом плотного губчатого каркаса тафони и визуально однороден.

Изотопные профили были выполнены поперек образцов с шагом 2 мм. Значения  $\delta^{13}C$  и  $\delta^{18}O$  незначительно варьируют вокруг средних, соответственно,  $2,14 \text{‰}$  ( $\pm 0,02 \text{‰}$ ) и  $-1,70 \text{‰}$  ( $\pm 0,03 \text{‰}$ ) в образце TAF-1 и  $1,94 \text{‰}$  ( $\pm 0,05 \text{‰}$ ) и  $-2,10 \text{‰}$  ( $\pm 0,07 \text{‰}$ ) в образце TAF-2. Два значения  $\delta^{13}C$  и  $\delta^{18}O$  из узкого внешнего слоя над темной границей (рис. 19 Г) образца TAF-1 соответствуют значениям образца TAF-2.

Изотопный состав кислорода образцов материала тафони соответствует таковому неизмененных палеогеновых известняков, тогда как углерод несколько утяжелен (на  $0,6-0,8 \text{‰}$ ). На кросс-диаграмме  $\delta^{13}C$  и  $\delta^{18}O$  (рис. 19 Г и рис. 20) значения для тафони

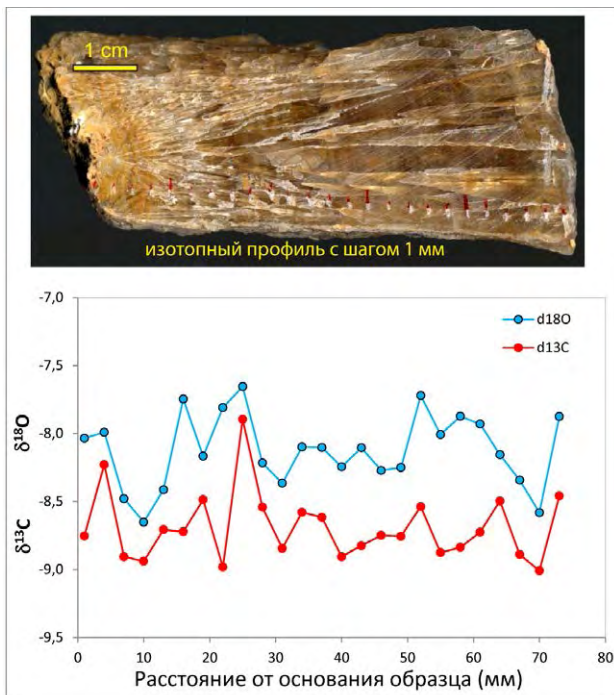


Рис. 18. Фото и изменение изотопного состава по разрезу коры фреатического параллельно-шестоватого кальцита из пещеры Таврская.

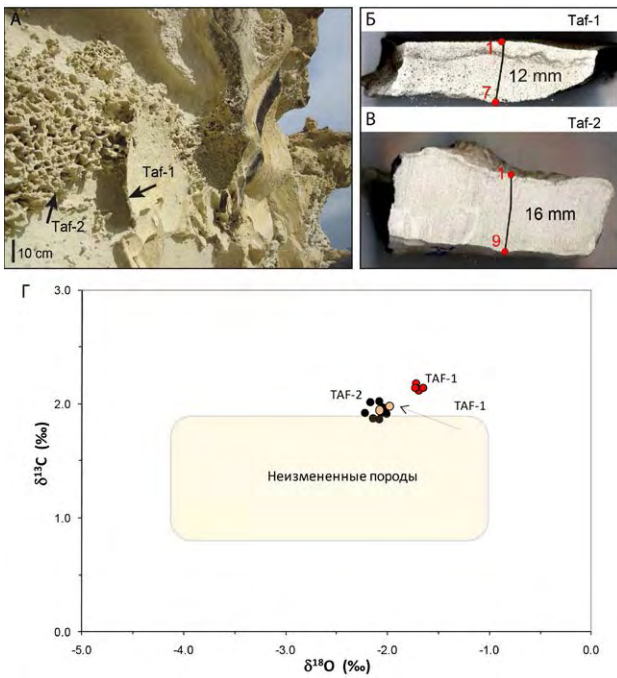


Рис. 19. Места отбора образцов тафони TAF-1 и TAF-2 в обнажении датских известняков в секторе куэсты Бельбек-Кача (А), фотографии срезов образцов с положениями изотопных профилей (Б, В) и отношение значений  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  (Г).

