

## ІЗОТОПНО-ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ КАРБОНАТІВ КРИМУ

В.М. Загнітко<sup>1</sup>, Є.В. Науменко<sup>2</sup>, В.С. Мороз<sup>3</sup>, Л.І. Проскурка<sup>3</sup>

1 — Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
Навчально-науковий інститут «Інститут геології»  
03022, вул. Васильківська, 90, Київ, Україна  
E-mail: zagnitkow@i.ua  
ORCID 0000-0003-0165-0534

2 — Національний науково-природничий музей НАН України  
01030, вул. Б. Хмельницького, 15, Київ, Україна

3 — Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України  
03680, просп. акад. Палладіна, 34, Київ, Україна

Розглянуто ізотопно-геохімічні, деякі фізичні та мінералогічні особливості карбонатних утворень Криму: осадових, гідротермально змінених і метаморфізованих вапняків, карбонатних конкрецій і секретій, септарій, проявів кристалічного кальциту, оніксу та карбонатних жил. Деякі з них мають унікальні ізотопні властивості, зокрема значення  $\delta^{13}\text{C}$  у діапазоні від +18,6 до  $-37,71$  ‰. Спостережено різкі відмінності ізотопного складу різних ділянок в межах одного кристалу. Виділено шість генетичних типів карбонатів за ізотопними та мінералогічними особливостями: I — звичайні та мармуризовані вапняки, II — карбонатні утворення із мобілізованих та перевідкладених місцевих джерел, III — низькотемпературні, IV — середньотемпературні жили, V — оболонки септарій та секретій, VI — порівняно потужні карбонатні жили з аномально високим вмістом важкого ізотопу Карбону  $^{13}\text{C}$ . Причинами формування ізотопного складу кожної з виділених груп карбонатів були різні джерела Карбону та Оксигену в утворених мінералах, а також різні температури мінералоутворення.

*Ключові слова:* карбонатні утворення, ізотопний склад, Крим (Україна), метаморфізовані вапняки, мармуризовані вапняки.

**Вступ.** Крим є унікальною мінералогічною провінцією України, тут наявні понад 120 мінеральних видів, зокрема багато різновидів карбонатів. Особливо слід відзначити їхню генетичну різноманітність: це осадові утворення (сидеритові конкреції таврійської серії, карбонати у юрських рифових та палеогенових нумулітових вапняках, конгломератах), гідротермальні кальцити у мармуризованих вапняках, сидеритові та кальцитові секретії та септарії з кристалічним виповненням різнокольорових карбонатів (рис. 1, а), прояви ісландського шпату (рис. 1, б), прояви оніксу (рис. 1, в), карбонатних прожилків у вулканічних поро-

дах та яшмах тощо. Майже всі вони мають досить оригінальні кристаломорфологічні та декоративні властивості, різноманітні кольорову гаму і форми виділення. Наприклад, трапляються різновиди скаленоедрів і їхні комбінації, кристали вільного росту коричневого та білого, навіть перламутрового, кальциту розміром до 20 см (рис. 1, г), прозорі ромбоедри ісландського шпату, «троянди» кальциту, сидеритові структури «конус-в-конус» (рис. 1, д), асоціації з кварцом, халцедоном, сульфатами, сульфідами, цеолітами (рис. 1, е), ромбодричні кристали кальциту в секретіях (рис. 1, ж), конкреції із незвичними малюнками (рис. 1, з).

Не менш різноманітним, а часто суперечливим, є і генезис цих утворень, їм властиве багате мінералого-кристалографічне, геохімічне та гене-