смещены вверх из поля значений неизменных пород, что согласуется с гипотезой образования тафони по метасоматически измененной зоне, обрамляющей карстовые каналы. Смещение в сторону утяжеления относительно характеристик слабоизмененных пород в пристеночном слое каналов исследованных кернов еще более значительно (3,5-4,0 ‰ по углероду и 2,5-3,0 ‰ по кислороду). По-видимому, изменения основного тренда (облегчение изотопного состава углерода и кислорода) и тренда тафони (утяжеление состава углерода и кислорода) обусловлены взаимодействием с разными флюидами.

Воспроизводимость тренда тафони, однако, требует дополнительного подтверждения по образцам из других местонахождений и пород. Также необходимо увеличить охват изучения неизменных пород, чтобы исключить возможность того, что «утяжеленный» изотопный состав углерода вызван вариабельностью изотопного состава последних.

## ОБСУЖДЕНИЕ

### Общие предпосылки изменений изотопного состава пород

При взаимодействии вода-порода изотопные системы кислорода и углерода практически независимы. Изотопный состав кислорода воды в карстовых системах определяется, прежде всего, климатическими и гидрогеологическими факторами (условиями питания карстовых массивов). В случае глубокой циркуляции в условиях гипогенного карста, можно ожидать некоторого изменения изотопного состава кислорода за счет обменных реакций вода-

порода при повышенных температурах. Практически, однако, было показано, что изотопный состав кислорода воды меняется слабо, и сохраняет четкий палеоклиматический сигнал, даже в случае воды, фильтрующейся на расстояния порядка 60-100 км (время в пути 1000-2000 лет) в условиях слаботермального (температура источников в зоне разгрузки ок. 34 °С) регионального водоносного горизонта в карбонатных породах (Winograd et al., 2006). Во взаимодействии с породой в гипогенных каналах могут также участвовать неинфильтрогенные воды глубоких частей осадочного чехла и фундамента. Седиментогенные воды наследуют изотопный состав бассейнов седиментации. Пластовые воды глубоких горизонтов, разгружающиеся через сквозформационные гипокарстовые системы, могут характеризоваться в различной степени смешанным составом. Воды грязевых вулканов, а также глубокие пластовые воды скоплений углеводородов, обычно отличаются утяжелением изотопного состава кислорода (Ферронский, Поляков, 2009).

Изотопный состав углерода карстовых вод определяется растворенным растворенным неорганическим углеродом, который, в свою очередь, определяется изотопным составом источников, поставляющих углерод в систему. Это, прежде всего, окисленный углерод почвенной зоны, который зависит от ряда параметров, важнейший из которых – плотность и видовой состав растительности в области питания. Кроме того, углерод поступает в карстовые воды при растворении вмещающих карбонатных пород. В случае гипогенного карста, возможны дополнительные источники углерода в растворе, к примеру, глубинные углеродсодержащие газы, такие как  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ . При этом, восстановленные газы не участвуют прямо в химических реакциях растворения-отложения карбоната, и поэтому могут влиять на изотопный состав последнего только опосредованно, путем изотопных обменных реакций с окисленными углеродными частицами ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) раствора (Ohmoto, Rye, 1989; Horita, 2001). В условиях относительно невысоких температур гипогенного карста, эти обменные реакции протекают очень медленно, делая, таким образом, описанный механизм изотопного изменения слабоэффективным. Дополнительный вклад в изотопный баланс углерода могут внести, к примеру, реакции окисления метана, часто протекающие при участии подземных сообществ бактерий.

Карбонаты, отлагающиеся в условиях, близких к равновесию с минералообразующим водным раствором (к примеру, фреатические спелеотемы), имеют изотопный состав кислорода, который определяется составом кислорода воды и температурно-зависимым коэффициентом фракционирования. Изотопный состав углерода соответствует составу растворенных карбонатных частиц (в большинстве случаев – гидрокарбонат-иона), при этом изотопное фракционирование слабо зависит от температуры.

В случае реакции метасоматического изменения карбонатной породы, ее изотопный состав (как O,

так и С) может изменяться, смещаясь в сторону изотопного состава взаимодействующей воды. При этом появляется еще один параметр, – степень протекания обменной реакции, который можно выразить как отношение вода-порода (water-rock ratio, W/R; Sverjensky, 1981). Очень малые значения этого параметра соответствуют ситуации неизменной породы, тогда как очень большие – ситуации, в которой изотопное изменение породы максимально (достигнуто изотопное равновесие в системе вода-порода). Изменение изотопного состава карбонатных пород может происходить как в результате метасоматических реакций (растворение-отложение, диффузия), так и в результате осаждения вторичного карбоната в поровом пространстве породы. При этом, суммарным выражением этих процессов должно быть описанное выше смещение изотопных характеристик карбонатной породы в сторону характеристик реагирующей с ней воды.

Изотопный обмен между холодными карстовыми водами и карбонатной породой в эпигенных карстовых системах обычно протекает медленно. Взаимодействие в системе вода-порода выражается преимущественно в растворении, и в условиях интенсивного водообмена, зоны изотопного изменения в породе, как правило, не успевают образоваться, поскольку порода постоянно удаляется растворением. В гипогенных карстовых системах, характеризующихся относительной закрытостью,

низкой интенсивностью водообмена, определяющей большую длительность взаимодействия вода-порода, повышенными температурной и давлением, возможностью достижения флюидами (на некоторых этапах развития системы) равновесия с вмещающими породами, можно ожидать взаимодействия в системе флюид-порода, изменяющего изотопный состав породы. Таким образом, выявление систематических изменений изотопного состава пород вблизи карстовых каналов является свидетельством взаимодействия в прошлом и может, с учетом характера изменений, рассматриваться как важный признак гипогенного спелеогенеза. Характер таких изменений может давать важную информацию о характеристиках флюидов и о флюидной истории массива.

#### Изменения изотопного состава в пристеночной зоне карстовых каналов

Проведенное в Предгорном Крыму исследование изотопного состава углерода и кислорода в породе пристеночной области карстовых полостей показывает наличие выраженных изменений относительно средних значений неизменных пород в большинстве кернов, а также наличие высокоградиентных изменений в узкой пристеночной зоне во многих из них. В таблице 2 приводится резюме характеристик изменений изученных образцов.

Отмечаемые почти повсеместно (кроме образца Kachi-5) отличия изотопного состава пород основных

**Таблица 2**

Изменения изотопного состава углерода и кислорода по профилю кернов, в образцах фреатического кальцита и материала тафони

Образец	Изменение основной (внутренней) части профиля относительно неизменной породы		Изменение в узкой пристеночной зоне относительно основной части профиля		Ширина узкой пристеночной зоны с изменениями относительно основной части профиля, мм
	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	
T1	↓	↓	↑	↓	4-5
T2	↓	↓	↓	↓	10
T3	↓	↓	↓	↓	4-5
LC	↓	↓	↓	↓	10
LCT	↓	↓	↑	↑	50
Besh-Kosh	↓	↓	↓	↓	15
Kachi-5	↑	↓	-	-	-
Kachi-6	-	-	-	-	-
Dush	↑	↓	-	-	-
Кальцит Таврской	↓	↓	н.п.	н.п.	н.п.
Кальцит Подарочной	↓	↓	н.п.	н.п.	н.п.
Кальцит Беш-Кош	↓	↓	н.п.	н.п.	н.п.
Тафони	↑	-	н.п.	н.п.	н.п.

Примечания:  
 ↑ - утяжеление (обогащение тяжелым изотопом)  
 ↓ - облегчение (обогащение легким изотопом)  
 - - значимое изменение отсутствует  
 н.п. - не применимо

(внутренних) частей профилей кернов, обычно плоских на графиках, от изотопных характеристик заведомо неизменных пород, указывают на распространение изменений от стенок каналов вглубь породы на значительное расстояние, превышающее длину кернов. Существование такой широкой зоны изменений убедительно подтверждено данными исследования керна Skal-24 в закарстованном обрыве, находящемся в непосредственной близости от надежно охарактеризованных неизменных пород в карьере (см. рис. 3, 5 и 6). Отсутствие заметных трендов в этой части профилей свидетельствует о достижении изотопного равновесия между породами и каналовыми водами. Преобладающая направленность изменений в этой широкой зоне состоит в облегчении изотопного состава, как по углероду, так и по кислороду. Исключения составляют образец Dush, в котором изотопный состав углерода утяжеляется по направлению к стенке полости, а также образцы Kachi-5 и тафони (TAF-1 и TAF-2), в которых изотопный состав углерода равномерно смещен в сторону более позитивных значений.