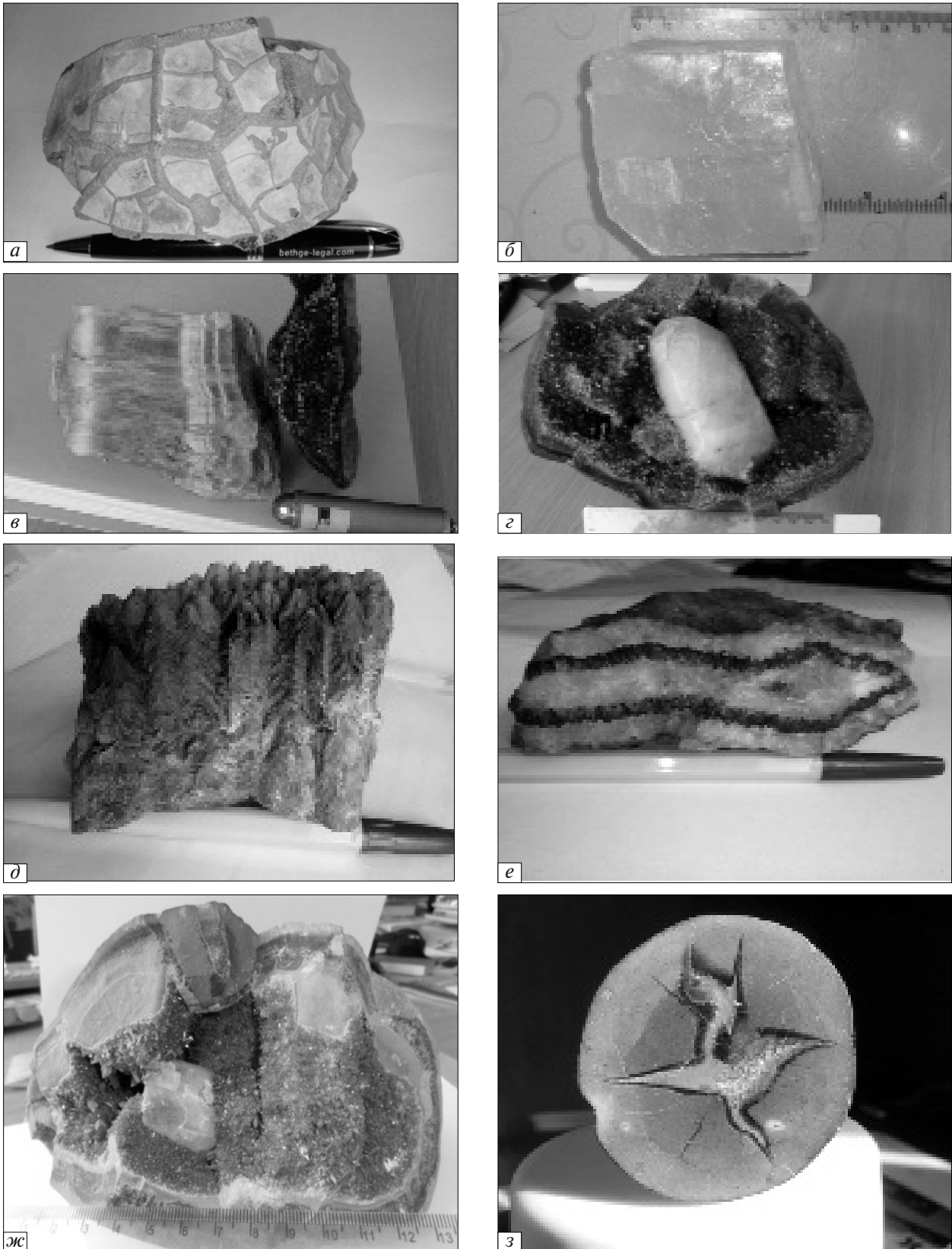


Рис. 1. Зразки карбонатних утворень Криму (номери відповідають порядковим номерам у таблиці): *a* — карбонат (оболонка септарії, балка Туманова, Карадаг, № 5); *б* — ісладський шпат (поблизу м. Судак, № 40); *в* — кальцит (скеля Левінсона-Лесінга, Карадаг, № 19); *г* — кальцит з великої секрції (балка Туманова, Карадаг, білий кристал, № 1; дрібні брунатні кристали, № 2); *д* — сидерит, структура конус-в-конус (балка Туманова, Карадаг, № 9); *е* — кальцит (кар'єр біля с. Коктебель, № 39); *ж* — кальцит (балка Туманова, Карадаг, № 4); *з* — кальцит у секрції (балка Туманова, Карадаг, № 7)

Таблиця. Ізотопний склад карбонатних утворень Криму

Номер з/п	Номер зразка	Місце відбору	Характеристика проби	Назва мінералу	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	
1	T-2K	Система Кара-Даг, балка Туманова	із великої секреції, білий великий кристал	кальцит	18,80	-12,1	
2	T-2C		коричневі дрібні кристали в секреції		19,50	-7,3	
3	T-3		білі кристали із малої секреції		18,60	-6,92	
4	T-4		коричневі кристали звідти ж		22,20	-10,4	
5	T-P		оболонка септарії з малюнком	карбонат	28,90	-32,11	
6	T-11		оболонка секреції з великим кристалом		30,90	-37,71	
7	T-10		білий кальцит із секреції (дрібні кристали)	кальцит	21,28	-1,41	
8	T-K		білий кальцит із малої конкреції		22,22	-2,49	
9	KK-1		структури кон-в-кон у нижній частині	структури кон-в-кон у верхній частині	сидерит	22,69	-15,49
10	KK-2					20,65	-17,12
11	KK-3					20,82	-17,43
12	B-1	балка Туманова	белемніт із вапняків	кальцит	26,40	0,01	
13	T-C		коричневий кальцит із секреції		22,56	-11,51	
14	L -6	Карадаг, скеля Левінсона-Лесінга	кварц-кальцитова жила,	сидерит	26,22	-2,38	
15	L-1C		окремі жили до 20 см		19,80	-20,0	
16	L -1K		звідти ж		23,30	-20,4	
17	L -1X		кристали кальциту у формі «ялинки»	24,75	-6,74		
18	L -2		кристали кальциту всередині «ялинки»	24,85	-4,58		
19	L -4B		білі смуги в офікальциті	26,33	-1,29		
20	L-5K		коричневі смуги там же	26,19	3,49		
21	L-5-Z		карбонат в цеолітових «сонцях»	23,75	-15,05		
22	M-4		Карадаг, хр. Магнітний	потужна карбонатна жила, на контакті	20,50	17,35	
23	M-3	у центрі		22,30	18,63		
24	Св-2	Карадаг, г. Свята	жеоди у вулканітах	22,00	-8,42		
25	Св-1	г. Свята, джерело Гяур-Бах	прожилок у в андезиті	22,90	-17,6		
26	S-1	с. Шебетовка	карбонатна жили в юрській карбонатній товщі	27,00	0,91		
27	S-2		із карбонатної «троянди»	24,90	0,15		
28	NK-1	Крим	друза світло-жовтих кристалів на оніксі	26,65	-9,48		
29	NK-2	поблизу м. Севастополь	сірувато-білі скаленоедри у вапняках	кальцит	23,83	1,79	
30	NK-3	с. Мармурове	крупні скаленоедри розщеплені		24,61	0,69	
31	NK-4	урочище Аіязьма, Балаклава	медові кристали із септарії		25,14	-3,32	
32	NK-6	півострів Киїк-Ат-лама, Феодосія	скаленоедри в юрських конгломеретах		25,65	1,47	
33	NK-7		ромбоедри в вапняках із конгломератів		24,86	1,76	
34	NK-8	с. Грушівка,	таблитчасті кристали із жили в вапняках		25,15	0,71	
35	NK-9	с. Лозове,	білі ромбоедри, «здуті»		20,96	-1,64	
36	NK-10	с. Трудолюбівка, Первомайський кар'єр	кристали із включеннями актиноліту		15,68	-1,63	
37	NK-11	Долина Привидів, поблизу м. Алушта	коротко-призматичні кристали в жилах із конгломератів		22,71	0,72	
38	KB-1	кар'єр поблизу с. Коктебель	із прожилків у базальті		21,40	-7,1	
39	KB-3		в кварцовій «мережці»		22,62	1,01	
40	CI-2	гора біля м. Судак	ісландський шпат,		25,09	1,16	
б/н	PK-1	Памук-Кале (Турція)	травертин із вулканічних утворень		карбонат	22,22	5,76

тичне різноманіття. Попри це мінералогії та геохімії карбонатів, на відміну від інших мінеральних груп, досі приділено, на наш погляд, недостатню увагу. Відомі роботи висвітлюють деякі аспекти мінералогії та генезису карбонатів [8, 9], але дуже багато питань, зокрема щодо їхніх ізотопно-геохімічних характеристик, досі перебували поза увагою фахівців.