На фоне измененных характеристик широкой зоны, во многих образцах (керны T-1, T-2, T-3, LC, LCT, Besh-Kosh) ярко проявляются высокоградиентные изменения в узкой пристеночной зоне, толщина которой составляет 4-15 мм. Эти изменения направлены в большинстве образцов в ту же сторону, что и изменения в широкой зоне, т.е. к обогащению породы легкими изотопами углерода и кислорода. Исключение составляет керн T1, где проявляется тренд к утяжелению по углероду (при облегчении по кислороду). Поскольку этот тренд в узкой зоне «наложен» на более универсальный тренд широкой зоны (облегчение), то обуславливая его фаза активности флюидов с другими характеристиками должна быть более поздней, чем та, которая сформировала изменения широкой зоны. Тенденция к утяжелению углерода и кислорода намечена в образце LCT, однако тут она проявлена слабо.

В пределах узкой пристеночной зоны абсолютная величина изменения изотопного состава углерода несколько выше, чем кислорода (в соответствующих парах), и составляет от 0,7 ‰ до 4,5 ‰. Изменения состава кислорода в этой зоне варьируют от 2,0 ‰ до 4,9 ‰. Отличия изотопного состава фреатического кальцита от состава неизменных пород достигают по углероду -11,0 ‰ и по кислороду -6,3 ‰.

Изотопные значения углерода и кислорода измененных пород демонстрируют хорошую позитивную корреляцию (за исключением образцов, где углерод утяжеляется), что обуславливает выраженное линейное распределение значений на диаграмме  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  и также свидетельствует о направленности и «флюидообусловленности» изменений.

Таким образом, наличие, величина и характер изменений изотопного состава углерода и кислорода в породе пристеночной области карстовых полостей указывают на активное взаимодействие вода-порода, при котором достигались большие отношения W/R, что ожидаемо в относительно закрытых гидрогеологических

условиях гипогенного карста. Поскольку речь идет об изменении пород в стенках хорошо разработанных карстовых каналов, то оно подтверждает гипогенное происхождение самих каналов. Наличие изотопно-измененной зоны в стенке карстовой полости подразумевает, что либо образование самой полости растворением предшествовало периоду изменения, либо продвижение фронта изменения вглубь породы происходило быстрее, чем удаление материала с поверхности стенки растворением.

Взаимоотношения изотопных характеристик изученных образцов и их частей хорошо иллюстрируются на диаграмме  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ , которая позволяет анализировать направленность изменений (рис. 20).

Анализ этой диаграммы, а также данных табл. 2, показывает наличие закономерных и хорошо выраженных трендов в изменениях изотопного состава углерода и кислорода в результате взаимодействия в системе флюид-порода. Главным трендом (тренд 1) является облегчение изотопного состава углерода и кислорода. Этот тренд проявляется как в смещении в сторону облегчения изотопного состава пород внутренних частей кернов, так и (гораздо более выразительно) – в высокоградиентных изменениях в узких пристеночных зонах ряда образцов. Последнее установлено в образцах T2, T3, LC и Besh (пещеры Таврская, Подарочная и Беш-Кош-4). Примечательно, что этот тренд направлен от неизменных пород соответствующих местностей в сторону значений C и O фреатического кальцита из соответствующих пещер (образующих единое поле), что указывает на единство флюидов, производивших изменения изотопного состава породы и отлагавших кальцит. Дополнительным свидетельством того, что изменения пород в пристеночном слое были постдиагенетическими, является более изотопно-тяжелый состав раковин моллюсков, выпадающий из полосы изотопно-облегченных значений микритовой массы породы в пристеночной зоне и соответствующий неизменной породе. Это объясняется более высокой плотностью и меньшей проницаемостью раковин для поровых флюидов.

На рис. 20 отчетливо видно, что изотопные значения фреатического кальцита LC, T14 и Besh а также измененных пород LC, T2, T3 и Besh образуют единый линейный тренд (тренд 1;  $R^2=0,97$ ). На этой же линии, но с противоположной направленностью от неизменных пород (т.е. в сторону утяжеления по углероду и кислороду), располагаются изотопные значения внешней части керна LCT (пещера Подарочная). Интересно, что эти изменения исходного изотопного состава породы направлены в сторону поля значений материала тафони (тренд 2). Напомним, что стенка, откуда отбирался образец, имеет явную тафониоподобную морфологию (см. рис. 19 Б), что подчеркивает неслучайность такой направленности изменения. Можно предполагать, что это изменение изотопного состава породы происходило при взаимодействии с флюидами другого состава (т.е. в иную фазу флюидной истории массива), чем флюиды, изменявшие состав породы согласно главному тренду.