Ми проаналізували зразки різноманітних карбонатних утворень із різних ділянок Кримського півострова, відібрані протягом 2001—2010 років.

**Мета досліджень:** вивчити ізотопно-геохімічні та мінералогічні особливості карбонатних утворень Криму і на основі комплексних даних запропонувати генетичні моделі їх формування.

**Методика досліджень.** Визначення ізотопного складу О та С виконано за допомогою стандартних методик у газовій фазі  $\text{CO}_2$ , яку отримували шляхом розчинення карбонатних мінералів у ортофосфорній кислоті, або в результаті прожарювання у суміші карбонатів разом із  $\text{PbCl}_2$  за температури  $500^\circ\text{C}$ . Перша методика дає змогу розділяти вихід газу із різних карбонатів за рахунок зміни температури їхньої реакції з  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $25^\circ\text{C}$  для кальциту і  $50^\circ\text{C}$  для доломіту), перевага другого способу — у можливості виділяти  $\text{CO}_2$  із суміші силікатних та карбонатних мінералів, уникаючи трудомісткої операції виділення монофракцій.

Вимірювання ізотопних відношень  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  та  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  виконано на мас-спектрометрі МІ-1201МВ у Інституті геохімії, мінералогії та рудотворення ім. М.П. Семененка НАН України (київ, Україна) із газової фази  $\text{CO}_2$  із використанням стандартів ГИН-1. Останні узгоджені з багатьма ізотопними лабораторіями світу і увідповіднені із міжнародними стандартами *PDB* (белемніт із формації *PD*, Чикаго) та *SMOW* (середня океанічна вода) для Карбону та Оксигену відповідно. Результати ізотопних вимірювань подано в таблиці у одиницях проміле, тобто десятих часток відсотка відхилення від зазначених міжнародних стандартів і традиційно позначаються грецькою літерою  $\delta$  ( $\delta^{13}\text{C}$ , ‰,  $\delta^{18}\text{O}$ , ‰).

**Результати.** Дослідження ізотопного складу Карбону та Оксигену в карбонатах із цих різноманітних форм, показали дуже широкий діапазон значень відношення ізотопів, особливо ізотопів  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , що є наслідком особливостей їхнього генезису (таблиця).

**Обговорення результатів.** Як видно із результатів аналізу, можна виділити шість різко відмінних груп карбонатних утворень за ізотопним складом С та О (рис. 2).

I. Карбонати зі «звичайними» для осадових утворень ізотопними співвідношеннями  $\delta^{13}\text{C}$  (0—2,5 ‰) та  $\delta^{18}\text{O}$  (24,9—27,0 ‰), характерними для

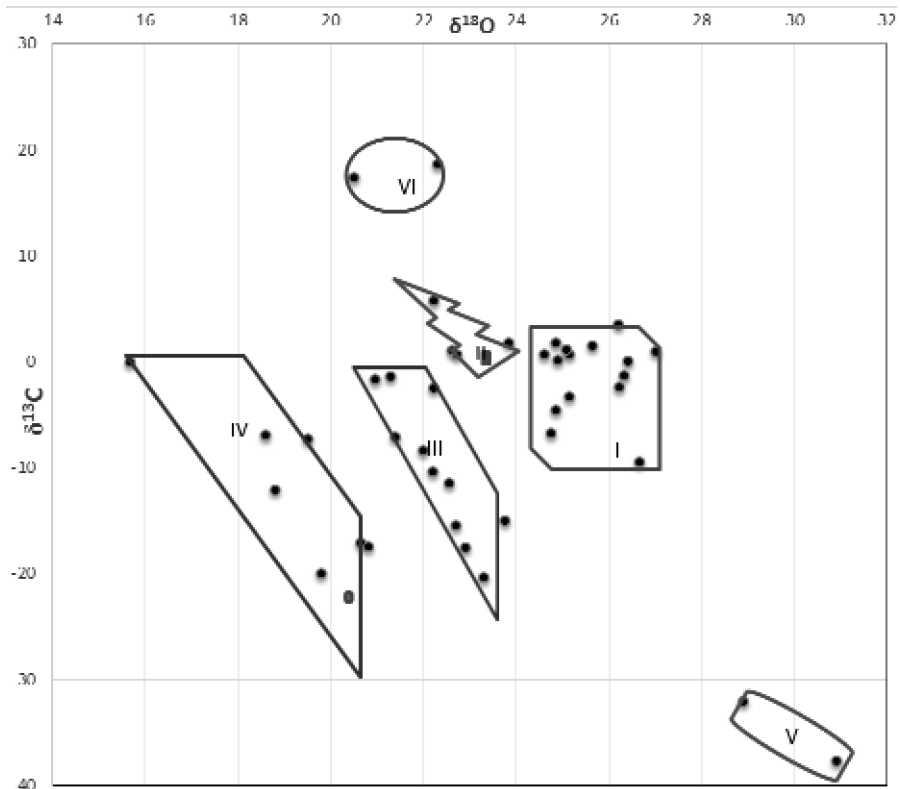


Рис. 2. Розподіл ізотопів С та О в карбонатах Криму. Поля: I — вапняки та їх аналоги, II — перевідкладені інситу; III — гідротермально змінені низькотемпературні; IV — середньотемпературні кристали та жили; V — оболонки секрещії та септарії; VI — жили з аномальними ізотопними значеннями

осадово-карбонатних джерел С та О, інколи збагачені біогенним Карбоном (до  $-4 \dots -7 \text{‰}$ ) [3].

II. Перевідкладені *in situ* карбонатні утворення, сформовані за рахунок місцевих джерел  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C}$  від 0 до  $2,5 \text{‰}$  та  $\delta^{18}\text{O}$  від  $22,9$  до  $24,9 \text{‰}$ ), до цієї ж групи віднесено різнокольорові смуги в оніксі, ісландський шпат, карбонатні «троянди» серед вапняків.

III. Низькотемпературні жили серед некарбонатних порід, джерелами Карбону яких могли бути біогенні утворення або вуглеводневі гази. У формуванні таких карбонатів із помірно «легким» ізотопним складом Карбону ( $\delta^{13}\text{C}$  від  $-20$  до  $-7,1 \text{‰}$ ) та помірно середнім співвідношенням ізотопів О ( $\delta^{18}\text{O}$  від  $18,8$  до  $22,2 \text{‰}$ ), брали певну участь «біогенні» джерела Карбону та дещо змінені під впливом метеорних вод «осадові» джерела Оксигену [2]. У цю ж групу увійшли карбонатно-глинисті утворення зі структурами «конус-в-конус», але процес їх утворення — проблема, що потребує окремого обговорення.

IV. Такі самі жили, із аналогічними джерелами  $\text{CO}_2$ , утворені за підвищеної температури, зокрема зі включеннями актиноліту, розміщеними серед магматичних та інших порід ( $\delta^{13}\text{C}$  від 0 до  $-20,4 \text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  від  $15,8$  до  $+21,5 \text{‰}$ ).

V. Оболонки септарій та секретій із «рослинними» джерелами О та С ( $\delta^{13}\text{C}$  від  $-32,5$  до  $-37,71 \text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  —  $27,5$  та  $30,9 \text{‰}$ ).