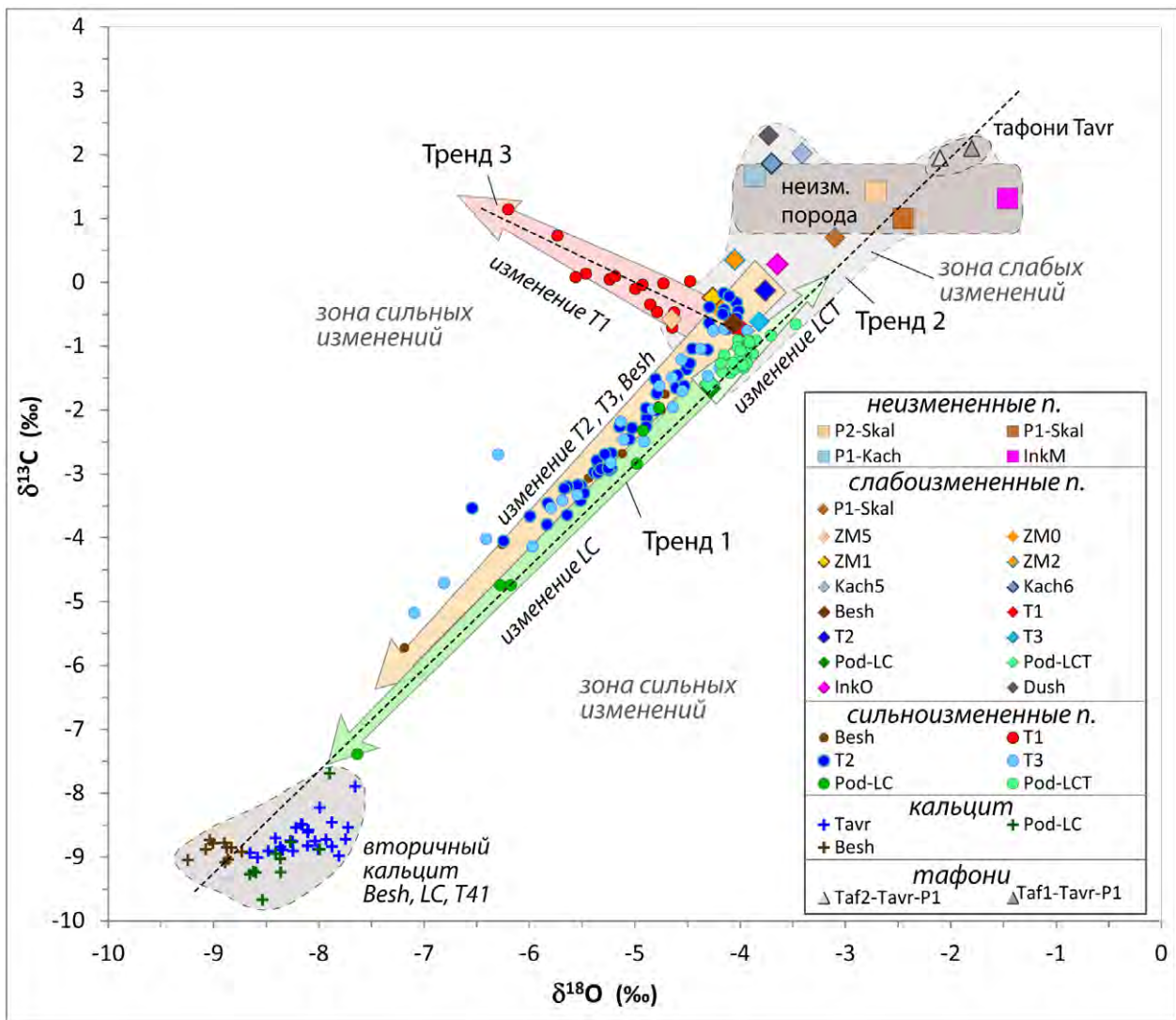


Рис. 20. Изотопный состав углерода и кислорода палеоценовых известняков, фреатического кальцита пещер и материала тафони. Цветные стрелки показывают направления изменений в образцах и группах. Условные обозначения: квадраты (BR-UA) – средние значения для неизменных пород; ромбы (BR-WA) – средние значения для внутренних частей кернов; кружки (BR-SA) – индивидуальные значения в узких пристеночных зонах кернов; кресты (CAL) – индивидуальные значения для фреатического кальцита; треугольники – средние значения для материала тафони. Skal – с. Скалистое; Ink – Инкерман; Kach – Качи-Кальон; T и Tavr – пещера Таврская; Pod – пещера Подарочная; Besh – Беш-Кош; ZM – пещера Змеяная; Dush – пещера Душевского.

Еще одно направление в изменении изотопного состава пород под воздействием циркулировавших по трещинно-карстовым каналам флюидов выражается в утяжелении по углероду и облегчении по кислороду (тренд 3 на рис. 20), что выявлено в образце T1 (пещера Таврская).

Изотопные значения материала тафони дают на диаграмме  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  компактное поле, несколько смещенное от неизменной породы этой местности в сторону утяжеления по углероду. Смещение в сторону утяжеления в этих образцах еще более значительно относительно характеристик пород в пристеночном слое каналов исследованных кернов. Соответственно, изменения основного тренда (облегчение изотопного состава углерода и кислорода) и тренда тафони (утяжеление по углероду) обусловлены взаимодействием с разными флюидами.

Воспроизводимость тренда тафони, однако, требует дополнительного подтверждения по образцам из других местонахождений и пород.

Таким образом, исследования изотопного состава пород пристеночных зон карстовых полостей, фреатического кальцита и материала тафони указывают на участии в процессе флюидов нескольких различных типов. Можно предположить, что выявленные в различных образцах (группах) изменения изотопного состава связаны с разными фазами эволюции глубинной флюидной системы, между которыми существенно изменялись источники углерода (и его изотопный состав), а также, возможно, температура флюидов. Эти фазы могли не соответствовать, или не полностью соответствовать, фазам собственно спелеогенеза, т.е. фазам расширения каналов миграции флюидов за счет растворения, но фазы спелеогенеза предшествовали



фазам преимущественного изотопного изменения пород или перемежались и отчасти совпадали с ними.

Источниками неорганического углерода во флюидах, взаимодействовавших с породами могли быть, на разных фазах развития геогидродинамической системы,  $\text{CO}_2$  от глубинного термометаморфизма карбонатных пород или магматических процессов, углерод от гидротермального растворения в глубоких горизонтах, термальной дегградации органического вещества пород и углеводородов, а также углерод почвенной зоны в области питания вод различных горизонтов и комплексов. Упомянутые варианты эволюции углерода дополнительно разнообразились различной историей раскрытия глубинных флюидных систем и обуславливали большие вариации изотопного состава восходящих к палеоценовым известнякам флюидов, как во времени, так и по различным участкам Предгорья.

## ВЫВОДЫ

Проведенными исследованиями выявлено наличие широких (десятки сантиметров - метры) зон слабого изменения изотопного состава углерода и кислорода пород в пристеночной зоне полостей гипогенного карста, а также наличие высокоградиентного изменения в узких (4-15 мм) пристеночных зонах. Наличие, величина и характер изменений указывают на изотопный обмен между породой и водами, когда-то мигрировавшими по карстовым каналам, что присуще относительно закрытым гидрогеологическим условиям и гипогенному спелеогенезу.

В пределах широкой зоны, изотопный состав кислорода во всех образцах, а углерода – в большинстве образцов, изменен в сторону облегчения. Отсутствие заметных трендов в пределах собственно широкой зоны свидетельствует о достижении равновесия с каналowymi флюидами. Высокоградиентные изменения в узкой пристеночной зоне, ярко проявляющиеся во многих образцах, направлены в большинстве образцов в ту же сторону, что и изменения в широкой зоне, т.е. к обогащению породы легкими изотопами углерода и кислорода. Этот тренд направлен от значений неизменных пород в сторону значений С и О фреатического кальцита, что свидетельствует о единстве флюидов, производивших изменения изотопного состава породы и отлагавших кальцит.

Другими трендами изменений в узкой зоне, проявленными в единичных образцах, являются утяжеление по углероду и облегчению по кислороду и утяжеление по обоим элементам. Поскольку все тренды узких высокоградиентных зон «наложены» на более универсальный тренд широкой зоны (облегчение), то обусловившие их фазы активности флюидов с другими характеристиками должны быть более поздними, чем фаза, сформировавшая изменения широкой зоны.