VI. Порівняно потужні карбонатні жили із аномально «важким» ізотопним складом С.  $\delta^{13}\text{C}$  ( $17,3$  та  $+18,6$ ) та «середніми» співвідношеннями ізотопів О ( $\delta^{18}\text{O}$  від  $+20,5$  до  $22,3 \text{‰}$ ). Карбонати із такими «надважкими» значеннями  $\delta^{13}\text{C}$ , є надзвичайно рідкісними в природі. Ізотопно-карбонатові значення свідчать про незвичність процесів, відповідальних за їх утворення [4].

Можливі декілька моделей таких процесів.

По-перше, перерозподіл ізотопів у процесі нерівноважного карбонатування в присутності органічної речовини. Такі випадки фіксували американські дослідники на нафтових родовищах і нами в родовищах газу ущільнених порід [5].

По-друге, утворення карбонатних жил за травертиновою схемою. Підвищені, хоча і не аномально, концентрації ізотопу  $^{13}\text{C}$ , відомі в багатьох травертинах світу, зокрема у проаналізованих нами офікальцитах Карадагу та зразках із Памук-Кале, Турція.

По-третє, утворення подібні до нині недостатньо вивчених глибинних карбонатних мінералів, уперше виявлених львівським дослідником Г.П. Мамчуром у складі кімберлітів трубки Мир (Якутія) [6].

По-четверте, приналежність до певних горизонтів карбонатних порід, збагачених ізотопом  $^{13}\text{C}$ , що простежуються на всіх платформах і спричинені глобальним збагаченням усього обмінного фонду земної атмосфери «важким» Карбоном [7].

Аналіз усіх отриманих даних, включно із результатами мікрозондових досліджень, які не виявили залежності між ізотопним та хімічним складом карбонатів, дають перевагу першій із окреслених моделей для пояснення ізотопних аномалій цієї групи.

**Висновки.** Можна констатувати, що карбонатні утворення Криму характеризуються дуже широким діапазоном речовинних, кристаломорфологічних та генетичних особливостей, спричинених різноманітністю джерел компонентів вуглекислоти та різними фізико-хімічними умовами породо- та мінералоутворення.

Дослідження фізичних, хімічних і ізотопних характеристик цих утворень дають змогу реставрувати ці умови і пояснити їхні особливості, а інколи й унікальність. Такими унікальними за ізотопним складом Карбону (до  $18,8$ ) виявилися порівняно потужні карбонатні жили (до  $1,2$  м), уперше знайдені нами на хребті Магнітний гірської системи Кара-Дагу. Найвірогіднішою причиною такої аномалії, як і різких відмінностей в ізотопному складі окремих зон в оніксах та паргенних кристалах кальциту, могли стати обмінні процеси між окисненими та відновленими формами Карбону, присутніми в різноманітних утвореннях Криму.

#### Література

1. Галимов Э.М. Природа биологического фракционирования изотопов. Москва: Недра, 1973. 382 с.
2. Фор Г. Основы изотопной геологии. Москва: Мир, 1989. 590 с.
3. Загнітко В.Н., Луговая И.П. Изотопная геохимия карбогатных и железисто-кремнистых пород Украинского щита. Киев: Наук. думка, 1989. 316 с.
4. Загнітко В.М., Ємець О.В. Геохімічні та мінералогічні особливості карбонатних порід Українського щита. *Мінерал. журн.* 2004. **26**, № 3. С. 112—119.
5. Загнітко В.М., Михайлов В.А. Геохімічні особливості газової складової газоносних сланцевих товщ України. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Геологія.* **214**, № 1 (64). С. 11—17.

6. Мамчур Г.П. К геохимии углерода в эндогенных образованиях. В кн. Углерод и его соединения в процессах минералообразования. Киев: Наук. думка, 1978. С. 25—30.
7. Галимов Э.М., Мигдисов А.А., Ронов А.Б. Вариации изотопного состава карбонатного и органического углерода осадочных пород в истории Земли. *Геохимия*. 1975. № 3. С. 323—343.
8. Загнітко В., Квасниця І., Мороз В., Проскурка Л. Кристаломорфологія, геохімія та генезис карбонатних утворень Гірського Криму. *Мінерал. зб.* 2018. № 68, Вип.1. С. 118—121.
9. Довгий С.О., Павлишин В.І., Квасниця І.В. 100 мінералів України. Київ, 2018, 286 с.