Выявленные в различных образцах (группах) изменения изотопного состава разной направленности связаны с действием флюидов нескольких различных типов на разных фазах эволюции глубинной флюидной системы, между которыми существенно изменялись источники углерода (и его изотопный состав), а также,

возможно, температура флюидов. Эти фазы могли не соответствовать, или не полностью соответствовать, фазам собственно спелеогенеза, т.е. фазам расширения каналов миграции флюидов за счет растворения, но фазы спелеогенеза предшествовали фазам преимущественного изотопного изменения пород или перемежались и отчасти совпадали с ними.

Выявление изменений изотопного состава углерода и кислорода в стенках обрывов куэст со скульптурной морфологией однозначно указывает на то, что они представляют собой экспонированные стены бывших карстовых каналов гипогенного происхождения, а также на незначительную роль процессов внешнего выветривания в переработке экспонированных поверхностей. Экспонирование стенок каналов происходило относительно недавно, поскольку процессы внешнего выветривания не успели уничтожить зону изотопных изменений и гипогенную карстовую морфологию.

## ЛИТЕРАТУРА

- Амеличев Г.Н., Климчук А.Б., Тимохина Е.И. Спелеогенез в меловых и эоценовых отложениях долин рек Зуя и Бурульча (восточная часть Предгорного Крыма) // Спелеология и карстология. – 2011. – № 7. – С. 52-64.
- Блага Н.Н., Попов А.В. Некоторые аспекты морфогенеза гротов и скальных навесов Внутренней гряды Крымских гор // Культура народов Причерноморья. – 2009. – № 155. – С. 7-9.
- Гипогенный карст Предгорного Крыма и его геоморфологическая роль / Климчук А.Б., Тимохина Е.И., Амеличев Г.Н., Дублянский Ю.В., Шпётль К. – Симферополь : ДИАИПИ, 2013. – 204 с.
- Грязевой вулканизм Керченско-Таманского региона / Е.Ф. Шнюков, Г.И. Гнатенко, В.А. Нестеровский, О.В. Гнатенко. – Киев : Наукова думка, 1992. – 200 с.
- Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона / Шнюков Е.Ф., Шереметьев В.М., Маслаков Н.А., Кутний В.А., Гусаков И.Н., Трофимов В.В. – Краснодар : ГлавМедиа, 2006. – 176 с.
- Душевский В. П. Спелеологическая изученность Предгорно-Крымской карстовой области // Проблемы изучения, экологии и охраны пещер. – Киев, 1987. – С. 76-77.
- Душевский В.П., Кузнецов А.Г. Особенности развития карста в низогорных областях куэстового рельефа // Изучение и использование карста Западного Кавказа. – Сочи, 1991. – С. 9-12.
- Климчук А.Б., Амеличев Г.Н., Тимохина Е.И. Гипогенный карст юго-западной части Предгорного Крыма // Геологический журнал. – 2009. – № 1. – С. 63-82.
- Климчук А.Б., Тимохина Е.И. Морфогенетический анализ пещеры Таврская (Внутренняя гряда Предгорного Крыма) // Спелеология и карстология. – 2011. – № 6. – С. 36-52.
- Климчук А.Б., Тимохина Е.И., Амеличев Г.Н. и др. U/Th датирование спелеотем карстовых полостей юго-западной части Внутренней гряды Горного Крыма и определение возраста и динамики развития рельефа // Спелеология и карстология. – 2011. – № 7. – С.29-39.
- Климчук А.Б., Амеличев Г.Н., Тимохина Е.И., Токарев С.В. Гипогенный карст восточной части Внутренней гряды Предгорного Крыма // Спелеология и карстология. – 2012. – № 8. – С. 18-49.
- Клюкин А.А. Экзогеодинамика Крыма. Симферополь : Таврия, 2007. – 320 с.
- Костицкий М.Е., Терехова В.Н. К геоморфологии Крымского предгорья // Известия Крымского педагогического института. – 1957. – Т. XXVIII. – С. 489-521.

Славин В.И. Современные геологические процессы в юго-западном Крыму. – М. : изд-во Моск. ун-та, 1975. – 197 с.

Тимохина Е.И., Климчук А.Б., Амеличев Г.Н. Геоморфология и спелеогенез крайней юго-западной части эоценовой куэсты Внутренней гряды Горного Крыма // *Спелеология и карстология*. – 2011. – № 7. – С. 40-51.

Тимохина Е.И., Климчук А.Б., Амеличев Г.Н. Роль гипогенного карста в геоморфогенезе Внутренней гряды Горного Крыма // *Спелеология и карстология*. – 2012. – № 9. – С. 38-51.

Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы Земли. – М.: Научный мир. – 2009. – 620 с.

Юдин В.В. Геодинамика Крыма. – Симферополь : ДИАЙПИ, 2011. – 336 с.

Bakalowicz M.J., Ford D.C., Miller T.E. et al. Thermal genesis of dissolution caves in the Black Hills, South Dakota // *Geological Society of America Bulletin*. – 1987. – Vol. 99. – P. 729-738.

Bottrell S.H., Crowley S., Self C. Invasion of a karst aquifer by hydrothermal fluids: evidence from stable isotopic compositions of cave mineralization. // *Geofluids* – 2001. – №1. – P. 1103-1121.

Dublyansky Y., Klimchouk A., Timokhina E., Spötl C. Isotopic indications of water-rock interaction in the hypogene Tavrskaya cave, Crimea, Ukraine // *Geophysical Research Abstracts*. – 2011. – № 13. – P. 3055.

Dublyansky Y., Spötl C. Carbonate bedrock alteration during low-temperature hydrothermal karstification: a potential tool for hydrogeological paleothermometry using oxygen isotopes // *Geophysical Research Abstracts*, EGU General Assembly. – 2008. – P. 1-2.

Dublyansky Y., Spötl C. Identifying paleo water-rock interaction during hydrothermal karstification: A stable isotope approach // *Hypogene speleogenesis and karst hydrogeology of artesian basins: Ukrainian Institute of Speleology and Karstology, Special Paper 1*; eds.: Klimchouk A., Ford D. – Simferopol: Ukrainian Institute of Speleology and Karstology, 2009. – P. 45-49.

Fisher J.K., Price G.D., Hart M.B., Leng M.J. Stable isotope analysis of the Cenomanian-Turonian (Late Cretaceous) oceanic anoxic event in the Crimea // *Cretaceous Research*. – 2005. – Vol. 26. – P. 853-863.

Grocke D.R., Price G.D., Robinson S.A. et al. The Upper Valanginian (Early Cretaceous) positive carbon-isotope event recorded in terrestrial plants // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2005. – Vol. 240. – P. 495-509.

Hill C., Forti P. *Cave minerals of the World*. Second edition. – Huntsville, 1997. – 463 p.

Horita J. Carbon isotope exchange in the system CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> at elevated temperatures // *Geochimica et Cosmochimica Acta* – 2001. – Vol. 65 – P. 1907-1919.

Immenhauser A. Phreatic cave calcites – archives of two realms // *Geology Today*. – 2009. – № 25. – P. 29-33.

Klimchouk A.B., Tymokhina E.I., Amelichev G.N. Speleogenetic effects of interaction between deeply derived fracture-conduit flow and intrastatal matrix flow in hypogene karst settings // *International Journal of Speleology*. – 2012. – Vol. 41(2). – P. 37-55.

Ohmoto H. Stable isotope geochemistry of ore deposits // *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. Reviews in Mineralogy 16*; eds.: Valley J.W., Taylor H.P., O'Neil J.R. - , Washington DC.: Mineralogical Society of America – 1986. – P. 491-559.

Ohmoto H., Rye R.O. Isotopes of sulfur and carbon // *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*; eds.: Barnes, H.L. - New York: John Wiley. – 1979. – P. 509-567.

Spötl C., Matthey D. Scientific drilling of speleothems – a technical note // *International Journal of Speleology*. – 2012. V. 41, - P. 29-34.

Spötl C., Dublyansky Y., Meyer M., Mangini A. Identifying low-temperature hydrothermal karst and palaeowaters using stable isotopes: a case study from an alpine cave, Entrische Kirche, Austria // *International Journal of Earth Science*. – 2009. – V. 98. – P. 665-676.

Spötl C., Vennemann T.W. Continuous-flow isotope ratio mass spectrometric analysis of carbonate minerals // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2003. – № 17. – P. 1004-1006.

Sverjensky D.A. Isotopic alteration of carbonate host rocks as a function of water to rock ratio — an example from the Upper Mississippi Valley zinc-lead district // *Economic Geology*. - 1981. – Vol.76. – P.154-157.

Winograd I.J., Landwehr J.M., Coplen T.B. et al. Devils Hole, Nevada, δ<sup>18</sup>O record extended to the mid-Holocene // *Quaternary Research*. – 2006. – Vol. 6. – P. 202-212.