#### References

1. Galimov E.M. (1973). *Pryroda biologichnohoal fractionuvannla isotopiv*. Moskow, Nedra, 382 p.
2. For G. (1989). *Osnovy isotopnoi geologii*. Moskow, Mir, 590 p.
3. Zagnitko V.M., Lugovaja I.P. (1989). *Isotopnaya geochemija karbonatnyh i zhelezisto-kremnistyh porod Ukrainskoho Schita*. Kyiv, Naukova dumka, 316 p.
4. Zagnitko V.M., Emets O.V. (2004). *Geokhimichni i mineralogenichni osoblyvosti karbonatnyh porid Ukrainskoho Schita*. *Mineral. Journ. (Ukraine)*. **26**, No. 3. pp. 112-119.
5. Zagnitko V.M., Mikhailov V.A. (2014). *Geokhymichni osoblyvosti hasovoi skladovoi hasonosnyh slanzevyh tovsch Ukrainy*. *Visnyk Universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Geologija*. **214**, No. 1 (64), pp. 11-17.
6. Mamchur G.P. (1978). К геохимии углерода в эндогенных образованиях. In: Углерод и его соединения в процессах минералообразования. Киев, Наук. думка, pp. 25-30.
7. Galimov E.M., Migdisov A.A., Ronov A.B. (1975). *Variatziji isotopiv karbonatnnoho i organichnoho uhleroda osadocshnyh porod v istorii Zemli*. *Geochemija*. No. 3, pp. 323-343.
8. Zagnitko V., Kvasnytsya I., Moroz V., Proskurka L. (2018). *Krystalomorphologija, geochemija i genesis karbonatnyh obrasovaniy gornoho Kryma*. *Mineralogichny zbirnyk*, No. 68, Iss. 1, pp. 118-121.
9. Dovgy S.O., Pavlyshyn V.I., Kvasnytsya I.V. 100 Mineraliv Ukrainy. Kyiv, 286 p.

#### V.M. Zagnitko

*Institute of Geology Taras Shevchenko National University of Kyiv*

*03022, вул. Васильківська, 90, Київ, Україна*

*ORCID 0000-0003-0165-0534*

#### E.V. Naumenko

*National Science Museum of the NAS of Ukraine*

*15, B. Khmelnytsky Str., 15 Kyiv, Ukraine, 01030*

#### V.S. Moroz

*M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine*

*34, acad. Palladin ave., Kyiv, Ukraine, 03142*

#### L.I. Proskurka

*M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine*

*34, acad. Palladin ave., Kyiv, Ukraine, 03142*

*ORCID 0000-0002-7727-9965*

#### Isotop-Geochemistry properties of carbonate formations of Crimea

Considered the features of the isotope, physical properties and genesis carbonate formations of Crimea: sedimentary, hydrothermal recycled and metamorphosed limestone, siderite and calcite concretions and sekretions, displays of crystalline calcite, carbonate veins and displays of onyx. Some of them have unique isotope properties, such as  $\delta^{13}\text{C}$ , which range between +18.6 and -37.71 ‰. There are striking differences in the isotopic composition of individual parts of sections in the same crystals, and several genetic types of carbonates are distinguished by their isotopic and mineralogical features: I — ordinary limestone, II — carbonate formations with mobilized and re-deferred local sources, III — low temperature, IV — medium-temperature cores, V — shell septarium and secretions, VI — relatively potent carbonates lived with anabnormally high severe carbon isotope  $^{13}\text{C}$ . Isotopic composition of each established carbonate groups was formed due to different groups was formed due to different carbon and oxygen sources in studied carbonates as well as various temperatures of mineral forming process.

*Keywords:* carbonate formations, isotopic composition, Crimea (Ukraine), metamorphosed limestones, marbled limestones.

Надійшла 01.11.2019.